Síntese e caracterização de compósitos PLA-magnetita

Juliene Oliveira Campos de França\*1, Sílvia Cláudia Loureiro Dias1 e José Alves Dias1.

1Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Catálise. E-mail: julieneocf@hotmail.com e jdias@unb.br.[[1]](#endnote-1)

Resumo/Abstract

RESUMO – A utilização de poli(ácido lático) (PLA) e de magnetita vem sendo estudada e se mostra bastante promissora no que diz respeito à adsorção de poluentes orgânicos (e.g., corantes) e medicamentos. A magnetita costuma apresentar elevada área superficial, além de poros (geralmente mesoporos) que podem ser bastante úteis para a sua aplicação em catálise e em adsorção. O PLA, por sua vez, é um polímero de base sustentável, que apresenta como uma das principais vantagens o fato de ser biodegradável em condições de compostagem e por ter produtos de degradação não tóxicos. Compósitos de PLA e nanopartículas magnéticas (NPM) de Fe3O4 pode apresentar melhores propriedades térmicas, mecânicas e de superfície do que os homólogos puros. No presente trabalho, NPM-Fe3O4, PLA e compósitos PLA@NPM foram sintetizados por rota sonoquímica e caracterizados por diversas técnicas. Os materiais sintetizados apresentaram dimensões nanométricas e melhoria na estabilidade térmica dos compósitos, como verificado por TG/DTG e MET. A manutenção dos grupos funcionais do PLA e do Fe3O4 foi confirmada por FT-IR e espectroscopia Raman, bem como a preservação da sua cristalinidade por DRX.

*Palavras-chave: compósitos, PLA, magnetita, síntese sonoquímica*

ABSTRACT - The use of poly(lactic acid) (PLA) and magnetite has been studied and has shown to be very promising with regard to the adsorption of organic pollutants (e.g., dyes) and drugs. Magnetite usually has a high surface area, in addition to pores (generally mesopores) that can be very useful for its application in catalysis and adsorption. PLA, in turn, is a sustainable base polymer, which has as one of its main advantages the fact that it is biodegradable under composting conditions and for having non-toxic degradation products. Composites of PLA and Fe3O4 magnetic nanoparticles (MNP) may exhibit better thermal, mechanical and surface properties than pure counterparts. In the present work, MNP-Fe3O4, PLA and PLA@MNP composites were synthesized via sonochemistry and characterized by several techniques. The synthesized materials showed nanometric dimensions and improved thermal stability of the composites, as verified by TG/DTG and MET. The maintenance of the PLA and Fe3O4 functional groups, as well as the preservation of their crystallinity, were confirmed by FT-IR, Raman spectroscopy and XRD.

*Keywords: Composites, PLA, magnetite, sonochemical synthesis*

## Introdução

A magnetita (Fe3O4) é um óxido de ferro magnético que pode apresentar uma área superficial elevada e mesoporos sendo interessante em aplicações que envolvem catálise de superfície e adsorção. Nanopartículas magnéticas de Fe3O4 (NPM) vem se tornando muito requisitadas em aplicações biomédicas, principalmente, nas que envolvem a entrega controlada de fármacos, devido à possibilidade de utilização de um campo magnético externo para direcioná-las a um local específico do corpo (1).

Uma das principais rotas de produção de nanopartículas magnéticas (NPM) é a sonoquímica ou sonólise, que 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 temperatura por volta de 5000 K e pressão de 1000 bar. Ajustes no tempo, potência e temperatura de irradiação ultrassônica podem levar a diferentes formatos, tamanhos e propriedades das NPM (2,3).

Alguns dos problemas associados à síntese de NPM são a suscetibilidade à oxidação em ar, e também sua tendência à aglomeração, que podem ser contornadas pela funcionalização da superfície da magnetita, ou ainda pela mistura com um material polimérico ou cerâmico, por exemplo, formando um compósito (4). O Fe3O4 apresenta grupos funcionais hidroxilas na superfície, apresentando assim uma característica hidrofílica. A compatibilização desse óxido com polímeros hidrofóbicos, como o poli(ácido lático) – PLA, por vezes, é feita pela funcionalização da superfície do composto inorgânico com um material hidrofóbico, ou do polímero, com um material hidrofílico (5,6).

O PLA é um polímero de base biológica, biodegradável (em condições de compostagem) e biocompatível, o que o torna um material promissor para ser aplicado em diversas áreas, que compreende desde embalagens, têxteis, agricultura, aplicações biomédicas e outras. Além das possibilidades de aplicações biomédicas, o PLA e seus compósitos podem ser utilizados em adsorção de toxinas urêmicas, proteínas e corantes (7-9).

Decorrente disso, propomos aqui, a síntese sonoquímica de magnetita a partir do sulfato ferroso, além da síntese de compósitos de PLA-magnetita (PLA@NPM) para possível aplicação como adsorvente de corantes de efluentes aquáticos ou de medicamentos.

## Experimental

*Síntese do PLA*

O PLA foi sintetizado pelo método de policondensação direta do ácido D,L-lático (85 % VETEC) na presença de sílica-alumina (SiO2-Al2O3, 12% em massa de Al2O3, Aldrich) como catalisador, após calcinação a 550 °C. Essa síntese ocorreu em duas etapas:

Na primeira etapa, chamada de pré-polimerização, 15 mL de ácido D,L-lático foram adicionados a um balão de três bocas, no qual foi acoplado um condensador de Allhin, um termopar e uma mangueira para passar gás N2. A solução de ácido D,L-lático foi, então, aquecida à 160 °C e mantida sob agitação magnética de 340 rpm por 4 horas, enquanto a água era destilada e o pré-polímero se formava. Após às 4 horas de reação, a segunda etapa foi iniciada, onde a SiO2-Al2O3 (0,02 g) foi adicionada ao pré-polímero, e o condensador foi trocado por uma tampa, e o fluxo de gás N2 foi interrompido e trocado por uma conexão de vácuo. Além disso, a temperatura da reação foi elevada para 180 °C, e o sistema foi mantido hermeticamente fechado, nessas condições, por mais 15 horas. Ao final das 15 horas de reação, o polímero foi solubilizado em 10 mL de clorofórmio, e separado do catalisador por centrifugação. Após a separação, foram adicionados 50 mL de metanol para precipitar o PLA. Tanto o metanol quanto o clorofórmio foram eficientemente removidos por rotoevaporação por cerca de 1 hora.

O polímero obtido apresentou massa molar (Mw) de 9634 Da, índice de polidispersividade de 1,4 e padrão semicristalino.

*Síntese da magnetita e dos compósitos PLA@magnetita*

A síntese sonoquímica de Fe3O4 foi feita pela adição de 500 mg de sulfato ferroso e 100 mL de H2O milli-Q em um balão de fundo redondo que foi levado a um banho ultrassônico. Em seguida, 4 mL de hidróxido de amônio foram adicionados à solução, levando à formação de um precipitado preto de óxido de ferro magnético (Fe3O4). Depois de 1 hora de reação, a mistura foi retirada do banho ultrassônico e levada a banho-maria para ajudar na decantação das nanopartículas magnéticas. Feito isso, o material magnético foi separado com o auxílio de um ímã de neodímio e lavado sucessivas vezes até atingir pH 7. Por fim, as NPM foram secas a 50 °C por cerca de 3 horas, com posterior homogeneização dos cristalitos por pulverização em gral com pistilo.

Os nanocompósitos de PLA@NPM foram preparados nas proporções de 1:1 e 2:1 em massa de PLA e sulfato ferroso, respectivamente. No caso do compósito de proporção 1:1 PLA@NPM foram utilizados 500 mg de PLA e 500 mg de FeSO4·7H2O, enquanto para o compósito na proporção de 2:1 PLA@NPM foram utilizados 1 g de PLA e 500 mg de FeSO4 7H2O. O procedimento de síntese foi basicamente o mesmo empregado para a síntese das NPM-Fe3O4, com o PLA sendo adicionado à solução de sulfato ferroso antes da adição do hidróxido de amônio.

*Técnicas de caracterização*

Os compósitos, o PLA e a magnetita foram caracterizados por diversas técnicas, sendo as principais Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e espectroscopia Raman.

## Resultados e Discussão

*Análises térmicas – TG/DTG*

A curva termogravimétrica do PLA puro (Figura 1) apresenta um único evento de perda de massa, que apresenta uma temperatura de máxima velocidade de degradação (Td) centrada em 312 °C, mostrando uma boa estabilidade térmica do polímero sintetizado. Além disso, a magnetita pura também foi analisada e apresentou duas regiões características de perda de massa: uma que ocorre por volta 86 °C e é atribuída a moléculas de água fisicamente adsorvidas, e a outra por volta de 237 °C, atribuída à grupos hidroxila ou íon amônio adsorvidos na superfície do óxido de ferro (10,11).

As amostras de compósito, por sua vez, apresentaram pelo menos duas regiões de perda de massa perceptíveis. No caso do compósito de 1:1 PLA@NPM é possível identificar um pico de perda de massa centrado em 255 °C e outro centrado em 349 °C (na curva DTG). Esse comportamento pode ser decorrente da suscetibilidade do PLA a sofrer hidrólise em meio básico, o que eventualmente levaria à quebra parcial da cadeia do polímero levando à formação de moléculas menores, que podem estar relacionadas ao pico de menor Td. Apesar desse pico de temperatura mais baixa, o pico que ocorre em 349 °C indica uma melhoria na estabilidade térmica de parte do PLA quando enxertado com o óxido de ferro, uma vez que a Td do PLA puro foi de 312 °C. Um resultado semelhante a esse foi observado para o compósito 2:1 PLA@NPM, onde a primeira perda de massa ocorre numa temperatura abaixo da Td do PLA puro, mas a segunda, ocorre cerca de 30 °C acima, conforme observado na Figura 1. O percentual de óxido de ferro nos compósitos foi calculado a partir do resíduo das curvas TG, e foram de 33 e 18 % nos compósitos de 1:1 e 2:1 PLA@NPM, respectivamente.



**Figura 1.** Curvas TG (esquerda) e DTG (direita) das amostras de PLA, NPM e dos compósitos nas proporções de 1:1 e 2:1 PLA@NPM.

*Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – FT-IR*

No espectro de FT-IR do PLA, é possível observar uma banda de absorção próximo a 3500 cm-1 referente ao estiramento da ligação –OH, além de bandas em 3000 cm-1 (2997 e 2947) referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico do grupo –CH3. 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 -CH3. 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 (12-14). As nanopartículas magnéticas, por sua vez, apresentam poucas bandas de absorção, sendo que as mais significativas são as bandas em 442 cm-1 e entre 630 e 596 cm-1 que são atribuídas ao estiramento da ligação Fe-O do óxido de ferro (15-19).

Os materiais compósitos apresentam tanto as bandas de absorção características do PLA como a banda da ligação do Fe–O que aparece de forma muito discreta na região de 442 cm-1 (Figura 2). Particularmente, isso é visto na amostra de 1:1 PLA@NPM, o que pode estar relacionado ao maior teor de ferro presente nesse compósito, comparado ao compósito na proporção de 2:1 PLA@NPM.



**Figura 2.** Espectros de FT-IR das amostras de PLA, NPM e dos compósitos nas proporções de 1:1 e 2:1 PLA@NPM.

*Difração de Raios X (DRX)*

Os polímeros obtidos apresentam um padrão semicristalino típico do PLLA ou PDLA. Os picos de difração em 2q = 14,7°; 16,6°; 19,1° e 22,3° são característicos de homocristais de PLLA e os picos em 12,4° e em 29,1° são característicos de cristais estereocomplexos (sc) (20-24). Os picos em 2q = 16,6° e 19,1° se referem aos planos hkl (110/200) e (203), respectivamente. Os picos em 2q = 14,8° e 22,3° são referentes aos planos hkl (010) e (015), respectivamente (25).

O padrão de DRX da amostra de NPM obtida por síntese sonoquímica mostrou-se característico da magnetita ou da maghemita (26). Apesar da dificuldade de diferenciação entre as fases maghemita e magnetita por DRX, a maghemita apresenta picos de difração característicos na região de 2𝜃 = 26,7 e 23,7° correspondendo aos planos (211) e (210), respectivamente, que não são observados nos padrões obtidos (27,28). Dessa forma, é possível observar que a NPM sintetizada pelo método sonoquímico, assim como os compósitos obtidos por essa metodologia, apresentaram os picos característicos dos cristais do tipo espinélio invertido da magnetita, em 2𝜃 = 18,3° (111); 30,2° (220); 35,5° (311); 43,2° (400); 53,7° (422); 57,2° (511) e 62,7° (400) (3,10,16, 28-33), e não apresentaram os supostos picos da maghemita citados anteriormente, conforme se pode ver na Figura 3.



**Figura 3.** Padrões de DRX das amostras de PLA, NPM, e compósitos PLA@NPM nas proporções 1:1 e 2:1, via rota sonoquímica (Método 1).

Apesar da presença da magnetita não ficar evidente nos espectros de FT-IR, os resultados de DRX indicam claramente a presença de picos de difração característicos do PLA e da magnetita nos compósitos PLA@NPM, o que indica que ambos tiveram suas estruturas cristalinas preservadas durante a mistura. O compósito de 1:1 PLA@NPM apresenta picos de difração referentes ao óxido de ferro mais intensos do que no compósito de proporção 2:1, o que está de acordo com os resultados de TG acerca da quantidade de óxido de ferro em ambos os compósitos.

*Espectroscopia Raman*

No espectro de Raman do PLA, Figura 4, é possível observar a ocorrência de bandas de deslocamento por volta de 3000, 2945 e 2880 cm-1 que podem ser atribuídas a vibrações de estiramentos assimétricos e simétricos da ligação C–H da cadeia polimérica; em 1762 cm-1 referente ao estiramento da ligação C=O, em 1450 e 1127 cm-1 atribuídas a dobramentos da ligação CH3; em 1040 cm-1 relativa ao estiramento da ligação C–CH3 e, por fim, o estiramento da ligação em 870 cm-1 relacionado ao estiramento da ligação C–COO (34,35).

No caso do espectro da magnetita, as bandas observadas são referentes à fase hematita, sendo consequência da alta potência do laser (785 nm) utilizado para realizar a análise, que comprovadamente promove a mudança de fase de magnetita para hematita (36,37).

No compósito com conteúdo de 67% PLA (1:1 PLA@NPM), não é observada a presença de nenhum modo vibracional do polímero, enquanto no compósito de 2:1 PLA@NPM, cujo conteúdo de PLA foi estimado como sendo de 82%, foi perceptível a presença de algumas das bandas do polímero, indicadas anteriormente, o que comprova a presença de PLA no compósito.



**Figura 4.** Espectroscopia Raman das amostras de PLA, NPM-Fe3O4, 1:1 PLA@NPM e 2:1 PLA@NPM com laser de 785 nm.

*Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

É possível perceber pelos resultados de MEV (Figura 5), que a magnetita pura apresenta partículas aglomeradas, que quando é combinada com o PLA, nos compósitos 1:1 PLA@NPM e 2:1 PLA@NPM acaba se depositando e recobrindo parcialmente a superfície do polímero.



**Figura 5.** Micrografia das amostras de PLA, magnetita, 2:1 PLA@NPM e 1:1 PLA@NPM obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.

*Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET*

O formato das nanopartículas magnéticas e a tendência à aglomeração, podem ser melhor observadas pelos resultados de MET na Figura 6. Como se pode ver, algumas nanopartículas de diferentes formatos foram formadas, entre formas esféricas, cúbicas, e até hexagonais, especialmente para os materiais compósitos. Esse comportamento já foi discutido acerca de nanopartículas magnéticas puras sintetizadas por sonólise, mas o impacto da morfologia da magnetita nas propriedades do compósito PLA@magnetita não é muito discutido na literatura, sendo assim, um dos desafios do presente trabalho.



**Figura 6.** Micrografia das amostras de PLA, magnetita, 1:1 PLA@NPM e 2:1 PLA@NPM obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET.

## Conclusões

Os compósitos de PLA@NPM nas proporções de 1:1 e 2:1 sintetizados pelo método sonoquímico apresentaram dimensões nanométricas e propriedades térmicas melhoradas comparadas aos seus homólogos puros, de acordo com os resultados de TG/DTG. A integridade estrutural do PLA foi confirmada pela presença dos seus grupos funcionais nos espectros de FT-IR e de Raman dos materiais compósitos, além da preservação da sua estrutura cristalina, evidenciada por DRX, mesmo em meio básico, que o torna mais suscetível à hidrólise. Os resultados de microscopia (MEV e MET) indicaram que parte do PLA foi recoberto por partículas de magnetita de dimensões nanométricas e diversidade de formas (esféricas, cubicas e hexagonais). A síntese se mostrou eficiente e econômica, tendo sido realizada em condições amenas e curto tempo de reação.

## Agradecimentos

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e a FAPDF (Fundação de Amparo a Pesquisa do Distrito Federal) pelo apoio financeiro. Ao LabMic-UFG pelas análises de microscopia (MEV/MET), à UnB pela disponibilização de recursos e laboratórios para o desenvolvimento da pesquisa.

## Referências

1. Gómez-Lopera, S. A.; Arias, J. L.; Gallardo, V.; Delgado, Á. V. *Langmuir* 2006, 22 (6), 2816–2821.
2. Noqta, O. A.; Aziz, A. A.; Usman, I. A.; Bououdina, M. *J. Supercond. Nov. Magn.* 2019, 32 (4), 779–795.
3. Wu, W.; Wu, Z.; Yu, T.; Jiang, C.; Kim, W.-S. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2015, 16 (2), 023501.
4. Esteves, A. C. C.; Barros-Timmons, A.; Trindade, T. *Quim. Nova* 2004, 27 (5), 798–806.
5. Murariu, M.; Galluzzi, A.; Paint, Y.; Murariu, O.; Raquez, J. M.; Polichetti, M.; Dubois, P. *Materials (Basel).* 2021, 14 (18).
6. Song, A.; Ji, S.; Sook Hong, J.; Ji, Y.; Gokhale, A. A.; Lee, I. *J. Appl. Polym. Sci.* 2016, 133 (45).
7. Khakalo, A.; Filpponen, I.; Rojas, O. J. *Biomacromolecules* 2017, 18 (4), 1426–1433.
8. Andrade-Guel, M.; Cabello-Alvarado, C.; Romero-Huitzil, R. L.; Rodríguez-Fernández, O. S.; Ávila-Orta, C. A.; Cadenas-Pliego, G.; Medellín-Banda, D. I.; Gallardo-Vega, C.; Cepeda-Garza, J. *Nanomaterials* 2021, 11 (10), 2477.
9. Karst, D.; Nama, D.; Yang, Y. J. *Colloid Interface Sci.* 2007, 310 (1), 106–111.
10. de Mendonça, E. S. D. T.; de Faria, A. C. B.; Dias, S. C. L.; Aragón, F. F. H.; Mantilla, J. C.; Coaquira, J. A. H.; Dias, J. A. *Surfaces and Interfaces* 2019, 14, 34–43.
11. Thomas, T.; Kanoth, B. P.; Nijas, C. M.; Joy, P. A.; Joseph, J. M.; Kuthirummal, N.; Thachil, E. T. *Mater. Sci. Eng. B* 2015, 200, 40–49.
12. Ikada, Y.; Jamshidi, K.; Tsuji, H.; Hyon, S. H. *Macromolecules* 1987, 20 (4), 904–906.
13. Fukushima, K.; Kimura, Y. *Polym. Int.* 2006, 55 (6), 626–642.
14. Fukushima, K.; Hirata, M.; Kimura, Y. *Macromolecules* 2007, 40 (9), 3049–3055.
15. Chafran, L. S.; Campos, J. M. C.; Santos, J. S.; Sales, M. J. A.; Dias, S. C. L.; Dias, J. A. *J. Polym. Res.* 2016, 23 (6).
16. Chafran, L. S.; Paiva, M. F.; de França, J. O. C.; Sales, M. J. A.; Dias, S. C. L.; Dias, J. A. *Heliyon* 2019, 5 (5), e01810.
17. Sarasua, J. R.; Prud’homme, R. E.; Wisniewski, M.; Le Borgne, A.; Spassky, N. *Macromolecules* 1998, 31 (12), 3895–3905.
18. de França, J. O. C.; da Silva, V. D.; Paiva, M. F.; Dias, S. C. L.; Dias, J. A. *Polymers* 2022, 14 (12), 2317.
19. Barrow, M.; Taylor, A.; Fuentes-Caparrós, A. M.; Sharkey, J.; Daniels, L. M.; Mandal, P.; Park, B. K.; Murray, P.; Rosseinsky, M. J.; Adams, D. J. *Biomater. Sci.* 2018, 6 (1), 101–106.
20. Kim, W.; Suh, C.-Y.; Cho, S.-W.; Roh, K.-M.; Kwon, H.; Song, K.; Shon, I.-J. *Talanta* 2012, 94, 348–352.
21. Peternele, W. S.; Monge Fuentes, V.; Fascineli, M. L.; Rodrigues da Silva, J.; Silva, R. C.; Lucci, C. M.; Bentes de Azevedo, R. *J. Nanomater.* 2014, 2014, 1–10.
22. Kister, G.; Cassanas, G.; Vert, M. *Polymer (Guildf).* 1998, 39 (2), 267–273.
23. Ferreira, A. F.; Campello, S. L.; de Araújo, A. C. V.; Rodrigues, A. R.; Pereira, G. A. L.; Azevedo, W. M. *Solid State Sci.* 2022, 128, 106870.
24. Thong, P. Q.; Thi, L.; Huong, T.; Thi, N.; Thanh, K.; Phuc, N. X., *Magnetic Hyperthermia and Drug Delivery*. 2023, 17 (January), 1677–1693.
25. Chen, Y. H. *J. Alloys Compd*. 2013, 553, 194–198.
26. Yu, B.; Wang, M. *RSC Adv.* 2017, 41929–41935.
27. Suppiah, D. D.; Abd Hamid, S. B. *J. Magn. Magn. Mater.* 2016, 414, 204–208.
28. Pavia, D. L.; Lampman, G. M. Espectroscopia No Infravermelho. Introdução a espectroscopia 2010, 15–56.
29. Zou, H.; Yi, Æ. C.; Wang, Æ. L.  *J Therm Anal Calorim* **97**, 929–935 (2009).
30. Roca, A. G.; Marco, J. F.; Morales, M. del P.; Serna, C. J. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111 (50), 18577–18584.
31. Icart, L. P.; Dos Santos, E. R. F.; Pereira, E. D.; Ferreira, S. R.; Saez, V.; Ramon, J. A.; Nele, M.; Pinto, J. C. S.; Toledo, R. D.; Silva, D. Z.; Souza, F. G. *Express Polym. Lett.* 2016, 10 (3), 188–203.
32. Tudorachi, N.; Chiriac, A. P.; Nita, L. E.; Mustata, F.; Diaconu, A.; Balan, V.; Rusu, A.; Lisa, G. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018, 131 (2), 1867–1880.
33. Han, C.; Cai, N.; Chan, V.; Liu, M.; Feng, X.; Yu, F. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2018, 559 (September), 104–114.
34. Zheng, X.; Zhou, S.; Xiao, Y.; Yu, X.; Li, X.; Wu, P. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 2009, 71 (1), 67–72.
35. Pandele, A. M.; Constantinescu, A.; Radu, I. C.; Miculescu, F.; Ioan Voicu, S.; Ciocan, L. T. *Materials (Basel).* 2020, 13 (2), 274.
36. Lin, Z.; Guo, X.; He, Z.; Liang, X.; Wang, M.; Jin, G. *Polym. Eng. Sci.* 2021, 61 (1), 201–210.
37. Li, Y.-S.; Church, J. S.; Woodhead, A. L. *J. Magn. Magn. Mater.* 2012, 324 (8), 1543–1550.
1. Endereço atual. [↑](#endnote-ref-1)