LUIZ ROGÉRIO MONTEIRO LIMA

BIOCOMPÓSITOS FIBROSOS BASEADOS EM BIOBLENDAS DE BORRACHA NATURAL E POLIURETANO À BASE DE ÓLEO DE MAMONA REFORÇADOS COM PARTÍCULAS VITROCERÂMICAS BIOATIVAS

Relatório de Pós-doutorado realizado na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Faculdade de Engenharia e Ciências (FEC), campus de Rosana.

Supervisor(a): Prof. Dr. Michael Jones da Silva

PROGRAMA DE PÓS-DOUTORADO DA UNESP

Rosana

2026

Artigos publicados durante o Pós-doutorado

LIMA, Luiz Rogério Monteiro *et al.* Fibrous-biocomposites scaffold of natural rubber with bioactive glass–ceramic particles obtained by solution blowing spinning. Journal of Applied Polymer Science, v. 142, n. 10, 10 mar. 2025. https://doi.org/10.1002/app.56448

L. R. M. Lima , R. L. B. dos Santos , G. F. Caetano , et al., " Sustainable Fibrous Biocomposites for Tissue Engineering From Renewable Polymers via Solution Blow Spinning," *Polymer Engineering & Science* 66, no. 1 (2025): 497–512, https://doi.org/10.1002/pen.70234.

Apresentação de Trabalhos em Anais de eventos

LIMA, L. R. M.; et al. Biocompósito com base Borracha Natural e Poliuretano Vegetal Reforçado com Biovidro: Caracterização e Avaliação Osteogênica In Vivo. In: VI EPCEM, 2025, Ilha Solteira. Anais... UNESP, 2025.

LIMA, L. R. M.; et al. Desenvolvimento de biomateriais baseados em BN e PUR reforçados com partículas bioativas via SBS. In: 26º CBECIMAT, 2024, Fortaleza. Anais... CBECIMAT, 2024.

RESUMO

Este estudo apresenta o desenvolvimento de biocompósitos fibrosos sustentáveis baseados em borracha natural (BN) e poliuretano à base de óleo de mamona (PUR), reforçados com partículas de vidro bioativo 45S5-K (BL0), utilizando a técnica de *solution blow spinning* (SBS). Os materiais resultantes exibiram mantas fibrosas bem formadas com diâmetros que variam de 70 a 100 μm e uma evidente melhoria na resistência mecânica com a incorporação de BL0, atingindo uma resistência máxima à tração de (2,91 $\pm$ 0,57) MPa no biocompósito com 20% em peso de BL0. Análises termogravimétricas (TG/DTG) sob atmosfera de nitrogênio revelaram que, apesar de uma modesta redução na estabilidade térmica com o aumento do teor de BL0, todas as amostras permaneceram estáveis até $250\ °C$, o que é adequado para aplicações biomédicas. Os resultados de DMA indicaram que a adição de partículas de BL0 aumentou a rigidez dos biocompósitos, como evidenciado por valores mais altos do módulo de armazenamento e perfis viscoelásticos mais amplos. Ensaios biológicos confirmaram que todas as amostras de biocompósitos fibrosos de BN-PUR/BL0, com exceção daquela contendo 30% em peso de BL0, mantiveram a viabilidade celular acima de 70%, atendendo assim às normas ISO 10993-5:2009. Estes achados destacam o potencial dos biocompósitos fibrosos de BN-PUR/BL0 como *scaffolds* sustentáveis para medicina regenerativa, particularmente para aplicações em engenharia de tecidos.

Palavras-chave: Vidro bioativo; Aplicações biomédicas; Poliuretano à base de óleo de mamona; Biocompósitos fibrosos; Borracha natural.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Imagens de MEV e distribuição dos diâmetros médios para as amostras: BN (a e b), bioblendas fibrosas BN-PUR (c e d), e biocompósitos fibrosos BN-PUR/BL0 em diferentes concentrações de BL0: 90/10 (e e f) e 70/3 (g e h). 21
Figura 2**:** Análise de TG/DTG das amostras de BN e PUR puras, e da amostra da bioblenda BN/PUR (50/50). 23
Figura 3: Curvas de (a) TG e (b) DTG para as amostras do biocompósito fibroso BN-PUR/BL0 nas proporções de massa de 10%, 20% e 30% de BL0. 24
Figura 4: Resultados da DMTA de amostras de biocompostos fibrosos puros de BN, PUR e bioblenda fibrosa de BN-PUR: (a) Módulo *E'*, (b) Curvas de $\tan\delta$ em função da temperatura, e (c) Diagrama Cole–Cole.Resultados da DMTA de amostras de biocompósitos fibrosos BN-PUR/BL0:(d) Módulo *E'*, (e) Curvas de *tan* δ em função da temperatura, e (f) Diagrama Cole–Cole. 27
Figura 5: Curvas tensão–deformação das amostras fibrosas de BN pura, BN-PUR e dos biocompósitos fibrosos de BN-PUR/BL0 contendo diferentes teores de BL0. .. 31
Figura 6**:** (a) Análise de citotoxicidade do meio de cultura mantido por 24h em contato com as amostras fibrosas sobre MSCs via ensaio MTT após 72h. (b) Monitoramento do crescimento de culturas de MSCs utilizando o ensaio CK-8 por 72h sobre amostras de BN, BN-PUR e dos biocompósitos fibrosos de BN-PUR/BL0 (para os gráficos de DO: * indica p < 0,05$, ** demonstra p < 0,01, *** representa p<0,001 e **** denota p < 0,0001). 34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Concentrações em massa dos componentes utilizados na produção de biocompósitos fibrosos NR-PUR/BL0. 14
Tabela 2: Valores de tensão a 100 % $\sigma 100$, 300 % $\sigma 300$, e 500% $\sigma 500$, de deformação, tensão na ruptura $\sigma ruptura$, e deformação na ruptura $\varepsilon ruptura$, das amostras fibrosas de BN pura, BN-PUR e dos biocompósitos de BN-PUR/BL0 com diferentes teores de partículas de BL0. 32

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 7
2. OBJETIVOS DA PESQUISA 12
2.1. OBJETIVO GERAL 12
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS 12
3. MATERIAIS E MÉTODOS 13
3.1. MATERIAIS 13
3.2. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES BN-PUR/BL0 14
3.2. CARACTERIZAÇÃO EXPERIMENTAL 15
3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 15
3.2.2. Análise Termogravimétrica 15
3.2.3. Análise Dinâmico-Mecânica Térmica (DMTA) 15
3.2.4. Ensaio de tração 16
3.2.5. Ensaios Biológicos (in vitro) 16
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 19
4.1. ANÁLISE MORFOLÓGICA 19
4.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA 22
4.3. ANÁLISE DINÂMICA MECÂNICA E TÉRMICA (DMTA) 26
4.4. ANÁLISES MECÂNICAS 30
4.5. ANÁLISE DA CITOCOMPATIBILIDADE IN VITRO 33
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS 38
REFERÊNCIAS 40
ANEXO A – CERTIFIICADO DO 25° CBECIMAT 48
ANEXO B – CERTIFICADO DO VI EPCEM 49

1. INTRODUÇÃO

A Engenharia de Tecidos é uma abordagem avançada para lidar com a perda e falência de tecidos ou órgãos, visando restaurar a funcionalidade e prolongar a expectativa de vida. Os biomateriais têm se tornado cada vez mais significativos devido às suas propriedades vantajosas, como adaptabilidade, flexibilidade, biocompatibilidade e resistência mecânica(Khan et al., 2023). Estes materiais são especificamente projetados para interagir com sistemas biológicos, permitindo seu uso na regeneração, avaliação, tratamento e modulação de tecidos ou órgãos dentro do corpo.(Socci et al., 2023).

O uso de materiais poliméricos tem se destacado como biomaterial em aplicações biomédicas, particularmente entre os materiais naturais, como a borracha natural (BN) e o poliuretano (PUR). O PUR está se tornando cada vez mais popular no campo biomédico devido à sua ampla gama de características e propriedades estruturais, excelente biocompatibilidade e propriedades mecânicas, físicas e químicas superiores (Cui et al., 2023; Joseph et al., 2018). O PUR é sintetizado por meio da polimerização por adição, resultante da reação química entre dióis (polióis), cuja origem pode ser tanto natural quanto sintética, e diisocianatos, com a participação de extensores de cadeia.

Este processo versátil confere ao PUR a capacidade de ser manufaturado em uma diversidade de morfologias, incluindo compósitos, revestimentos, espumas e elastômeros (Akindoyo et al., 2016). Além de reduzir o impacto ambiental e a dependência de fontes não renováveis, a reação entre diisocianatos e polióis à base de óleo de mamona também se estabeleceu como um método alternativo para a produção de polímeros de base biológica(Chen; Tai, 2018; Sardari; Sabbagh Alvani; Ghaffarian, 2019).

O PUR derivado de polióis de base vegetal apresenta uma vasta aplicabilidade no campo biomédico. Seu espectro de uso abrange desde implantes cardiovasculares, a exemplo de filtros sanguíneos e corações artificiais, até materiais empregados em ensaios biomédicos, como blocos de espuma rígida de PU (Wendels; Avérous, 2021; Yavuz et al., 2023).

As aplicações biomédicas da BN têm obtido sucesso significativo, graças às suas notáveis características bioativas. A BN demonstra a capacidade de estimular

a angiogênese e promover a reparação de tecidos lesionados, simultaneamente em que provoca uma resposta tecidual muito positiva (Andrade et al., 2022; Cabrera et al., 2013). Em relação às propriedades mecânicas, a BN não vulcanizada possui baixa resistência à tração e um módulo de elasticidade reduzido. Entretanto, Não obstante, o desempenho mecânico da BN pode ser aprimorado de maneira significativa por meio de processos químicos, como a vulcanização, e pela incorporação de fases de reforço. Essas etapas incluem materiais orgânicos e partículas inorgânicas, como sílica e vitrocerâmicas bioativas, entre outros (Akiba; Hashim, 1997; Al-Sehemi et al., 2020; George et al., 2019; Sethulekshmi; Saritha; Joseph, 2022).

Apesar de o processo de vulcanização promova a otimização das propriedades mecânicas da BN, ele impõe uma limitação significativa ao seu emprego em aplicações biomédicas. Tal restrição decorre da citotoxicidade intrínseca associada aos agentes vulcanizastes convencionais utilizados no processo(Silva et al., 2023) .

A adição de partículas vitrocerâmicas bioativas como fase de reforço é considerada um como um método promissor para aprimorar as propriedades mecânicas e bioativas de polímeros e biocompósitos de base biológica (Fernandes et al., 2016; Jeyachandran et al., 2020) . Essas partículas não só melhoram a resistência à tração, ao rasgo e à abrasão, além de aumentar o módulo de elasticidade, como também potencializam as propriedades bioativas das matrizes poliméricas (Akiba, 1997).

Neste contexto, as partículas de vidro bioativo (BG) surgiram como uma solução inovadora. No campo biomédico, as partículas de BG têm sido empregadas de forma abrangente ao longo das últimas décadas (Krishnan; Lakshmi, 2013; Motameni et al., 2024). Entretanto, um marco significativo ocorreu com a descoberta das partículas de BG, as quais demonstram alta bioatividade e biocompatibilidade, atraindo considerável interesse para aplicações biomédicas (Krishnan; Lakshmi, 2013; Motameni et al., 2024). Verificou-se que partículas de BG com SiO_2, CaO, Na_2O e P_2O_5 é semelhante à composição 45S5 desenvolvida por Hench e seus colaboradores exibindo alta bioatividade. Ao entrarem em contato com fluidos corporais, estas partículas de BG bioativas são capazes de formar camadas de hidroxiapatita (HCA) (Islam et al., 2017; Turdean-Ionescu et al., 2016).

A formação de uma camada de HCA na interface entre as partículas de BG e o tecido é um dos principais requisitos para o estabelecimento de uma ligação química (Mabrouk et al., 2018). Adicionalmente, a osteocondução está intimamente

associada à formação de HCA. Contudo, a osteocondutividade é dependente da taxa na qual o HCA superficial é formado; quanto mais rápida a formação do HCA, mais prontamente o material se ligará ao osso, potencializando assim a osteocondutividade.(Fiume et al., 2018, 2021). Neste sentido, a combinação de polímeros com partículas de BG é empregada na criação de biocompósitos que demonstram as propriedades inerentes a cada constituinte, possibilitando assim sua aplicação em diversas áreas biomédicas.

Em um estudo conduzido por Radev et al. (2013), diferentes teores de BG (10% e 20% em peso) foram utilizados como carga para sintetizar materiais compósitos de PU/BG (85S). A investigação desses compósitos foi realizada *in vitro* sob condições estáticas na presença de solução semelhante ao fluido corporal (SBF) (Radev; Zheleva; Michailova, 2013). Os resultados obtidos revelaram que os compósitos preparados representam uma nova família de *scaffolds* com potencial de aplicação na engenharia de tecido ósseo (Radev; Zheleva; Michailova, 2013).

Um estudo conduzido por Shoaib et al. (2018) avaliou nanocompósitos de poliuretano-vidro mesoporosos como reservatórios para liberação controlada de fármacos, com base em suas propriedades estruturais, mecânicas, físico-químicas e biológicas. Os nanocompósitos demonstraram uma alta viabilidade celular (variando de 96 % a 100 %), o que lhes confere a designação de biocompatíveis (Shoaib et al., 2018). Adicionalmente, o módulo de Young dos materiais varia entre 0,5 e 0,8 MPa, faixa que é análoga à do osso esponjoso (Shoaib et al., 2018). Os resultados demonstraram que estes nanocompósitos promoveram a liberação sustentada de imatinibe, um fármaco anticâncer, o que resultou na redução da frequência de administração da dose (Shoaib et al., 2018).

Silva et al. (2023) sintetizaram microfibras de bionanocompósito trifásico de BN, as quais foram reforçadas com nanofibras de celulose (CNW) e partículas de BG (45S5). Além dos testes mecânicos, o estudo subsequente incluiu análises morfológicas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análises térmicas (TG/DTG). Essas análises tiveram como objetivo avaliar os efeitos da adição de partículas de BG e CNW nas propriedades finais das membranas fibrosas flexíveis BN-CNW/BG (Silva et al., 2023). Os resultados demonstraram que as mantas fibrosas bionanocompósitos não apresentaram citotoxicidade e exibiram boa estabilidade térmica e

propriedades mecânicas satisfatórias, características que as qualificam como candidatas ideais para aplicações em engenharia de tecidos (Silva et al., 2023a).

Sehemi et al. (2021) conduziram estudos detalhados sobre BGs pertencentes ao sistema $CaO - SiO_2 - P_2O_5 - Ag_2O$, empregando as técnicas de MEV e espectroscopia de energia dispersiva (EDX), bem como o seu efeito nas propriedades de um biocompósitos à base de BN (Al-Sehemi et al., 2021). O foco principal da investigação foi a influência do óxido de prata nas propriedades tanto os BGs quanto dos biocompósitos, o que foi evidenciado por alterações mensuráveis nas propriedades de textura de adsorção dos vidros (Al-Sehemi et al., 2021). Observou-se um aumento significativo no tamanho das partículas nos compósitos que continham óxido de prata, um fenômeno atribuído à agregação das partículas da carga. Dentre os fatores mais cruciais na modulação das propriedades dos compósitos, destaca-se a formação de HCA como fase independente no vidro sol-gel, atuando, subsequentemente, como agente de carga (Al-Sehemi et al., 2021).

Recentemente, novas formulações de partículas de BG livres de sódio foram desenvolvidas, as quais demonstram propriedades físico-químicas e biológicas excepcionais como alternativas ao 45S5-BG (Karakuzu-İkizler et al., 2020; Silva et al., 2021). Neste contexto, Silva et al. (2020) desenvolveram um novo BG com a composição $24{,}4\ K_2O - 26{,}4\ CaO - 16{,}1\ SiO_2 - 2{,}6\ P_2O_5$ denominado 45S5-K (BL0**)**, o qual apresenta propriedades notáveis, além de um módulo de elasticidade e bioatividade comparáveis ao 45S5-BG (Silva et al., 2021).

Em um estudo conduzido por Lima et al. (2023), partículas de BL0 foram incorporadas à matriz de BN, e seu impacto nas propriedades mecânicas, térmicas e biomédicas de um biocompósito fibroso BN/BL0 foi devidamente avaliado. De acordo com os resultados obtidos, a dispersão do BL0 demonstrou um impacto positivo tanto nas propriedades mecânicas quanto nas biomédicas do biocompósito fibroso BN/BL0 (Lima et al., 2023).

Nesse sentido, a originalidade do presente projeto de pesquisa reside na integração inédita de três componentes com características complementares: a BN é um polímero renovável com propriedades mecânicas e angiogênicas relevantes; o PUR derivado do óleo de mamona, que confere versatilidade estrutural e sustentabilidade à formulação; e um vidro bioativo livre de sódio (45S5-K), que é especificamente formulado para reduzir os efeitos osmóticos e aumentar a bioatividade. Com a aplicação

da técnica de solution blow spinning (SBS), essa combinação única foi transformada em uma morfologia fibrosa, característica a qual não havia sido investigada anteriormente na literatura para a criação de scaffolds voltados à engenharia de tecido ósseo.

É crucial reconhecer que a característica singular deste sistema é sua capacidade de alcançar um equilíbrio entre sustentabilidade, desempenho mecânico e resposta biológica, ou seja, três requisitos que são raramente atendidos simultaneamente em materiais fibrosos. Consequentemente, este estudo avança o estado da arte ao propor uma alternativa promissora que combina origens renováveis, um método de processamento acessível e biofuncionalidade, reforçando sua contribuição inovadora para o campo dos biomateriais.

Desta forma, a sustentabilidade do sistema desenvolvido está ligada à origem renovável das matérias-primas e à eficiência do processo de fabricação, ambos reduzindo o impacto ambiental e aumentando a importância biomédica do material proposto.

2. OBJETIVOS DA PESQUISA

2.1. Objetivo geral

Desenvolver membranas fibrosas de biocompósitos trifásicos baseadas em bioblendas de borracha natural e poliuretano à base de óleo de mamona reforçadas com vitrocerâmicas bioativas visando a aplicações biomédicas.

2.2. Objetivos específicos

- Realizar análises morfológicas, com o intuito de avaliar a dispersão das partículas de vitrocerâmicas nas fibras da bioblendas BN/PUR.
- Avaliar o efeito do reforço das partículas de vitrocerâmicas bioativas nas propriedades mecânicas do biocompósito fibroso trifásico BN-PUR/BL0.
- Estudar a estabilidade térmica da matriz BN por meio da análise termogravimétrica (TG/DTG) após a mistura do PUR e da variação mássica de dispersão de BL0.
- Verificar a biocompatibilidade do biocompósito fibroso trifásico em função da concentração de biovidros, por meio de testes de citotoxidade direta e indireta.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

A borracha Crepe Brasileiro Claro (CBC) foi fornecida pela DLP Indústria e Comércio de Borracha e Artefatos (Polini, São Paulo, Brasil), com uma viscosidade Mooney a 100°C superior a 98°C. Um poliuretano bicomponente com base em óleo de mamona foi obtido da Sinergia LTDA, localizada em Araraquara, SP, Brasil. Para produzir o poliuretano puro (PUR), empregou-se uma combinação do poliol derivado do óleo de mamona (componente A) e do isocianato (componente B), na qual a proporção mássica de componente A para componente B foi de 2:1.

Para obtenção do vidro bioativa 45S5-K, foi utilizada a seguinte composição molar: $24{,}4\ K_2O - 26{,}4\ CaO - 16{,}1\ SiO_2 - 2{,}6\ P_2O_5$ conforme descrito por Silva et al. (Silva et al., 2021). O procedimento de fusão da mistura de reagentes foi realizado em um forno elétrico Deltech Inc., modelo DT-33-RS-812C (Denver, Colorado, EUA), utilizando um cadinho de platina, por um período de 4h a 1350 °C. A fim de aprimorar a homogeneidade química, os componentes foram submetidos à fusão e a uma segunda fusão e, subsequentemente, vertidos em moldes cilíndricos de grafite (com 35 mm de altura e 14 mm de diâmetro). Com o propósito de eliminar tensões residuais e facilitar o corte, as amostras foram submetidas à recozimento a 50°C abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) de 560 °C.

As partículas de BL0 foram obtidas por meio de um moinho de bolas planetário Pulverisette 5 (Fritsch), sendo utilizado material com diâmetro inicial inferior a 3 mm. Após a passagem em uma peneira de 1 mm, as partículas de BL0 foram moídas em um moinho planetário por 30 min a 500 rpm, utilizando três esferas de ágata de 30 mm de diâmetro. Em seguida, o ó foi novamente moído a 500 rpm por 30 min, utilizando 10 esperas de ágata de 20 mm de diâmetro. Posteriormente, o pó obtido foi submetido a um processo de moagem em moinho planetário a 550 rpm por 60 min, utilizando 100 mL de álcool isopropílico e 50 esperas de ágata de 10 mm de diâmetro.

Após o resfriamento do jarro de ágata, este processo de moagem via úmida foi repetido. A suspensão resultante foi então seca a 75 °C. Após o processo de obtenção das partículas de BL0, o diâmetro médio de partícula final foi de aproximadamente 3 μm (Silva et al., 2021).

3.2. Preparação das soluções BN-PUR/BL0

Para desenvolver a manta fibrosa de biocompósito BN-PUR/BL0 pela técnica SBS, seguiu-se a metodologia de produção de acordo com Sousa et al. Para preparar a solução de BN, pequenos pedaços de BN (1,0 g) foram dissolvidos em 30 mL de clorofórmio, resultando em uma concentração de BN/clorofórmio de 3,3% (massa/volume). À temperatura ambiente, a solução foi agitada continuamente por 12 h (a 600 rpm)

A solução da bioblenda BN-PUR foi preparada usando a mesma metodologia da solução de BN pura. Usando um balão volumétrico de vidro graduado com tampa de rosca, 1,0 g de pequenos pedaços de BN (2–3 mm) foram dissolvidos em 30 mL de clorofórmio e agitados por 12 h. Em seguida, 1,0 g da solução de PUR (fração mássica 2/1 de poliol/isocianato) foi adicionado à solução clorofórmio/BN e agitado continuamente por 10 min (a 600 rpm). A razão mássica da bioblenda na solução foi de 1,0 g de BN para 1,0 g de PUR, ou seja, 50% BN para 50% PUR, conforme mostrado na Tabela 1

Tabela 1: Concentrações em massa dos componentes utilizados na produção de biocompósitos fibrosos NR-PUR/BL0.

Amostras	**BN (g)**	**PUR (g)**	**BL0 (g)**
BN Pura	1,0		
BN-PUR	1,0	1,0	
BN-PUR/BL0 (90/10)	1,0	1,0	0,22
BN-PUR/BL0 (80/20)	1,0	1,0	0,50
BN-PUR/BL0 (70/30)	1,0	1,0	0,86

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para obter a dispersão para a produção dos biocompósitos de manta fibrosa BN-PUR/BL0, o mesmo procedimento foi seguido para a solução BN-PUR. Após isso, teores de BL0 de 10, 20 e 30% em massa (Tabela 1) foram adicionados à solução clorofórmio/BN-PUR e mantidos sob agitação constante por 12 h para garantir a dispersão adequada. Para a produção das mantas fibrosas, os biocompósitos BN-PUR/BL0 foram dispersos em uma seringa descartável.

A formação de mantas de BN, BN-PUR e BN-PUR/BL0 com morfologias fibrosas e diferentes concentrações de BL0 foi semelhante ao método relatado por Silva

et al. Para isso, uma seringa descartável com agulha 20G (0,90 mm de diâmetro) foi preenchida primeiro com 10 mL da dispersão BN-PUR/BL0 e colocada em um sistema de injeção. A distância entre a ponta da agulha e o coletor foi de aproximadamente 26,0 cm. Usando as condições ótimas descritas por Silva et al. , a taxa de alimentação e a pressão do gás (ar comprimido) foram mantidas constantes em 25 mL/h e 20 psi, respectivamente (Silva et al., 2021).

3.2. Caracterização experimental

3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da superfície das mantas fibrosas de BN, BN-PUR e BN-PUR/BL0 foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) modelo EVO LS15 da Zeiss, equipado com um detector Everhart-Thornley. A análise foi conduzida com uma Tensão Extra Alta de 20,0 kV e uma distância de trabalho de 11,0 mm. Antes da análise por MEV, uma fina camada de carbono foi pulverizada sobre as amostras de manta fibrosa.

3.2.2. Análise Termogravimétrica

Para realizar as análises termogravimétricas (TG/DTG), o termo analisador Netzsch TG-209 foi utilizado em uma faixa de temperatura de 30 °C a 600 °C, a uma taxa de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio (N_2) com uma vazão de 20 mL/min. Aproximadamente 7,0 g de amostras foram utilizadas para as medições de TG/DTG.

3.2.3. Análise Dinâmico-Mecânica Térmica (DMTA)

A Análise Dinâmico-Mecânica Térmica (DMTA) é uma técnica eficaz para investigar como materiais poliméricos e compósitos reagem quando submetidos a forças mecânicas oscilantes (Mothé; Azevedo, 2009)**.** A técnica fornece informações viscoelásticas sobre materiais e compósitos poliméricos, podendo ser aplicada em quatro modos: compressão, tração, flexão e cisalhamento (Mothé; Azevedo, 2009).

A análise DMTA foi realizada em amostras puras, amostra da bioblenda BN-PU e amostras de biocompósitos fibrosos BN-PUR/BL0 com concentrações variadas de BL0 em uma ampla faixa de temperatura e em frequência constante durante o ciclo de tração. As amostras foram cortadas em formatos retangulares com dimensões de aproximadamente 9 mm de comprimento e 3 mm de largura.

A espessura das amostras fibrosas de BN pura, BN-PUR e biocompósitos BN-PUR/BL0 variou entre 100 e 300 µm. A análise foi conduzida utilizando um instrumento Netzsch, modelo DMA 242C, no modo de tração. Este experimento foi realizado com uma frequência constante de 10 Hz, faixa de temperatura de -100 °C a 15 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min, amplitude de 240 µm e força máxima de 1,6 N como parâmetros de análise DMA

3.2.4. Ensaio de tração

Ensaios de tração foram conduzidos para investigar a influência das partículas de BL0 nas propriedades mecânicas da matriz fibrosa de Borracha Natural/Poliuretano (BN-PUR). O comportamento mecânico dos biocompósitos em manta fibrosa foi avaliado utilizando uma Máquina Universal de Ensaios (Instron 3639), à temperatura ambiente, em conformidade com a norma ISO 37:2011. Nas análises utilizou-se uma célula de carga de 100 *N* e velocidade de cruzeta de 100 *mm/min*. As amostras de teste foram cortadas conforme a norma ISO 1286:2006, e os resultados apresentados correspondem à média de cinco amostras.

3.2.5. Ensaios Biológicos (in vitro)

Os ensaios biológicos foram conduzidos utilizando células-tronco mesenquimais (MSc) obtidas a partir dos fêmures de ratos Wistar. Após a remoção do tecido mole, as amostras foram imersas em álcool a 70% por 5 minutos. A epífise foi removida utilizando uma campânula celular, e as células da medula óssea foram coletadas utilizando alfa-MEM contendo 10% de soro fetal bovino (Thermo Fisher Scientific) através da lavagem dos fêmures (Francis et al., 2019). As células foram mantidas em expansão a 37°C sob atmosfera de 5% de CO_2. Utilizando o meio alfa-MEM suplementado com 10% de soro fetal bovino, 1% de solução antibiótica/antimicrobiana e 1

% de L-glutamina 200mM (Invitrogen). A troca do meio de cultura foi realizada duas vezes por semana. Ao atingirem confluência entre 80 % e 90 %, as células foram descoladas e ressuspensas em 10 mL de meio de cultura, utilizando uma solução de tripsina-EDTA (Invitrogen). Para a realização dos ensaios, foram utilizadas passagens celulares que variaram de 3 a 5.

Inicialmente, as amostras do biocompósito fibroso (com 1 cm de diâmetro) foram dispostas em uma placa de 24 poços contendo 1 mL de meio de cultura celular. O período de incubação foi de 24 h a 37 °C, sob atmosfera de 5 % de CO_2, para a obtenção do extrato. Após a incubação, o meio de cultura (extrato) foi recuperado e utilizado para o cultivo de 1,0 x 10^4 MSC em uma placa de 24 poços separada, por um período de 72 h.

As amostras do extrato (meio que esteve em contato com o biocompósito) foram avaliadas quanto à sua citotoxicidade. O ensaio foi conduzido em triplicata sob 5% de CO_2 a 37 °C, empregando o reagente MTT (5 mg/mL em solução tampão de fosfato, Sigma-Aldrich Co.,) diluído em meio DMEM *Dulbecco's Modified Eagle Medium*) sem vermelho de fenol. Após a incubação da placa, a densidade óptica (DO) foi determinada a 540 nm em um leitor de microplacas (Kumar; Nagarajan; Uchil, 2018; Mohammadi; Vatanpour; Shirazi, 2015). Para garantir que as MSc fossem viáveis (Tissue Culture Plate TCP, que apresentou 100% de viabilidade), foi utilizado como controle um meio alfa-MEM fresco suplementado com 10% de soro fetal bovino.

Além disso, as MSc também foram cultivadas em amostras de biocompósito fibroso para avaliar a proliferação celular. De acordo com nossa descrição anterior, aproximadamente 1,0×10^4 células foram colocadas em meio alfa-MEM em uma amostra circular de biocompósito. O kit de contagem de células-8 (CCK-8) foi incubado por 1 hora após as amostras terem sido lavadas em PBS por 72 horas. Após a incubação, a placa foi lida a 450 nm usando um leitor de microplacas. Como controle, as MSc foram cultivadas em placas de 24 poços sem amostras de biocompósito fibroso (100% de proliferação celular)(Yang et al., 2019).

Cada experimento é apresentado com a média e o desvio-padrão da média. Para verificar a normalidade dos dados, foi empregado o teste de Shapiro-Wilk, um teste estatístico desenvolvido pela GraphPad Software (San Diego, CA, EUA). O teste *post hoc* de Tukey foi aplicado aos dados paramétricos, enquanto o teste de

Kruskal-Wallis e o teste *post hoc* de Dunn foram aplicados aos dados não paramétricos. Os níveis de significância foram fixados em: * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; **** $p < 0,0001$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise morfológica

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV**)** foi empregada para verificar a morfologia das amostras fibrosas obtidas por meio da técnica SBS. O objetivo foi determinar se a formação das microfibras seria afetada pela mistura do PUR com a BN, e se a adição das partículas de BL0 comprometeria a formação da morfologia fibrosa.

Observa-se na Figura 1a que as fibras de BN apresentam uma morfologia em forma de fita, caracterizada por superfícies lisas. O tamanho médio da seção transversal desta morfologia em fita é de aproximadamente $(0{,}8 \pm 0{,}2) \times 10^2\ \mu m$ (figura 1b). A formação destas morfologias em fita é atribuída aos fenômenos de coalescência, conglutinação e sinterização das microfibras cilíndricas(Sousa et al., 2024). A morfologia das fibras de BN pode ser influenciada tanto pelos parâmetros de processamento (taxa de injeção e pressão do gás) quanto pelas propriedades da solução (propriedades reológicas e volatilidade do solvente) (Casper et al., 2004). Na Figura 1c, é possível visualizar a morfologia da bioblenda fibrosa e BN-PUR.

Em comparação com a manta fibrosa de BN pura, a bioblenda fibrosa de BN-PUR exibe uma morfologia similar, com um tamanho médio da seção transversal da fita de aproximadamente $(1{,}0\ \pm 0{,}2) \times 10^2\ \mu m$ (Figura 1d), incluindo uma fina camada de PUR nas superfícies das fibras de BN. Este fenômeno pode ser explicado pela baixa miscibilidade entre o PUR e a BN durante a formação da fibra, o que implica que fases distintas são formadas na fibra durante o *spinning* (Silva et al., 2024).

Adicionalmente, em virtude de o PUR possuir uma massa molecular inferior à da BN, é provável que a tensão aplicada durante o alongamento da fibra, no percurso compreendido entre a agulha de injeção e o coletor, tenha promovido a migração do PUR para a superfície externa da fibra. O mesmo comportamento foi observado em pesquisa prévia de nosso grupo com biocompósitos de BN-PHB/BG obtidos por SBS, nos quais o PHB formou uma camada escamosa na superfície das fibras de BN (Silva et al., 2024).

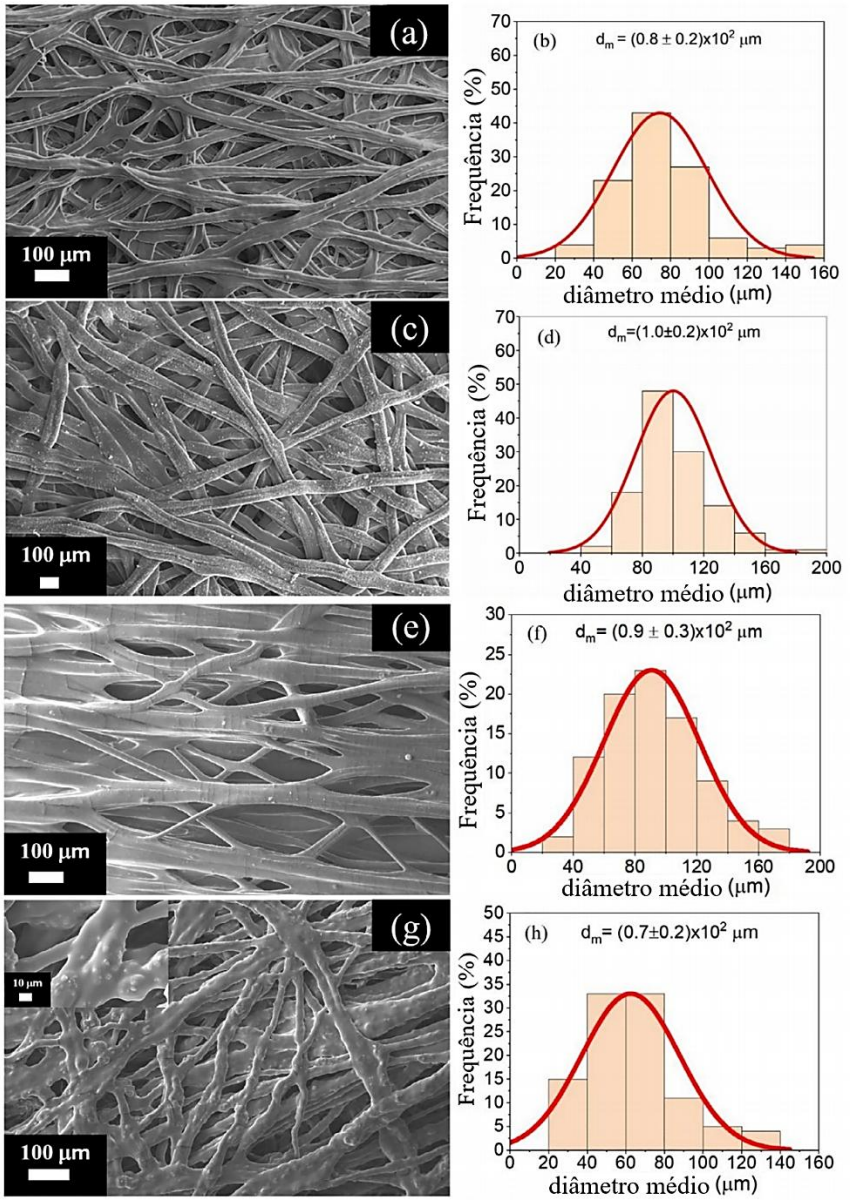
Adicionalmente, investigou-se o impacto das partículas de BL0 na morfologia das bioblendas fibrosa de BN-PUR. As micrografias de MEV das amostras do biocompósito fibroso BN-PUR/BL0 com 10% e 30% de BL0 que estão apresentadas nas figuras 1e e 1g. As amostras da manta fibrosa BN-PUR/BL0 continuam a exibir a morfologia em forma de fita , porém, a rugosidade superficial se torna mais acentuada à medida que a concentração das partículas de BL0 é incrementada.

Conforme ilustrado na Figura 1g, as partículas de BL0 estão presentes tanto na superfície quanto no interior das fibras. Outra característica observada é a redução nos diâmetros médios das fibras de BN-PUR à medida que a concentração de BL0 aumenta no biocompósito fibroso BN-PUR/BL0 (Figuras 1f e 1h). Este fenômeno pode estar relacionado à diminuição da interação entre as fibras devido à presença das partículas de BL0, o que interfere na formação das fitas durante o percurso entre a ponta da agulha e o coletor (Lima et al., 2025).

A análise morfológica das amostras do biocompósito fibroso BN-PUR/BL0 evidencia que as partículas de BL0 se encontram distribuídas de forma heterogênea, tanto na superfície quanto no interior das fibras. Este resultado é consistente com a relação de escala entre o diâmetro médio da partícula, que é de aproximadamente 3 μm, e o diâmetro da fibra, que varia entre 70 μm e 100 μm. Consequentemente, algumas partículas podem ser encapsuladas durante a formação das fibras, enquanto outras permanecem expostas na superfície.

Essa interpretação é corroborada pelas observações de MEV, que demonstram partículas nitidamente visíveis nas regiões da superfície e indicam sua incorporação na matriz polimérica. O diâmetro médio de partícula de 3 μm está de acordo com os resultados de Silva et al. (Silva et al., 2021), que investigaram o processo de sinterização-cristalização em duas etapas das partículas BL0 e relataram uma distribuição de partículas similar à nossa. A disposição dual das partículas é estratégica, pois confere ao sistema propriedades duplas: as partículas internas das fibras melhoram o reforço mecânico, ao passo que as partículas na superfície catalisam a liberação iônica, favorecendo a bioatividade.

Figura 1: Imagens de MEV e distribuição dos diâmetros médios para as amostras: BN (a e b), bioblendas fibrosas BN-PUR (c e d), e biocompósitos fibrosos BN-PUR/BL0 em diferentes concentrações de BL0: 90/10 (e e f) e 70/3 (g e h).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Desse modo, o biocompósito fibroso BN-PUR/BL0 combina com eficácia características estruturais e funcionais, posicionando-o como uma estrutura multifuncional avançada para a engenharia de tecidos (Flores-Rojas et al., 2023).

No entanto, as análises de MEV demonstram que a incorporação e o consequente aumento da concentração de BL0 no biocompósito fibroso BN-PUR/BL0 não

comprometeram a morfologia e a eficiência da produção das fibras obtidas pelo processo de SBS.

4.2. Análise termogravimétrica

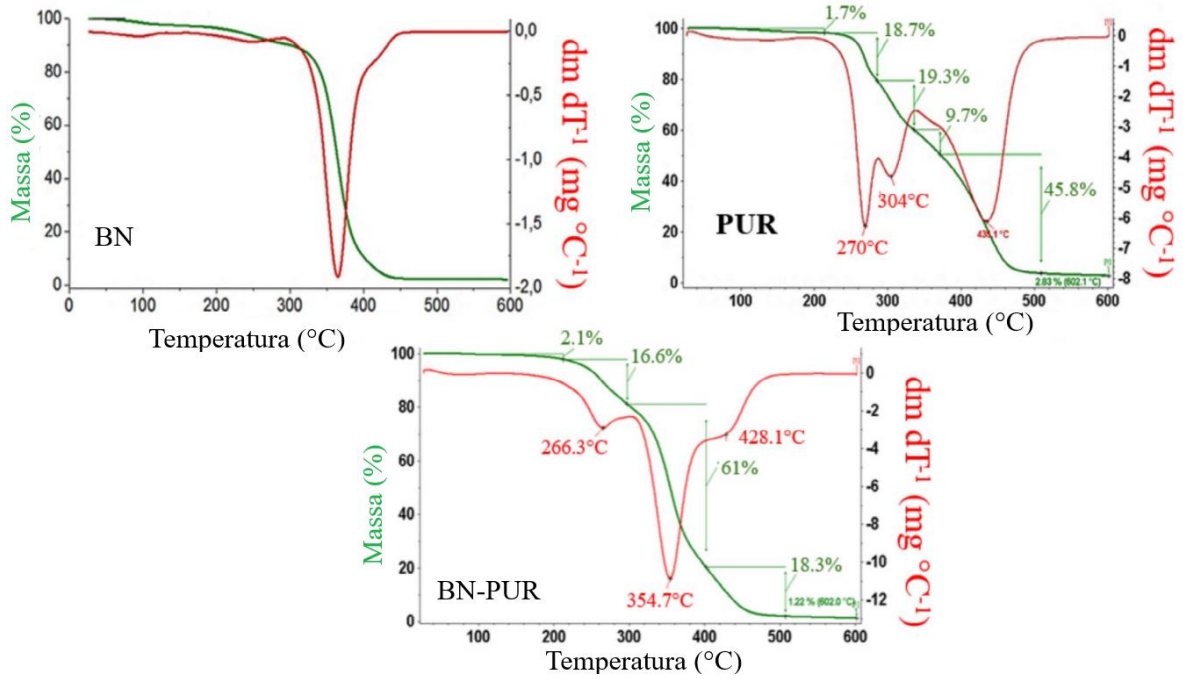
Com o objetivo de compreender como a adição das partículas de BL0 e a combinação das fases poliméricas de BN e PUR influenciam a estabilidade térmica do biocompósito fibroso BN-PUR/BL0 desenvolvido, foram realizadas análises TG/DTG, conforme ilustrado nas Figuras 2 e 3.

A Figura 2 ilustra a análise de TG/DTG da BN fibrosa pura. Observa-se que, abaixo de 300 °C, uma perda de massa de aproximadamente 10% é atribuída à evaporação de água e à degradação dos componentes não-borracha, tais como ácidos graxos e lipídios (Agostini; Constantino; Job, 2008). A decomposição térmica ocorre em um único evento no intervalo de temperatura de 300 °C a 450 °C. Este evento está associado à degradação das cadeias de isopreno da estrutura principal do poliisopreno (Martins et al., 2008a; Silva et al., 2024b; Sousa et al., 2024b).

De acordo com a curva de DTG, a perda de massa correspondente ao evento térmico principal (ou de maior intensidade) foi de aproximadamente 9%, apresentando um pico bem definido em cerca de 355 °C. Este pico representa a temperatura máxima de degradação (T_m) do componente principal. Uma segunda perda de massa, de 2,7%, foi observada a 600 °C, representando o resíduo após o evento principal.

Na análise de TGA da amostra pura de PUR, foram identificados cinco eventos de perda de massa. O primeiro evento, abaixo de 200 °C, correspondeu a uma perda de massa de 1,7%, atribuída à evaporação de água e solvente residuais. O segundo evento de perda de massa, equivalente a 18,7%, ocorreu na faixa de temperatura entre 220 °C e 290 °C e apresentou um pico bem definido em 270 °C . Este evento é correspondente à quebra das cadeias uretânicas, resultante da dissociação em isocianato e álcool, seguindo o mecanismo: (− R − NH − CO − O – R’ → − R − NCO + HO – R’−) (Allan; Daly; Liggat, 2013; Zhang et al., 2009).

Figura 2**:** Análise de TG/DTG das amostras de BN e PUR puras, e da amostra da bioblenda BN/PUR (50/50).



Fonte: Elaborado pelo autor.

O terceiro evento de perda de massa é registrado na faixa de 290 °C a 340 °C, representando uma perda de 19,3% da massa total, com um pico bem definido em 304 °C na curva DTG. Este estágio é atribuído à formação de amina primária e olefina, conforme o mecanismo: $(-\mathrm{R}-\mathrm{NH}-\mathrm{CO}-\mathrm{O}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH2}-\mathrm{R}' \rightarrow -\mathrm{R}-\mathrm{NH_2}+\mathrm{CO_2}+\mathrm{CH_2}=\mathrm{CH}-\mathrm{R}'-)$ (Allan; Daly; Liggat, 2013; Zhang et al., 2009). Os eventos subsequentes, quarto e quinto, ocorrem no intervalo de 340 °C a 480 °C, totalizando perdas de 9,7% e 45,8% , respectivamente. Estes eventos culminam na temperatura máxima de decomposição (T_{m2}) e 435,1 °C.

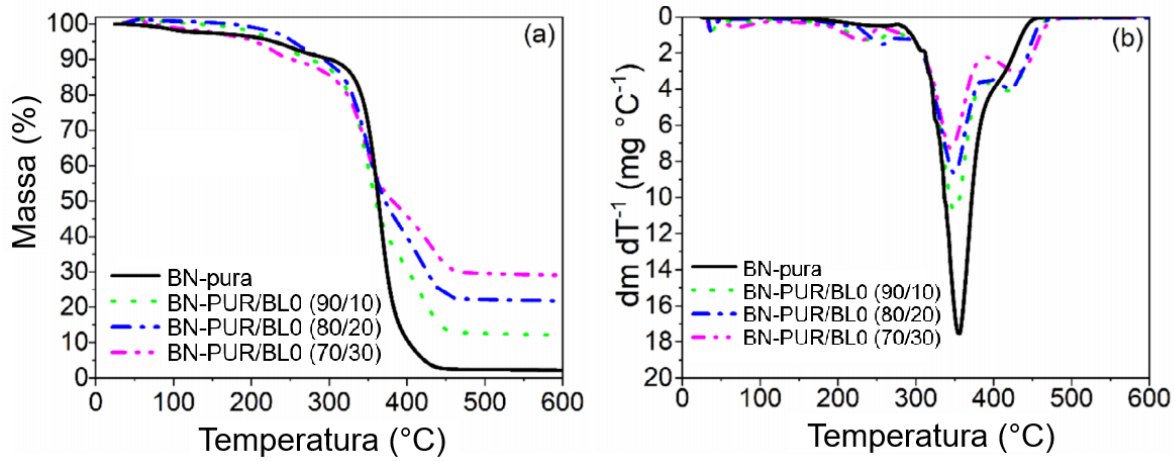
Essas perdas de massa são causadas pela degradação das cadeias principais do uretano, que resultam na formação de amina secundária, seguindo a reação: $(-\mathrm{R}-\mathrm{NH}-\mathrm{CO}-\mathrm{O}-\mathrm{R}' \rightarrow -\mathrm{R}-\mathrm{NH}-\mathrm{R}'+\mathrm{CO_2})$ (Allan; Daly; Liggat, 2013; Zhang et al., 2009).

Por fim, a Figura 2 apresenta as curvas TG/DTG para a bioblenda fibrosa de BN-PUR. Esta blenda fibrosa exibe a perda de massa característica da BN e do PUR, conforme observado na curva TG. Em decorrência da decomposição da estrutura da BN, uma perda de massa significativa (61%) ocorre entre 300 °C e 400 °C, com um

pico bem definido na curva DTG em aproximadamente 354,7 °C (T_{m1}) (Martins et al., 2008; Silva et al., 2024; Sousa et al., 2019).

De modo análogo, as perdas de massa associadas à degradação térmica do PUR ocorrem entre 220 °C – 290 °C e 340 °C – 480 °C. Nesses intervalos, as cadeias uretânicas se rompem em função da dissociação em isocianatos e álcoois: (— R — NH — CO — O — R' — → — R — NCO + HO — R' —) e da formação de aminas secundárias, respectivamente, causada pela decomposição das cadeias uretânicas: (— R — NH — CO — O — R' —→ — R — NH — R'+ CO_2) (Allan; Daly; Liggat, 2013; Zhang et al., 2009)

Figura 3: Curvas de (a) TG e (b) DTG para as amostras do biocompósito fibroso BN-PUR/BL0 nas proporções de massa de 10%, 20% e 30% de BL0.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 3 ilustra o perfil térmico das amostras do biocompósito fibroso BN-PUR/BL0 em diferentes concentrações de partículas de BL0. De acordo com as curvas TG/DTG das amostras, independentemente da concentração de BL0, foram observados quatro eventos de perda de massa ao longo da faixa de temperatura analisada. O primeiro evento ocorre abaixo de 150 °C, com uma perda de massa inferior a 5%, resultante da evaporação de água.

O segundo evento é registrado entre as temperaturas de 50 °C e 280 °C, sendo este fenômeno atribuído à termodegradação de constituintes não elastoméricos, tais como ácidos graxos e lipídios, concomitantemente à dissociação das cadeias uretânicas em isocianato e álcool, conforme o mecanismo: (— R — NH — CO — O — R'

— → — R — NCO + HO — R' —) (Allan; Daly; Liggat, 2013; Martins et al., 2008a; Silva et al., 2024c; Sousa et al., 2019; Zhang et al., 2009).

Para as amostras do biocompósito fibroso BN-PUR/BL0, o evento principal ocorre entre 280 °C e 380 °C, sendo resultante da degradação das cadeias de isopreno da BN. Para as amostras contendo 10%, 20% e 30% em massa de BL0, as perdas de massa foram de aproximadamente 51%, 40% e 34%, respectivamente. Adicionalmente, o pico mais intenso na curva DTG (Figura 3b) representa a temperatura máxima de decomposição (T_{m1}), a qual foi de 350 ° C, 348 °C e 345 °C para as amostras com teores de 10, 20 e 30% de BL0, respectivamente.

O sistema BN-PUR/BL0 (70/30) exibiu um decréscimo nos valores de T_{m1} com o aumento da concentração de BL0; em comparação com a manta de BN pura, observou-se uma redução de $10°C$ na amostra BN-PUR/BL0 (70/30). A elevação no teor de partículas de BL0 promove um decréscimo nos valores de T_{m1}, o que evidencia uma redução na estabilidade térmica das amostras. Tal fenômeno associa-se ao efeito plastificante induzido pela dispersão da carga mineral na matriz polimérica (Sanches et al., 2014).

O quarto evento de perda de massa, observado entre 380 °C e 470 °C, é atribuído à degradação das cadeias uretânicas decorrente da fase de PUR contida na matriz fibrosa de BN-PUR. Este estágio de decomposição é provocado pela formação de amina secundária em virtude da clivagem das cadeias principais do poliuretano, conforme o mecanismo: (— R — NH — CO — O — R' — → — R — NH — R' + CO_2 (Allan; Daly; Liggat, 2013; Zhang et al., 2009) .Um segundo pico de maior intensidade na curva DTG, correspondente à T_{m2}, é verificado em aproximadamente 420 °C para as amostras contendo 10 e 20% de BL0, e em 431 °C para a amostra com 30% de BL0. É provável que o deslocamento deste pico para temperaturas superiores na amostra com maior teor de carga (30%) seja decorrente da elevada concentração de BL0, o qual atua como uma barreira térmica, retardando a degradação das cadeias uretânicas.

Por fim, observa-se que o teor de resíduo final é diretamente proporcional à elevação da concentração de BL0 nas amostras do biocompósito fibroso BN-PUR/BL0. À temperatura de 600 °C, os valores de resíduo para as amostras 90/10, 80/20 e 70/30 foram de 12,4%, 21,7% e 29,3%, respectivamente. Considerando que as partículas de BL0 sofrem degradação apenas em temperaturas superiores a 1000

°C, as quantidades de carga mineral incorporadas para a produção do biocompósito fibroso apresentam-se condizentes com os valores de resíduo obtidos experimentalmente (Silva et al., 2021; Sousa et al., 2019).

Em comparação à amostra fibrosa de BN pura, os biocompósitos fibrosos de BN-PUR/BL0 demonstraram uma estabilidade térmica ligeiramente reduzida; contudo, mantiveram-se termicamente estáveis em temperaturas de até 250 °C. As curvas TG/DTG indicam que as amostras não sofrem degradação nem liberam subprodutos tóxicos em baixas temperaturas, o que as torna adequadas para aplicação em sistemas biológicos (em torno de 37 °C). Ademais, devido à elevada estabilidade térmica apresentada, as amostras fibrosas são capazes de suportar as temperaturas de esterilização em autoclave (entre 120 °C e 150 °C), procedimento indispensável que precede a utilização *in vitro* e *in vivo* (Qiu; Sun; Connor, 2011).

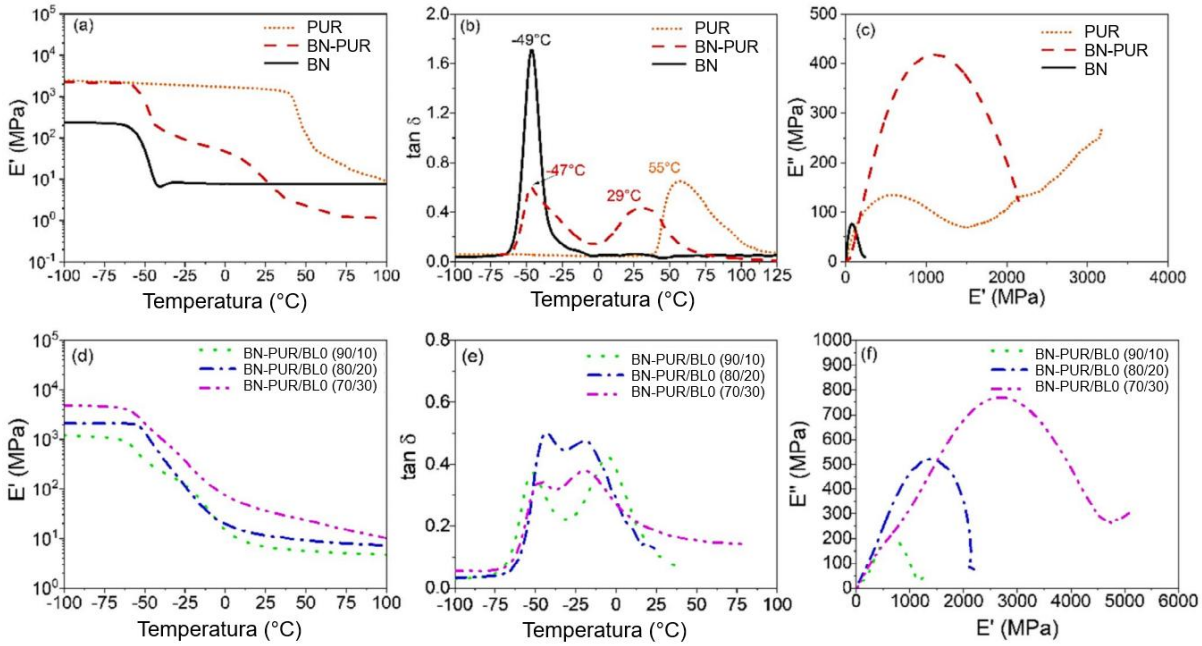
4.3. Análise dinâmica mecânica e térmica (DMTA)

A DMTA constitui uma técnica analítica para o estudo das propriedades mecânicas de materiais em função da temperatura, tempo, frequência, tensão, ou uma combinação desses parâmetros (Menard; Menard, 2020; Mothé; Azevedo, 2009; Pagnoncelli Lorandi; Odila Hilário Cioffi; Ornaghi Jr., 2016). Nesse sentido, realizou-se a caracterização dinâmico-mecânica das amostras com o intuito de determinar a resposta viscoelástica dos materiais em função da temperatura. A Figura 4 apresenta os resultados de DMTA para a bioblenda de BN-PUR, para os biocompósitos fibrosos BN-PUR/BL0 incorporando partículas de BL0 e para as amostras fibrosas puras (BN e PUR).

A Figura 4a ilustra as curvas do módulo *E'* em função da temperatura. Em termos de magnitude de *E'*, o PUR exibiu os valores mais elevados, o que evidencia uma estrutura mais rígida e com maior capacidade de armazenamento de energia elástica durante a tração mecânica oscilatória. Em contrapartida, a bioblenda BN-PUR apresentou valores intermediários entre as fases puras, enquanto a BN demonstrou o comportamento mais flexível, com um valor de *E'* significativamente inferior. Esse padrão é consistente com a natureza elastomérica da BN e com a maior rigidez característica do PUR.

Adicionalmente, a análise demonstra que, enquanto a BN exibe um nível de baixas temperaturas (abaixo de –49 °C), o PUR mantém seu módulo praticamente estável até aproximadamente 50 °C, o que reflete sua temperatura de transição vítrea (T_g) mais elevada (Kanda et al., 2008). A curva da bioblenda BN-PUR apresenta duas regiões distintas: o primeiro declínio em torno de –49 °C, relacionado à transição vítrea da BN, e o segundo em temperaturas mais elevadas (29 °C), associado à transição vítrea do PUR (Kanda et al., 2008; Sousa et al., 2019).

Figura 4: Resultados da DMTA de amostras de biocompostos fibrosos puros de BN, PUR e bioblenda fibrosa de BN-PUR: (a) Módulo *E'*, (b) Curvas de $tan\ \delta$ em função da temperatura, e (c) Diagrama Cole–Cole.Resultados da DMTA de amostras de biocompósitos fibrosos BN-PUR/BL0:(d) Módulo *E'*, (e) Curvas de *tan* δ em função da temperatura, e (f) Diagrama Cole–Cole.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tal perfil indica que ambas as fases, BN e PUR, preservam comportamentos termomecânicos diferenciados no interior da bioblenda, a despeito de sua miscibilidade parcial. Em todas as amostras, acima do valor de T_g de cada fase, observa-se um decréscimo acentuado no valor de *E'* em decorrência da maior mobilidade molecular, o que reduz significativamente a capacidade de armazenamento de energia mecânica do sistema (Ilyas et al., 2021; Sousa et al., 2019).

As curvas da bioblenda de BN-PUR evidenciaram dois picos distintos: um em -47 °C e outro em 29 °C. Evidencia-se que o primeiro pico corresponde à temperatura de transição vítrea (T_g) da fase BN. O segundo pico, que ocorre em um deslocamento em relação ao pico do PUR puro, indica a presença de interações intermoleculares entre as fases, o que pode ter influenciado a mobilidade das cadeias de PUR (Kanda et al., 2008; Sousa et al., 2019). Esse deslocamento sugere uma compatibilidade parcial entre os dois polímeros, fator que exerce impacto direto sobre o desempenho mecânico e a estabilidade térmica do sistema resultante (Bikiaris et al., 2004).

Os diagramas de Cole–Cole são apresentados na figura 4c, a qual ilustra a correlação entre os módulos *E'* e *E''*, fornecendo informações fundamentais acerca do comportamento viscoelástico dos materiais. Cada curva é constituída por um semicírculo, cuja área e geometria indicam a rigidez e a compatibilidade dos sistemas biocompósitos (Mysiukiewicz et al., 2020; Sahraeian; Esfandeh; Hashemi, 2013). De maneira análoga, o PUR puro apresenta o semicírculo de maior magnitude, demonstrando sua elevada rigidez. Por outro lado, a BN pura apresenta um semicírculo consideravelmente menor, o que é uma característica intrínseca de materiais com baixa rigidez e alta elasticidade (Sousa et al., 2019).

De acordo com esses resultados, a adição de PUR à BN promove uma redução na rigidez global da bioblenda fibrosa, ao mesmo tempo em que amenta sua em sua capacidade de amortecimento, característica vantajosa para aplicações que demandam maior flexibilidade e controle mecânico (Somarathna et al., 2018). Além disso, a resposta viscoelástica da bioblenda evidencia a possibilidade de ajustar as propriedades mecânicas de forma precisa com a simples variação na composição de ambos os polímeros.

Para investigar como diferentes concentrações de partículas de BL0 afetam o comportamento viscoelástico e a rigidez mecânica das amostras, foi realizada a caracterização dinâmico-mecânica dos biocompósitos fibrosos. Os resultados, incluindo as curvas de módulo *E'*, fator de perda ($tan\,\delta$) e os diagramas de Cole–Cole, encontram-se mostrados na figura 4d–f. A Figura 4d ilustra a variação do módulo E' em função da temperatura.

As amostras do biocompósito fibroso exibiram comportamento polimérico típico, apresentando uma região vítrea bem definida, caracterizada por elevados valores de *E'* em baixas temperaturas, seguida por uma queda acentuada no módulo à

medida que as amostras se aproximam e superam a T_g da fase BN. Entretanto, à medida que a concentração de BL0 aumenta, a magnitude do módulo E' nesta região inicial aumenta significativamente.

Nesse contexto, a elevação dos valores modulares evidencia o papel das partículas de BL0 como elementos de reforço mecânico, que limitam a mobilidade das cadeias poliméricas. Por exemplo, na amostra contendo 30 % de BL0, o módulo *E'* na região vítrea é superior ao das demais amostras, refletindo um nível de rigidez mais consistente, inclusive após a transição para a região elastomérica. Os resultados indicam que, apesar do aumento da temperatura favoreça a mobilidade segmentar, a presença de um maior teor de BL0 continua a impor uma resistência mecânica significativa às cadeias (Silva et al., 2023; Sousa et al., 2019).

A Figura 4e ilustra o comportamento das curvas de $\tan\delta$ em função da temperatura para as amostras do biocompósito fibroso BN-PUR/BL0. Em todas as amostras do biocompósito, observam-se dois picos bem definidos, que representam os processos de relaxação α associados às transições vítreas de ambas as fases, BN e PUR. É importante observar que o primeiro pico ocorre entre –50 °C e –45 °C, sendo atribuído à T_g da fase BN, enquanto o segundo pico manifesta-se entre –15 °C e –3 °C, correspondendo à T_g do PUR.

Curiosamente, nas amostras com maiores concentrações de BL0, o segundo pico desloca-se para temperaturas inferiores isso indica que a presença dessas partículas pode aumentar a mobilidade das cadeias de PUR, possivelmente ao modificar a interação interfacial entre as fases do biocompósito. (Abas et al., 2025; Aliberti et al., 2025) . Uma explicação adequada para esse comportamento pode ser atribuída à boa dispersão do BL0, que reduz a coesão local da fase PUR e permite uma maior mobilidade entre os segmentos das cadeias poliméricas (Aliberti et al., 2025).

Os diagramas de Cole-Cole, mostrados na Figura 4f , os quais proporcionam uma análise detalhada da resposta viscoelástica de cada formulação. As amostras do biocompósito fibroso BN-PUR/BL0 exibem perfis semicirculares, característicos de sistemas heterogêneos com boa dispersão de fases e interações eficazes entre os componentes (Costa et al., 2016; Yousefzade; Garmabi; Puiggali, 2018).

Observa-se uma relação inversa entre a área de cada semicírculo e a rigidez do material; ou seja, quanto maior a área, maior é a resistência ao movimento molecular sob tensão mecânica oscilatória (Sousa et al., 2019). Nesse contexto, a amostra

fibrosa de BN-PUR/BL0 com o maior teor de BL0 (70/30) apresenta o semicírculo de maior dimensão, o que corrobora sua rigidez mecânica superior e sua elevada resistência à relaxação estrutural.

De modo geral, os resultados de DMTA indicam que a introdução progressiva de partículas de BL0 na matriz de BN-PUR promove um aumento na rigidez mecânica e influencia a mobilidade das cadeias de BN e PUR, tanto tem temperatura inferiores quanto superiores aos valores de T_g. É evidente que a presença de dois eventos distintos de transição vítrea, observados tanto no módulo *E'* quanto na curva de $\tan\delta$, confirma a coexistência das fases poliméricas e indica uma interação entre elas, influenciada pela adição de BL0. A boa dispersão das partículas de BL0 e a compatibilidade entre as fases poliméricas são reforçadas pela morfologia e distribuição das curvas nos diagramas de Cole–Cole, os quais demonstram a adequação das formulações para aplicações que exigem estabilidade mecânica sob diferentes condições de temperatura.

4.4. Análises mecânicas

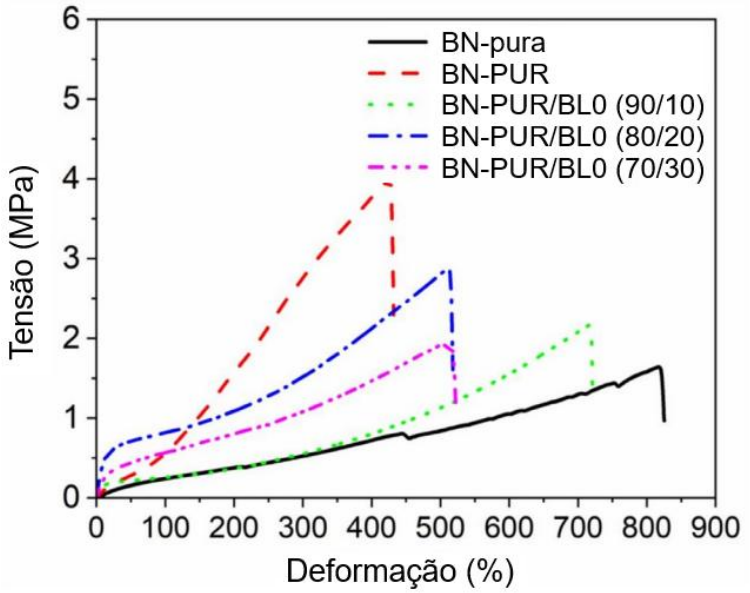
Como parte da avaliação das propriedades mecânicas das amostras fibrosas, os efeitos da incorporação de PUR na BN para a formação da bioblenda, bem como a influência da dispersão das partículas de BL0 no biocompósito fibroso BN-PUR/BL0, foram avaliados por meio de ensaios de tração mecânica.

A Figura 5 apresenta a comparação das curvas tensão-deformação para as mantas fibrosas de BN e BN-PUR puras, além das amostras do biocompósito fibroso BN-PUR/BL0 contendo diferentes proporções de partículas de BL0. Com base nas curvas características das amostras fibrosas, conclui-se que todos os materiais exibem um comportamento tipicamente elastômero, caracterizado por altos valores de deformação na ruptura ($\varepsilon_{ruptura}$) e baixos valores de tensão na ruptura ($\sigma_{ruptura}$).$(Liu\ et\ al., 2022)$.

Como esperado, a fibra de BN pura apresentou os maiores valores de $\varepsilon_{ruptura}$ (818 % ± 45 %) e os menores valores de $\sigma_{ruptura}$ (1,65 ± 0,12) MPa, conforme detalhado na Tabela 2. Observa-se que a adição de PUR à BN para a produção da bioblenda via técnica de SBS exerce um impacto significativo nas propriedades

mecânicas da amostra, devido às características de rigidez do PUR (Konovalov; Saprykina; Zuev, 2023). Essa rigidez é decorrente da existência de domínios rígidos e flexíveis na estrutura do poliuretano, onde as áreas rígidas são altamente orientadas e compactas, o que resulta em um material com maior módulo.(Corcuera et al., 2010).

Figura 5: Curvas tensão–deformação das amostras fibrosas de BN pura, BN-PUR e dos biocompósitos fibrosos de BN-PUR/BL0 contendo diferentes teores de BL0.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em comparação à fibra de BN pura, a bioblenda fibrosa BN-PUR exibiu um aumento significativo no valor de $\sigma_{ruptura}$ (3,56±0,59) MPa e uma redução na deformação na ruptura $\varepsilon_{ruptura}$ para (417±34)%.

Conforme ilustrado na Figura 5 e detalhado na Tabela 2, o comportamento sob tração das amostras do biocompósito fibroso BN-PUR/BL0 é influenciado tanto pela incorporação do PUR à matriz de BN quanto pela adição de diferentes concentrações de BL0. Observou-se um aumento significativo nos valores de $\sigma_{ruptura}$ para todas as amostras do biocompósito BN-PUR/BL0 em comparação à manta fibrosa de BN pura, enquanto os valores de $\varepsilon_{ruptura}$ apresentaram uma redução. Tal comportamento evidencia que as amostras do biocompósito fibroso tornaram-se mais rígidas com a inclusão do PUR e a dispersão das partículas de BL0, resultados que corroboram as análises de DMTA obtidas para as diferentes concentrações de carga mineral no sistema BN-PUR/BL0 (Silva et al., 2024d).

Em contraste com as demais amostras fibrosas, o biocompósito BN-PUR/BL0 contendo 20 % de BL0 exibiu valores superiores de $\sigma_{ruptura}$ (3,63 ± 0,34 MPa) e $\varepsilon_{ruptura}$ (515 % ± 70)%. Contudo, as amostras de BN-PUR/BL0 com 30% de BL0 apresentaram uma redução ambos os parâmetros em relação aos demais biocompósitos fibrosos, comportamento pode estar relacionado à elevada concentração de BL0 nas fibras, que pode levar a formação de defeitos estruturais que atuam como pontos de concentração de tensão e ruptura sob solicitação mecânica (Karbowniczek; Ura; Stachewicz, 2022; Sousa et al., 2019).

Apesar de todos os biocompósitos fibrosos apresentarem valores de $\varepsilon_{ruptura}$ inferiores aos da BN pura, o sistema BN-PUR/BL0 manteve valores de $\sigma_{ruptura}$ superiores. Isso demonstra que o BL0 funciona como um agente de reforço eficiente, aumentando a resistência do material ao estresse mecânico.

A Tabela 2 apresenta, além dos dados de tensão e deformação na ruptura, a magnitude das propriedades tensionais expressas pelos valores de tensão a 100% (σ_{100}), 300% (σ_{300}) e 500% (σ_{500}) de deformação. Torna-se evidente que os valores de σ_{100}, σ_{300} e σ_{500} acompanham a tendência de ascensão observada para a tensão na ruptura $(\sigma_{ruptura})$ conforme a concentração de BL0 é elevada, indicando um aumento gradual na rigidez das amostras em função do crescimento do teor de partículas incorporadas.

Tabela 2: Valores de tensão a 100 % (σ_{100}), 300 % (σ_{300}), e 500% (σ_{500}), de deformação, tensão na ruptura $(\sigma_{ruptura})$, e deformação na ruptura $(\varepsilon_{ruptura})$, das amostras fibrosas de BN pura, BN-PUR e dos biocompósitos de BN-PUR/BL0 com diferentes teores de partículas de BL0.

Amostra	(σ_{100}) **Mpa**	(σ_{300}) **Mpa**	(σ_{500}) **Mpa**	$(\sigma_{ruptura})$ **Mpa**	$\varepsilon_{ruptura}$**(%)**
BN pura	0,21±0,05	0,47±0,08	0,84±0,06	1,65±0,12	818±45
BN-PUR	0,70±0,13	2,78±0,26		3,56±0,59	417±34
BN-PUR/BLO (90/10)	0,24±0,03	0,49±0,06	0,96±0,13	1,59±0,44	725±56
BN-PUR/BLO (80/20)	0,86±0,03	1,60±0,09	2,70±0,32	2,91±0,57	515±70
BN-PUR/BLO (70/30)	0,52±0,03	1,04±0,16	1,91±0,16	1,95±0,32	505±72

Fonte: Elaborado pelo autor.

Por fim, em comparação às demais amostras fibrosas, o biocompósito BN-PUR/BL0 contendo 20% de BL0 exibiu valores superiores de σ_{100} , σ_{300}, σ_{500}, σ_{ruptura} e $\varepsilon_{\text{ruptura}}$. Tais resultados mecânicos são particularmente relevantes no contexto da engenharia de tecidos, pois demonstram a capacidade do material em aliar uma resistência à tração adequada a uma elevada capacidade de elongação.

Esse equilíbrio é desejável para *scaffolds* destinados a aplicações regenerativas, uma vez que a estrutura deve suportar tensões durante o manuseio e implantação, permanecendo suficientemente flexível para acomodar os movimentos do tecido hospedeiro sem falha estrutural (Barbon et al., 2021). Portanto, as propriedades observadas para a formulação com 20% de BL0 indicam um desempenho mecânico equilibrado, favorecendo tanto a manipulação cirúrgica quanto a integração biológica, o que reforça seu potencial para aplicações biomédicas (Ramier et al., 2014).

Nesse sentido, materiais biocompósitos fibrosos com propriedades mecânicas adequadas, como as amostras de BN-PUR/BL0, podem proporcionar um ambiente mecanicamente estável para o desenvolvimento e a formação de novos tecidos quando aplicados à engenharia tecidual.

4.5. Análise da citocompatibilidade in vitro

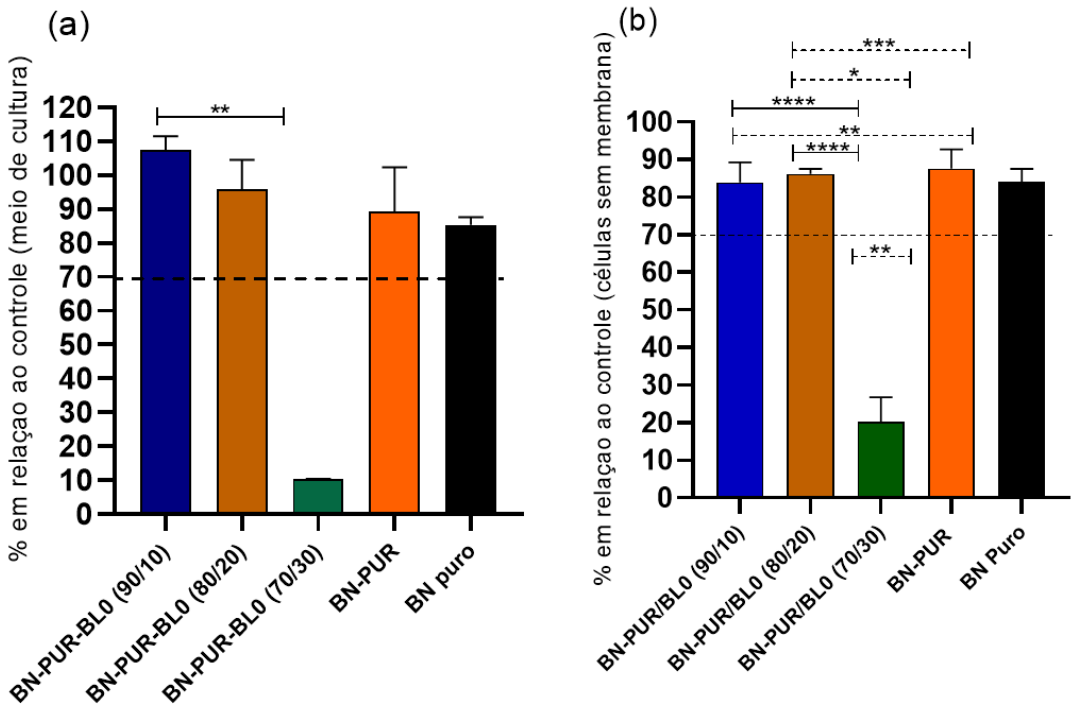
O potencial dos novos biocompósitos fibrosos de BN-PUR/BL0, contendo diferentes concentrações de BL0, para aplicações biomédicas foi avaliado por meio de análises de citocompatibilidade *in vitro* diretas e indiretas. O ensaio de citotoxicidade constitui a etapa preliminar para determinar se as amostras fibrosas representam um ambiente favorável e indutor, capaz de promover a proliferação e o crescimento celular.

Nesse sentido, realizou-se um ensaio de citotoxicidade indireta em placas de 24 poços utilizando as amostras dos biocompósitos BN-PUR/BL0 com diferentes concentrações de BL0, com o objetivo de avaliar o crescimento de células-tronco mesenquimais (MSCs) em meio de cultura após 24 horas de contato com os materiais. De acordo com a Figura 6a, apenas a formulação BN-PUR/BL0 (70/30) exibiu

redução na viabilidade celular, apresentando um percentual de MSCs viáveis inferior a 70% quando comparado ao controle em poliestireno para cultura de tecidos (TCP).

Os resultados das análises de citotoxicidade in vitro indicam que todas as amostras fibrosas, exceto a formulação 70/30 do biocompósito BN-PUR/BL0, mantêm uma viabilidade celular superior a 70%. Isso está em total conformidade com os critérios definidos pela norma ISO 10993-5:2009.(ISO 10993-5:2009, 2009). É plausível que a menor viabilidade celular observada especificamente na amostra BN-PUR/BL0 (70/30) decorra da liberação iônica proveniente das partículas de BL0, fenômeno que pode contribuir para a inadequação desse sistema em promover a proliferação celular nesta composição específica (Lima et al., 2023) .

Figura 6**:** (a) Análise de citotoxicidade do meio de cultura mantido por 24h em contato com as amostras fibrosas sobre MSCs via ensaio MTT após 72h. (b) Monitoramento do crescimento de culturas de MSCs utilizando o ensaio CK-8 por 72h sobre amostras de BN, BN-PUR e dos biocompósitos fibrosos de BN-PUR/BL0 (para os gráficos de DO: * indica p < 0,05$, ** demonstra p < 0,01, *** representa p<0,001 e **** denota p < 0,0001).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme apresentado na Figura 6b, células MSCs foram semeadas diretamente sobre as amostras dos biocompósitos fibrosos de BN-PUR/BL0 em diferentes concentrações, bem como sobre as mantas de BN e BN-PUR pura. Verificou-se que o aumento na concentração de partículas de BL0 na matriz fibrosa de BN-PUR resultou em uma redução gradual na proliferação celular.

De acordo com os ensaios *in vitro* diretos, a totalidade das amostras investigadas, à exceção da formulação 70/30, não manifestou características citotóxicas, apresentando índices de proliferação celular superiores a 70%. Devido à morfologia fibrosa dos biocompósitos e à elevada concentração de massa na amostra 70/30, as partículas de BL0 apresentam uma exposição celular acentuada em decorrência da sua maior área superficial disponível. Nesse contexto, como proposto por Ue et al., a citotoxicidade de partículas de biovidros ativos é dependente de sua taxa de dissolução, visto que materiais com alta solubilidade podem liberar íons em concentrações capazes de induzir danos celulares ou conferir toxicidade sistêmica ao material (Zhang et al., 2022).

De acordo com os resultados dos ensaios *in vitro*, observa-se que as mantas de biocompósitos fibrosos exercem influência sobre a viabilidade e a cinética de proliferação celular. Para além de configurar uma matriz não citotóxica, o sistema BN-PUR contribuiu para o aumento da atividade metabólica celular (Sergi; Bellucci; Cannillo, 2020), enquanto as partículas de BL0, devido às suas propriedades químicas intrínsecas, surgem possíveis agentes terapêuticos coadjuvantes no tratamento de neoplasias ósseas(Zhang et al., 2022).

Adicionalmente, ressalta-se que o crescimento celular não é influenciado apenas pela quantidade de BL0, mas também pelas propriedades bioativas das fases poliméricas que compõem do biocompósito fibroso (Barrera Torres et al., 2023; Guerra et al., 2021; Silva et al., 2024). Nesse contexto, torna-se possível estabelecer concentrações específicas de partículas de BL0 que permitam reduzir tanto a proliferação de células neoplásicas quanto de células-tronco, otimizando a resposta biológica do material conforme a aplicação pretendida (Fellenberg et al., 2022).

Em virtude de suas propriedades mecânicas e biocompatibilidade, os biocompósitos fibrosos de BN-PUR/BL0 apresentam-se adequados para diversas aplicações biológicas, tais como medicina regenerativa, engenharia de tecidos e odontologia. A análise integrada dos dados biológicos revela que a concentração de BL0 nas fibras

exerce influência determinante no desempenho celular, sendo observado que as formulações contendo 10 e 20% de BL0 demonstraram elevada citocompatibilidade, evidenciada por níveis consistentes de viabilidade e proliferação celular ao longo de todo o período avaliado.

Esses resultados indicam que concentrações moderadas de partículas de BL0 promovem a liberação de íons em níveis suficientes para estimular processos celulares sem induzir efeitos citotóxicos, em total conformidade com a norma ISO 10993-5:2009. No entanto, a formulação com 30% de BL0 apresentou uma redução significativa na viabilidade celular, sugerindo que o aumento considerável da fração mineral intensifica a liberação de íons, como cálcio e fósforo, para níveis capazes de desestabilizar o microambiente celular por meio da alteração do pH local e do equilíbrio osmótico(Lima et al., 2023; Vergnol et al., 2016).

Consequentemente, os resultados apontam para um nível ideal de concentração de BL0 (até 20%), na qual se obtém um equilíbrio sinérgico entre bioatividade e citocompatibilidade. Com base nesse comportamento, esses *scaffolds* consolidam-se como candidatos promissores para a engenharia de tecido ósseo e outros sistemas regenerativos, devido à sua habilidade de oferecer simultaneamente suporte estrutural e estimulação biológica adequada (Rizwan; Hamdi; Basirun, 2017).

Dessa forma, o presente trabalho propõe uma abordagem sustentável, fundamentada no fato de a BN ser um polímero de origem natural, proveniente de recursos renováveis e consolidado como um dos biopolímeros mais amplamente utilizados na atualidade. A BN é particularmente importante para o setor biomédico em devido à sua capacidade induzir a angiogênese, propriedade que a torna particularmente adequada para o desenvolvimento de *scaffolds* destinados à regeneração tecidual (Guerra et al., 2021).

Paralelamente, o PUR empregado é um polímero de base biológica derivado do óleo de mamona, o que corrobora a estratégia da redução da dependência de polímeros de origem petroquímica (Su et al., 2019). Em relação ao processamento, a técnica de SBS destinada à fabricação de amostras fibrosas apresenta-se como uma alternativa mais econômica e de menor demanda energética em comparação a outros métodos, como a eletrofiação, otimizando a eficiência do processo produtivo (Medeiros et al., 2009). Em resumo, a sustentabilidade do sistema desenvolvido resulta na combinação do uso de matérias-primas renováveis e um protocolo de

fabricação eficiente, elementos que, conjuntamente, reduzem o impacto ambiental e potencializam a relevância biomédica do material proposto.

Além do potencial biomédico geral destacado neste trabalho, é fundamental contextualizar com maior precisão as perspectivas de aplicação dos biocompósitos fibrosos desenvolvidos. A incorporação de partículas de BL0 à matriz de BN-PUR torna esses *scaffolds* particularmente adequados para a engenharia de tecido ósseo, visto que a fase bioativa pode induzir a formação de hidroxiapatita, promovendo assim a osseointegração, enquanto o desempenho mecânico dos biocompósitos fibrosos facilita o manuseio adequado durante procedimentos cirúrgicos (Furko, 2025; Wang; Zhang; Wang, 2024).

Além disso , a combinação da elasticidade proporcionada pela BN com a biocompatibilidade do PUR amplia o campo de aplicação desses materiais para a regeneração de tecidos moles, nos quais a flexibilidade e um ambiente celular favorável são essenciais (Ereno et al., 2010; Fellenberg et al., 2022; Su et al., 2019) . Por fim, a elevada área superficial da estrutura fibrosa sugere, ainda, um potencial para aplicação como plataformas de liberação localizada de fármacos, nas quais os biovidros podem atuar como reservatórios terapêuticos de íons (Cui et al., 2024; Yadav et al., 2025). Em conjunto, essas considerações demonstram que os biocompósitos fibrosos de BN-PUR/BL0, além de atenderem a requisitos de sustentabilidade e confiabilidade mecânica, constituem *scaffolds* versáteis com relevância orientada a aplicações na medicina regenerativa, abrangendo as engenharias de tecidos moles e duros.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A técnica de SBS foi empregada neste estudo para demonstrar a viabilidade da utilização da BN combinada ao PUR e reforçada com partículas 45S5-K na produção de *scaffolds* biocompósitos fibrosos voltados a aplicações biomédicas, particularmente na engenharia de tecidos.

As análises de MEV revelaram que todas as amostras fibrosas apresentaram morfologia em forma de fita, evidenciando que nem a combinação do PUR com a BN, nem a dispersão das partículas de BL0, comprometeram a formação das fibras, as quais apresentaram diâmetros médios situados na faixa de $(0{,}7 \pm 0{,}2) \times 10^2$ a $(1{,}0 \pm 0{,}2) \times 10^2\ \mu m$.

Além disso, os ensaios de tração indicaram que a incorporação de partículas de BL0 ao biocompósito fibroso BN-PUR/BL0 resultou em um aumento na sua resistência mecânica, destacando-se a formulação contendo 20 % de BL0, que exibiu o maior valor de resistência à tração (2,91 ± 0,57 MPa) ao mesmo tempo em que manteve uma elongação significativa (515% ± 70 %).

A análise térmica das amostras do biocompósito fibroso BN-PUR/BL0 revelou estabilidade térmica até 250°C, um nível adequado para atender aos protocolos de esterilização e atender as demandas de aplicações clínicas. As análises de DMTA demonstraram que o aumento na concentração de partículas de BL0 promoveu um crescimento gradua da rigidez, evidenciado pela elevação consistente do módulo *E'* em função do teor de carga. Adicionalmente, observaram-se duas transições de relaxação *α*, características das T_g das fases poliméricas de BN e PUR. O comportamento viscoelástico indicou, ainda, uma distribuição de fases adequada e uma compatibilidade parcial entre a BN e o PUR, proporcionando ao sistema uma resposta mecânica equilibrada.

Os ensaios biológicos evidenciaram que as amostras dos biocompósitos fibrosos contendo 10 e 20% de BL0 promovem níveis favoráveis de viabilidade e proliferação celular superiores a 70%, atendendo integralmente aos requisitos da norma ISO 10993-5:2009, ao passo que teores mais elevados de carga (30%) podem restringir o crescimento celular em decorrência da liberação iônica excessiva. Tais observações reiteram a importância da otimização do conteúdo de partículas para estabelecer um equilíbrio adequado entre bioatividade e citocompatibilidade.

Por fim, os biocompósitos fibrosos BN-PUR/BL0 apresentam um grande potencial para aplicação na engenharia de tecidos, particularmente na regeneração óssea, onde podem atuar como suportes bioativos para estimular o crescimento celular e a osseointegração. o futuro, será viável otimizar as concentrações de PUR e biovidros para melhorar ainda mais a biocompatibilidade e a estabilidade mecânica, tornando o material mais eficiente para aplicações biomédicas.

REFERÊNCIAS

ABAS, Khadiga Mohamed *et al.* Physical and Electrical Properties of Polylactic Acid-Based Adsorbents for the Malachite Green Dye Removal with Potential Sensoric Application. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 33, n. 6, p. 2776–2797, 2 jun. 2025.

AGOSTINI, D. L. S.; CONSTANTINO, C. J. L.; JOB, A. E. Thermal degradation of both latex and latex cast films forming membranes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 91, n. 3, p. 703–707, 14 mar. 2008.

AKIBA, M. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Progress in Polymer Science**, v. 22, n. 3, p. 475–521, 1997.

AKIBA, M.; HASHIM, A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Progress in Polymer Science**, v. 22, n. 3, p. 475–521, 1 jan. 1997.

AKINDOYO, John O. *et al.* Polyurethane types, synthesis and applications – a review. **RSC Advances**, v. 6, n. 115, p. 114453–114482, 2016.

ALIBERTI, Francesca *et al.* Thermal, Mechanical, Morphological, and Piezoresistive Properties of Poly(ethylene-co-methacrylic acid) (EMAA) with Carbon Nanotubes and Expanded Graphite. **Nanomaterials**, v. 15, n. 13, p. 994, 26 jun. 2025.

ALLAN, D.; DALY, J.; LIGGAT, J. J. Thermal volatilisation analysis of TDI-based flexible polyurethane foam. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 2, p. 535–541, fev. 2013.

AL-SEHEMI, Abdullah G. *et al.* Natural rubber–based composites filled with bioglasses from a CaO-SiO2-P2O5-Ag2O system. Effect of Ag2O concentration in the filler on composite properties. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 31, n. 3, p. 574–588, 15 mar. 2020.

AL-SEHEMI, Abdullah G. *et al.* Structure and composition characterization of biocomposites filled with sol–gel bioglasses from the CaO–SiO2–P2O5–Ag2O systems. **Journal of Rubber Research**, v. 24, n. 1, p. 77–92, 12 mar. 2021.

ANDRADE, Karina Luzia *et al.* Latex and natural rubber: recent advances for biomedical applications. **Polímeros**, v. 32, n. 2, 2022.

BARBON, Silvia *et al.* Enhanced Biomechanical Properties of Polyvinyl Alcohol-Based Hybrid Scaffolds for Cartilage Tissue Engineering. **Processes**, v. 9, n. 5, p. 730, 21 abr. 2021.

BARRERA TORRES, G. *et al.* Natural Rubber Latex on Medical Applications. **Journal of Community Medicine and Health Solutions**, v. 4, n. 2, p. 089–093, 6 dez. 2023.

BIKIARIS, D. *et al.* Blends of polymers with similar glass transition temperatures: A DMTA and DSC study. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, n. 2, p. 726–735, 15 jul. 2004.

CABRERA, Flávio C. *et al.* Characterization of natural rubber/gold nanoparticles SERS-active substrate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, n. 1, p. 186–192, 5 out. 2013.

CASPER, Cheryl L. *et al.* Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers: Effect of Humidity and Molecular Weight in the Electrospinning Process. **Macromolecules**, v. 37, n. 2, p. 573–578, 1 jan. 2004.

CHEN, Yi-Chun; TAI, Wei. Castor Oil-Based Polyurethane Resin for Low-Density Composites with Bamboo Charcoal. **Polymers**, v. 10, n. 10, p. 1100, 5 out. 2018.

CORCUERA, M. A. *et al.* Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 11, p. 2175–2184, nov. 2010.

COSTA, C. S. M. F. *et al.* Dynamic Mechanical Thermal Analysis of Polymer Composites Reinforced with Natural Fibers. **Polymer Reviews**, v. 56, n. 2, p. 362–383, 2 abr. 2016.

CUI, Minghui *et al.* Developments of polyurethane in biomedical applications: A review. **Resources Chemicals and Materials**, v. 2, n. 4, p. 262–276, dez. 2023.

CUI, Ya *et al.* Engineering mesoporous bioactive glasses for emerging stimuli-responsive drug delivery and theranostic applications. **Bioactive Materials**, v. 34, p. 436–462, abr. 2024.

ERENO, Cibele *et al.* Latex use as an occlusive membrane for guided bone regeneration. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 95A, n. 3, p. 932–939, 1 dez. 2010.

FELLENBERG, Joerg *et al.* Bioactive glass selectively promotes cytotoxicity towards giant cell tumor of bone derived neoplastic stromal cells and induces MAPK signalling dependent autophagy. **Bioactive Materials**, v. 15, p. 456–468, set. 2022.

FERNANDES, João S. *et al.* Reinforcement of poly-l-lactic acid electrospun membranes with strontium borosilicate bioactive glasses for bone tissue engineering. **Acta Biomaterialia**, v. 44, p. 168–177, out. 2016.

FIUME, Elisa *et al.* Bioactive Glasses: From Parent 45S5 Composition to Scaffold-Assisted Tissue-Healing Therapies. **Journal of Functional Biomaterials**, v. 9, n. 1, p. 24, 16 mar. 2018.

FIUME, Elisa *et al.* Hydroxyapatite for Biomedical Applications: A Short Overview. **Ceramics**, v. 4, n. 4, p. 542–563, 28 set. 2021.

FLORES-ROJAS, Guadalupe Gabriel *et al.* Electrospun Scaffolds for Tissue Engineering: A Review. **Macromol**, v. 3, n. 3, p. 524–553, 3 ago. 2023.

FRANCIS, Wendy R. *et al.* Flow Cytometric Analysis of Hematopoietic Populations in Rat Bone Marrow. Impact of Trauma and Hemorrhagic Shock. **Cytometry Part A**, v. 95, n. 11, p. 1167–1177, 9 nov. 2019.

FURKO, Monika. Bioglasses Versus Bioactive Calcium Phosphate Derivatives as Advanced Ceramics in Tissue Engineering: Comparative and Comprehensive Study, Current Trends, and Innovative Solutions. **Journal of Functional Biomaterials**, v. 16, n. 5, p. 161, 3 maio 2025.

GEORGE, Neena *et al.* Nanosilica decorated multiwalled carbon nanotubes (CS hybrids) in natural rubber latex. **Polymer**, v. 161, p. 170–180, jan. 2019.

GUERRA, Nayrim Brizuela *et al.* Biomedical applications of natural rubber latex from the rubber tree Hevea brasiliensis. **Materials Science and Engineering: C**, v. 126, p. 112126, jul. 2021.

ILYAS, R. A. *et al.* Mechanical and Dynamic Mechanical Analysis of Bio-based Composites. *In*: **Mechanical and Dynamic Properties of Biocomposites**. *[S.l.]*: Wiley, 2021. p. 49–76.

ISLAM, Md Towhidul *et al.* Bioactive calcium phosphate–based glasses and ceramics and their biomedical applications: A review. **Journal of Tissue Engineering**, v. 8, p. 204173141771917, 1 jan. 2017.

ISO 10993-5:2009. Biological Evaluation of Medical Devices—Part 5: Teste for in Vitro . *In*: **Biological evaluation of medical devices**. *[S.l.: S.n.]*.

JEYACHANDRAN, Praveen *et al.* Mechanical behaviour of additively manufactured bioactive glass/high density polyethylene composites. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 108, p. 103830, ago. 2020.

JOSEPH, J. *et al.* Biomedical applications of polyurethane materials and coatings. **Transactions of the IMF**, v. 96, n. 3, p. 121–129, 4 maio 2018.

KANDA, D. H. F. *et al.* Effect of polyol excess on the electrical property of vegetable-polyurethane film. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 16, p. 5436–5440, 1 ago. 2008.

KARAKUZU-İKIZLER, Burcu *et al.* Effect of selenium incorporation on the structure and in vitro bioactivity of 45S5 bioglass. **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 56, n. 2, p. 697–709, 2 jun. 2020.

KARBOWNICZEK, Joanna E.; URA, Daniel P.; STACHEWICZ, Urszula. Nanoparticles distribution and agglomeration analysis in electrospun fiber based composites for desired mechanical performance of poly(3-hydroxybuty-rate-co-3-hydroxyvalerate (PHBV) scaffolds with hydroxyapatite (HA) and titanium dioxide (TiO2) towards medical applications. **Composites Part B: Engineering**, v. 241, p. 110011, jul. 2022.

KHAN, Muhammad Umar Aslam *et al.* Recent perspective of polymeric biomaterial in tissue engineering– a review. **Materials Today Chemistry**, v. 34, p. 101818, dez. 2023.

KONOVALOV, Dmitry S.; SAPRYKINA, Natalia N.; ZUEV, Vjacheslav V. High-Performance Castor Oil-Based Polyurethane Composites Reinforced by Birch Wood Fibers. **Applied Sciences**, v. 13, n. 14, p. 8258, 17 jul. 2023.

KRISHNAN, Vidya; LAKSHMI, T. Bioglass: A novel biocompatible innovation. **Journal of Advanced Pharmaceutical Technology & Research**, v. 4, n. 2, p. 78, 2013.

KUMAR, Priti; NAGARAJAN, Arvindhan; UCHIL, Pradeep D. Analysis of Cell Viability by the alamarBlue Assay. **Cold Spring Harbor Protocols**, v. 2018, n. 6, p. pdb.prot095489, 1 jun. 2018.

LIMA, Luiz R. M. *et al.* Evaluation of tensile, thermal, and biological properties of natural rubber-based biocomposite with biosilicate and 45S5-K bioglass. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 140, n. 22, 10 jun. 2023.

LIMA, Luiz Rogério Monteiro *et al.* Fibrous-biocomposites scaffold of natural rubber with bioactive glass–ceramic particles obtained by solution blowing spinning. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 142, n. 10, 10 mar. 2025.

LIU, Yankai *et al.* Compressive stress-hydrothermal aging behavior and constitutive model of shield tunnel EPDM rubber material. **Construction and Building Materials**, v. 320, p. 126298, fev. 2022.

MABROUK, Assia *et al.* Mechanical properties, structure, bioactivity and cytotoxicity of bioactive Na-Ca-Si-P-O-(N) glasses. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 86, p. 284–293, out. 2018.

MARTINS, Maria A. *et al.* Thermooxidative study of raw natural rubber from Brazilian IAC 300 series clones. **Thermochimica Acta**, v. 474, n. 1–2, p. 62–66, ago. 2008a.

MEDEIROS, Eliton S. *et al.* Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, n. 4, p. 2322–2330, 15 ago. 2009.

MENARD, Kevin P.; MENARD, Noah R. **Dynamic Mechanical Analysis**. *[S.l.]*: CRC Press, 2020.

MOHAMMADI, Ebrahim; VATANPOUR, Hossein; SHIRAZI, Farshad H. **Immunomodulatory Effects of Bee Venom in Human Synovial Fibroblast Cell LineShaheed Beheshti University of Medical Sciences and Health Services Iranian Journal of Pharmaceutical Research**. *[S.l.: S.n.]*.

MOTAMENI, Ali *et al.* Bioglass-polymer composite scaffolds for bone tissue regeneration: a review of current trends. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, v. 73, n. 7, p. 600–619, 2 maio 2024.

MOTHÉ, Cheila Gonçalves; AZEVEDO, Aline Damico. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: ARTLIBER EDITORA LTDA, 2009.

MYSIUKIEWICZ, Olga *et al.* Mechanical, Thermal and Rheological Properties of Polyethylene-Based Composites Filled with Micrometric Aluminum Powder. **Materials**, v. 13, n. 5, p. 1242, 9 mar. 2020.

PAGNONCELLI LORANDI, Natalia; ODILA HILÁRIO CIOFFI, Maria; ORNAGHI JR., Heitor. Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos. **Scientia cum Industria**, v. 4, n. 1, p. 48, 2 abr. 2016.

QIU, Q. Q.; SUN, W. Q.; CONNOR, J. Sterilization of Biomaterials of Synthetic and Biological Origin. *In*: **Comprehensive Biomaterials**. *[S.l.]*: Elsevier, 2011. p. 127–144.

RADEV, Lachezar; ZHELEVA, Darina; MICHAILOVA, Irena. In vitro bioactivity of Polyurethane/85S Bioglass composite scaffolds. **Open Chemistry**, v. 11, n. 9, p. 1439–1446, 1 set. 2013.

RAMIER, Julien *et al.* Biocomposite scaffolds based on electrospun poly(3-hydroxybutyrate) nanofibers and electrosprayed hydroxyapatite nanoparticles for bone tissue

engineering applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 38, p. 161–169, maio 2014.

RIZWAN, M.; HAMDI, M.; BASIRUN, W. J. Bioglass® 45S5-based composites for bone tissue engineering and functional applications. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 105, n. 11, p. 3197–3223, 9 nov. 2017.

SAHRAEIAN, R.; ESFANDEH, M.; HASHEMI, S. A. Rheological, Thermal and Dynamic Mechanical Studies of the Ldpe/Perlite Nanocomposites. **Polymers and Polymer Composites**, v. 21, n. 4, p. 243–250, 1 maio 2013.

SANCHES, Alex Otávio *et al.* Influence of cellulose nanofibrils on soft and hard segments of polyurethane/cellulose nanocomposites and effect of humidity on their mechanical properties. **Polymer Testing**, v. 40, p. 99–105, dez. 2014.

SARDARI, Azam; SABBAGH ALVANI, Ali Asghar; GHAFFARIAN, Seyed Reza. Castor oil-derived water-based polyurethane coatings: Structure manipulation for property enhancement. **Progress in Organic Coatings**, v. 133, p. 198–205, ago. 2019.

SERGI, Rachele; BELLUCCI, Devis; CANNILLO, Valeria. A Review of Bioactive Glass/Natural Polymer Composites: State of the Art. **Materials**, v. 13, n. 23, p. 5560, 6 dez. 2020.

SETHULEKSHMI, A. S.; SARITHA, Appukuttan; JOSEPH, Kuruvilla. A comprehensive review on the recent advancements in natural rubber nanocomposites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 194, p. 819–842, jan. 2022.

SHOAIB, Muhammad *et al.* Mesoporous bioactive glass-polyurethane nanocomposites as reservoirs for sustained drug delivery. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 172, p. 806–811, dez. 2018.

SILVA, Laís D. *et al.* Two-step sinter-crystallization of K2O–CaO–P2O5–SiO2 (45S5-K) bioactive glass. **Ceramics International**, v. 47, n. 13, p. 18720–18731, 1 jul. 2021.

SILVA, Michael J. *et al.* Three-phase bio-nanocomposite natural-rubber-based microfibers reinforced with cellulose nanowhiskers and 45S5 bioglass obtained by solution blow spinning. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 140, n. 45, 5 dez. 2023a.

SILVA, Michael J. *et al.* Biocomposite-based fibrous scaffolds of natural rubber/polyhydroxybutyrate blend reinforced with 45S5 bioglass aiming at biomedical applications. **Polymer Composites**, v. 45, n. 2, p. 1107–1127, 20 jan. 2024c.

SOCCI, María Cecilia *et al.* Polymeric Materials, Advances and Applications in Tissue Engineering: A Review. **Bioengineering**, v. 10, n. 2, p. 218, 6 fev. 2023.

SOMARATHNA, H. M. C. C. *et al.* The use of polyurethane for structural and infrastructural engineering applications: A state-of-the-art review. **Construction and Building Materials**, v. 190, p. 995–1014, nov. 2018.

SOUSA, Eliraldrin Amorin *et al.* Mechanical, thermal, and morphological properties of natural rubber/45S5 Bioglass® fibrous mat with ribbon-like morphology produced by solution blow spinning. **European Polymer Journal**, v. 119, p. 1–7, 1 out. 2019.

SOUSA, Eliraldrin Amorin *et al.* Ribbon-like microfiber of vulcanized and non-vulcanized natural rubber obtained by the solution blow spinning. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 35, n. 2, 8 fev. 2024a.

SU, Qiulan *et al.* Designing a castor oil-based polyurethane as bioadhesive. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 181, p. 740–748, set. 2019.

TURDEAN-IONESCU, Claudia *et al.* Surface Reactions of Mesoporous Bioactive Glasses Monitored by Solid-State NMR: Concentration Effects in Simulated Body Fluid. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 9, p. 4961–4974, 10 mar. 2016.

VERGNOL, Gwenaelle *et al.* In vitro and in vivo evaluation of a polylactic acid-bioactive glass composite for bone fixation devices. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 104, n. 1, p. 180–191, 11 jan. 2016.

WANG, Jiale; ZHANG, Linglin; WANG, Kun. Bioactive ceramic-based materials: beneficial properties and potential applications in dental repair and regeneration. **Regenerative Medicine**, v. 19, n. 5, p. 257–278, 3 maio 2024.

WENDELS, Sophie; AVÉROUS, Luc. Biobased polyurethanes for biomedical applications. **Bioactive Materials**, v. 6, n. 4, p. 1083–1106, abr. 2021.

YADAV, Satyam *et al.* Nanofiber Drug Delivery Systems: Recent Advances in Nanofabrication and Their Role in Targeted Therapy in Cancer, Neurodegenerative, and Cardiovascular Diseases. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 36, n. 5, 6 maio 2025.

YANG, Xucheng *et al.* LncRNA MALAT1 shuttled by bone marrow-derived mesenchymal stem cells-secreted exosomes alleviates osteoporosis through mediating microRNA-34c/SATB2 axis. **Aging**, v. 11, n. 20, p. 8777–8791, 26 out. 2019.

YAVUZ, Merve *et al.* Polyurethane as biomaterials for biomedical applications. *In*: **Handbook of Polymers in Medicine**. *[S.l.]*: Elsevier, 2023. p. 243–262.

YOUSEFZADE, Omid; GARMABI, Hamid; PUIGGALI, Jordi. Cooperative rearranging region and dynamical heterogeneity of nanocomposites in poly(l-lactide) and functionalized carbon nanotubes systems. **Thermochimica Acta**, v. 667, p. 35–41, set. 2018.

ZHANG, Yanhong *et al.* A degradation study of waterborne polyurethane based on TDI. **Polymer Testing**, v. 28, n. 3, p. 264–269, maio 2009.

ZHANG, Ying *et al.* Construction of tellurium-doped mesoporous bioactive glass nanoparticles for bone cancer therapy by promoting ROS-mediated apoptosis and antibacterial activity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 610, p. 719–730, mar. 2022.

ANEXO A – CERTIFIICADO DO 25° CBECIMAT



ANEXO B – CERTIFICADO DO VI EPCEM



Verifique o código de autenticidade **80443012.5425242.0066483.0.877083257252728811740**8 em https://www.even3.com.br/documentos

VI Encontro de Pesquisadores em Ciência e Engenharia de Materiais

CERTIFICADO

Certificamos que o trabalho " **Biocompósito com base Borracha Natural e Poliuretano Vegetal Reforçado com Biovidro: Caracterização e Avaliação Osteogênica In Vivo.** " de autoria Luiz Rogério Monteiro Lima, Maria Eduarda Aleixo de Magalhaes, Raquel Laina Barbosa dos Santos, Laís Dantas Silva, José Antonio Malmonge, Guilherme Ferreira Caetano e Michael Jones da Silva foi apresentado por **Luiz Rogério Monteiro Lima**, na forma de Pôster, no VI Encontro de Pesquisadores em Ciência e Engenharia de Materiais (VI EPCEM), realizado na Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista - UNESP, câmpus de Ilha Solteira, no período de 28 a 30 de agosto de 2025.

Ilha Solteira, 01 de setembro de 2025.

Cibely da Silva Martin
Coordenadora do VI EPCEM

Rafael Zadorosny
Coordenador do PPGCM

unesp