



Universidade de Brasília
Instituto de Química
Química Bacharelado

**COMPÓSITOS DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE
MAGNETITA COM POLI(ÁCIDO LÁTICO)**

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

Trabalho de Conclusão de Curso

Brasília, DF
2023

Mariana Martins de Melo Barbosa

**COMPÓSITOS DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE
MAGNETITA COM POLI(ÁCIDO LÁTICO)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como requisito para obtenção de grau de Bacharelado em Química.

Mariana Martins de Melo Barbosa

COMPÓSITOS DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE
MAGNETITA COM POLI(ÁCIDO LÁTICO)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como requisito para obtenção de grau de Bacharelado em Química.

Data de aprovação: 14 de dezembro de 2023

Orientador: Dr. José Alves Dias
Instituto de Química (IQ-UnB)

Dr. Marcello Moreira Santos
Instituto de Química (IQ-UnB)

Dr^a. Katia Mara de Oliveira
Instituto de Química (IQ-UnB)

RESUMO

Compósitos são misturas macroscópicas de materiais de diferentes naturezas com formação de um novo material com propriedades físico-químicas distintas. Compósitos de poli(ácido lático), PLA, com magnetita na forma de nanopartículas magnéticas (NPM) têm atraído a atenção de diversos pesquisadores para aplicações em várias áreas (e.g., biomedicina, catálise, ciências ambientais) em função da baixa toxicidade e biocompatibilidade destes materiais. Neste trabalho, foram sintetizados compósitos de NPM de magnetita com PLA (NPM/PLA) pelo método sonoquímico pela formação *in situ* de NPM nas proporções de 5, 10, 15 e 20% de magnetita para PLA. A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) permitiu confirmar a presença da NPM e do PLA no compósito. Ainda, houve deslocamentos das bandas das ligações –OH e Fe–O nos compósitos, indicando uma interação entre o polímero e a magnetita, algo corroborado pelas curvas de Análise Térmica Diferencial (DTA). Análises termogravimétricas dos compósitos apresentaram duas regiões de perda de massa: uma abaixo da temperatura de máxima degradação (T_d) do PLA puro e outra acima. Pelos resíduos destas curvas, os teores de magnetita nos compósitos são próximos dos valores teóricos. A adção de magnetita ao PLA diminui sua degradação térmica, porém o começo da degradação oxidativa pode ser retardado com o acréscimo de magnetita e o seu término pode ser atrasado com menor teor de magnetita. Difractogramas dos compósitos apresentaram picos característicos da magnetita e do PLA homopolímero semicristalino.

Palavras-chave: compósitos poliméricos, nanopartículas magnéticas, magnetita, poli(ácido lático).

ABSTRACT

Composites are macroscopic mixtures of materials of different natures with the formation of a new material with distinct physicochemical properties. Composites of poly(lactic acid), PLA, with magnetite in the form of nanoparticles (MNP) have attracted the attention of several researchers for applications in many areas (e.g., biomedicine, catalysis, environmental sciences) due to the low toxicity and biocompatibility of these materials. In this work, magnetite MNP composites with PLA (MNP/PLA) were synthesized by the sonochemical method by the *in situ* formation of NPM in proportions of 5, 10, 15 and 20% magnetite to PLA. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) allowed confirming the presence of MNP and PLA in the composite. Furthermore, there were shifts in the bands of the $-\text{OH}$ and $\text{Fe}-\text{O}$ bonds in the composites, indicating an interaction between the polymer and magnetite, this is corroborated by the Differential Thermal Analysis (DTA) curves. Thermogravimetric analyzes of the composites showed two regions of mass loss: one below the maximum degradation temperature (T_d) of pure PLA and another above. Based on the residues of these curves, the magnetite contents in the composites are close to theoretical values. The addition of magnetite to PLA reduces its thermal degradation, however the beginning of oxidative degradation can be delayed with the addition of magnetite and its completion can be delayed with a lower magnetite content. The X-Ray Diffraction (XRD) patterns of the composites showed peaks characteristic of magnetite and semi-crystalline homopolymer PLA.

Keywords: polymeric composites, magnetic nanoparticles, magnetite, poly(lactic acid).

LISTA DE TABELAS

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

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

Tabela 3: Valores de T_1 , T_2 , teores de magnetita e diferença dos valores teóricos e reais dos compósitos de NPM/PLA.

Tabela 4: Temperaturas de degradação térmica e oxidativa para as amostras de PLA e dos compósitos de NPM/PLA.

Tabela 5: Tamanho médio das amostras de NPM e dos compósitos de NPM/PLA, pela equação de Scherrer.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Estrutura cristalina da magnetita com os sítios tetraédricos (rosa) e octaédricos (verde) em destaque.
- Figura 2:** Ilustração esquemática da cavitação acústica.
- Figura 3:** Rotas sintéticas do PLA, a) polimerização por abertura de anel e b) policondensação direta do ácido láctico.
- Figura 4:** Enantiômeros do ácido láctico e do poli(ácido láctico).
- Figura 5:** Número de artigos publicados por ano (2011–2022) com as palavras-chave "compósito biopolimérico com magnetita".
- Figura 6:** Esquema ilustrativo da síntese do PLA.
- Figura 7:** Esquema ilustrativo da síntese dos compósitos de NPM/PLA.
- Figura 8:** Espectro de RMN ^1H do PLA sintetizado com catalisador de sílica-alumina.
- Figura 9:** Espectro de RMN ^{13}C do PLA sintetizado com catalisador de sílica-alumina.
- Figura 10:** Espectro de FT-IR das amostras de PLA, NPM e dos compósitos de NPM/PLA.
- Figura 11:** Espectro de FT-IR na faixa da ligação Fe–O das amostras de PLA e dos compósitos de NPM/PLA.
- Figura 12:** Curva de TG/DTG da amostra de NPM.
- Figura 13:** Curva de TG/DTG da amostra de PLA.
- Figura 14:** Curvas de TG/DTG das amostras dos compósitos de NPM/PLA.
- Figura 15:** Curvas de DTA das amostras dos compósitos de NPM/PLA.
- Figura 16:** Curva de DTA da amostra de PLA.
- Figura 17:** Curvas de DTA na faixa de T_{mf} das amostras do PLA e dos compósitos de NPM/PLA.
- Figura 18:** Curvas de DTA na faixa de degradação das amostras do PLA e dos compósitos de NPM/PLA.
- Figura 19:** Padrões de DRX das amostras do PLA, da NPM e dos compósitos de NPM/PLA.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

- APS** - Persulfato de Amônio
DRX - Difração de Raios X
DTA - Análise Térmica Diferencial
DTG - Termogravimetria Derivada
FT-IR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
H₃PW/C - Ácido 12-tungstosfórico suportado em carbono
MMA - Metil Metacrilato
M_s - Saturação de magnetização
NP - Nanopartículas
NPM - Nanopartículas Magnéticas
PLA - Poli(ácido láctico)
PDLA - Poli(ácido D-láctico)
PDLLA - Poli(ácido D,L-láctico))
PLLA - Poli(ácido L-láctico)
PMMA - Polimetilmetacrilato, conhecido como acrílico
PVA - Poli(acetato de vinila)
RMN - Ressonância Magnética Nuclear
TNT - Tecido Não Tecido
T₁ - Temperatura da primeira perda de massa
T₂ - Temperatura da segunda perda de massa
T_c - Temperatura de cristalização
T_d - Temperatura de máxima degradação
T_g - Temperatura de transição vítrea
T_m - Temperatura de fusão
T_{mf} - Temperatura de mudança de fase
T_{dt} - Temperatura de degradação térmica
T_{do1} - Primeira temperatura de degradação oxidativa
T_{do2} - Segunda temperatura de degradação oxidativa
TG - Termogravimetria
 ν - Vibração de estiramento

Sumário

1 Introdução	9
2 Revisão Bibliográfica	9
2.1 Nanopartículas magnéticas de magnetita	9
2.2 Poli(ácido láctico)	11
2.3 Compósitos de nanopartículas magnéticas de magnetita com poli(ácido láctico)	13
3 Objetivos	18
4 Métodos e Materiais	18
4.1 Síntese do PLA	18
4.2 Síntese do compósito de PLA com magnetita	19
4.3 Caracterização	20
4.3.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	20
4.3.2 Análise termogravimétrica	20
4.3.3 Difração de Raios X	21
4.3.4 Ressonância Magnética Nuclear	21
5 Resultados e discussões	21
5.1 Análise do PLA por Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e de ^{13}C	21
5.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).	23
5.3 Análise Termogravimétrica	25
5.4 Difração de Raios X	30
6 Conclusão	32
7 Referências	34

1 Introdução

As nanopartículas (NP) apresentam diâmetro de 1 a 100 nm com propriedades físicas e tamanho único, como a alta área superficial e uma curta rota de difusão [1]. Entre elas, as nanopartículas magnéticas (NPM) estão se mostrando ainda mais interessantes porque além de apresentarem as vantagens de uma NP, ainda possuem suscetibilidade magnética alta e falta de histerese magnética, isto é, elas não permanecem magnetizadas após a remoção de um campo magnético externo. A NPM de magnetita (Fe_3O_4) é uma das mais usadas em várias áreas por causa do seu superparamagnetismo, baixa toxicidade e tamanho pequeno [2].

O poli(ácido láctico) (PLA) é um dos principais bioplásticos produzidos no mundo. Em 2020, sua produção representou 18,7% dos bioplásticos totais produzidos no mundo [3]. Ele é um termoplástico muito usado na indústria de embalagem, principalmente, por causa de sua facilidade em ser moldado em fibras e filmes em equipamentos padrões de plásticos na indústria, e na biomedicina por ser um polímero biocompatível e bioabsorvível [4]. O PLA pode ser degradado por hidrólise da ligação éster, porém, principalmente se a massa molar for maior que 100 kDa, ele não é degradado em condição ambiente, precisando de condições de compostagem específicas [5].

Assim, tanto as NPMs de magnetita quanto o PLA apresentam baixa toxicidade e são biocompatíveis, tornando compósitos de magnetita e PLA interessantes para diversas áreas, como filtração do ar [6], remoção de metais pesados, corantes e óleo, e para a área biomédica como carreadores de droga e como agentes de contraste [7].

O presente trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar compósitos de PLA com nanopartículas magnéticas de magnetita com diferentes proporções de magnetita para PLA, a partir de uma revisão da literatura.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Nanopartículas magnéticas de magnetita

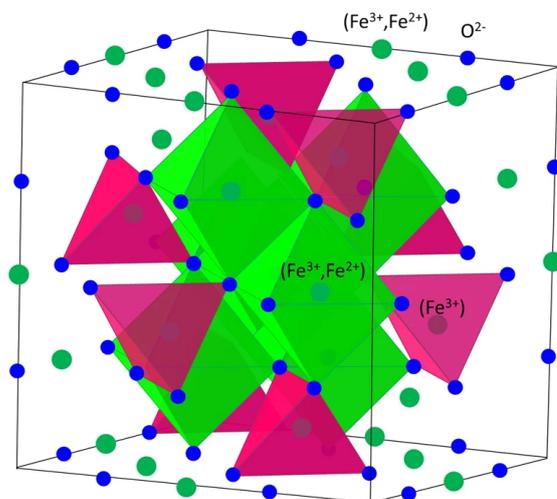
A magnetita (Fe_3O_4) é um óxido de ferro ferrimagnético que ocorre naturalmente. Seu nome é originado do distrito de Magnésia, Ásia Menor (atual Turquia), onde grandes depósitos foram descobertos [8]. Ela está presente em bactérias magnetotáticas para que elas possam se orientar por campos geomagnéticos e é conhecida pelo ser humano desde a pré-história.

Acredita-se que os primeiros humanos a trabalharem com objetos ferromagnéticos tenham sido os sumérios e os egípcios no quarto milênio a.C. Ainda, o manuscrito mais

velho que menciona a magnetita foi trabalho de um escritor chinês, Guan Zhong (720-645 a.C.), que se refere a ela como "pedra macia" [9]. Ela foi usada por navegadores chineses no século VIII [8] e atualmente ela é usada em diversas áreas, como na catálise [10] e na extração de compostos fenólicos em água [1], entre outras.

A estrutura cristalina da magnetita possui o ferro em dois estados de oxidação, o divalente (Fe^{2+}) e o trivalente (Fe^{3+}), por isso, pela IUPAC, seu nome é óxido de ferro(II,III) e pode ser referida por $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$. Os átomos estão coordenados em uma estrutura espinélica invertida (Figura 1) com os átomos de ferro ocupando sítios de coordenação tetraédricos e octaédricos enquanto os ânions de oxigênio estão organizados em um reticulado cúbico compacto [11]. O ferrimagnetismo na magnetita acontece porque os elétrons de átomos de Fe^{3+} em sítios tetraédricos se alinham sob a ação de um campo magnético enquanto os elétrons de Fe^{3+} e Fe^{2+} em sítios octaédricos se combinam de uma forma antiparalela, essas interações não se cancelam completamente resultando em uma forte magnetização.

Figura 1: Estrutura cristalina da magnetita com os sítios tetraédricos (rosa) e octaédricos (verde) em destaque.



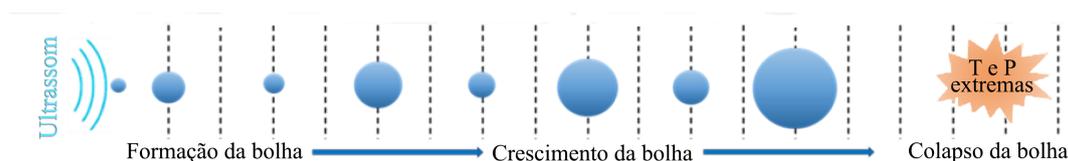
Fonte: adaptada da referência [12].

Quando em um tamanho nanométrico, cada partícula da magnetita corresponde a um único domínio magnético (monodomínio). Quando em um sistema, este é caracterizado pelo alinhamento dos momentos atômicos ao longo da direção do eixo de magnetização, originando um momento magnético gigante [13]. Isso faz com que as nanopartículas de magnetita sejam superparamagnéticas. Assim, elas são altamente atraídas por campos magnéticos e se comportam como materiais não magnéticos na ausência do campo [11]. Ainda, elas possuem uma alta energia superficial, portanto possuem uma

tendência de se agregarem [2].

Vários métodos já foram usados para a obtenção de NPMs de magnetita, porém a maioria dos procedimentos demandam muito tempo. Assim, o método sonoquímico destaca-se por ter a capacidade de ser mais rápido. Nele, pode-se usar tanto apenas um precursor de ferro (usualmente de Fe^{2+}) quanto dois, como uma coprecipitação adaptada, podendo ser feito em uma solução alcalina ou pela decomposição do precursor de ferro. A habilidade do ultrassom de promover reações químicas está na geração de cavitação acústica que causa a formação, o crescimento e o colapso de microbolhas no líquido sujeito à ação ultrassônica (Figura 2). Esses acontecimentos geram temperaturas e pressões localizadas extremamente altas por um curto período de tempo, o que permite a ocorrência de reações químicas [14].

Figura 2: Ilustração esquemática da cavitação acústica.



Fonte: adaptada da referência [15]

2.2 Poli(ácido lático)

O poli(ácido lático) é um poliéster alifático produzido a partir do ácido lático ou lactídeo. Atualmente, estes podem ser obtidos da fermentação de carboidratos de fontes renováveis como beterraba, milho, trigo, celulose, entre outros. Amido e açúcares são convertidos em ácido lático pela fermentação anaeróbica de bactérias específicas. Ainda, é possível a produção química do ácido lático pela reação do acetaldeído com cianeto de hidrogênio e a hidrólise da lactonitrila resultante [3]. Porém, hoje em dia, a maioria do ácido lático no mercado é produzido a partir da fermentação [16].

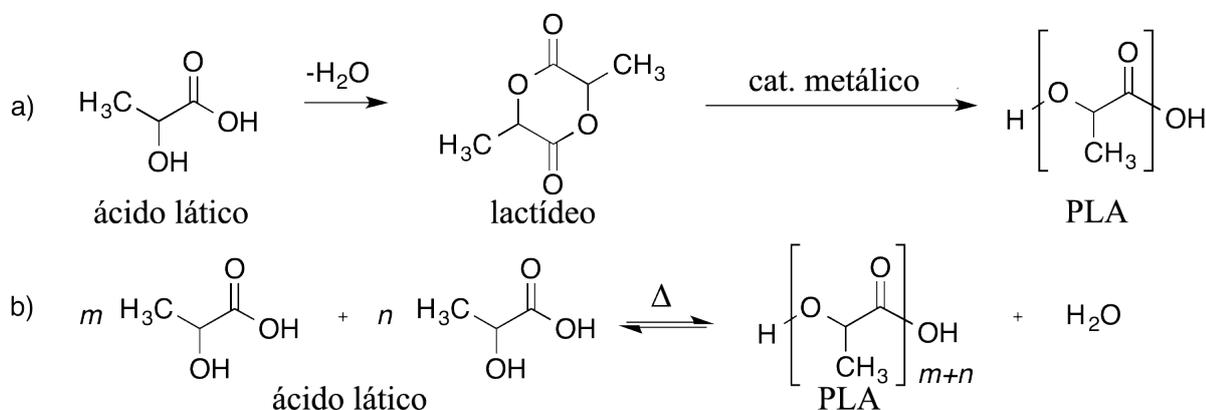
O PLA com baixa massa molar foi primeiro sintetizado por Théophile-Jules Pelouze (1807-1867) no começo do século XIX pela condensação do ácido lático e, em 1932, Wallace Hume Carothers (1896-1937) e colegas desenvolveram um método para obtenção do PLA pelo lactídeo em vácuo, também com baixa massa molar [17, 16]. Este que foi patentado pela *DuPont* em 1954. Apenas nos anos 1990 foi que a *Cargill Inc.* produziu um PLA com alta massa molar comercialmente viável a partir do lactídeo [17]. Ainda, em 1997, as empresas *Cargill Inc.* e *The Dow Chemical Company* começaram a produção conjunta de PLA sob o nome *NatureWorks*, marcando o começo do uso em larga escala

do biopolímero e tornando-o um termoplástico commodity [16].

A síntese mais comum na indústria atualmente é a polimerização por abertura de anel do lactídeo em que o produto é um PLA de alta massa molar. Esse processo possui duas etapas, a primeira é a obtenção de lactídeo opticamente puro e a segunda é a polimerização promovida por um catalisador metálico [5]. Entretanto, isso é feito em uma reação homogênea em que a remoção do catalisador não é economicamente viável, portanto as aplicações de PLA são limitadas a utilizações menos sensíveis a contaminação de metais [18].

Outra rota sintética comum do PLA é a policondensação do ácido láctico. Neste procedimento, há a desidratação do ácido láctico enquanto ocorre a esterificação dos monômeros, porém, por causa do aumento de viscosidade do meio, a remoção da água se mostra complexa e o polímero obtido possui uma massa molar menor [5]. Assim, para a obtenção de um polímero de alta massa molar, há a necessidade de adicionar agentes de acoplamento ou moléculas que promovem a esterificação dos monômeros [4]. As rotas sintéticas podem ser vistas na Figura 3.

Figura 3: Rotas sintéticas do PLA, a) polimerização por abertura de anel e b) policondensação direta do ácido láctico.

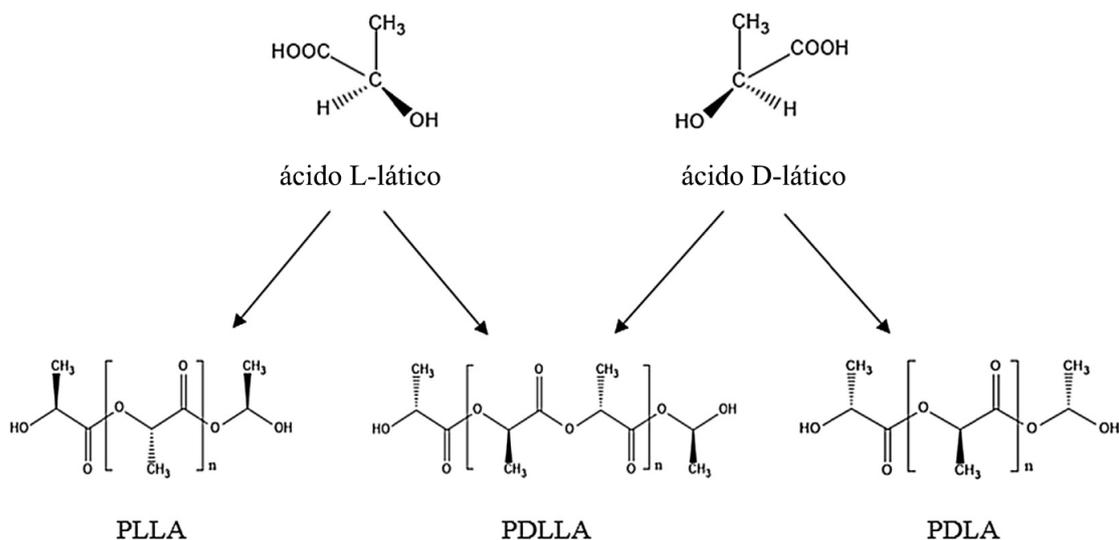


Fonte: adaptada da referência [19].

Além disso, a estrutura do PLA depende do enantiômero do ácido láctico usado. Assim, se o ácido L-lático for usado será formado o poli(ácido L-lático) (PLLA) e se o ácido D-lático for usado será o poli(ácido D-lático) (PDLA). Esses polímeros são semi-cristalinos, porém se a porcentagem de PLLA for menor que 90%, o polímero será amorfo. O polímero obtido a partir da mistura racêmica, o poli(ácido D,L-lático) (PDLLA), é completamente amorfo, não apresentando uma temperatura de fusão apenas a de transição vítrea. Porém, já se foi obtido um polímero majoritariamente PLLA a partir de uma mistura racêmica com um catalisador de $\text{H}_3\text{PW/C}$ [18]. Ainda, a degradação do PDLLA

é mais rápida do que a do estereoespecífico PLA, mostrando-se preferível para aplicações de carregamento de droga [5]. Os enantiômeros do ácido lático e do PLA podem ser vistos na Figura 4.

Figura 4: Enantiômeros do ácido lático e do poli(ácido lático).



Fonte: adaptada da referência [17].

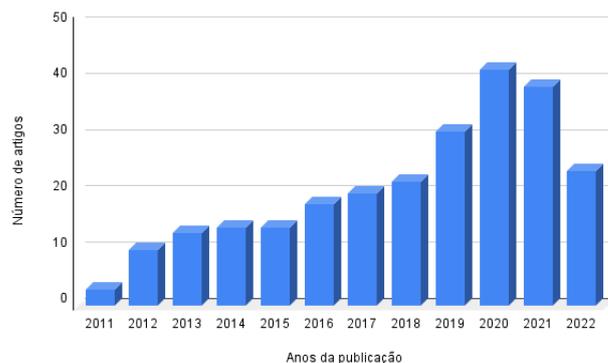
2.3 Compósitos de nanopartículas magnéticas de magnetita com poli(ácido lático)

Compósitos são materiais feitos a partir da junção de dois ou mais materiais, ainda nanocompósitos são materiais em que pelo menos um dos constituintes está na faixa nanométrica (< 100 nm). O interesse em nanocompósitos poliméricos, isto é, compósitos em que pelo menos um dos constituintes é um polímero, cresceu com o trabalho pioneiro de cientistas da Toyota no final dos anos de 1980 [20], que criaram um nanocompósito polimérico com propriedades aperfeiçoadas [21]. Ainda, atualmente, a adição de nanocargas (e.g. nanopartículas magnéticas, óxido de zinco, sílica, entre outros) é considerada uma abordagem moderna que pode levar a melhora de várias características do PLA [22].

Compósitos biopoliméricos com magnetita tem despertado interesse na última década (Figura 5). Isto ocorre principalmente na área biomédica, já que Fe_3O_4 se mostrou ter baixa toxicidade e ser biocompatível [22] com aplicações em tratamentos de hipertermia, em sistemas de liberação de droga, em separação magnética celular e como contraste em exames ressonância magnética, entre outros. E também em outras áreas com estudos para sua aplicação como Tecido Não Tecido (TNT) para filtração do ar [6], para imobi-

lização de enzima para catálise enzimática [23], para remoção de metais pesados, corantes tóxicos e óleo em água [7], entre outros.

Figura 5: Número de artigos publicados por ano (2011–2022) com as palavras-chave ”compósito biopolimérico com magnetita”.



Fonte: dados de *Web of Science*.

Ainda, quanto a aplicação e ao processamento de compósitos de PLA com magnetita, uma das limitações para catálise é o fato de que, em temperaturas acima de 100 °C, o polímero se funde, restringindo as reações em que esses compósitos podem participar. Como também, em processamentos em alta temperatura, o PLA é sensível à hidrólise e a presença de resíduos de metais catalíticos (Sb, Fe, Zn, etc) ou de óxidos de metais acelera a degradação do polímero a partir de reações de transesterificação inter e intramolecular [22].

Em relação ao preparo desses compósito, Gómez-Lopera et al.[24] preparou compósitos de PLA com magnetita esféricos de casca-núcleo. Para tal, foram preparados previamente partículas esféricas de magnetita, baseado na cristalização de um gel de hidróxido de ferro amorfo, e de PLA, por uma dupla emulsão água-óleo-água. Depois, os compósitos foram preparados também pela dupla emulsão. Assim, uma solução de 5% (m/v) PLA em diclorometano (CH_2Cl_2) foi preparada, houve, então, a adição de $\frac{1}{4}$ do volume da solução de PLA de uma suspensão de 20% (m/v) magnetita em água. Após a homogeneização, foi adicionado 20 vezes o volume equivalente da emulsão anterior de uma solução aquosa de 1% (m/v) de PVA em água a de PLA/magnetita e agitada. As partículas de PLA e magnetita foram separadas do líquido por um ímã e redispersas em água para lavagem, esse processo foi repetido 30 vezes. Os compósitos foram secos em um forno a vácuo a 60-70 °C. Esses compósitos apresentaram magnetização parecida ao da magnetita pura e forma esférica com a casca de PLA aparentemente cobrindo várias partículas de magnetita, por causa da tendência desta de se agregar. Ainda a casca de

PLA mostrou-se ser muito fina ou incompleta em algumas partículas.

Yu et al.[25] preparou TNTs de compósitos de Fe_3O_4 e PLA com diferentes proporções pelo método *melt blown*. Antes do processamento, o PLA e as partículas de Fe_3O_4 foram secas em um forno à vácuo a 80 °C por 12 h. Depois, foi feita uma mistura de PLA e Fe_3O_4 com diferentes razões de massa por um *mixer* mecânico. Os compósitos foram preparados por um extrusora dupla cônica a 180 °C e 300 rpm. Os compósitos foram alimentados a uma máquina de melt-spinning de matriz de cabide simples com 45 cm de tamanho para obtenção de TNT dos compósitos. A temperatura da matriz foi de 200-230 °C e a temperatura do ar quente foi de 270 °C com fluxo de pressão a 0,08 MPa, com frequência de 10 Hz e o coletor com distância de 30 cm. A adição das partículas de Fe_3O_4 inibiu a cristalização fria do PLA porém o polímero manteve sua estrutura cristalina. Ainda, as partículas de Fe_3O_4 reduziram a estabilidade térmica do PLA, com essa perda de estabilidade sendo mais pronunciada em compósitos com maiores proporções de Fe_3O_4 . As partículas de Fe_3O_4 ficaram uniformemente dispersas na matriz de PLA em uma estrutura *sea-island*, com partículas de Fe_3O_4 agregadas na matriz polimérica. Elas ainda fizeram a superfície da fibra ficar áspera e o TNT ficar fofo. Os compósitos obtiveram desempenho magnético e uma melhor eficiência de filtração.

Outro procedimento já reportado é o de *melt compound* que destaca-se principalmente pelo uso menor de solventes orgânicos. Murariu et al.[22] utilizou-o para preparar compósitos poliméricos com magnetita. Primeiro, o PLA foi seco em um forno de secagem com ar circulante a 80 °C durante a noite. Assim, o PLA foi misturado com NPMs de magnetita até 16% (m/m) em uma ampola de vidro. Essa mistura foi passada em uma micro extrusora dupla cônica a 190 °C e 150 rpm por 10 minutos para a obtenção dos compósitos. A presença da magnetita diminuiu a temperatura de máxima degradação do PLA em até 43 °C, e foi mostrado também que as NPMs tendem a se agregar na matriz polimérica. A magnetização dos compósitos ocorreu de forma previsível, quanto maior a porcentagem de magnetita maior a magnetização, ainda a separação magnética dos compósitos foi fácil.

Gong et al.[26] preparou filmes com NPM de magnetita com PLA em diferentes proporções de NPM pelo método *casting*. Primeiro, partículas de Fe_3O_4 revestidas com ácido oleico foram preparadas pela coprecipitação. Assim, pellets de PLA foram dissolvidos em diclorometano (CH_2Cl_2). Depois, diferentes proporções de Fe_3O_4 foram adicionadas à solução de PLA e as soluções foram submetidas ao ultrassom por 20 min para dispersão da magnetita. As misturas de Fe_3O_4 /PLA foram dispostas em substratos de vidros e os filmes dos compósitos foram obtidos com a evaporação do solvente em temperatura ambiente por 24 h e a subsequente secagem em vácuo por 48 h. Imagens de MET mostraram que as NPM foram uniformemente dispersas na matriz de PLA. Ainda, as partículas de Fe_3O_4 afetam a cristalização do PLA, com concentrações maiores do óxido

sendo um impedimento na cristalização do polímero. Análises térmicas mostraram que a temperatura de decomposição do PLA diminui com o aumento da proporção de partículas de Fe_3O_4 .

Ikram et al.[27] também usou o método *casting* para preparar compósitos de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) com PLA. Primeiro, pellets de PLA foram dissolvidos em diclorometano (CH_2Cl_2) com um mixer mecânico. Concentrações variadas de hematita magneticamente sensíveis foram adicionadas a solução de PLA/diclorometano, essa nova solução foi agitada por 4 h a 1300-1500 rpm. Depois, a solução foi aquecida a 40 °C com agitação contínua para a evaporação do solvente. Os nanocompósitos foram colocados em uma superfície reta para remoção de solvente preso e foram obtidos em forma de filme. Os compósitos obtidos não apresentaram diferença significativa comparado ao PLA puro nas temperaturas de fusão (T_m), de transição vítrea (T_g) e na de cristalização (T_c). Ainda, estudos de magnetização mostraram que quanto mais hematita, mais magnético o compósito.

Ainda, alguns métodos *in situ* para formação de compósitos poliméricos com magnetita já foram estudados. Esses processos envolvem a formação das partículas de magnetita e/ou do polímero na mistura de reação. Cao et al.[28] preparou compósitos de PMMA com magnetita em uma reação *one pot* hidrotérmica com formação *in situ* das nanopartículas e do polímero. 0,56 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 0,12 g de lauril éter sulfato de sódio foram dissolvidos em 25 mL de água bidestilada, 0,12 g de APS foi então adicionada e a solução foi ultrassonicada por 10 minutos. Depois, 5 mL de MMA foi adicionado gota a gota e a ultrassonificação continuou por mais 15 minutos até obter-se uma solução uniforme. Foram adicionados 5 mL de hidróxido de amônio e a solução foi agitada violentamente. A solução final foi colocada em uma autoclave de 45 mL e mantida a 130 °C por 4 horas em um forno. Depois de resfriar até a temperatura ambiente, o precipitado preto foi lavado várias vezes com água e metanol e secados em um forno a vácuo a 50 °C por 12 horas. Resultados mostraram que a magnetita ficou dispersa na matriz polimérica e que as partículas dos compósitos eram policristalinas.

Já Lu et al.[29] preparou microcápsulas de magnetita e PLA com formação *in situ* de magnetita. 3 mmol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 1,5 mmol de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 5 mL de água. Enquanto isso, 0,5 g de PLA e 3 mL de dipropilamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$) foram dissolvidos em 20 mL de diclorometano (CH_2Cl_2). A solução aquosa dos sais de ferro foi adicionada gota a gota à solução de diclorometano sob oscilação ultrassônica a 25 °C em atmosfera inerte. O processo de adição durou 5 min e a reação continuou por mais 5 min. A emulsão água/óleo foi então vertida em 100 mL de uma solução aquosa de PVA 1% (m/m). A mistura foi homogeneizada a 14 000 rpm por 1,5 min. A dupla emulsão foi vertida em 100 mL de uma solução aquosa de isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) 2% (v/v) e agitada a temperatura ambiente por 2 h para evaporação do diclorometano. As microcápsulas formadas foram coletadas por centrifugação e lavadas com água deionizada uma vez e com

hexano três vezes. Por fim, a criossecagem foi usada para sublimar a água encapsulada e para secar completamente os compósitos. Os compósitos feitos eram facilmente manipulados por campo magnético externo e marrons macroscopicamente. A análise de Difração de Raios X (DRX) comprovou a presença de magnetita enquanto a de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) mostrou a presença do PLA e da magnetita. Os compósitos são superparamagnéticos e o resíduo da curva de TG mostrou que o teor inorgânico era de 38% (m/m). Ainda, estudos com diferentes molaridades do precursor do ferro mostraram que o aumento da massa do precursor faz com que o teor inorgânico também aumente e que a saturação de magnetização (M_s) aumenta até certo ponto depois diminui. Na mesma massa de Fe^{3+} , o tempo de oscilação ultrassônica não interfere no teor inorgânico final, porém um maior tempo de oscilação ultrassônica melhora a saturação de magnetização.

Já foi reportado também o encapsulamento de NPMs em polímeros com a polimerização em microemulsão. A mistura de NPMs com um monômero hidrofóbico na presença de um surfactante resulta em um compósito com a NPM como núcleo e o polímero como casca [7]. Os métodos de síntese podem ser vistos na Tabela 1.

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

ref.	Método	Finalidade	Resultados
[24]	dupla-emulsão	Biomedicina	Partículas magnéticas, núcleo com agregação de Fe_3O_4 , casca de PLA fina.
[25]	<i>melt-blow</i>	Filtração do ar	Fe_3O_4 reduziu a estabilidade térmica do PLA, agregação de Fe_3O_4 , bom desempenho magnético.
[22]	<i>melt compound</i>	Biomedicina	Fe_3O_4 reduziu a estabilidade térmica do PLA, agregação de Fe_3O_4 , bom desempenho magnético.
[26]	<i>casting</i>	Estudo de propriedades	Fe_3O_4 impediu cristalização do PLA, Fe_3O_4 reduziu a estabilidade térmica do PLA.
[27]	<i>casting</i>	Impressão 3D para biomedicina	Fe_2O_3 não afetou T_m , T_g e T_c do PLA, bom desempenho magnético.
[28]	<i>one pot</i> hidrotérmica	Biomedicina	Fe_3O_4 disperso na matriz do PMMA, partículas policristalinas.
[29]	coprecipitação/dupla-emulsão	Biomedicina	Compósito superparamagnético, M_s aumenta até uma quantidade de Fe_3O_4 .

A gama de aplicações de compósitos poliméricos com magnetita faz com que esses materiais ganhem uma grande atenção dos pesquisadores, mostrada pela variedade

de métodos de preparo e de estudos feitos na última década. Ainda, a literatura mostra que a adição de magnetita em uma matriz polimérica pode ser ajustada em uma ampla faixa, desde quantidades muito pequenas até 60% (m/m) [22]. Um dos principais desafios no preparo desses materiais é a tendência da magnetita de se agregar o que cancela os benefícios associados a partículas nanométricas [7].

3 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo principal a síntese de compósitos de PLA, obtido pela policondensação, e nanopartículas magnéticas de magnetita pelo método sonoquímico, adaptado da referência [30].

Ainda os objetivos específicos do trabalho são:

1. Síntese de PLA pela policondensação direta com catalisador heterogêneo (e.g., sílica-alumina).
2. Síntese de compósitos de PLA e NPM de magnetita em diferentes proporções por via sonoquímica pela formação *in situ* de NPM a partir do sulfato ferroso em meio aquoso.
3. Caracterizar os compósitos sintetizados por técnicas espectroscópicas e físico-químicas.

4 Métodos e Materiais

4.1 Síntese do PLA

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

1. Pré-polimerização

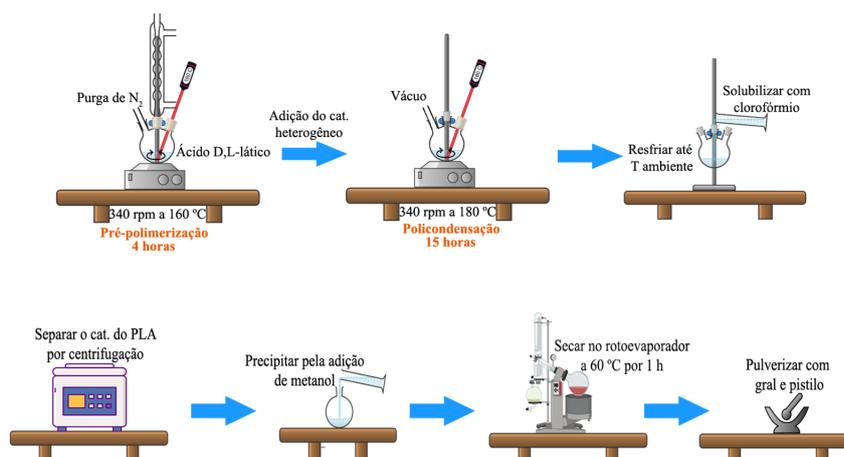
Para a formação do pré-polímero (espécie oligomérica), 15 mL de ácido D,L-lático (84,5–85%, VETEC) foram colocadas em um balão de três bocas sob agitação magnética de 340 rpm a 160 °C e fluxo de N₂ (gás industrial, 99,99%, WHITE MARTINS) por 4 horas. Um condensador para retirada de H₂O, um termopar para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

2. Policondensação direta do ácido D,L-lático

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

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

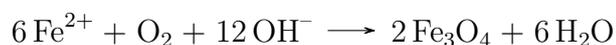
Figura 6: Esquema ilustrativo da síntese do PLA.



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

4.2 Síntese do compósito de PLA com magnetita

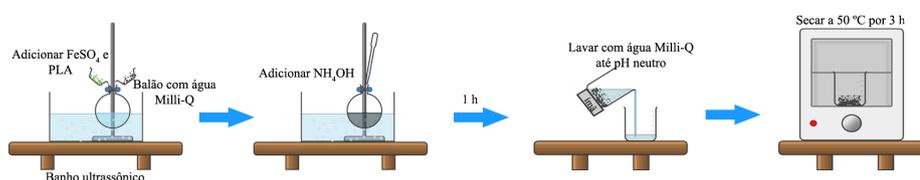
O compósito foi feito a partir da síntese sonoquímica com formação *in situ* das NPMs, adaptado da referência [30], pela reação:



Assim, para o compósito de 5% (m/m) de magnetita em PLA, 0,10 g de sulfato

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

Figura 7: Esquema ilustrativo da síntese dos compósitos de NPM/PLA.



Fonte: criado com chemix.org.

4.3 Caracterização

4.3.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) foi usada para identificar a presença do PLA e da magnetita no compósito, como também inferir sobre a ligação entre os dois materiais no compósito. O equipamento usado foi o modelo *Nicolet 6700* da *Thermo Scientific*, com acúmulo de 256 aquisições e resolução espectral de 4 cm^{-1} na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , presente no Laboratório de Catálise (LabCat) no Instituto de Química da Universidade de Brasília (IQ-UnB). Usou-se uma mistura de 1:100 (amostra:KBr) para análise e uma de 20:100 para análise na faixa de número de onda da ligação Fe–O.

4.3.2 Análise termogravimétrica

A Termogravimetria (TG), a Termogravimetria Derivada (DTG) e a Análise Térmica Diferencial (DTA) foram usadas para observar a degradação do PLA, puro e no compósito. O equipamento utilizado foi o modelo *DTG-60H*, da *Shimadzu*, com uma

taxa de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de temperatura ambiente (25 °C) até 600 °C sob ar sintético com fluxo de 50 mL/min, presente na Central Analítica do IQ-UnB. Foram utilizados cerca de 10 mg de amostra em um cadinho de platina.

4.3.3 Difração de Raios X

A Difração de Raios X (DRX) em pó foi usada para identificar a presença de PLA e de magnetita no compósito, já que os dois possuem padrões de DRX característicos. Ainda, foi possível estimar o tamanho do cristalito pela equação de Scherrer.

O equipamento utilizado foi o modelo *D8 FOCUS*, da *Bruker*, com radiação $\text{Cu-K}\alpha = 0,15418$ nm a 40 kV e 30 mA, na faixa de 2θ de 10° a 70° com incremento de 0,02 e velocidade de 0,5 graus/min, presente na Central Analítica do IQ-UnB. O tamanho do domínio cristalino dos compósitos foi calculado a partir da equação de Scherrer (Equação 1), onde D é o diâmetro médio dos domínios cristalinos das partículas, K é a constante de Scherrer (dependente da forma da partícula), λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética usada, β é a largura a meia altura do pico escolhido e θ é o ângulo de difração.

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

4.3.4 Ressonância Magnética Nuclear

As técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e de ^{13}C foram usadas para estudar a taticidade do PLA puro. O equipamento usado foi o *Magneto Ascend 600 Console Avance III HD*, da *Bruker*, operando em campo magnético de 14 T, presente na Central Analítica do IQ-UnB. As amostras do polímero foram solubilizadas em clorofórmio deuterado (CDCl_3) e transferidas a tubos de análise de 5 mm. A aquisição foi feita com pulso único de duração de 4,5 μs e tempo de aquisição de 0,1 s.

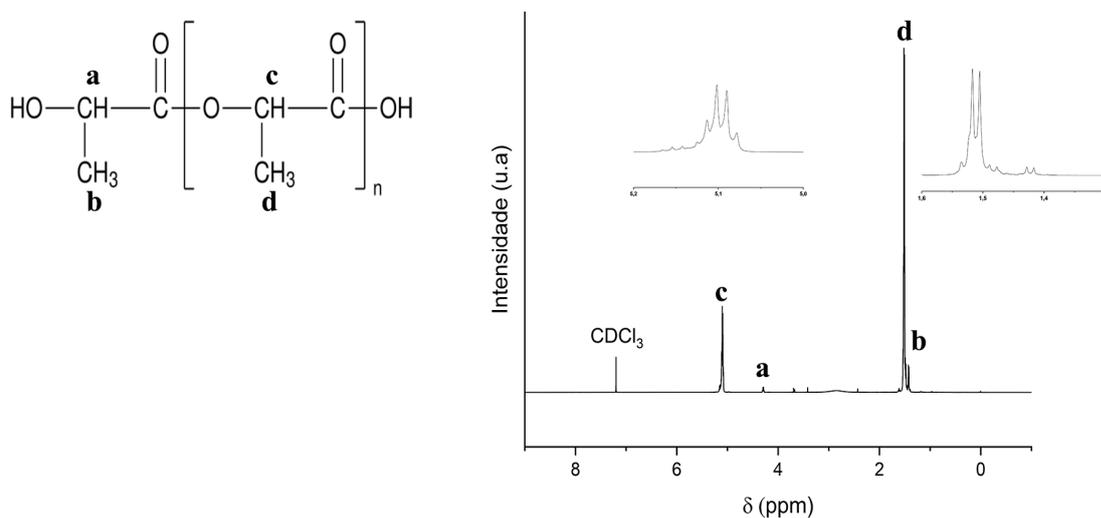
5 Resultados e discussões

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

O espectro de RMN ^1H do PLA sintetizado (Figura 8) mostra regiões características do PLA. Na região de 1,5 ppm, há o sinal correspondente ao próton do grupo metila [18]. Ainda, o sinal de menor intensidade em 1,45 ppm representa o próton do grupo metila no final da cadeia [31]. O sinal discreto em 4,3 ppm representa o próton

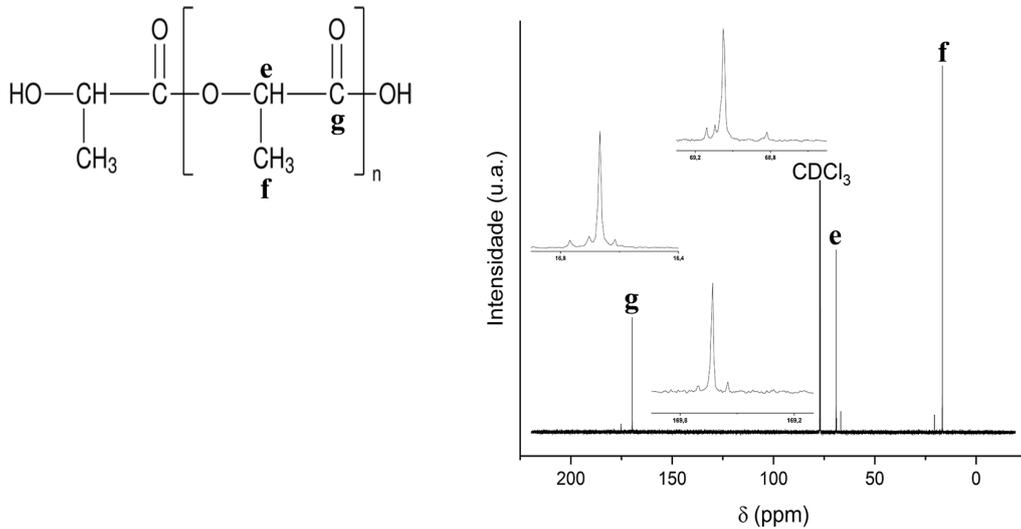
do grupo -CH ligado ao grupo -OH terminal [31]. Ademais, o quarteto centrado em 5,1 ppm representa os prótons dos grupos metinos das unidades de repetição da cadeia polimérica [32, 18]. A presença deste quarteto ainda permite identificar o polímero como um polímero majoritariamente composto por um isômero, já que um polímero de mistura racêmica apresenta vários quartetos sobrepostos nesta região [32]. Pode-se assumir que esse isômero é o L, por causa de estudos anteriores do grupo [33, 18]. A presença de picos de baixa intensidade sobrepostos a alguns picos indica a possível presença de moléculas menores (oligômeros).

Figura 8: Espectro de RMN ^1H do PLA sintetizado com catalisador de sílica-alumina.



O espectro de RMN ^{13}C (Figura 9) do polímero é característico do PLLA. O sinal na região de 16 ppm corresponde ao carbono do grupo metila, enquanto o sinal em 69 ppm é o carbono do grupo -CH [33]. Ainda, o sinal em 169 ppm refere-se ao grupo C=O [34, 33].

Figura 9: Espectro de RMN ^{13}C do PLA sintetizado com catalisador de sílica-alumina.

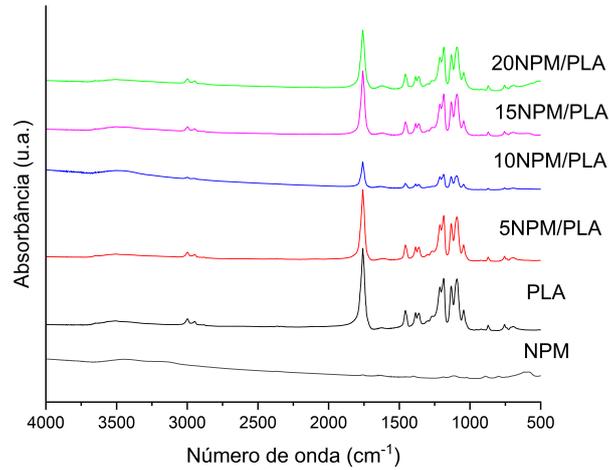


5.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de infravermelho (Figura 10) apresentam principalmente bandas características do PLA. A banda larga em 3500 cm^{-1} refere-se ao estiramento da ligação $-\text{OH}$ e as bandas de 3000 cm^{-1} ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação $-\text{CH}_3$. As bandas em 1759 cm^{-1} correspondem ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$, em 1215 cm^{-1} ao estiramento assimétrico da ligação $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ e em 1092 cm^{-1} ao estiramento simétrico do mesmo grupo. Ainda, há a banda em 752 cm^{-1} referente ao dobramento da ligação $-\text{C}-\text{O}-$.

Além do mais, a banda em 3508 cm^{-1} no polímero puro desloca-se nos compósitos 10NPM/PLA e 15NPM/PLA para 3495 cm^{-1} e 3499 cm^{-1} , respectivamente. Isto indica uma interação entre o polímero e a magnetita. Os deslocamentos das bandas podem ser vistos na tabela 2.

Figura 10: Espectro de FT-IR das amostras de PLA, NPM e dos compósitos de NPM/PLA.



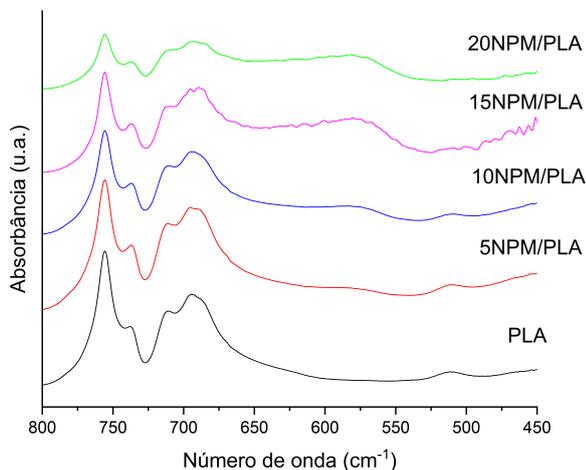
Já as NPM de magnetita apresentam duas bandas largas no infravermelho nas regiões de $600\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ e 451 cm^{-1} referentes ao estiramento da ligação Fe–O [35]. Essas bandas aparecem muito discretamente nos espectros do compósito. Portanto, para visualizar a presença da magnetita nos compósitos, a concentração dos compósitos foi aumentada nas pastilhas de KBr. Assim, pelo espectro de infravermelho nessa faixa (Figura 11), pode-se perceber a presença da magnetita pelo aparecimento da banda larga em $600\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ nos compósitos, ausente no espectro do PLA.

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

	$\nu(\text{–OH})\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu(\text{Fe–O})\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
PLA	3508	-
NPM	-	588
5NPM/PLA	3508	510
10NPM/PLA	3495	508
15NPM/PLA	3499	574
20NPM/PLA	3508	581

Essa banda também se desloca nos espectros dos compósitos (Tabela 2). Na magnetita pura, ela se manifesta em 588 cm^{-1} , já nos compósitos ela chega a 508 cm^{-1} , corroborando a interação entre os dois materiais.

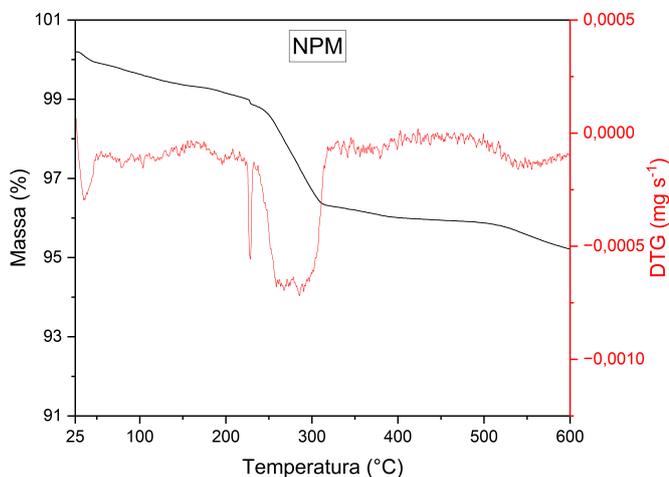
Figura 11: Espectro de FT-IR na faixa da ligação Fe—O das amostras de PLA e dos compósitos de NPM/PLA.



5.3 Análise Termogravimétrica

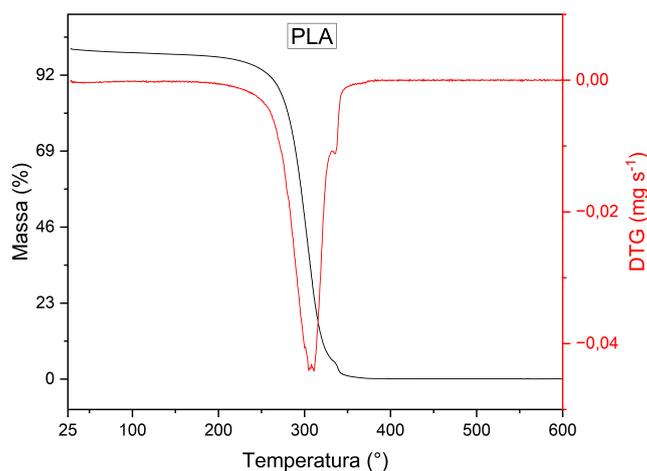
A curva de TG/DTG da NPM de magnetita (Figura 12) apresenta três regiões de perda de massa, a primeira centrada em 35 °C, a segunda em 228 °C e a terceira em 282 °C. A primeira perda corresponde a perda de água fisicamente adsorvida na superfície da magnetita, enquanto as duas perdas acima de 200 °C correspondem a moléculas de água e grupos hidroxilas adsorvidos [36, 37].

Figura 12: Curva de TG/DTG (em ar sintético) da amostra de NPM.



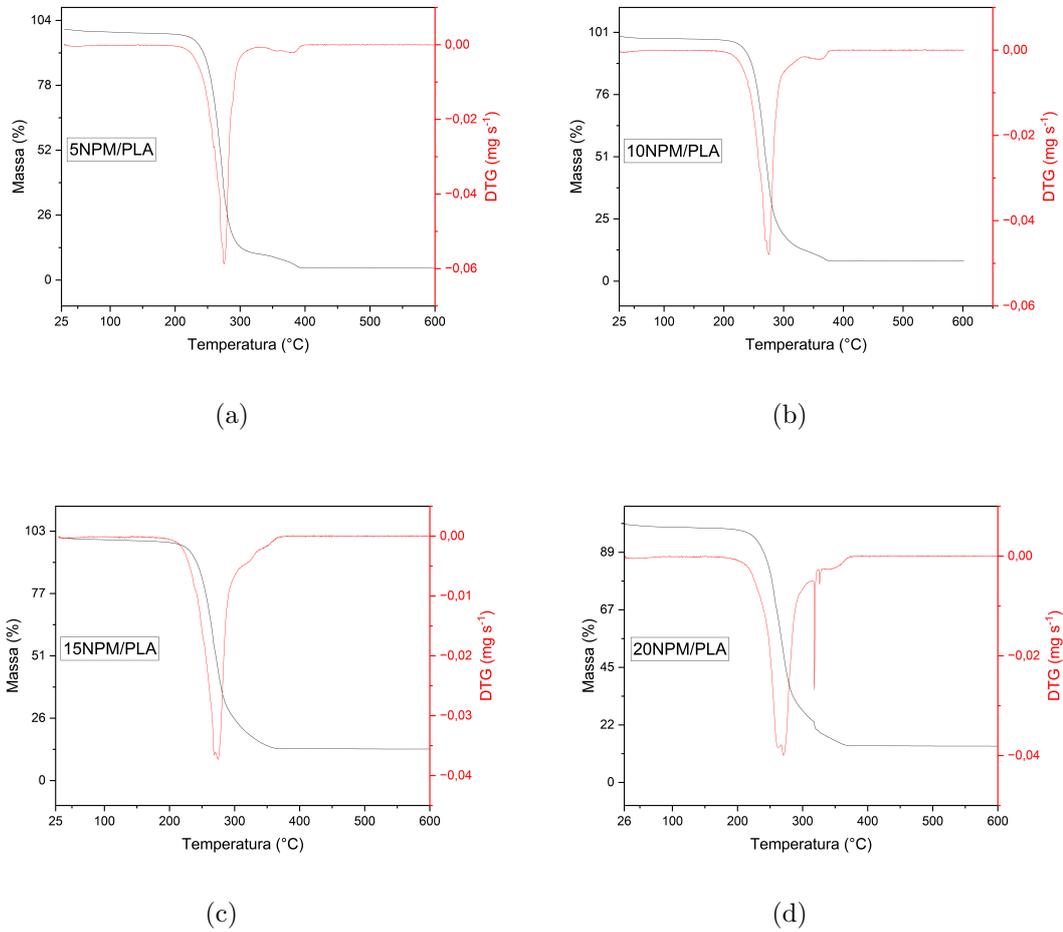
A curva de TG/DTG do PLA (Figura 13) mostra que a temperatura de máxima degradação (T_d) do polímero é 308 °C. Portanto, o polímero possui uma estabilidade térmica alta, sendo estável em temperaturas usuais de processamento (170–230 °C) [5]. Ainda, não há perda de massa abaixo de 200 °C, mostrando que as remoções de água e dos solventes foram efetivas.

Figura 13: Curva de TG/DTG (em ar sintético) da amostra de PLA.



Com relação aos compósitos, as suas curvas de TG/DTG (Figura 14) revelam duas perdas de massa, uma abaixo de T_d (T_1) e outra acima (T_2). A diminuição da temperatura de degradação pode ser explicada pelo uso de uma base na síntese dos compósitos, que promove a hidrólise do polímero provocando a formação de cadeias menores. Ainda, a presença do ferro pode catalisar a hidrólise do PLA em temperaturas altas [22]. A segunda perda de massa mostra o pequeno ganho de estabilidade térmica do PLA na presença da magnetita.

Figura 14: Curvas de TG/DTG (em ar sintético) das amostras dos compósitos de NPM/PLA.



O compósito em que o PLA teve maior perda de estabilidade térmica foi o 20NPM/PLA em que T_1 foi igual a 271 °C, comparado a 308 °C do PLA puro. Já os dois compósitos com menor teor de magnetita tiveram T_1 igual a 276 °C. Em relação a T_2 , o compósito 5NPM/PLA foi que teve um maior ganho de estabilidade térmica com T_2 igual a 371 °C. Já o com menor ganho foi o 15NPM/PLA em que T_2 é igual a 334 °C. As temperaturas de todos os compósitos podem ser vistas na Tabela 3.

Tabela 3: Valores de T_1 , T_2 , teores de magnetita e diferença dos valores teóricos e reais dos compósitos de NPM/PLA.

	T_1 (°C)	T_2 (°C)	Teor de magnetita (%)	Diferença (%)
PLA	308	-	0	-
5NPM/PLA	276	371	4,8	0,2
10NPM/PLA	276	361	8,3	1,7
15NPM/PLA	275	334	13,1	1,9
20NPM/PLA	271	336	14,3	5,8

Ainda, assumindo que toda a massa perdida seja do PLA e que a magnetita não sofra degradação térmica, o resíduo das curvas de TG permite estimar o teor de magnetita nos compósitos. Estes valores podem ser vistos na tabela 3. O compósito 5NPM/PLA apresentou a menor diferença entre o teor teórico e o real (0,2%) enquanto o de 20NPM/PLA mostrou a maior (5,8%). Isto mostra que as condições da síntese são satisfatórias para todas as quantidades de magnetita.

As curvas de DTA (Figuras 15 e 16) dos compósitos e do PLA puro apresentam características parecidas com dois picos endotérmicos até 300 °C e dois picos exotérmicos acima desta temperatura. O primeiro pico endotérmico representa uma mudança de fase, e.g. fusão, do polímero e o segundo é a degradação térmica, já os dois picos exotérmicos correspondem a degradação oxidativa do polímero [38].

Figura 15: Curvas de DTA (em ar sintético) das amostras dos compósitos de NPM/PLA.

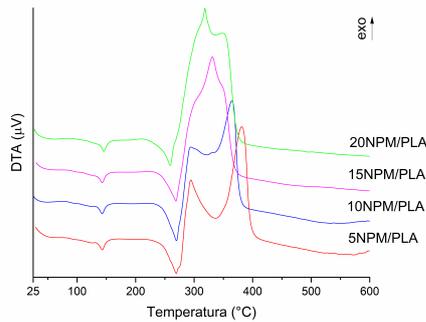
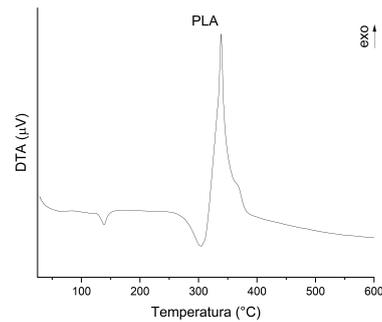
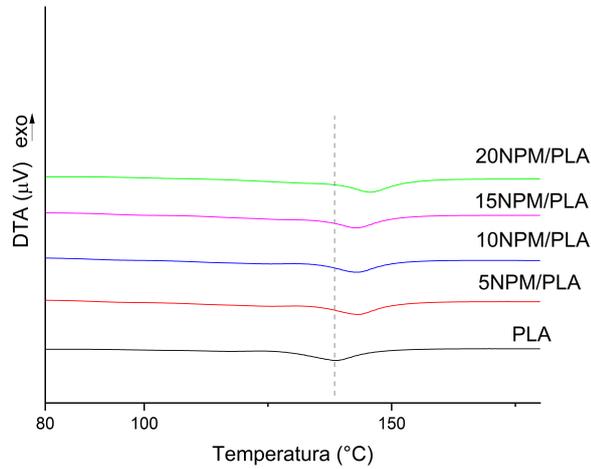


Figura 16: Curva de DTA (em ar sintético) da amostra de PLA.



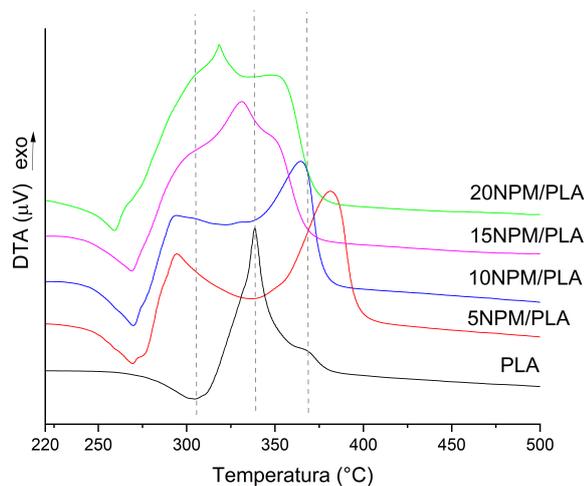
Focando na faixa da temperatura de mudança de fase (T_{mf}) (Figura 17), percebe-se que T_{mf} aumenta em todos os compósitos comparado ao PLA puro. Para o PLA, T_{mf} é igual a 139 °C, já para os compósitos é igual a 143 °C para 5NPM/PLA, 10NPM/PLA e 15NPM/PLA; e 145 °C para 20NPM/PLA. Esse aumento é devido a interações entre as nanopartículas e o polímero [39], reafirmando os dados encontrados na análise de FT-IR.

Figura 17: Curvas de DTA (em ar sintético) na faixa de T_{mf} das amostras do PLA e dos compósitos de NPM/PLA.



Quanto aos picos nas temperaturas de degradação (Figura 18), em todos os compósitos temperatura de degradação térmica (T_{dt}) acontece abaixo da do PLA puro, sendo que o compósito 20NPM/PLA apresenta a menor temperatura de degradação (Tabela 4). Ainda, percebe-se que entre os compósitos 15NPM/PLA e 20NPM/PLA, há uma diferença de 10 °C na T_{dt} , mostrando que uma pequena quantidade a mais de magnetita no material pode causar uma aceleração significativa na degradação térmica do polímero.

Figura 18: Curvas de DTA (em ar sintético) na faixa de degradação das amostras do PLA e dos compósitos de NPM/PLA.



Sobre as temperaturas de degradação oxidativa (T_{do1} e T_{do2}), o primeiro pico exotérmico em todos os compósitos aparece em um temperatura abaixo da do PLA puro. Ainda, os compósitos com menos magnetita possuem a primeira T_{do} em média 20 °C mais baixa do que os materiais com mais magnetita. Enquanto o segundo pico, nos compósitos 15NPM/PLA e 20NPM/PLA, aparece 35 e 16 °C, respectivamente, abaixo do PLA puro e, no compósito 10NPM/PLA, a diferença não é significativa. Já no compósito 5NPM/PLA, a T_{do} do segundo pico é 15 °C mais alta do que a do polímero.

Tabela 4: Temperaturas de degradação térmica e oxidativa para as amostras de PLA e dos compósitos de NPM/PLA.

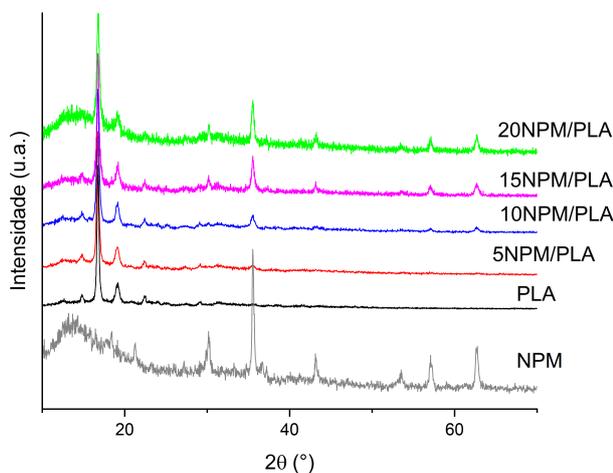
	T_{dt} (°C)	T_{do1} (°C)	T_{do2} (°C)
PLA	305	338	366
5NPM/PLA	269	294	381
10NPM/PLA	270	293	365
15NPM/PLA	269	311	331
20NPM/PLA	259	318	350

Portanto, a adição de magnetita diminui a temperatura de degradação térmica do PLA e essa diminuição é proporcional ao teor de magnetita no compósito. Além disso, a degradação oxidativa também é afetada pelo conteúdo do óxido, porém o seu início é retardado, em comparação com outros compósitos, com o aumento da quantidade de magnetita. Ainda, uma pequena quantidade de magnetita pode atrasar ou não influenciar o término da degradação oxidativa.

5.4 Difração de Raios X

O padrão de DRX do polímero (Figura 19) é típico do PLA homopolímero semicristalino, com picos em $2\theta = 14,9^\circ$, $16,8^\circ$, $19,2^\circ$ e $22,5^\circ$. Os dois picos mais intensos em $16,8^\circ$ e $19,2^\circ$ indicam os planos (110/200) e (203), respectivamente [33]. E o pico em $14,9^\circ$ representa o plano (010) e o $22,5^\circ$, o plano (015) [33]. Ainda, há um pico de menor intensidade em $2\theta = 12,6^\circ$ que indica a presença de um PLA estereocomplexo [40].

Figura 19: Padrões de DRX das amostras do PLA, da NPM e dos compósitos de NPM/PLA.



O padrão de DRX da nanopartícula apresenta picos característicos da magnetita em $2\theta = 30,24^\circ$ (220), $35,5^\circ$ (311), $43,2^\circ$ (400), $53,5^\circ$ (422), $57,1^\circ$ (511) e $62,7^\circ$ (440) [35]. Ela não apresenta os picos em $2\theta = 23,77^\circ$ (210) e $26,10^\circ$ (211) indicativos de maghemita [41].

Os padrões de DRX dos compósitos apresentam os picos característicos do PLA semicristalino e da partícula de magnetita. O pico de maior intensidade na magnetita a $2\theta = 35,5^\circ$ (311) é também o mais intenso na faixa da magnetita em todos os compósitos, sendo que sua intensidade aumenta com o acréscimo de teor de magnetita no compósito. Isto é válido para todos os picos de magnetita nos compósitos, os picos relacionados aos planos (511) e (440) são visíveis a partir do compósito 10NPM/PLA e os picos dos planos (220) e (422) são discretos no compósito 10NPM/PLA e aparecem com mais intensidade nos compósitos 15NPM/PLA e 20NPM/PLA.

Quanto aos picos do PLA nos compósitos, os dois mais intensos, $2\theta = 16,8^\circ$ (110/200) e $19,2^\circ$ (203), aparecem em todos os compósitos com intensidade parecidas. Enquanto os picos de menores intensidades, $2\theta = 14,9^\circ$ (010) e $22,5^\circ$ (015), só não aparecem no compósito 20NPM/PLA, indicando que a maior quantidade de magnetita possa ter interferido na cristalinidade do polímero.

Ainda, a partir da equação de Scherrer (Equação 1) com $K = 0,89$ e usando o pico mais intenso da magnetita (plano (311)), foi possível estimar o tamanho dos compósitos e da NPM de magnetita sintetizados. Pela Tabela 5, percebe-se que todos os materiais sintetizados têm tamanho médio nanométrico. Também se nota que o tamanho dos compósitos aumenta proporcionalmente com o teor de magnetita, assim, o tamanho do

compósito é influenciado pela quantidade de magnetita sintetizada.

Tabela 5: Tamanho médio das amostras de NPM e dos compósitos de NPM/PLA, pela equação de Scherrer.

	Tamanho (nm)
NPM	25
5NPM/PLA	12
10NPM/PLA	16
15NPM/PLA	19
20NPM/PLA	24

6 Conclusão

Pesquisas na área de compósitos poliméricos com magnetita estão crescendo por causa da baixa toxicidade, biocompatibilidade, bioabsorvibilidade e superparamagnetismo desses materiais. Essas características tornam-nos interessantes para diversas áreas como a biomedicina (e.g. tratamentos de hipertemia, agentes de contraste), a filtração do ar (como TNTs), remoção de metais em água, catálise, entre outros.

Este trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de compósitos de poli(ácido láctico), obtido pela policondensação, com nanopartículas magnéticas de magnetita pelo método sonoquímico. Assim, o polímero foi sintetizado pela policondensação direta com um catalisador heterogêneo de sílica-alumina e os compósitos foram sintetizados por via sonoquímica com formação *in situ* de NPM de magnetita pelo sulfato ferroso em meio aquoso, em diferentes proporções de magnetita e PLA.

Análises de RMN 1H e ^{13}C permitiram confirmar a formação do polímero com a presença baixa de oligômeros. Ainda, foi possível perceber que apesar de começar com uma mistura racêmica, o PLA obtido era majoritariamente composto pelo isômero L. Esse dado foi confirmado por DRX pela presença de picos típicos de um homopolímero semicristalino de PLA. Ademais, a análise termogravimétrica mostrou que o PLA possui T_d igual a 308 °C, estável em temperaturas de processamento. E sua curva de DTA mostrou que há uma mudança de fase em 139 °C e que sua degradação ocorre em três etapas, uma térmica e duas oxidativas.

Quanto aos compósitos, a análise de FT-IR foi capaz de confirmar a presença do polímero e da magnetita. Ainda, o deslocamento de bandas do PLA e da magnetita indicaram a interação entre o polímero e a magnetita nos compósitos. Isto foi corroborado pelo aumento na temperatura de T_{mf} nos compósitos comparado ao do PLA.

A análise termogravimétrica dos compósitos permitiram a visualização de duas

perdas de massa, uma acima de T_d do PLA e outra abaixo. O compósito com maior proporção de magnetita foi o que apresentou a maior perda de estabilidade térmica e o 15NPM/PLA o pior ganho de estabilidade. Além do mais, uma pequena quantidade de magnetita pode atrasar o término da degradação oxidativa do polímero. O teor de magnetita estimado pelas curvas de TG/DTG foi próximo do valor teórico para os compósitos.

Os padrões de DRX dos compósitos apresentaram os picos característicos da magnetita e do PLA semicristalino, com exceção do 20NPM/PLA. Seu difratograma mostrou que a magnetita pode ter interferido na cristalinidade do polímero. Ainda, os compósitos são nanométricos, sendo o 5NPM/PLA o menor e o 20NPM/PLA, o maior.

Portanto, o método sonoquímico foi capaz de sintetizar compósitos nanométricos de magnetita com poli(ácido láctico). Além do mais, estudos de magnetização seriam interessantes para analisar a performance magnética dos compósitos.

7 Referências

- 1 ZHAO, X. et al. Cetyltrimethylammonium bromide-coated magnetic nanoparticles for the preconcentration of phenolic compounds from environmental water samples. *Environmental Science & Technology*, v. 42, n. 4, p. 1201–1206, 2008. ISSN 0013-936X, 1520-5851. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es071817w>.
- 2 MAJIDI, S. et al. Current methods for synthesis of magnetic nanoparticles. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, v. 44, n. 2, p. 722–734, 2016. ISSN 2169-1401, 2169-141X. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.3109/21691401.2014.982802>.
- 3 BALLA, E. et al. Poly(lactic Acid): A Versatile Biobased Polymer for the Future with Multifunctional Properties—From Monomer Synthesis, Polymerization Techniques and Molecular Weight Increase to PLA Applications. *Polymers*, v. 13, n. 11, p. 1822, jan. 2021. ISSN 2073-4360. Number: 11 Publisher: Multidisciplinary Digital Publishing Institute. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/11/1822>.
- 4 GARLOTTA, D. A literature review of poly(lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, v. 9, p. 63–84, 2002.
- 5 FRANÇA, J. O. C. D. et al. Polymers based on PLA from synthesis using d,l-lactic acid (or racemic lactide) and some biomedical applications: A short review. *Polymers*, v. 14, n. 12, p. 2317, 2022. ISSN 2073-4360. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/12/2317>.
- 6 SUN, H. et al. Preparation and characterization of magnetic PLA/Fe₃O₄-g-PLLA composite melt blown nonwoven fabric for air filtration. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, v. 15, 2020. ISSN 1558-9250. Publisher: SAGE Publications Ltd STM. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/1558925020968222>.
- 7 KALIA, S. et al. Magnetic polymer nanocomposites for environmental and biomedical applications. *Colloid and Polymer Science*, v. 292, n. 9, p. 2025–2052, 2014. ISSN 0303-402X, 1435-1536. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s00396-014-3357-y>.
- 8 BLANEY, L. Magnetite (Fe₃O₄): Properties, synthesis, and applications. 2007.
- 9 LACHEISSERIE, E. Du Trémolet de; GIGNOUX, D. (Ed.). *Magnetism. 1: Fundamentals*. Paperback ed. New York, NY: Springer, 2005. ISBN 978-0-387-23062-7 978-0-387-22967-6.
- 10 PAIVA, M. F. et al. Synthesis, characterization, and application of phosphotungstic acid supported on iron-based magnetic nanoparticles coated with silica. *Catalysis Today*, v. 394-396, p. 425–433, 2022. ISSN 09205861. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586121003163>.
- 11 ROSSI, L. M. et al. Magnetic nanomaterials in catalysis: advanced catalysts for magnetic separation and beyond. *Green Chemistry*, v. 16, n. 6, p. 2906, 2014. ISSN 1463-9262, 1463-9270. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c4gc00164h>.

- 12 KOZLENKO, D. P. et al. Magnetic and electronic properties of magnetite across the high pressure anomaly. v. 9, n. 1, p. 4464, 2019. ISSN 2045-2322. Number: 1 Publisher: Nature Publishing Group. Disponível em: [⟨https://www.nature.com/articles/s41598-019-41184-3⟩](https://www.nature.com/articles/s41598-019-41184-3).
- 13 RÓZ, A. et al. (Ed.). *Nanoestruturas: princípios e aplicações*. [S.l.]: Elsevier, 2017. ISBN 978-85-352-8089-0.
- 14 SUSLICK, K. S.; PRICE, G. J. APPLICATIONS OF ULTRASOUND TO MATERIALS CHEMISTRY. *Annual Review of Material Science*, n. 29, p. 295–326, 1999.
- 15 GŁOWNIAK, S. et al. Recent Developments in Sonochemical Synthesis of Nanoporous Materials. *Molecules*, v. 28, n. 6, p. 2639, jan. 2023. ISSN 1420-3049. Number: 6 Publisher: Multidisciplinary Digital Publishing Institute. Disponível em: [⟨https://www.mdpi.com/1420-3049/28/6/2639⟩](https://www.mdpi.com/1420-3049/28/6/2639).
- 16 AURAS, R. et al. (Ed.). *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. 1. ed. Wiley, 2010. ISBN 978-0-470-29366-9 978-0-470-64984-8. Disponível em: [⟨https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9780470649848⟩](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9780470649848).
- 17 WONG, J. W. C. (Ed.). *Current developments in biotechnology and bioengineering: solid waste management*. Amsterdam: Elsevier, 2017. ISBN 978-0-444-63664-5.
- 18 CHAFRAN, L. S. et al. Synthesis of poly(lactic acid) by heterogeneous acid catalysis from d,l-lactic acid. *Journal of Polymer Research*, v. 23, n. 6, 2016. ISSN 1022-9760, 1572-8935. Disponível em: [⟨http://link.springer.com/10.1007/s10965-016-0976-7⟩](http://link.springer.com/10.1007/s10965-016-0976-7).
- 19 RLM0518. a) ring-opening polymerization of dimeric lactide b) direct condensation of lactic acid. 2014. Disponível em: [⟨https://en.m.wikipedia.org/wiki/File:Lactic_acid_polymerization.png⟩](https://en.m.wikipedia.org/wiki/File:Lactic_acid_polymerization.png).
- 20 RAQUEZ, J.-M. et al. Polylactide (PLA)-based nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, v. 38, n. 10, p. 1504–1542. ISSN 00796700. Disponível em: [⟨https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S007967001300066X⟩](https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S007967001300066X).
- 21 OKADA, A. et al. *Composite material and process for manufacturing same*. [S.l.]: Google Patents, 1988. US Patent 4,739,007.
- 22 MURARIU, M. et al. Pathways to green perspectives: Production and characterization of polylactide (PLA) nanocomposites filled with superparamagnetic magnetite nanoparticles. v. 14, n. 18, p. 5154. ISSN 1996-1944. Disponível em: [⟨https://www.mdpi.com/1996-1944/14/18/5154⟩](https://www.mdpi.com/1996-1944/14/18/5154).
- 23 TARHAN, T. et al. Newly synthesized multifunctional biopolymer coated magnetic core/shell Fe₃O₄@au nanoparticles for evaluation of l-asparaginase immobilization. *Topics in Catalysis*, v. 66, n. 9, p. 577–591, 2023. ISSN 1022-5528, 1572-9028. Disponível em: [⟨https://link.springer.com/10.1007/s11244-022-01742-y⟩](https://link.springer.com/10.1007/s11244-022-01742-y).
- 24 GÓMEZ-LOPERA, S.; PLAZA, R.; DELGADO, A. Synthesis and characterization of spherical magnetite/biodegradable polymer composite particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 240, n. 1, p. 40–47, 2001. ISSN 00219797. Disponível em: [⟨https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979701975794⟩](https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979701975794).

- 25 YU, B. et al. Preparation and properties of poly (lactic acid)/magnetic Fe₃O₄ composites and nonwovens. *RSC Advances*, v. 7, n. 66, p. 41929–41935, 2017. ISSN 2046-2069. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7RA06427F>.
- 26 GONG, X. et al. Crystallization behavior of polylactide matrix under the influence of nano-magnetite. *Polymer Engineering & Science*, v. 59, n. 3, p. 608–615, mar. 2019. ISSN 0032-3888, 1548-2634. Disponível em: <https://4spepublications.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.24976>.
- 27 IKRAM, H.; RASHID, A. A.; KOÇ, M. Synthesis and characterization of hematite (α -Fe₂O₃) reinforced polylactic acid (PLA) nanocomposites for biomedical applications. *Composites Part C: Open Access*, v. 9, p. 100331, out. 2022. ISSN 26666820. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2666682022000949>.
- 28 CAO, Z. et al. Preparation of superparamagnetic Fe₃O₄/PMMA nano composites and their magnetorheological characteristics. v. 320, n. 8, p. 1499–1502. ISSN 03048853. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885307010165>.
- 29 LU, R. et al. Facile synthesis of magnetic microcapsules by synchronous formation of magnetite nanoparticles. *Colloid and Polymer Science*, v. 288, n. 3, p. 353–357, fev. 2010. ISSN 1435-1536. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00396-009-2165-2>.
- 30 RHODEN, C. R. B. et al. Study from the influence of magnetite onto removal of hydrochlorothiazide from aqueous solutions applying magnetic graphene oxide. *Journal of Water Process Engineering*, v. 43, 2021. ISSN 2214-7144. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714421003494>.
- 31 BOUA-IN, K.; CHAIYUT, N.; KSAPABUTR, B. Preparation of polylactide by ring-opening polymerisation of lactide. *Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications*, v. 4, p. 1404–1407, 2010.
- 32 SINGLA, P. et al. Microwave Assisted Synthesis of Poly(lactic acid) and its Characterization using Size Exclusion Chromatography. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, v. 49, n. 11, p. 963–970, nov. 2012. ISSN 1060-1325, 1520-5738. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10601325.2012.722858>.
- 33 CHAFRAN, L. S. et al. Preparation of PLA blends by polycondensation of D,L-lactic acid using supported 12-tungstophosphoric acid as a heterogeneous catalyst. *Heliyon*, v. 5, n. 5, p. e01810, maio 2019. ISSN 24058440. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2405844018338751>.
- 34 JARMELO, S. et al. Experimental (IR/Raman and ¹H/ ¹³C NMR) and Theoretical (DFT) Studies of the Preferential Conformations Adopted by l-Lactic Acid Oligomers and Poly(l-lactic acid) Homopolymer. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 116, n. 1, p. 9–21, jan. 2012. ISSN 1520-6106, 1520-5207. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp205033c>.
- 35 MENDONÇA, E. S. D. T. D. et al. Effects of silica coating on the magnetic properties of magnetite nanoparticles. *Surfaces and Interfaces*, v. 14, p. 34–43, 2019. ISSN 24680230. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2468023018303407>.

- 36 THOMAS, T. et al. Preparation and characterization of flexible ferromagnetic nanocomposites for microwave applications. *Materials Science and Engineering: B*, v. 200, p. 40–49, 2015. ISSN 0921-5107. Disponível em: [⟨https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510715001385⟩](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510715001385).
- 37 FRANGER, S. et al. Large influence of the synthesis conditions on the physicochemical properties of nanostructured Fe₃O₄. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 9, n. 3, p. 389–402, jun. 2007. ISSN 1572-896X. Disponível em: [⟨https://doi.org/10.1007/s11051-006-9105-6⟩](https://doi.org/10.1007/s11051-006-9105-6).
- 38 GUPTA, M.; DESHMUKH, V. Thermal oxidative degradation of poly-lactic acid. *Colloid & Polymer Science*, v. 260, p. 308–311, 1982.
- 39 SHABANIAN, M. et al. New PLA/PEI-functionalized Fe₃O₄ nanocomposite: Preparation and characterization. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 24, p. 211–218, abr. 2015. ISSN 1226086X. Disponível em: [⟨https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X14004754⟩](https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X14004754).
- 40 IKADA, Y. Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactides). *Macromolecules*, v. 20, n. 4, 1987. Disponível em: [⟨https://pubs.acs.org/doi/epdf/10.1021/ma00170a034⟩](https://pubs.acs.org/doi/epdf/10.1021/ma00170a034).
- 41 KIM, W. et al. A new method for the identification and quantification of magnetite–maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique. *Talanta*, v. 94, p. 348–352, maio 2012. ISSN 00399140. Disponível em: [⟨https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914012002068⟩](https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914012002068).