UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

LIESEL EULALIA CERNA ÑAHUIS

INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS DE HIDROGEL EM MICROFIBRAS DE BORRACHA NATURAL OBTIDAS POR FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO

Ilha Solteira
2021

LIESEL EULALIA CERNA ÑAHUIS

INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS DE HIDROGEL EM MICROFIBRAS DE BORRACHA NATURAL OBTIDAS POR FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira – UNESP como parte dos requisitos para obtenção de Mestre em Ciência dos Materiais. Área e conhecimento: Física da Matéria Condensada.

Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO MALMONGE
Orientador

Ilha Solteira
2021

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

Cerna Ñahuis, Liesel Eulalia.
C415i Incorporação de partículas de hidrogel em microfibras de borracha natural obtidas por fiação por sopro em solução / Liesel Eulalia Cerna Ñahuis. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2022
63 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Ciências dos Materiais, 2022

Orientador: José Antonio Malmonge
Inclui bibliografia

1. Microfibras de borracha natural. 2. Partículas de hidrogel. 3. Compósitos. 4. Fiação por sopro em solução.

João Josué Barbosa
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação
Diretor Técnico
CRB 8-5642

unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Incorporação de particulas de hidrogel em microfibras de borracha natural obtidas por fiação por sopro em solução

AUTORA: LIESEL EULALIA CERNA ÑAHUIS
ORIENTADOR: JOSE ANTONIO MALMONGE

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: Física da Matéria Condensada pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. JOSE ANTONIO MALMONGE (Participaçao Virtual)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. FAUZE AHMAD AOUADA (Participaçao Virtual)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. CÍCERO RAFAEL CENA DA SILVA (Participaçao Virtual)
Instituto de Física / Universidade Federal do Mato Grosso do Sul - UFMS

Ilha Solteira, 28 de julho de 2021

DEDICO

A meus pais Eulalia e Fernando, irmãos Edwin, Fernando e Selene, a meu amor Pedrito e a minha amada filha Margarita .... Eu acordo toda manhã com um sorriso no rosto, porque sei que tenho vocês do meu lado.... Eu os amo hoje, amanhã e sempre.

“Mantenha seus pensamentos positivos, porque seus pensamentos tornam-se suas palavras. Mantenha suas palavras positivas, porque suas palavras tornam-se suas atitudes. Mantenha suas atitudes positivas, porque suas atitudes tornam-se seus hábitos. Mantenha seus hábitos positivos, porque seus hábitos tornam-se seus valores. Mantenha seus valores positivos, porque seus valores... tornam-se seu destino. ” Mahatma Gandhi.

AGRADECIMENTOS

Agradeço

Ao Prof. Dr. José Antonio Malmonge pela valiosa orientação, confiança, colaboração, pelos conselhos e pelo seu grande carinho e amizade.

Ao Prof. Dr. Fauze Ahmad Aouada pelos conselhos e fornecimento dos materiais.

Ao Dr. Uilian Gabaldi Yonezawa pela amizade e por seus ensinamentos no tema de hidrogéis.

Aos meus amigos Alex Otávio Sanches, José Vilches, Josiane Alexandrino, Guilherme Schiavão, Danilo Freitas pela amizade e ajuda nos momentos que precisei.

Ao Pedrito, por todo o amor, compreensão e amizade. Por sempre estar ao meu lado e incentivar meus sonhos.

Aos técnicos Mário, Levi, Gilberto, pela ajuda e auxílio.

A todos os professores do Departamento de Física e Química.

Aos demais colegas da faculdade.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçõamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

Neste trabalho, microfibras de borracha natural (BN) e de compósitos a base de borracha natural com incorporação de diferentes quantidades de partículas de hidrogel (H) foram sintetizados usando a técnica de fiação por sopro em solução. Os hidrogéis utilizados foram constituídos de poliacrilamida (PAAm) e carboximetilcelulose (CMC). Fibras com estrutura morfológica em forma de fitas foram obtidas tanto para as microfibras de BN quanto para os compósitos BN/H com largura média entre 17-27 µm e 36-39 µm, respectivamente. As análises de FTIR indicaram não haver interações químicas entre os dois materiais. Os resultados das análises termogravimétricas TG e DTG dos compósitos apresentaram perda de massa no intervalo de 25-200°C e 200-290°C, associadas ao comportamento térmico individual do hidrogel. As curvas de DSC para os compósitos apresentaram dois eventos endotérmicos, um no intervalo de -164 a -163,5°C, atribuído à transição vítrea (Tg) da BN e o outro entre 109 a 117°C, associado a Tg do hidrogel superposto a processos irreversíveis influenciados pela presença de água no compósito. As curvas de tração das membranas microfibradas de BN e dos compósitos, apresentaram perfis semelhantes. Apresentaram também um incremento na tensão na ruptura em relação ao filme denso da BN. Este incremento foi atribuído principalmente ao alinhamento das microfibras durante o tensionamento. A tensão e deformação na ruptura dos compósitos diminuíram com o aumento de conteúdo de hidrogel nas fibras indicando fraca interação física entre a BN e o hidrogel. O grau de intumescimento das membranas compósitas fiadas mostrou ser dependente da quantidade de hidrogel incorporada nas fibras, atingindo um valor de aproximadamente 1427% para a membrana compósita obtida com a relação em massa de BN/H (1:2). A possibilidade de fabricar membranas com diferentes graus de intumescimento, maleáveis, abrem perspectivas promissoras para aplicações na área biomédica como materiais com liberação controlada de fármacos.

Palavras-chave: Microfibras de borracha natural, partículas de hidrogel, compósitos, fiação por sopro em solução (FSS).

ABSTRACT

In this work, natural rubber microfibers (BN) and natural rubber-based composites incorporated with different amounts of hydrogel particles (H) were produced by solution blow spinning technique. The hydrogels used consisted of polyacrylamide (PAAm) and carboxymethylcellulose (CMC). Fibers with morphological structure in the form of ribbons were obtained both for BN microfibers and for BN/H composites, with average width between 17-27 μm and 36-39 μm, respectively. FTIR analyzes indicated that there were no chemical interactions between the two materials. The results of the TG and DTG thermogravimetric analysis of the composites showed mass loss in the range of 25-200°C and 200-290°C, associated with the individual thermal behavior of the hydrogel. The DSC curves for the composites showed two endothermic events, one in the range of -164 to -163.5 °C, attributed to the glass transition (Tg) of BN and the other between 109 to 117 °C, associated with Tg of the hydrogel superimposed on irreversible processes influenced by the presence of water in the composite. The tensile curves of BN microfiber membranes and composites presented similar profiles. They also showed an increase in rupture tension in relation to the dense film of BN. This increase was mainly attributed to the alignment of the microfibers during tensioning. The stress and deformation in the composites rupture decreased with the increase of the hydrogel content in the fibers, indicating a weak physical interaction between BN and the hydrogel. The degree of swelling of the spun composite membranes was shown to be dependent on the amount of hydrogel incorporated in the fibers, reaching a value of approximately 1427% for the composite membrane with mass ratio of BN/H (1:2). The possibility of producing membranes with different degrees of swelling, malleable, open promising prospects for applications in the biomedical area as materials with controlled drug release.

Keywords: Natural rubber microfibers, hydrogel particles, composites, solution blow spinning (SBS).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Extração do látex pelo processo de sangria ..... -4-

Figura 2 – O látex após centrifugação em alta velocidade (44.000g) mostrando nas perspectivas frontal e lateral do tubo da centrifuga a) látex fresco b) quando a amônia é adicionada ao látex..... -6-

Figura 3 – Fórmula estrutural da borracha natural ..... -6-

Figura 4 – Estrutura proposta para rede de borracha natural ..... -7-

Figura 5 – Representação da expansão das cadeias do hidrogel após intumescimento .....-8-

Figura 6 – Esquema de hidrogel com: a) Reticulação física b) Reticulação química ..... -8-

Figura 7 – Estrutura química de Poliacrilamida (PAAm) ..... -9-

Figura 8 – Estrutura química da carboximetilcelulose (CMC) ..... -10-

Figura 9 – Diagrama esquemático do processo de eletrofiação ..... -13-

Figura 10 – Esquema representativo de fluxo de gás e variações de pressão do sistema da técnica FSS ..... -14-

Figura 11 – Esquema representativo de funcionamento da técnica FSS ..... -15-

Figura 12 – a) Imagem da coleta do látex da seringueira pelo processo de sangria e b) látex estabilizado em amônia para ser armazenado em geladeira ..... -16-

Figura 13 – a) Hidrogéis sem macerar e b) hidrogéis macerados para produzir microfibras dos compósitos BN/H ..... -17-

Figura 14 – a) Imagem do filme seco de látex de borracha natural, b) pedaços do filme de borracha natural (picotados), c) solução 4% m/v de borracha natural dissolvida em clorofórmio ..... -18-

Figura 15 – Imagem do sistema fiação por sopro em solução (FSS) utilizado na fiação das microfibras ..... -19-

Figura 16 – Imagem dos corpos de prova para os testes de tração ..... -21-

Figura 17 – Microfibras obtidas das amostras: a) BN25-M b) histograma da distribuição das larguras das microfibras BN25-M e valor médio obtido c) BN25-SM d) histograma da distribuição das larguras das microfibras BN25-SM e valor médio obtido ..... -23-

Figura 18 – Microfibras obtidas das amostras: a) BN80-M b) histograma da distribuição das larguras das microfibras BN80-M e valor médio obtido c) BN80-SM d) histograma da distribuição das larguras das microfibras BN80-SM e valor médio obtido..... -24-

Figura 19 – Manta de microfibras de BN80-M a) sem esticar e b) esticada ..... -25-

Figura 20 – a) Manta microfibrosa de borracha natural pura; e dos compósitos b) BN/H (1:0,5), c) BN/H (1:1) e d) BN/H (1:2) ..... -26-

Figura 21 – Morfologia a) Superfície de BN pura b) Partículas de hidrogel maceradas c) Superfície das microfibras do compósito BN/H (1:0,5 d) Superfície das microfibras do compósito BN/H (1:1) e) Superfície das microfibras do compósito BN/H (1:2)..... -27-

Figura 22 – Espectros de FTIR de microfibras de a) Borracha natural b) compósito BN/H (1:0,5) c) compósito BN/H (1:1) d) compósito BN/H (1:2) e) Hidrogel. A linha pontilhada destaca o pico das principais absorções..... -29-

Figura 23 – Curvas de DSC das microfibras de BN, BN/H(1:0,5), BN/H (1:1), BN/H(1:2) e das partículas de hidrogel ..... -31-

Figura 24 – Curvas de DSC reversíveis e não reversíveis das microfibras do compósito BN/H (1:1) ..... -32-

Figura 25 – Curvas de TG das microfibras de BN, BN/H(1:0,5), BN/H (1:1), BN/H(1:2) e das partículas de hidrogel ..... -33-

Figura 26 – Curvas de DTG das microfibras de BN, BN/H(1:0,5), BN/H (1:1), BN/H(1:2) e das partículas de hidrogel ..... -34-

Figura 27 – Curvas de tração de filme de BN e das microfibras de BN, e compósitos BN/H(1:0,5), BN/H (1:1) ..... -35-

Figura 28 – Imagem das membranas microfibras de BN, dos compósitos e hidrogel utilizadas nos ensaios de intumescimento ..... -36-

Figura 29 – Recipientes utilizados para os ensaios em triplicata de intumescimento em água destilada das amostras BN/H (1:2) ..... -37-

Figura 30 – Curvas de intumescimento membranas densa de BN, microfibras de BN, dos compósitos BN/H(1:0,5), BN/H (1:1), BN/H(1:2) e das pastilhas de hidrogel ..... -38-

Figura 31 – Micrografia das amostras intumescidas a) superfície das microfibras de BN b) fratura em corte transversal das microfibras BN c) superfície do compósito BN/H(1:0,5) d) fratura em corte transversal do compósito BN/H(1:0,5) e) superfície do compósito BN/H(1:1) f) fratura em corte transversal do compósito BN/H(1:1) g) superfície do compósito BN/H(1:2) d) fratura em corte transversal do compósito BN/H(1:2) ..... -40-

Figura 32 – a) Hidrogel intumescido b) ampliação 1000X ..... -40-

Figura 23 – Espectros de FTIR de microfibras de a) Borracha natural, b) compósito BN/H (1:0,5), c) compósito BN/H (1:1), d) compósito BN/H (1:2), e) hidrogel. A linha pontilhada destaca o pico das principais absorções..... -29-

Figura 24 – Curvas de DSC das microfibras de BN, BN/H(1:0,5), BN/H (1:1), BN/H(1:2) e das partículas de hidrogel ..... -31-

Figura 25 – Curvas de DSC reversíveis e não reversíveis das microfibras do compósito BN/H (1:1) ..... -32-

Figura 26 – Curvas de TG das microfibras de BN, BN/H(1:0,5), BN/H (1:1), BN/H(1:2) e das partículas de hidrogel ..... -33-

Figura 27 – Curvas de DTG das microfibras de BN, BN/H(1:0,5), BN/H (1:1), BN/H(1:2) e das partículas de hidrogel ..... -34-

Figura 28 – Curvas de tensão-deformação de filme de BN e das microfibras de BN, e compósitos BN/H(1:0,5), BN/H (1:1) ..... -35-

Figura 29 – Imagem das membranas microfibras de BN, dos compósitos e hidrogel utilizadas nos ensaios de intumescimento ..... -36-

Figura 30 – Recipientes utilizados para os ensaios em triplicata de intumescimento em água destilada a) BN, b) BN/H (1:0,5), c) BN/H (1:1), d) BN/H (1:2), e) hidrogel e f) vista frontal dos potes das amostras BN/H (1:2) ..... -37-

Figura 31 – Imagens do compósito BN/H (1:1) intumescido a) vista frontal b) vista superior ..... -37-

Figura 32 – Curvas de intumescimento membranas densa de BN, microfibras de BN, dos compósitos BN/H(1:0,5), BN/H (1:1), BN/H(1:2) e das partículas de hidrogel ..... -38-

Figura 33 – Grau de intumescimento no estado de equilíbrio em função da concentração de hidrogel ..... -39-

Figura 34 – Micrografia das amostras intumescidas a) superfície das microfibras de BN, b) fratura em corte transversal das microfibras BN, c) superfície do compósito BN/H(1:0,5), d) fratura em corte transversal do compósito BN/H(1:0,5), e) superfície do compósito BN/H(1:1), f) fratura em corte transversal do compósito BN/H(1:1), g) superfície do compósito BN/H(1:2), d) fratura em corte transversal do compósito BN/H(1:2) ..... -40-

Figura 35 – a) Hidrogel intumescido b) ampliação 1000X ..... -41-

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros usados na fiação dos testes de microfibras de BN. As soluções estão na concentração de 4% ..... -22-

Tabela 2 – Parâmetros usados na fiação das microfibras de BN e dos compósitos ..... -26-

Tabela 3 – Principais bandas de absorção no infravermelho encontradas para: borracha natural (BN), hidrogel (H) e compósitos BN/H ..... -30-

Tabela 4 – Valores da tensão de ruptura, deformação de ruptura e o módulo de força a 100%, 300% e 500% de deformação para filme e fibra de BN e fibras dos compósitos BN/H(1:0,5), BN/H (1:1) ..... -36-

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAc	Ácido acrílico
AAm	Acrilamida
BN	Borracha natural
CMC	Carboximetilcelulose
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DFQ	Departamento de Física e Química
DTG	Termogravimetria diferencial
EF	Eletrofiação
Fs	Femtossegundos
FSS	Fiação por sopro em solução
FTIR	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier
GCNH	Grupo de Compósitos e Nanocompósitos Híbridos
H	Hidrogel
IPN	Rede de polímero interpenetrante
IUIS	União Internacional de Nomenclatura das Sociedades Imunológicas
KPS	Persulfato de potássio
LNR	Latex natural rubber
MA	ácido maleico
MaH	Anidrido maleico
MB	Corante azul de metileno
MBA	N, N-metileno bisacrilamida
MBAAm	Metilenobisacrilamida
MC	Metilcelulose
MEV	Microscopia eletrônico de varredura
MG	Corante verde malaquita
MMT	Montmorilonita
Ms	Massa seca
Mt	Massa intumescida
NR	Natural rubber
$Na_2S_2O_8$	Persulfato de sódio
OMS	Organização Mundial da Saúde
PAAm	Poliacrilamida
PCL	Poli(ε-caprolactona)
PEG	Poli(etileno glicol)

pH	Potencial Hidrogeniônico
PHBV	Poli(3- hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)
PLA	Poli(ácido lático)
PLGA	Poli(ácido lático-co-glicólico)
Q	Grau de Intumescimento
St	Amido de mandioca
TEMED	N, N, N', N', - tetrametilenodiamida
TG	Termogravimetria
Tg	Temperatura de transição vítrea
UNESP	Universidade Estadual Paulista
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO ..... - 1 -
OBJETIVOS ..... - 3 -
CAPÍTULO 1 ..... - 4 -
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ..... - 4 -
1.1 **BORRACHA NATURAL** ..... - 4 -
1.1.1 Látex de borracha natural ..... - 4 -
1.1.2 Estrutura da borracha natural ..... - 6 -
1.2 **HIDROGÉIS** ..... - 7 -
1.2.1 Hidrogéis de Poliacrilamida e Carboximetilcelulose ..... - 9 -
1.3 **HIDROGÉIS A BASE DE BORRACHA NATURAL** ..... - 10 -
1.4 **TÉCNICAS DE FIAÇÃO** ..... - 11 -
1.4.1 Eletrofiação (EF) ..... - 12 -
1.4.2 Fiação por sopro em solução (FSS) ..... - 13 -
CAPÍTULO 2 ..... - 15 -
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL ..... - 15 -
2.1 **MATERIAIS** ..... - 15 -
2.1.1 Borracha natural ..... - 15 -
2.1.2 Hidrogel ..... - 15 -
2.2 **MÉTODOS** ..... - 17 -
2.2.1 Preparação de solução de borracha natural para FSS ..... - 17 -
2.2.2 Preparação de dispersões das partículas de hidrogel em solução de BN para fiação - 17 -
2.2.3 Produção das microfibras de BN e dos compósitos BN/H com a técnica FSS ..... - 18 -
2.3 **CARACTERIZAÇÃO** ..... - 18 -
2.3.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ...- 18 -
2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) ..... - 18 -
2.3.3 Análise Térmica ..... - 19 -
2.3.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) ..... - 19 -
2.3.3.2 Análise Termogravimétrica ..... - 19 -
2.3.4 Análise mecânica ..... - 19 -
2.3.5 Grau de intumescimento (Q) ..... - 20 -
CAPÍTULO 3 ..... - 21 -
RESULTADOS E DISCUSSÃO ..... - 21 -
3.1 Microfibras de borracha natural ..... - 21 -
3.2 Microfibras dos compósitos de BN incorporadas com partículas de hidrogel ..... - 24 -

3.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .- 27 -
3.4 Análise Térmica ..... - 29 -
3.4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) ..... - 29 -
3.4.2 Análise Termogravimétrica ..... - 31 -
3.5 Análise mecânica – Ensaios de tração ..... - 33 -
3.6 Grau de intumescimento (Q) das microfibras de BN e dos compósitos ..... - 35 -
CONCLUSÃO ..... - 40 -
IMPACTO/RELEVÂNCIA CIENTÍFICO-SOCIAL ..... - 42 -
REFERÊNCIAS ..... - 43 -

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais busca por inovações que satisfaçam as necessidades humanas nas mais diversas áreas, procurando fornecer melhor qualidade de vida para si mesmo. Neste sentido, é importante incluir a preservação do meio ambiente como uma variável importante e o uso de polímeros naturais é uma estratégia adequada. Dentre os polímeros naturais, destaca-se a borracha natural oriunda da seringueira (Hevea Brasiliensis). Este elastômero tem tido historicamente uma importância vital como matéria prima para materiais de engenharia e a cada dia vem ganhando mais importância nas economias "verdes" modernas.

Vários compósitos a base de borracha têm sido desenvolvidos. Esses compósitos elastoméricos são uma classe de materiais que tem estabelecido uma posição única entre os materiais multifuncionais com excelentes propriedades e potenciais de aplicações em áreas especializadas como biomédica, microeletromecânica e sistemas aeroespaciais (SADASIVUNI et al., 2014). Com a incorporação de partículas com propriedades especificas na matriz elastomérica torna-se possível direcionar o compósito para uma aplicação desejada. A adição de partículas hidrofílicas é considerada uma abordagem viável para uma aplicação onde se busca um material absorvente e elástico. Neste contexto, na seleção de uma matriz elastomérica, a borracha natural se apresenta como uma excelente candidata, pois além de ser proveniente de uma fonte natural e renovável, é um material biocompatível e biodegradável que apresenta propriedades especiais como elasticidade, flexibilidade, e de baixo custo (RIPPEL & BRAGANÇA, 2009; LI et al., 2017). Como partículas hidrofílicas os hidrogéis se destacam por possuírem redes tridimensionais com a capacidade de absorver uma grande quantidade de água e/ou fluido biológico (DA SILVA FERNANDES et al., 2019).

Diversas técnicas têm sido desenvolvidas na busca de morfologias nano-microfibrosas de compósitos. Dentre elas a mais conhecida e divulgada é a eletrofiação. Nesta técnica, o jato do material é acelerado e estirado por um campo elétrico produzindo assim nano-microfibras estruturadas. Mais recentemente, duas outras técnicas têm sido desenvolvidas para a produção de nano-microfibras; rotofiação e fiação por sopro em solução. A rotofiação utiliza a força centrifuga para a produção de nano-microfibras, enquanto que a técnica de fiação por sopro em solução (FSS) usa um gás, normalmente ar comprimido. Dentre as três técnicas a fiação por sopro em solução é a mais simples, apresenta maior rendimento do que a eletrofiação e é muito eficiente na produção de membranas composta de microfibras de BN e microfibras de BN incorporadas com nanopartículas (SOUSA et al, 2019).

Neste contexto, o presente trabalho investigou as condições experimentais para produzir membranas porosas de borracha natural incorporadas com partículas de hidrogel a base de poliacrilamida e carboximetilcelulose pela técnica de FSS. A estrutura morfológica e as propriedades térmicas das membranas foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por meio das técnicas de análise termogravimétrica (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). As características microestruturais foram estudadas utilizando Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR). O grau de intumescimento foi investigado avaliando a cinética de absorção de água. Os resultados mostraram que os microporos e a presença do hidrogel nas membranas aumentaram significativamente o poder de absorção de água das membranas, o que abre perspectivas promissoras para um estudo em aplicações na área biomédica, agregando a propriedade da borracha natural de estimular a angiogênese com a possibilidade de liberação controlada de fármaco.

OBJETIVOS

Objetivo Geral

O presente trabalho visa a produção de membranas microfibrosas de borracha natural (BN) incorporada com hidrogel, por meio da técnica fiação por sopro em solução (FSS).

Objetivos Específicos

- Investigar a influência dos parâmetros de FSS na produção de microfibras de BN e de BN/hidrogel.
- Avaliar o grau de intumescimento das membranas obtidas.
- Avaliar a estabilidade térmica e transições de fase por meio das técnicas TG e DSC.
- Avaliar o comportamento mecânico das membranas por meio de ensaios de tração.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 BORRACHA NATURAL

1.1.1 Látex de borracha natural

O látex de borracha natural é definido como uma dispersão coloidal de partículas de borracha e substâncias não borracha em um meio aquoso, de aspecto leitoso que se encontra em minúsculos vasos no córtex interno da casca da Hévea Brasiliensis, planta conhecida popularmente como seringueira (AMERIK et al., 2018).

O látex é obtido por meio do processo de sangria ou também denominado *tapping*, o qual consiste em um corte feito na seringueira a uma profundidade de 1mm, por uma faca especialmente confeccionada para remover a camada superficial do tecido vegetal. No modo mais comum, é obtido através da realização de cortes feitos da esquerda para a direita em um ângulo de 30° na casca do caule e no ponto mais baixo é inserida uma cânula de metal por onde o látex escorre dentro das tigelas, como é apresentado na Figura 1. Esse processo inicia quando as árvores têm entre 5 e 7 anos, e sua circunferência atinge cerca de 50 cm e quando está aproximadamente 60 cm do solo (RIPPEL, 2005)

Figura 1 – Extração do látex pelo processo de sangria

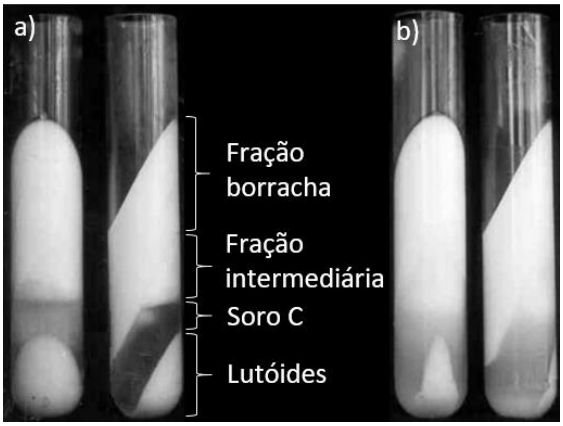
Fonte: Próprio autor

O látex recém coletado possui um pH entre 6 e 7 e coagula em um período de tempo de 8 a 10 horas. O estabilizador mais comum adicionado ao látex é o hidróxido de amônia. Ele promove um aumento do pH do material, ampliando a estabilidade coloidal do látex, decorrente do aumento da densidade de carga elétrica entre as partículas de borracha, assim como também a aceleração do processo de hidrólise de alguns constituintes não borracha presentes (RIPPEL, 2005; BEILEN & POIRIER, 2007).

O látex da seringueira compõe-se de um sistema polidisperso composto de diferentes tipos de partículas carregadas negativamente e que estão suspensas em um soro mantendo suas propriedades coloidais. Três tipos de partículas são as que predominam: partículas de borracha, os lutóides e os complexos de Frey-Wyssling. Os lutóides são constituídos por proteínas (solúveis e insolúveis), fosfolipídios e sais minerais, ligados ou circundados por membranas, sendo em média, muito maiores em tamanho do que as partículas de borracha. Os complexos de Frey-Wyssling são constituídos por carotenóides e lipídeos conferindo a borracha um tom amarelado (TANAKA, 2001; MARTIN, 2019). O diâmetro destas partículas varia de 5,0 a 3.000 nm, sendo que a maioria delas está na faixa de 1000nm (MALMONGE et al., 2009; NAWAMAWAT et al., 2011).

A partir do método de centrifugação pode-se observar quatro fases no látex natural: fração borracha, a fração intermediária, o soro e os lutóides (YEANG et al., 2002; RIPPEL, 2005; HERCULANO, 2009). Segundo Rippel (2005) e Herculano (2009), a fração borracha fica no topo da coluna, é a mais volumosa e contém as partículas de borracha, que são menos densas que a água e migram para a superfície (Figura 2). A fração intermediária contém partículas menores de borracha e um pouco do soro, é conhecida como fração skim (do inglês, significa “desnatada” ou “magra”) e apresenta coloração branca. A fração intermediária aquosa é o meio dispersivo do sistema coloidal látex e contém proteínas e sais dissolvidos. A fração aquosa abaixo da intermediária é o soro C que contém íons, proteínas, carboidratos, açúcares e outras substâncias solúveis. A fração do fundo, ela contém os lutóides, que são as organelas ricas em soro catiônico que promove a coagulação do látex, além de suas funções bioquímicas como o controle do pH e de patógenos.

Figura 2 – O látex após centrifugação em alta velocidade (44.000g) mostrando nas perspectivas frontal e lateral do tubo da centrifuga a) látex fresco b) quando a amônia é adicionada ao látex.



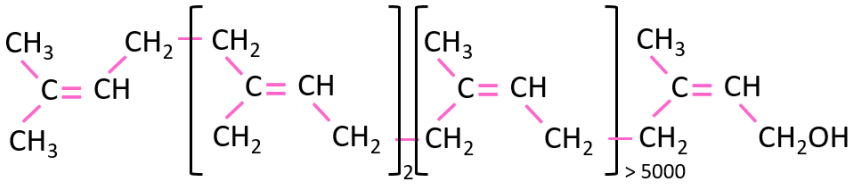
Fonte: Adaptado de Yeang et al. (2002)

O teor de borracha seca no látex da seringueira está entre 30 e 40% que depende de diversos fatores como: clone, estação do ano, solo etc. (RAO et al., 1998). Depois de centrifugado, a concentração de borracha no látex é de aproximadamente 60% (RIPPEL, 2005; PERRELLA & GASPARI, 2002).

1.1.2 Estrutura da borracha natural

A borracha natural é um hidrocarboneto com configuração de tipo cabeça-cauda de alta massa molecular (TANAKA, 2001). Estudos estruturais mostraram que a borracha natural é composta de duas unidades trans-1,4-isopreno conectadas a uma longa cadeia que pode apresentar mais de 5000 unidades cis-1,4-isopreno (Figura 3) (AMERIK et al., 2018).

Figura 3 – Fórmula estrutural da borracha natural

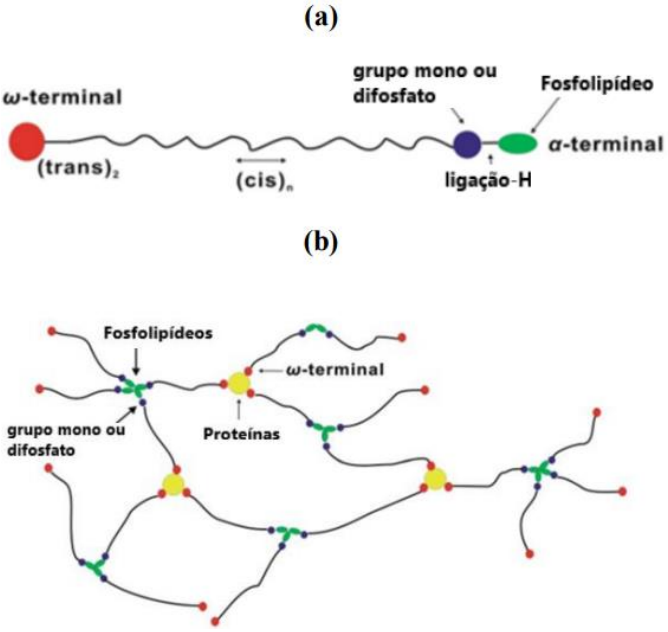


Fonte: Adaptado de Amerik et al., (2018)

Segundo Liu et al. (2015), as longas cadeias de borracha natural estão conectadas entre dois grupos terminais α e ω ligados com fosfolipídios e proteínas, respectivamente (Figura 4a e 4b). Os grupos terminais α são constituídos por unidades mono ou difosfato, ligados a fosfolipídios, que atuam como protetor na estabilização do terminal fosfato. O grupo ω é

constituído de unidades modificadas de dimetilalil e ligadas a outros grupos funcionais que interagem com as proteínas na formação de ligações de hidrogênio (TARACHIWIN et al., 2005; NAWAMAWAT et al., 2011).

Figura 4 – Estrutura proposta para a rede de borracha natural



Fonte: Adaptado de Liu et al., (2015)

1.2 HIDROGÉIS

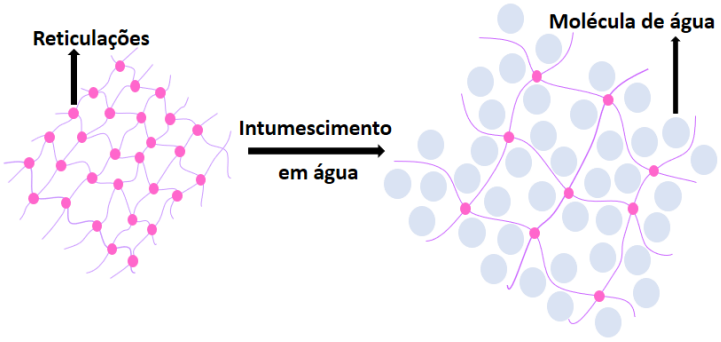
Os hidrogéis podem ser definidos como materiais formados por dois ou mais componentes constituídos de uma rede polimérica tridimensional com capacidade de adsorver, absorver (mas sem se dissolver) e reter grande quantidade de água ou outro fluído. Normalmente, em seu estado intumescido a fração de água presente no hidrogel é muito maior que a fração de massa do polímero (BARBOSA et al., 2018).

A natureza de retenção de água dos hidrogéis é devido à presença de grupos funcionais hidrofílicos tais como grupos hidroxilas (-OH), carboxílicos (-COOH), amídicos (-CONH), amídicos primários ($-CONH_2$) e sulfônicos ($-SO_3H$) encontrados na rede polimérica (KLEAWKLA et al., 2018).

Quando o hidrogel é intumescido, as cadeias sofrem uma expansão, aumentando a distância entre seus retículos e o volume entre as mesmas (Figura 5). Nesse momento as forças osmóticas presentes possibilitam o transporte do solvente para o interior do hidrogel, que é contrabalanceada por uma força elástica retrativa. Assim, quando as duas forças são

contrabalanceadas, o hidrogel alcançará o seu estado de equilíbrio de intumescimento (AOUADA et al, 2010; KLEAWKLA et al., 2018).

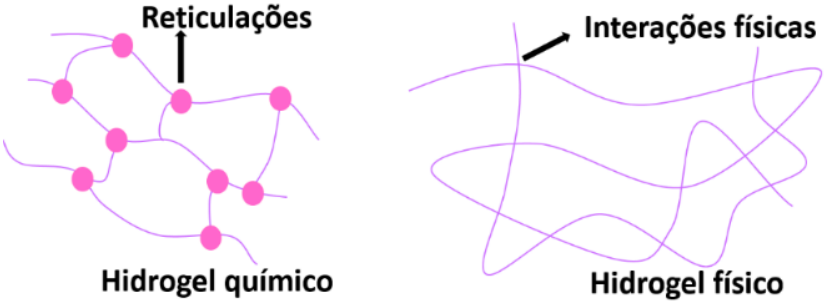
Figura 5 – Representação da expansão das cadeias do hidrogel após intumescimento



Fonte: Adaptado de Aouada et al. (2010)

Em relação ao processo de síntese, os hidrogéis apresentam reticulações, que podem ser físicas ou químicas, que garantem a capacidade do polímero de não se dissolver em água. Os hidrogéis reticulados quimicamente são polimerizados via radical livre, entre outros mecanismos, e iniciados por meio de tratamento térmico, fotoiniciação ou radiação. Por outro lado, os hidrogéis reticulados fisicamente são resultados de interações não-covalentes em nível molecular, podendo ser formados por interações iônicas e ligação de hidrogênio entre as cadeias (Figura 6) (BARBOSA et al., 2018).

Figura 6 – Esquema de Hidrogel com: a) Reticulação física b) Reticulação química



Fonte: Adaptado de Aouada et al. (2010)

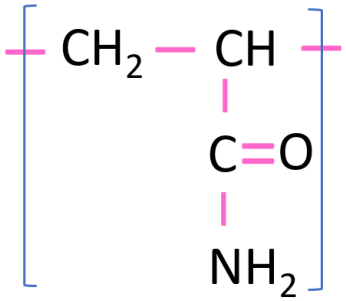
Segundo Barbosa (2017), de acordo com a natureza do monômero é possível classificar o hidrogel como sendo natural, sintético ou semi-sintético (natural e sintético). Os hidrogéis sintéticos mais utilizados são a base de poli(álcool vinílico), ácido metacrílico e acrilamida. Hidrogéis naturais mais estudados são a base de quitosana, alginato, celulose e seus derivados.

1.2.1 Hidrogéis de Poliacrilamida e Carboximetilcelulose

Hidrogéis preparados a partir de polímeros naturais podem fornecer substratos para o desenvolvimento de patógenos que provocam respostas inflamatórias. Em caso de hidrogéis sintéticos, eles não apresentam propriedades bioativas, fato que restringe sua aplicação na área médica, porém apresentam excelentes propriedades mecânicas e hidrofílicas. Os hidrogéis sintetizados a partir da combinação de polímeros sintéticos e naturais, como por exemplo: poliacrilamida (PAAm), metilcelulose (MC) ou carboximetilcelulose (CMC), vêm sendo desenvolvidos de forma a otimizar suas propriedades mecânica e bioativas, ampliando sua aplicação nas áreas médicas e tecnológicas (BORTOLIN, 2012; NASCIMENTO et al., 2016).

Hidrogéis á base de polissacarídeos são obtidos por reticulação das moléculas bifuncionais utilizando derivados de celulose com reticulações, que se ligam covalentemente com diferentes moléculas de polímero em uma rede hidrofílica tridimensional. Segundo Yonezawa (2016), os hidrogéis sintetizados a base de polissacarídeos podem aumentar a biocompatibilidade, biodegradabilidade e a capacidade de absorção de água de matrizes, bem como diminuir sua toxicidade. No entanto, segundo Bortolin (2012) apresentam pobre resistência mecânica, limitando sua aplicação tecnológica. Essa limitação pode ser minimizada quando o mesmo é suportado mecanicamente em redes poliméricas constituídas por polímeros sintéticos, por exemplo, PAAm (Figura 7).

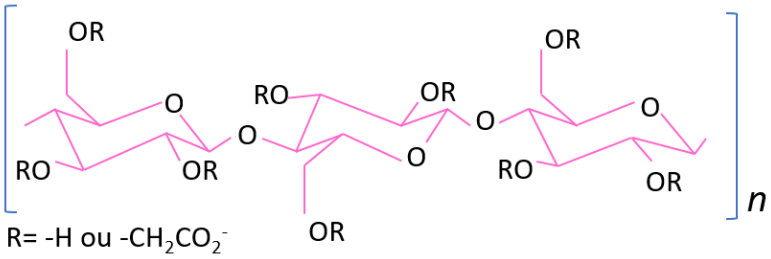
Figura 7 – Estrutura química da Poliacrilamida (PAAm)



Fonte: Adaptado de Yonezawa (2016)

A celulose é um polissacarídeo oriundo de fontes renováveis existentes e disponível a baixo custo. A carboximetilcelulose é um derivado de celulose, que pode ser facilmente obtido através da reação da celulose com monocloroacetato de sódio. Na Figura 8 é apresentada a estrutura química da carboximetilcelulose (YONEZAWA, 2016).

Figura 8 – Estrutura química da carboximetilcelulose (CMC)



Fonte: Adaptado de Yonezawa (2016)

1.3 HIDROGÉIS A BASE DE BORRACHA NATURAL

Na literatura encontra-se alguns trabalhos onde hidrogéis á base de borracha natural tem sido desenvolvidos. Firdaus et al. (2019), relata a síntese de um hidrogel a base de borracha natural (LNR) e ácido acrílico (AAc) obtido via polimerização por radicais livres usando persulfato de potássio (KPS) como iniciador e N, N-metileno bisacrilamida (MBA) como agente de reticulação. O hidrogel foi testado para remoção de Ni^{2+} atingindo uma porcentagem de remoção de 26,74%.

No estudo de Noor & Yusoff (2020), látex de borracha natural combinou-se com o anidrido maléico (MaH) usando peróxido de benzoíla (BPO) como iniciador radical. Após o enxerto, o ácido acrílico (AA) foi reticulado no LNR-g-MaH usando N, N-metilenobisacrilamida (MBA) e persulfato de potássio (KPS) como reticulador e iniciador, respectivamente. A síntese foi realizada por dois métodos; aquecimento sob refluxo e método ultrassônico. Com base na porcentagem de adsorção usando a metodologia da superfície de resposta (RSM), o hidrogel do método ultrassônico deu um valor mais alto quando comparado ao aquecimento no método de refluxo. Portanto, o hidrogel pelo método ultrassônico foi escolhido para o estudo de adsorção de corante verde malaquita (MG). A capacidade de adsorção do hidrogel em relação à absorção dos corantes MG foi melhorada com o aumento da massa de adsorvente. Os resultados obtidos mostraram que a porcentagem máxima de adsorção do corante MG foi de 94,13% a 1,4 g de massa de adsorvente, concentração de 5 mg / L de corante e pH neutro (7). Assim, o hidrogel de LNR-g-MaH / AAc oferece melhor desempenho na remoção de corantes MG.

Membranas a base de borracha natural têm sido empregadas como suporte para liberação de diferentes fármacos Garms et al. (2019), investigou o uso de borracha natural incorporada com o medicamento moxifloxacina no tratamento de feridas infecciondas. Em seu

experimento, o látex de borracha natural foi centrifugado a 8000g por 2h com o objetivo de eliminar apenas as proteínas de alto peso molecular responsáveis de reações alérgicas. Os compósitos foram obtidos pelo método "casting" usando 3mL de látex centrifugado e 3mL de solução de moxifloxacina. Foram realizados dois tipos de compóstitos, rotulados como NRL+MXF 5 µg e NRL+MXF 20 µg. O melhor resultado foi para a amostra NRL+MXF 20 µg, que teve melhor atividade contra a cepa de Escherichia coli.

Morise et al. (2020) avaliou o de distúrbio de sialorréia através de tratamento transdermal utilizando filmes de policaprolactona e borracha natural incorporados com o fármaco butilbrometo de escopolamina (BE. Foram desenvolvidas membranas de látex e filmes de policaprolactona e enxertadas com ácido acrílico assim como também sem enxerto. A imcorporação do farmaco nos filmes foi realizada por imersão, por 3 dias, em uma solução de BB (4,3 mg/mL). Os resultados em relação à capacidade de carregamento de fármaco, as amostras com enxerto exibiram maior capacidade de adsorção de drogas e liberação mais rápida em comparação com os polímeros não enxertados. As matrizes baseadas em policaprolactona tiveram um carregamento muito maior (três a cinco vezes maior) em relação as membranas de borracha natural. Entre as amostras de policaprolactona enxertada e não enxertada, esta última teve o melhor resultado na liberação do fármaco. Segundo a conclusão dos pesquisadores, as membranas e filmes sintetizados foram considerados candidatos para o desenvolvimento de um sistema de administração transdermal de medicamentos.

1.4 TÉCNICAS DE FIAÇÃO

A geração de materiais com alongamento na forma de fibras é um aspecto comercialmente importante na ciência dos polímeros. Nanofibras de polímeros tem atraído grande atenção por suas propriedades excepcionais, incluindo alta proporção superfície-volume e porosidade, flexibilidade mecânica, possibilidade de funcionalização química e facilidade de processo de produção (MARTINS et al., 2019).

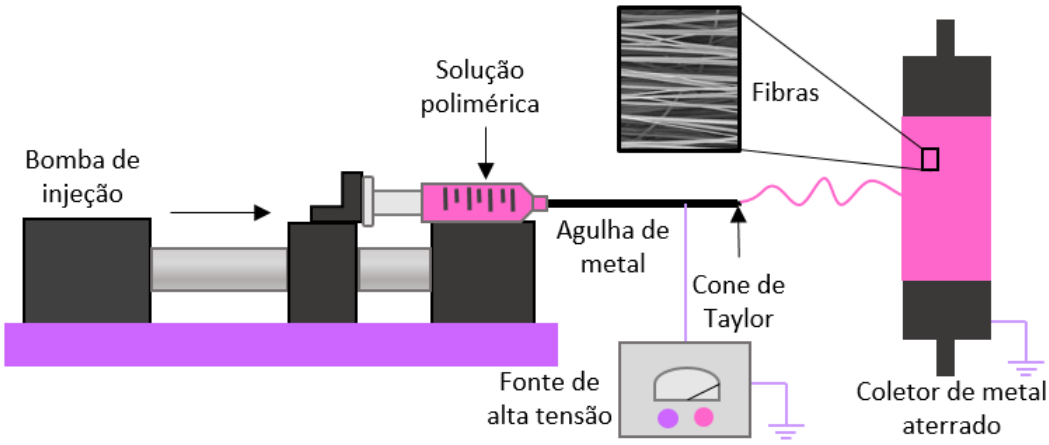
A eletrofiação e a fiação por sopro em solução são atualmente duas das técnicas mais investigadas para a produção de fibras poliméricas, pois são econômicas, simples e altamente versáteis e permitem a fabricação de fibras micro e nanoescala a partir de vários polímeros, blendas poliméricas e compósitos poliméricos (MARTINS et al., 2019). Com essas técnicas já foram possíveis produzir nano-microfibras de polímeros sintéticos biodegradáveis como poli(ε-caprolactona) (PCL), poli(ácido lático) (PLA), poli(ácido lático-co-glicólico) (PLGA), poli(etileno glicol) - PCL (PEG-PCL) (YANG et al., 2018; CERNA et al., 2019), assim como

também polímeros naturais como alginato, amido, celulose, quitosana e borracha natural (MELE, 2016; SOUSA et al., 2019).

1.4.1 Eletrofiação (EF)

A eletrofiação (electrospinning) é um processo no qual forças eletrostáticas são empregadas para produzir fibras a partir de soluções poliméricas. Basicamente, o arranjo experimental (Figura 9) consiste em uma fonte de alta tensão, bomba de injeção, uma seringa com agulha e um coletor. A solução polimérica é injetada a uma taxa constante utilizando-se uma bomba de injeção acoplada a uma seringa, a qual contém uma agulha metálica conectada. A alta tensão elétrica, que varia de 5kV a 30kV, é aplicada entre a agulha e o coletor gerando um campo elétrico responsável pelo estiramento e arraste do jato de solução até o coletor. Nesse processo, o solvente evapora e uma "teia" de fibras é formada no coletor (MARTINS et al., 2019).

Figura 9 – Diagrama esquemático do processo de electrofiação



Fonte: Próprio autor

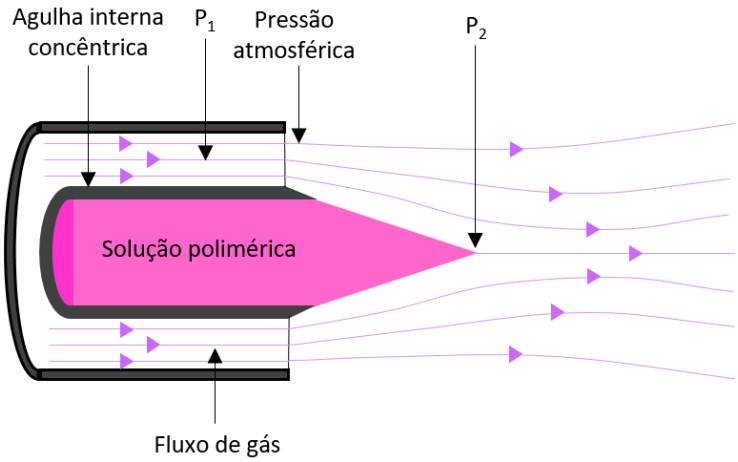
O diâmetro e morfologia das fibras dependem dos parâmetros experimentais do processo de fabricação, tais como: tensão aplicada, vazão da solução, distância de trabalho (distância entre o coletor e a agulha) e velocidade de rotação (quando um cilindro metálico giratório é usado como coletor). Outros fatores que influenciam na produção das microfibras são: a massa molecular do polímero, a constante dielétrica do solvente, concentração polimérica, além dos parâmetros ambientais tais como temperatura e umidade relativa do ar (PHAM et al., 2006; MARTINS et al., 2019).

1.4.2 Fiação por sopro em solução (FSS)

Segundo Martins et al. (2019), a técnica fiação por sopro em solução (solution blow spinning) foi desenvolvida a partir da combinação de duas outras técnicas, a eletrofiação e o sopro por fusão. As fibras produzidas com esta técnica possuem características semelhantes às obtidas por eletrofiação, porém com uma taxa de produção muito maior e sem necessidade de tensões elétricas, permitindo a deposição delas em qualquer tipo de superfície. Nesta técnica a solução é arrastada por um jato de ar, ou um outro gás, até o coletor. Assim, a diversidade de solvente utilizado é maior tendo em vista que a constante dielétrica do mesmo não influência na fiação, como acontece para o eletrospinning. A solução polimérica é injetada por meio de um canal interno (agulha) e o gás de arraste é injetado por meio de um canal externo (Figura 10).

O gás sob alta pressão (P_1) flui para fora da agulha, ocorre uma queda brusca para a pressão atmosférica (P_{atm}), causando um acréscimo em sua energia cinética (MEDEIROS et al., 2009). Por consequência, há um aumento na velocidade do gás nessa região e isso promove uma queda de pressão próxima à ponta da agulha mais interna (P_2). A solução polimérica por sua vez, ao sair da ponta da agulha adquire a forma de um cone (cone de Taylor), induzido pelo cisalhamento causado pelo gás em alta velocidade. Jatos finos de solução polimérica são estirados e acelerados em direção ao coletor enquanto o solvente evapora de forma simultânea, formando fibras que são depositadas no coletor, tal como é apresentado na Figura 11.

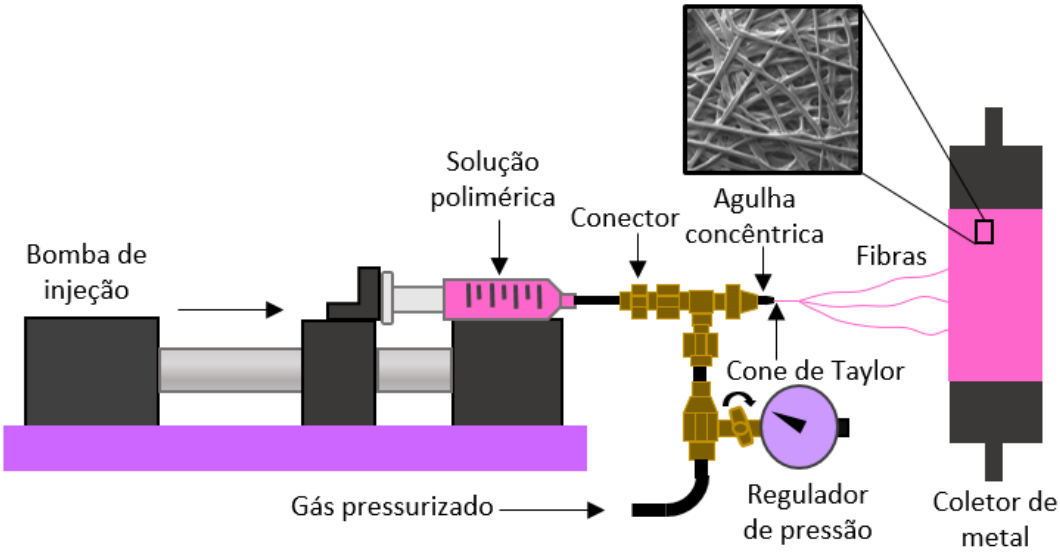
Figura 10 – Esquema representativo de fluxo de gás e variações de pressão do sistema da técnica FSS



Fonte: Medeiros et al. (2009)

Os parâmetros que influenciam tanto na formação, como o diâmetro das fibras são: tipos de polímero, concentração da solução, taxa de injeção, distância do bico ao coletor, pressão do gás e velocidade do coletor. Desta forma, as principais vantagens dessa técnica são uso do gás comprimido e a rapidez na produção das membranas fibrosas, viabilizando seu uso para fabricação em larga escala (MARTINS et al., 2019).

Figura 11 – Esquema representativo de funcionamento da técnica FSS



Fonte: Próprio autor

Neste trabalho uma nova perspectiva na produção de materiais absorventes utilizando borracha natural e hidrogel de poliacrilamida e carboximetilcelulose é apresentada. São produzidas membranas porosas constituídas por microfibras de borracha natural e também constituídas por microfibras incorporadas com hidrogéis. A técnica utilizada foi a fiação por sopro em solução, a qual se mostrou muito eficiente na produção de membranas de microfibras de BN (SOUSA et al., 2019). A borracha natural foi escolhida para este trabalho, pois além de ser um biopolímero obtido de fonte natural renovável com propriedades elásticas, a borracha natural é biocompatível (ALMEIDA et al., 2019) e apresenta atividade angiogênica (FRADE et al., 2004) potencializando o uso das membranas porosas também na área biomédica.

CAPÍTULO 2

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 MATERIAIS

2.1.1 Borracha natural

A borracha natural utilizada neste trabalho foi obtida de diferentes árvores de Seringueira (Hévea brasiliensis) clone RRIM-600 localizada na Fazenda Experimental da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS/UNESP) pelo processo de sangria. O látex coletado foi filtrado com uma peneira para eliminar possíveis sujeiras, estabilizado com hidróxido de amônia (pH 10 a 10,2) e armazenado em pote de vidro (Figura 12), o qual foi mantido em uma geladeira a uma temperatura de aproximadamente 5°C para posterior uso.

Figura 12 – a) Imagem da coleta do látex da seringueira pelo processo de sangria e b) látex estabilizado em amônia para ser armazenado em geladeira

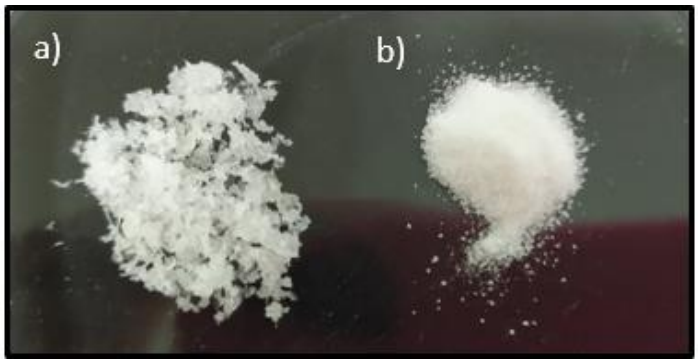
Fonte: Próprio autor

2.1.2 Hidrogel

O hidrogel na forma de partículas secas, foi fornecido pelo grupo de pesquisa "Compósitos e Nanocompósitos Híbridos (GCNH)", lotado no Departamento de Física e Química (DFQ,) Faculdade de Engenahria, Campus de Ilha Solteira, FEIS-UNESP. O hidrogel de poliacrilamida (PAAm) e carboximetilcelulose (CMC) foi obtido por meio de polimerização via radical livre. Para a obtenção do hidrogel foram adicionados em 30mL de água destilada, 1,8g do monômero acrilamida (concentração 6% m/v) e 0,3 g do polissacarídeo

carboximetilcelulose (concentração 1% m/v). Em seguida as soluções foram misturadas e adicionado 0,078g do agente de reticulação metilenobisacrilamida (MBAAm). Após 5 minutos, adicionou-se 1,0 mL da solução de N, N, N', N', - tetrametilenodiamida (TEMED) (0,2 mol/L). Em seguida, gás nitrogênio (N2) foi borbulhado na solução por 20 minutos com a finalidade de desoxigenação e por fim foi adicionado 2 mL (0,05 mol/L) do oxidante persulfato de sódio ($Na_2S_2O_8$) e a solução final obtida foi transferida para um molde de duas placas de acrílico (10/10 cm) separadas por um espaçador de borracha (0,5 cm). A solução permaneceu em temperatura ambiente por 24 horas para a total polimerização. Depois da polimerização, o hidrogel foi purificado com água destilada durante 5 dias, sendo que a água foi trocada a cada 24 horas. Nesse processo, reagentes que não foram polimerizados e que não participaram da reação são eliminados (YONEZAWA, 2016). Para obter o hidrogel em partículas, após a purificação, o hidrogel foi "macerado" utilizando uma peneira e colocados em placas de acrílico para finalmente ser secados na estuda a 40°C por aproximadamente 48 horas. Quando as partículas de hidrogel estavam secas percebeu-se que eram grandes em relação ao diâmetro da agulha espinal 18G (0,8mm) por onde passaria com a solução da borracha natural no momento da fiação. Por esse motivo essas partículas secas foram maceradas em um almofariz de ágata com pistilo, diminuindo consideravelmente o tamanho das partículas como ilustra a Figura 13.

Figura 13 – a) Hidrogéis sem macerar e b) hidrogéis macerados para produzir microfibras dos compósitos BN/H



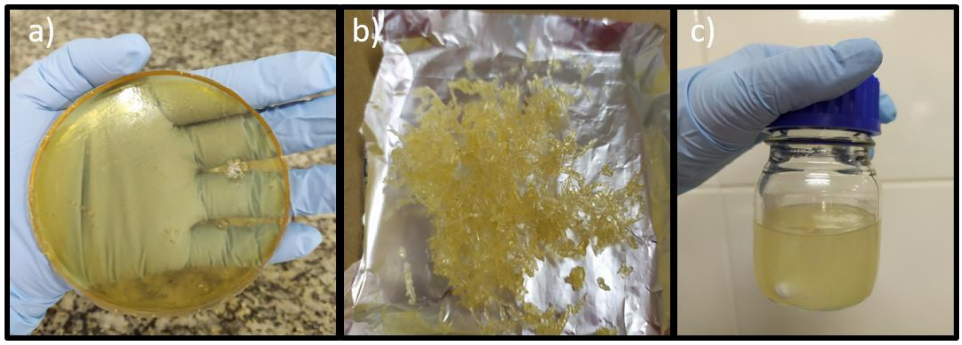
Fonte: Próprio autor

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Preparação de solução de borracha natural para FSS

O látex estabilizado com amônia e armazenado na geladeira, foi depositado em uma placa de Petri e deixado em uma estufa por 24h a 30°C, para evaporação da água e amônia. Após esse período, um filme de aproximadamente 1mm de espessura foi formada na placa de Petri. Para obtenção da solução, o filme foi picotado em pequenos pedaços e dissolvido em clorofórmio, na concentração desejada sob agitação mecânica por 12 horas. A Figura 14 ilustra o filme de borracha natural, a borracha cortada em pedaços pequenos e uma solução de borracha natural dissolvida em clorofórmio, em vidro hermético, pronta para fiação.

Figura 14 – a) Imagem do filme seco de borracha natural b) pedaços do filme de borracha natural (picotados), c) solução 4% m/v de borracha natural dissolvida em clorofórmio



Fonte: Próprio autor

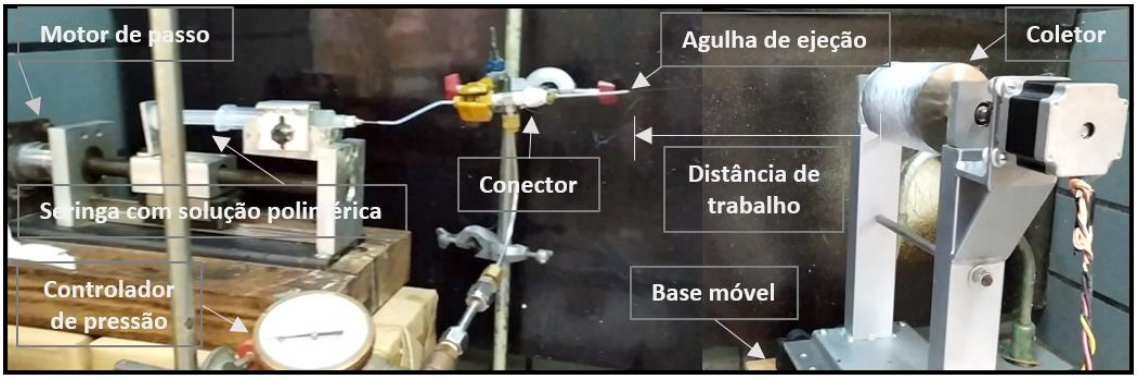
2.2.2 Preparação de dispersões das partículas de hidrogel em solução de BN para fiação

As dispersões das partículas de hidrogel na solução de borracha foram preparadas pelo seguinte procedimento. Primeiro, uma solução de BN (5% m/v) foi preparada dissolvendo 2,8g de BN em 56 mL de clorofórmio sob agitação mecânica por 12 horas. Em seguida, dispersões de hidrogel em clorofórmio nas concentrações de 7%, 14% e 28% (m/v) foram preparadas em 14 mL de clorofórmio sob agitação mecânica. Após 10 minutos em agitação as dispersões de hidrogel foram então adicionadas nas soluções de BN/clorofórmio obtendo um volume final de 70 mL e concentração borracha/clorofórmio de 4% m/v. Após as misturas, as razões mássicas obtidas dos compósitos foram BN/H(1:0,5), BN/H(1:1) e BN/H(1:2). A dispersão final ficou sob agitação por 30 minutos antes de serem fiadas.

2.2.3 Produção das microfibras de BN e dos compósitos BN/H com a técnica FSS

O sistema FSS utilizado neste trabalho foi desenvolvido no grupo de polímeros, o qual é apresentado na Figura 15. Para a obtenção das microfibras tanto da borracha natural e dos compósitos, a solução foi aspirada para uma seringa descartável, em seguida acoplada a um sistema de injeção e conectada a uma agulha espinal 18G. Vale destacar que a base do coletor é móvel controlada (ida e volta) pelo computador. A base móvel possibilita obter amostras mais largas.

Figura 15 – Imagem do sistema fiação por sopro em solução (FSS) utilizado na fiação das microfibras



Fonte: Próprio autor

2.3 CARACTERIZAÇÃO

2.3.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica FTIR foi utilizada para identificar e caracterizar os grupamentos funcionais presentes nos compósitos, buscando possíveis interações entre a borracha natural e o hidrogel. As amostras foram secas na estufa a 40°C, trituradas e misturadas com brometo de potássio (KBr) na razão em massa de 1/200 de hidrogel/KBr e prensadas com o intuito de formar pastilhas. As pastilhas foram analisadas através do espectrômetro Nicolet - NEXUS 670 FTIR, registrando 128 varreduras de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1}.

2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Um microscópio eletrônico de varredura (SEM, EVO LS15Zeiss) foi empregado para observar a morfologia da superfície, fraturada (em nitrogênio líquido) e não fraturada, de

amostras sem intumescer e intumescidas. No caso das amostras intumescidas, após o intumescimento, as amostras foram submersas em nitrogênio líquido, seguidamente liofilizadas durante 24 horas, com temperatura de aproximadamente -55°C. Para as análises com o MEV, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro.

2.3.3 Análise Térmica

2.3.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As analises térmicas por DSC foram realizados em um equipamento fabricado pela TA Instruments, modelo DSC 25. As amostras foram colocadas em porta amostras de alumínio e hermeticamente fechadas e as análises foram realizadas na faixa de temperatura de -90 a 200°C; com uma taxa de aquecimento de 10°C/mim em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/mim. Foram utilizados aproximadamente 6 mg de amostra para cada experimento. O hidrogel foi usado em forma partículas depois de ser macerados.

2.3.3.2 Análise Termogravimétrica

As propriedades térmicas das amostras foram também investigadas utilizando análises termogravimétrica. As curvas termogravimétricas foram obtidas por meio do equipamento fabricado pela TA Instruments, modelo SDT-Q600. Aproximadamente 11mg de amostra foram condicionadas em cadinho de alumina. As analises foram realizadas no intervalo de 25 a 600°C, com uma taxa de 10°C/mim e em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL/min. Para essas analises, as amostras foram previamente deixadas em estufa a temperatura de aproximadamente 40°C por 30 minutos.

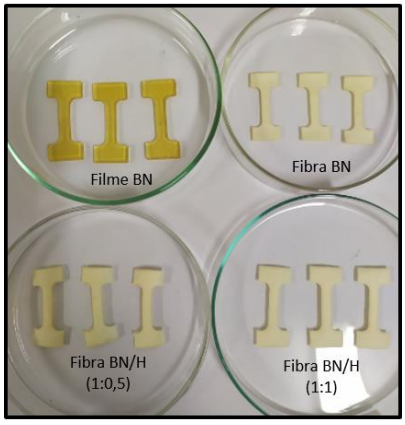
2.3.4 Análise mecânica

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados para avaliar a influência das partículas de hidrogel nas propriedades mecânicas da borracha natural. Os ensaios foram feitos em 3 corpos de prova para cada amostra (Figura 16). Para os ensaios as amostras foram condicionadas por 30 minutos a temperatura de 40°C para eliminação de umidade.

Foi utilizado um equipamento da marca Instron modelo 3369 acoplado a um computador para registrar os dados. Os ensaios seguiram conforme a norma ASTM-D412, com uma cela de carga de 500 N, velocidade de deformação de 500 $mm.min^{-1}$ em temperatura

ambiente de aproximadamente 25°C e umidade por volta de 50%. A faca de corte (cutting die) ASTM – D1708.

Figura 16 – Imagem dos corpos de prova para os testes de tração



Fonte: Próprio autor

2.3.5 Grau de intumescimento (Q)

A capacidade de absorção da borracha natural e dos compósitos (borracha natural com diferentes concentrações de hidrogel) foram investigadas a partir de medidas de grau de intumescimento em água destilada. O grau de intumescimento (Q) foi calculado através da razão entre massa da amostra intumescida (Mt) pela massa da amostra seca (Ms)

$$Q = \frac{\mathrm{Mt}}{\mathrm{Ms}} \qquad (1)$$

Para a determinação do grau de intumescimento, foram realizados ensaios em triplicata. Para isso as membranas microfibrosas de BN e dos compósitos foram cortados na forma circular com diâmetro de 2,6 cm. O hidrogel, na forma de pastilha, foi cortado com um diâmetro de 2,0cm. Todas as amostras foram condicionadas a temperatura de 40°C por 30 minutos. Vale destacar que para determinar o tempo de 30 minutos foi realizado um teste de umidade com as mesmas amostras, verificando a não variação de massa a partir desse tempo. As amostras foram pesadas em uma balança analítica e então colocadas em pequenos frascos com 20mL de água destilada para serem intumescidas.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Microfibras de borracha natural

Para produzir as microfibras de borracha, 5mL de solução na concentração de 4% m/v foi colocada em uma seringa descartável com capacidade de 5mL, e então conectada a uma agulha espinal de 18G. Esse sistema seringa-agulha, foi então acoplado a um sistema de injeção controlada. Foram usadas as velocidades de rotação do coletor de 25 e 80 rpm, taxa de injeção de 226 e 283 µL/mim, movimentação controlada (ida e volta) da base móvel do coletor (velocidade de 150 mm/min e deslocamento de 4mm), e também sem movimentação. Microfibras de BN obtidas com o coletor com rotação 25 rpm foram denominados como: BN25-M, BN25-SM, onde M e SM significam base movimentando e sem movimento da base, respectivamente. Microfibras obtidas com o coletor com rotação 80 rpm foram denominadas como: BN80-M e BN80-SM. As microfibras foram coletadas em um cilindro metálico recoberto em papel alumínio, sendo em média a largura e comprimento da manta de cada teste 30x230 mm, respectivamente (Figura 19). Os parâmetros de taxa de injeção, pressão do gás e distância de trabalho, os quais produziram microfibras são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros usados na fiação dos testes de microfibras de BN. As soluções estão na concentração de 4%

Microfibra	Taxa de injeção (µL/mim)	Pressão (kPa)	Distância de Trabalho (mm)
BN25 – M	226	350	250
BN25 – SM	226	350	250
BN80 - M	283	400	250
BN80 – SM	283	400	250

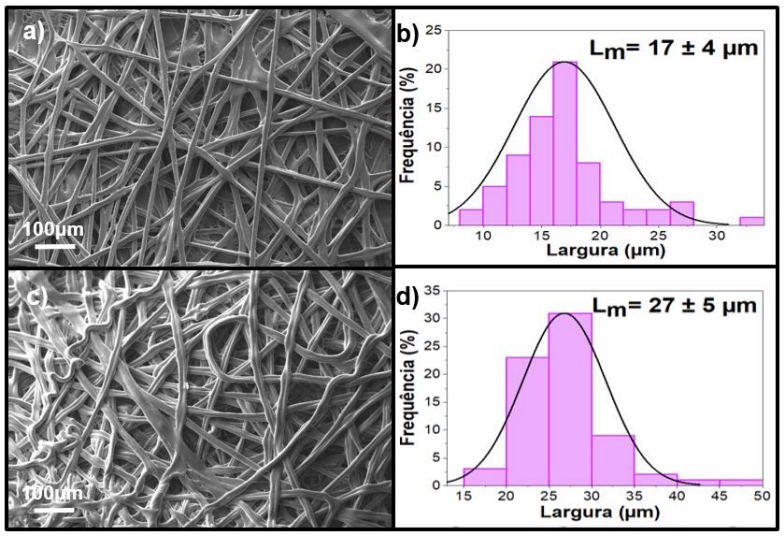
Fonte: Próprio autor

Vale destacar que, no início também foram feitos testes com soluções de borracha de 3%, 5%, 6% e 7%, utilizando diferentes parâmetros como distância de trabalho, distância da agulha espinal com o bico do conector, taxa de injeção, pressão, distância do coletor, porém durante os experimentos foi observado alguns problemas como o entupimento da agulha, a não formação constante das fibras etc. Esses resultados não foram apresentados neste trabalho.

Como ilustra a Figura 17, as microfibras apresentaram uma morfologia em forma de fitas planas, diferentes das estruturas cilíndricas comumente observadas em membranas

produzidas por FSS usando outros tipos de polímeros (CERNA et al, 2019; VILCHES, 2019). Conforme relatado por Martins et al. (2019), as características finais das fibras produzidas por FSS dependem de vários parâmetros, que incluem a massa molecular do polímero, o tipo de solvente, a concentração e a viscosidade da solução de polímero, pressão de gás, taxa de injeção, distância de trabalho, umidade e temperatura, pois nesses dois últimos parâmetros podem influenciar a taxa de evaporação do solvente do jato do polímero. Todos esses parâmetros podem interferir diretamente nos diâmetros e na morfologia da fibra. O formato achatado das fibras encontrado neste trabalho é resultado do colapso entre as fibras as quais ainda contem solventes. No trajeto, dependendo da espessura, as microfibras podem secar de fora para dentro e o solvente assim encapsulado migram para as bordas quando as fibras são coletadas e, consequentemente, elas se colapsam resultando em um formato achatado (SOUSA et al., 2019).

Figura 17 – Microfibras obtidas das amostras: a) BN25-M b) histograma da distribuição das larguras das microfibras BN25-M e valor médio obtido c) BN25-SM d) histograma da distribuição das larguras das microfibras BN25-SM e valor médio obtido



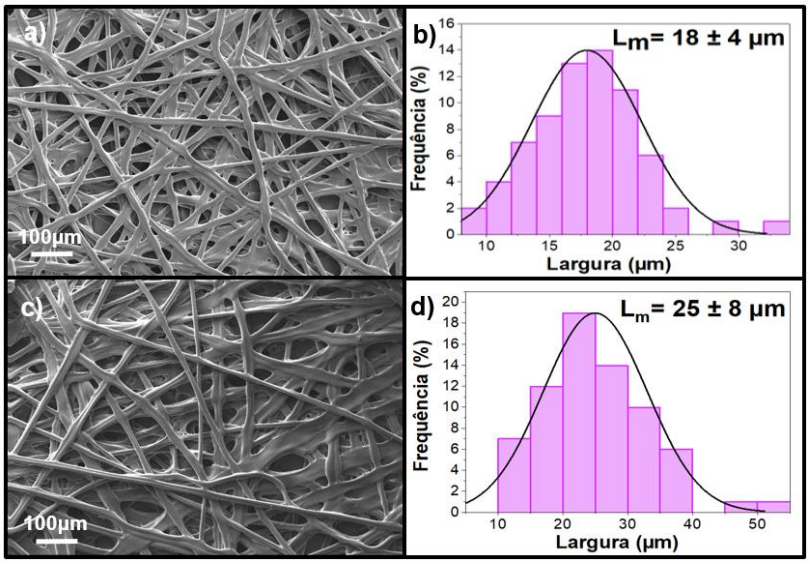
Fonte: Próprio autor

Observa-se que não há diferenças significativas entre as morfologias das amostras obtidas com a base parada ou em movimento. Verifica-se também, que quando a base está em movimento há maior variação das larguras das microfibras, mas com largura média menor, por volta de 17 µm. Com a base parada as fibras são mais homogêneas em relação a sua largura, possuindo uma largura média de 27 µm, o que é maior do que da base em movimento. Diferentemente dos polímeros termoplásticos, a borracha quando é submetida ao

processamento via fiação por sopro, um filamento é gerado e próximo do coletor ele é dividido em diversos filamentos (sub filamentos) que tocam o coletor. Assim, com a base em movimento, o caminho percorrido pelos “sub filamentos” é maior fazendo com que as fibras assim formadas se tornam mais finas.

Aumentando a taxa de injeção fez-se necessário aumentar a pressão do ar, uma vez que aumenta a quantidade de solução a ser fiada. Também fez se necessário aumentar a rotação do coletor para 80 rpm para se obter a deposição contínua das fibras no coletor. Como observado anteriormente verifica-se que quando a base está em movimento a largura média das microfibras são menores em relação à base parada (Figura 18a e 18c).

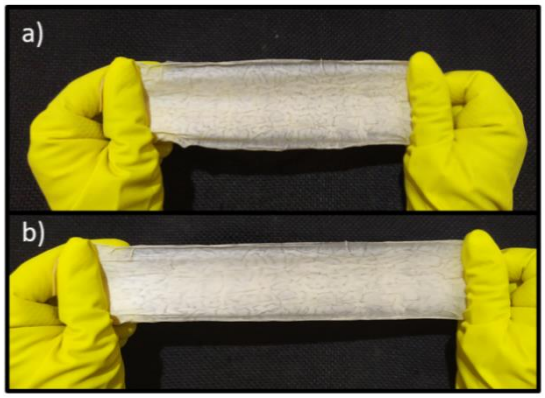
Figura 18 – Microfibras obtidas das amostras: a) BN80-M b) histograma da distribuição das larguras das microfibras BN80-M e valor médio obtido c) BN80-SM d) histograma da distribuição das larguras das microfibras BN80-SM e valor médio obtido



Fonte: Próprio autor

Para ilustração, a Figura 19 apresenta a fotografia de uma amostra BN80-M sem e com força aplicada. É possível observar que a membrana apresenta muito boa manuseabilidade e deformação.

Figura 19 – Manta de microfibras de BN80-M a) sem esticar e b) esticada



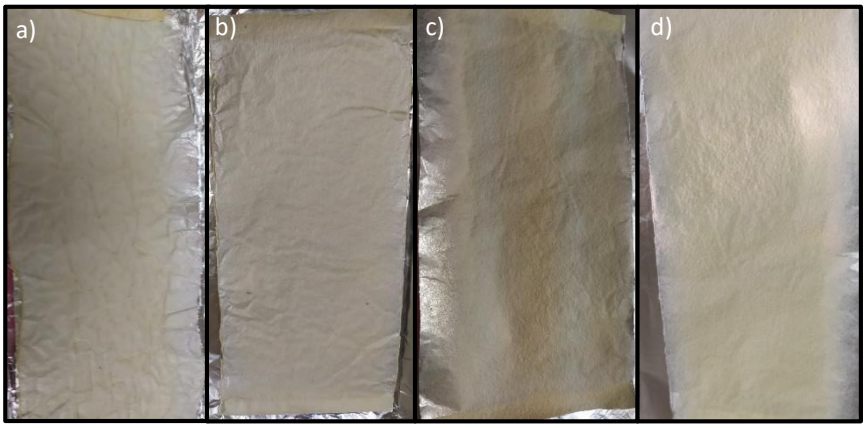
Fonte: Próprio autor

3.2 Microfibras dos compósitos de BN incorporadas com partículas de hidrogel

Como referência para as fibras compósitas, utilizou-se os seguintes parâmetros para a produção microfibrosa de borracha natural: solução 4%, taxa de injeção 283 µL/mim, rotação do coletor 80rpm, pressão 400kPa e distância de trabalho 250mm. O volume da solução de 4% total usada foi de 70 mL, o valor de viscosidade de 3,87 Pa.s, a qual foi medida através do sistema Brookfield Thermosel com um viscosímetro rotacional DV-II + (modelo LVDV-II). A velocidade da base móvel foi de 150 mm/min com deslocamento de 46 mm. A manta obtida apresentou largura e comprimento de 85x230 mm, respectivamente (Figura 20a). As medidas da taxa de injeção, pressão do gás e distância de trabalho são apresentadas na Tabela 2.

Para a obtenção das membranas compósitas microfibradas foi usada uma seringa descartável de 10 mL acoplada à agulha espinal de 18G. A solução usada foi de 70 mL para cada um dos compósitos BN/H (1:0,5), BN/H (1:1) e BN/H (1:2) sendo o valor de suas viscosidades de 4,03 Pa.s, 4,50 Pa.s e 5,04 Pa.s, respectivamente. Segundo os valores das viscosidades, pode-se verificar que, a viscosidade das microfibras compósitas aumentou de acordo com o teor das partículas de hidrogel. A velocidade de rotação do coletor foi de 80 rpm, a velocidade da base móvel foi 150 mm/min com 46 mm de deslocamento. As mantas obtidas apresentaram larguras e comprimentos em média de 85x230 mm, respectivamente (Figura 20b, 20c e 20d). Para cada solução compósita de BN/hidrogel foi necessário reajustar os parâmetros para a fabricação das microfibras. Os parâmetros encontrados estão apresentados na Tabela 2.

Figura 20 – a) Membrana microfibrosa de borracha natural pura; dos compósitos b) BN/H (1:0,5), c) BN/H (1:1) e d) BN/H (1:2)



Fonte: Próprio autor

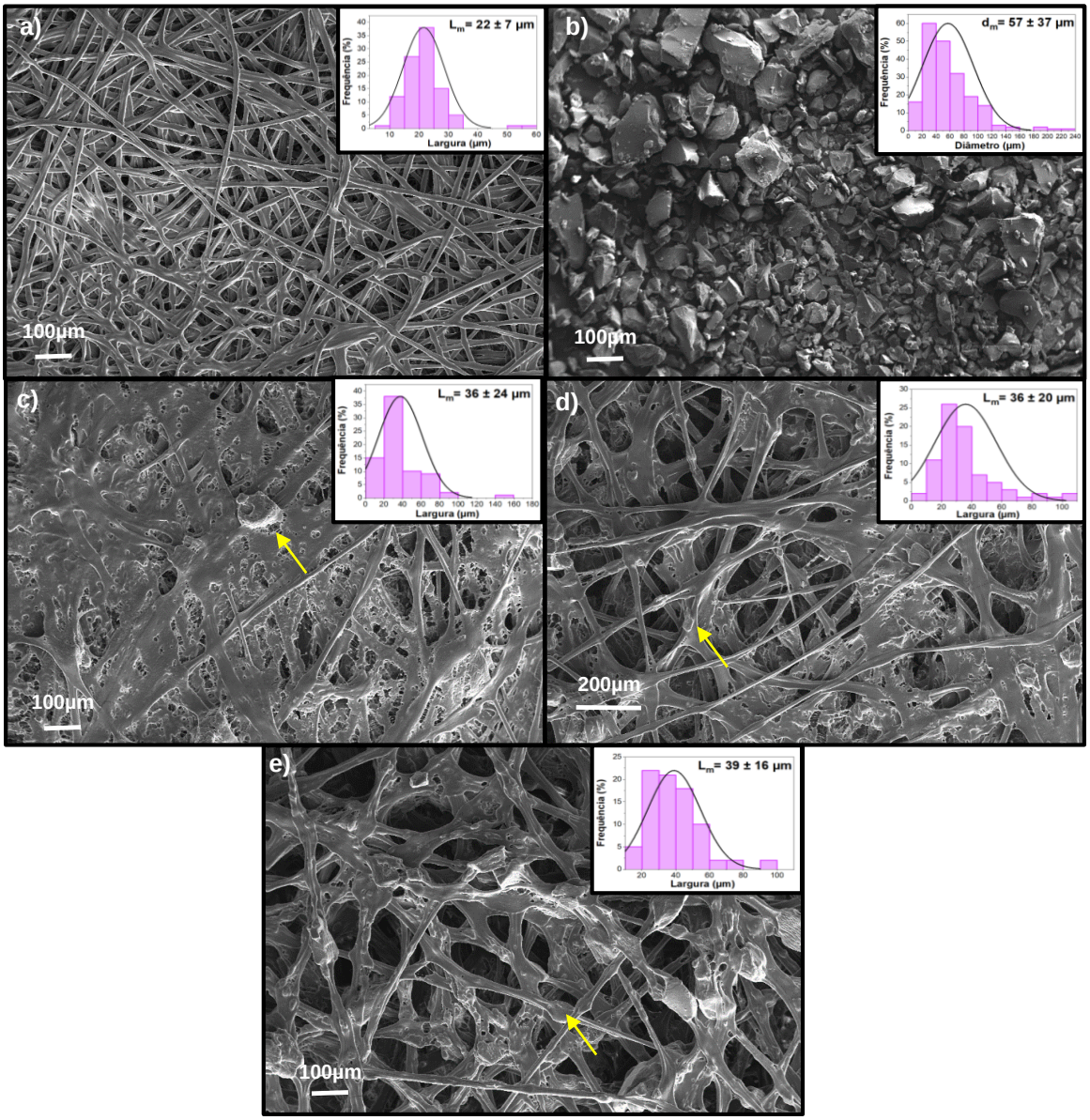
Tabela 2 – Parâmetros usados na fiação das microfibras de BN e dos compósitos

Microfibra	Taxa de injeção (µL/mim)	Pressão (KPa)	Distância de trabalho (mm)
BN pura	283	400	250
BN/H (1:0,5)	618	400	190
BN/H (1:1)	848	400	130
BN/H (1:2)	1148	400	100

Fonte: Próprio autor

A Figura 21 apresenta as micrografias obtidas de membranas fibrosas produzidas a partir das soluções compósitas de BN/hidrogéis, de borracha pura (para efeito de comparação) e do hidrogel macerado. Verifica-se que as partículas de hidrogéis apresentam tamanhos e morfologias diversas, não seguindo um padrão. Foi feito uma avaliação dos tamanhos das micropartículas considerando sua maior dimensão e o resultado é o histograma incluído na Figura 21b. O valor médio obtido foi de 57µm. Para as membranas compósitas Figura 21c, 21d e 21e, verifica-se a presença dos hidrogéis, principalmente para as amostras com maior concentração de hidrogel (Figura 21d e 21e), mostrando a sua incorporação nas microfibras.

Figura 21 – Morfologia a) Superfície de BN pura b) Partículas de hidrogel maceradas c) Superfície das microfibras do compósito BN/H (1:0,5 d) Superfície das microfibras do compósito BN/H (1:1) e) Superfície das microfibras do compósito BN/H (1:2)



Fonte: Próprio autor

Verifica-se também certa tendência de formação de filme para amostra BN/H(1:0,5) que diminui com o aumento do conteúdo de hidrogel. Para fazer a dispersão BN/hidrogel, o hidrogel é disperso primeiramente em clorofórmio. Embora o hidrogel seja um material hidrofílico, acredita-se que uma pequena quantidade de clorofórmio é absorvida e mantida quando essa dispersão é misturada com a solução de borracha natural. Quando a dispersão de BN/hidrogel é fiada, é provável que o clorofórmio contido no hidrogel não seja totalmente evaporado durante a trajetória até o coletor. Como consequência, esse clorofórmio adicional é liberado formando zonas de filmes. À medida que a porcentagem de hidrogel aumenta, a quantidade de borracha diminui. Embora possa haver maior quantidade de clorofórmio associado ao aumento da porcentagem de hidrogel, por outro lado, a menor quantidade de borracha em contato com o hidrogel (menor encapsulamento) e consequentemente com o solvente, compromete menos a morfologia das fibras.

Nas membranas pura e compósitas também avaliou-se a largura das fibras, como mostram os histogramas incluídos nas Figuras 22ª, 21c, 21d e 21e. os Os valores médios das larguras das microfibras das amostras BN, BN/H(1:0,5), BN/H(1:1) e BN/H(1:2) foram, respectivamente, 22 ± 7 μm, 36 ± 24 μm, 36 ± 20 μm e 39 ± 16 μm, indicando uma tendência de aumento com o aumento da viscosidade da solução.

3.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho possibilitou identificar os principais grupos presentes nas microfibras de BN, nos compósitos de BN/H e nas partículas de hidrogel constituído de PAAm e CMC. A Tabela 3 apresenta as principais atribuições espectroscópicas encontradas nos espectros presentes na Figura 22.

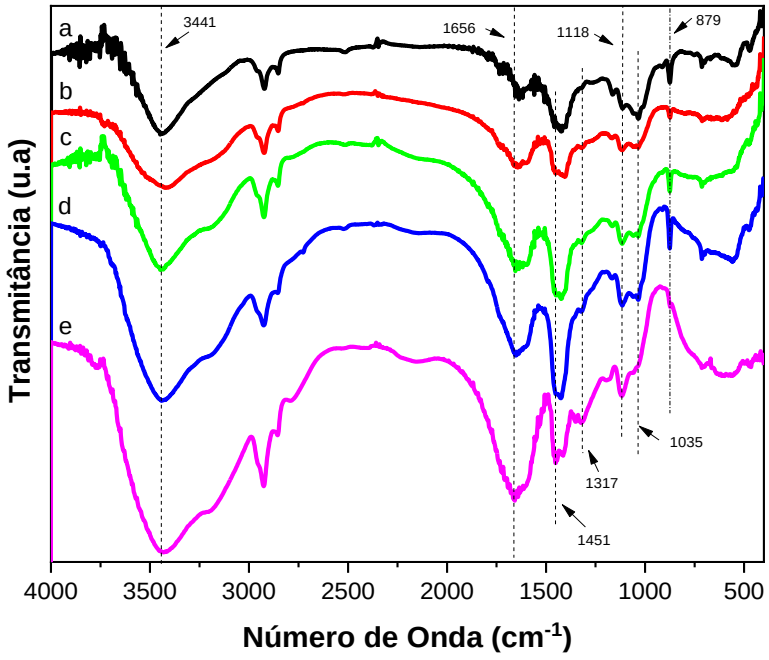
Os picos de absorção característicos da BN foram localizados em 3441, 2924, 2853, 1640, 1431, 1035 e 879 cm^{-1}. A absorção em 3441 cm^{-1} foi atribuída às vibrações de estiramento OH e NH. As absorções em 2924 e 2853 cm^{-1} foram referentes ao estiramento assimétrico C-H e simétrico CH_2. O pico 1640 cm^{-1} foi caracterizado como vibração de alongamento da amida (C=O), enquanto os picos em 1431 e 1035 cm^{-1} foram atribuídos à deformação CH_3 e estiramento CH_3, respectivamente. Por fim, a absorção em 879 cm^{-1} foi atribuída à deformação do tipo abano CH_3 de unidades de isopreno.

No espectro do hidrogel constituído de PAAm e CMC, os picos de absorção foram localizados em 3425, 2924, 1661, 1451, 1317 e 1118 cm^{-1}. A absorção em 3425cm^{-1} foi atribuída às vibrações de estiramento NH. O pico 2924 foi caracterizado como vibrações

assimétricas CH_2. As absorções 1661 e 1451 cm^{-1} foram referentes às vibrações de alongamento de deformação axial da carbonila e ligações C-N respectivamente, enquanto o pico 1317 cm^{-1} foi atribuído às vibrações COH e HCC. Por fim, a absorção em 1118 cm^{-1} foi atribuída às vibrações simétricas C-C.

Os espectros de FTIR dos compósitos BN/H apresentaram uma conjunção das principais absorções observadas tanto para o hidrogel quanto para a BN. Nos espectros dos compósitos observou-se uma predominância do espectro de absorção do hidrogel em detrimento da BN. Absorções localizadas em 3441, 2924, 2853, 1640, 1431, 1035 e 879 cm^{-1} em todos os compósitos foram atribuídas à presença da BN e adicionalmente, picos de absorção característicos do hidrogel encontram-se presentes em 3425, 2924,1661, 1451, 1317 e 1118 cm^{-1}. Nos espectros dos compósitos não aparecem deslocamentos de suas posições em relação aos polímeros puros. Esse resultado indica não haver interações químicas entre os dois materiais apontando que o hidrogel age apenas como preenchimento na matriz borracha, ou seja, interação física apenas.

Figura 22 – Espectros de FTIR de microfibras de: a) Borracha natural, b) compósito BN/H (1:0,5), c) compósito BN/H (1:1), d) compósito BN/H (1:2) e e) Hidrogel. As linhas pontilhadas destacam os picos das principais absorções.



Fonte: Próprio autor

Tabela 3 – Principais bandas de absorção no infravermelho encontradas para: borracha natural (BN), hidrogel (H) e compósitos BN/H

Atribuições	BN Número de Onda (cm^{-1})	H Número de Onda (cm^{-1})	COMPÓSITOS BN/H Número de Onda (cm^{-1})	REFERÊNCIA
Estiramento NH	-	3425	3425	Nascimento et al., (2016)
Vibrações assimétricas CH_2	-	2924	2924	Nascimento et al., (2016)
Vibrações de alongamento de deformação axial da carbonila e ligações C – N	-	1661-1451	1661 - 1451	Nascimento et al., (2016)
Vibrações COH e HCC		1317	1317	Gonzalez et al., (2014)
Vibrações simétricas C-C	-	1118	1118	Nascimento et al., (2016)
Vibrações de estiramento OH e NH	3441	-	3441	Herculano (2009)
Estiramento assimétrico C-H e simétrico CH_2	2924 e 2853	-	2924 e 2853	Martin (2019) Herculano (2009)
Vibração de alongamento da amida (C=O)	1640	-	1640	Agostini et al., (2008)
Deformação CH_3	1431	-	1431	Herculano (2009)
Estiramento CH_3	1035	-	1035	Herculano (2009)
Abano CH_3	879	-	879	Agostini et al., (2008)

Fonte: Próprio autor

3.4 Análise Térmica

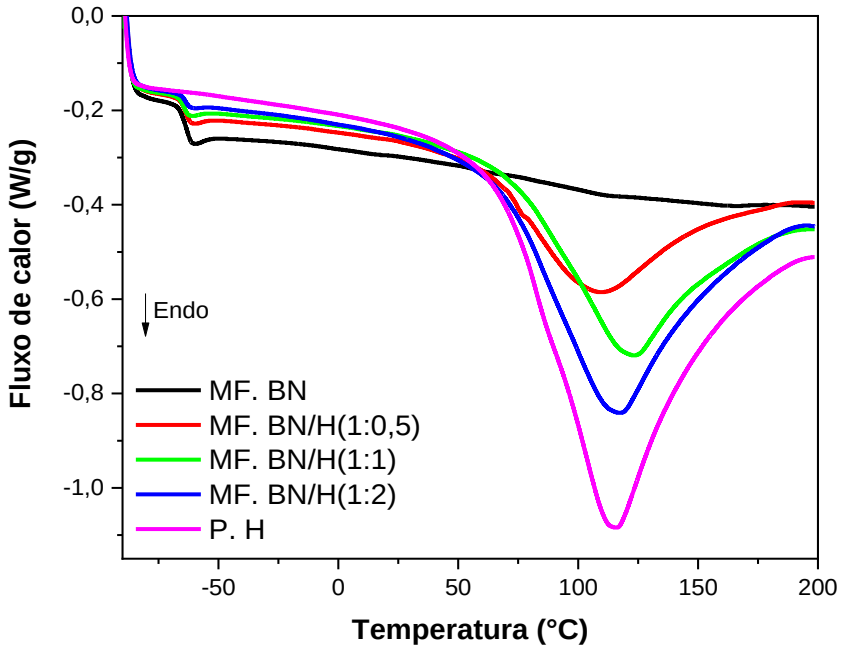
3.4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 23 apresenta os resultados das análises de DSC para as microfibras de borracha natural, partículas de hidrogel e das microfibras dos compósitos BN/H. Verifica-se que a membrana fibrosa de BN apresentou uma temperatura de transição vítrea (Tg) em -64,0°C, o que está em concordância com os valores encontrados na literatura (Silva et al., 2014). Para os compósitos BN/H(1:0,5), BN/H(1:1) e BN/H(1:2) os valores encontrados foram de -64,5, - 64,0 e -63,6°C, respectivamente. Observa-se uma tendencia no aumento da Tg com o aumento da quantidade de hidrogel no compósito o que pode estar relacionado a dificuldade de movimentação da cadeia imposta pela grande quantidade de partículas de hidrogel.

Na curva de DSC do hidrogel observa-se um evento endotérmico em 114,8°C com absorção de energia de 247,2 J/g. Esse mesmo evento também pode-se observar nas curvas das microfibras dos compósitos de BN/H(1:0,5), BN/H(1:1) e BN/H(1:2) sendo seus valores: 109,4; 123,2 e 116,5°C e entalpia de 92,2; 112,7 e 170,8J/g, respectivamente. Pode-se afirmar que, quanto maior o teor do hidrogel maior a absorção de energia. Segundo Alves et al. (2011) a

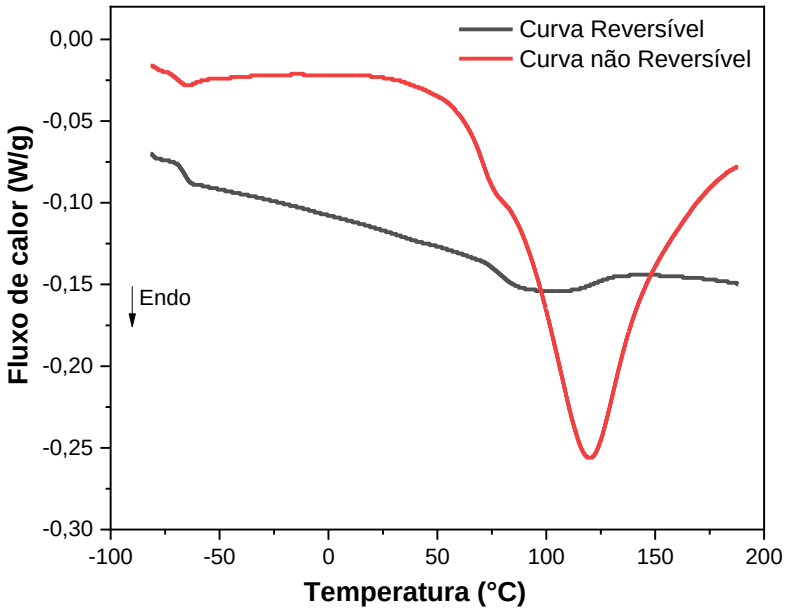
transição vítrea (Tg) da poliacrilamida PAAm pura é em torno de 97°C e a Tg do hidrogel de PAAm-co-MC está entre 90 e 117°C. Ibrahim et al. (2013), associa esse evento à evaporação de moléculas de água de hidratação. Esse evento está associado à sobreposição de um evento reversível (transição vítrea), e a eventos irreversíveis como ilustra as curvas representativas de DSC para a amostra BN/H(1:1) na Figura 24. Para obter as curvas reversíveis e não reversíveis as amostras foram aquecidas na faixa de -90 a 200°C com uma taxa de 5°C/min. e uma modulação de 1°C por 60s. Observa-se que quanto maior a quantidade do hidrogel, maior é o valor da variação da entalpia o que pode estar relacionada ao aumento de água de hidratação no compósito, em concordância com os dados de TG.

Figura 23 – Curvas de DSC das microfibras de BN, BN/H(1:0,5), BN/H (1:1), BN/H(1:2) e das partículas de hidrogel



Fonte: Próprio autor

Figura 24 – Curvas de DSC reversíveis e não reversíveis das microfibras do compósito BN/H(1:1).



Fonte: Próprio autor

3.4.2 Análise Termogravimétrica

As Figuras 25 e 26 apresentam as curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria diferencial (DTG) das microfibras de BN, dos compósitos (BN/H) e das partículas de hidrogel. A perda de massa das microfibras de BN na faixa de 25-300°C foi atribuída à evaporação de água (abaixo de 120°C) e à decomposição de componentes não borracha, por exemplo, ácidos graxos (na faixa de 150-300°C) (AGOSTINI et al., 2008). A perda de massa estimada devido a esses dois processos foi de aproximadamente 7%. Um terceiro evento é observado na faixa de 300 - 450°C tal como é mostrado na Figura 26. Este evento aparece como o pico mais intenso e foi atribuído à decomposição estrutural das cadeias de BN (SOUSA et al., 2019).

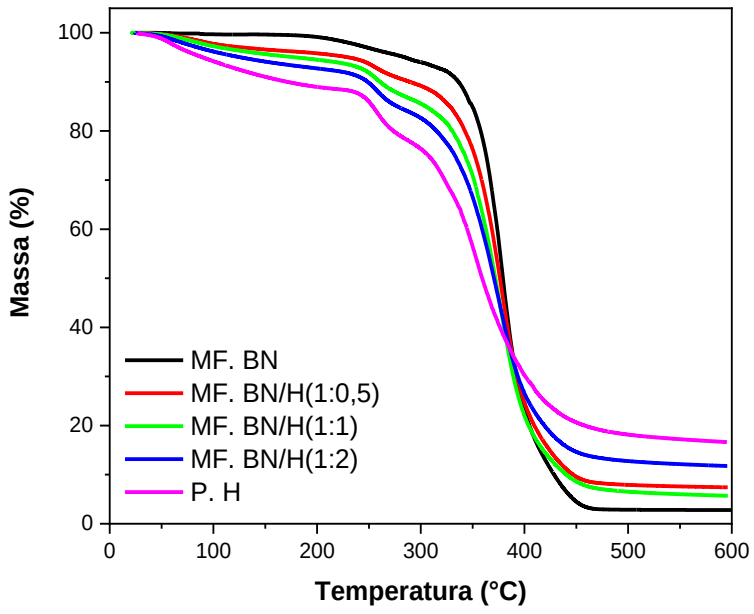
Na curva do hidrogel puro são observados 3 eventos principais. No primeiro evento, para temperaturas abaixo de 200°C, com perda de massa de aproximadamente 12%, é atribuído a perda de água e voláteis (YONEZAWA, 2016). No segundo evento no intervalo de 200 até 290°C tal como é observado na Figura 26, corresponde a uma perda de massa de aproximadamente 13%. Segundo Aouada et al. (2011), neste intervalo de temperatura acontece a degradação dos grupamentos amidas da PAAm e MBAAm, e em aproximadamente 250°C refere-se à liberação de H_2O, NH_3 e CO_2 a partir da imidização. No terceiro evento acontece em uma faixa de temperatura entre 290 e 600°C, corresponde a uma perda de massa total de

60% está relacionado com degradações das cadeias poliméricas. Acima dos 300°C as amidas da PAAm e MBAAm se decompõem para formar grupamentos nitrilas e hidrocarbonetos (AOUADA et al., 2011).

Cabe destacar que de acordo com Bao et. Al., (2011) as ligações C-O-C da cadeia do CMC começam a serem rompidas entre 168-236°C. Segundo Lin et. Al., (2015) a desidroxilação do CMC acontece entre 240-330°C e Oliveira (2009) descreveu também que a temperatura máxima de degradação do CMC está entre 287-307,4°C.

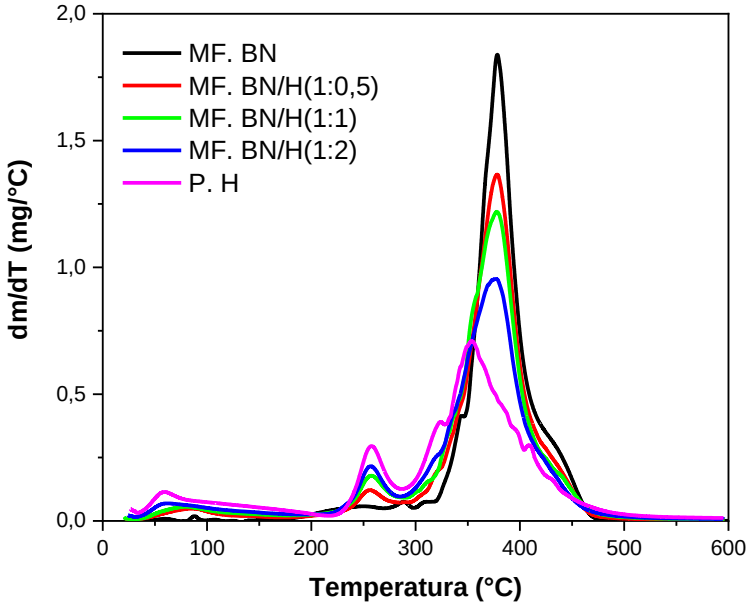
Os compósitos exibiram perfis térmicos semelhantes. Observa-se um aumento de perda de massa no intervalo de 25-200°C e 200-290°C, com o aumento de partículas de hidrogel nas microfibras. No primeiro intervalo, este aumento está relacionado principalmente ao aumento de água no compósito. Observa-se também que no segundo intervalo o pico de degradação não apresenta deslocamento indicando que esse processo de degradação não é influenciado pela presença da borracha natural. A massa residual também aumentou com o aumento do conteúdo de hidrogel no composito.

Figura 25 – Curvas de TG das microfibras de BN, BN/H(1:0,5), BN/H (1:1), BN/H(1:2) e das partículas de hidrogel



Fonte: Próprio autor

Figura 26 – Curvas de DTG das microfibras de BN, BN/H(1:0,5), BN/H (1:1), BN/H(1:2) e das partículas de hidrogel

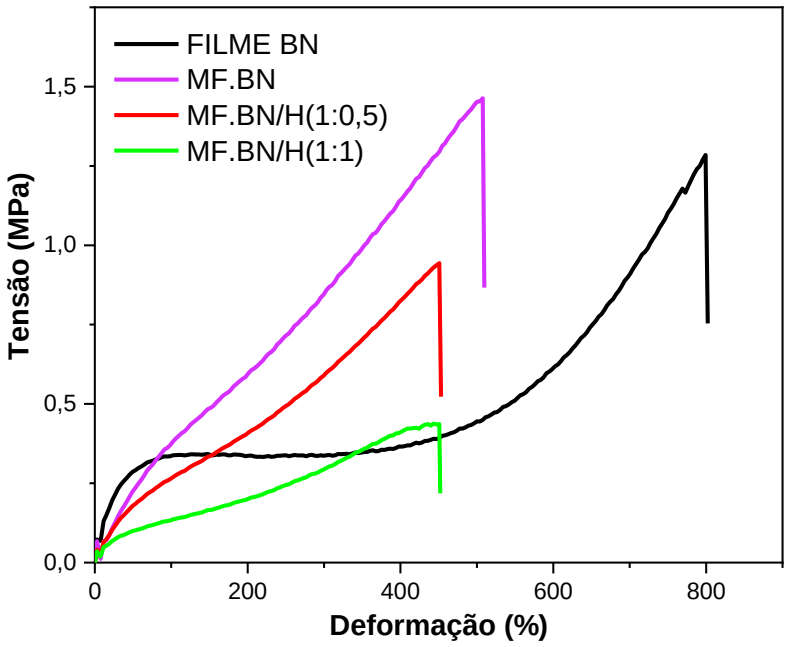


Fonte: Próprio autor

3.5 Análise mecânica – Ensaios de tração

Ensaios de tração foram realizados em filme denso de BN, em membranas formadas por microfibras de BN e formadas por microfibras incorporadas com hidrogéis; BN/H(1:0,5) e BN/H(1:1). Os resultados estão apresentados na Figura 27. O perfil da curva de tensão-deformação para a membrana fibrosa de BN é bastante diferente do perfil do filme denso. A borracha natural (filme denso) apresentou um comportamento típico de um polímero elastomérico, exibindo deformação e tensão na ruptura de 764 ± 71 % e 0,86 ± 0,38 MPa, respectivamente. Por outro lado, a membrana fibrosa apresentou um aumento de aproximadamente 65% e um decréscimo de 35% na tensão e deformação na ruptura, respectivamente, em relação ao filme denso de BN. Este aumento é atribuído ao alinhamento das microfibras durante o tensionamento adicionado ao estiramento sofrido por estas durante sua fabricação bem como à forte adesão que ocorre nos pontos de contatos entre as microfibras.

Figura 27 – Curvas de tração de filme de BN e das microfibras de BN, e compósitos BN/H(1:0,5), BN/H (1:1)



Fonte: Próprio autor

As curvas de tensão-deformação dos compósitos apresentaram um perfil semelhante ao perfil da curva da membrana microfibrosa. A tensão na ruptura e os módulos de tensão a 100 e 300% de deformação, diminuiram com o aumento do conteúdo de hidrogel nas microfibras, como mostra os valores presentes na Tabela 4. Para o compósito BN/H(1:0,5) e BN/H(1:1) essa redução na tensão de ruptura foi de 43% e 69%, respectivamente, em relação ao filme formado por microfibra. Este comportamento indica que as partículas de hidrogel agem basicamente como preenchimento em concordância com os resultados de FTIR. Por outro lado, a deformação na ruptura foi menor que 12% para os compósitos em relação ao filme microfibrado de BN. Essa pequena variação ocorre pelo fato das micropartículas de hidrogel atuaram como pontos de ruptura.

Tabela 4 – Valores da tensão de ruptura, deformação de ruptura e o módulo de força a 100%, 300% e 500% de deformação para filme e fibra de BN e fibras dos compósitos BN/H(1:0,5), BN/H (1:1)

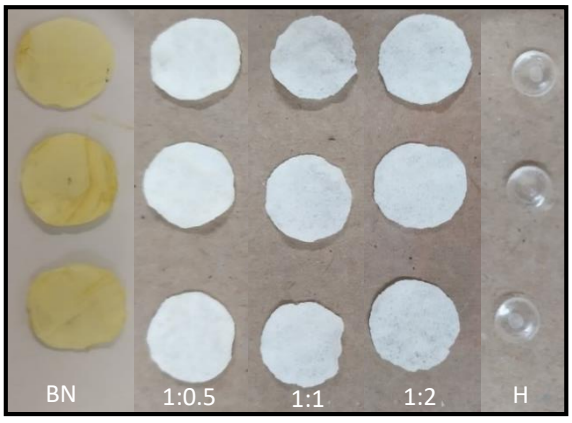
Amostras	Tensão 100% (MPa)	Tensão 300% (MPa)	Tensão 500% (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
Filme BN	0,33 ± 0,02	0,33 ± 0,03	0,45 ± 0,02	0,86 ± 0,38	764 ± 71
Fibra BN	0,38 ± 0,003	0,86 ± 0,01	1,45 ± 0,00	1,42 ± 0,06	485 ± 20
Fibra BN/H (1:0,5)	0,28 ± 0,01	0,62 ± 0,04	-----	0,80 ± 0,25	433 ± 21
Fibra BN/H (1:1)	0,14 ± 0,005	0,30 ± 0,01	-----	0,44 ± 0,002	454 ± 5

Fonte: Próprio autor

3.6 Grau de intumescimento (Q) das microfibras de BN e dos compósitos

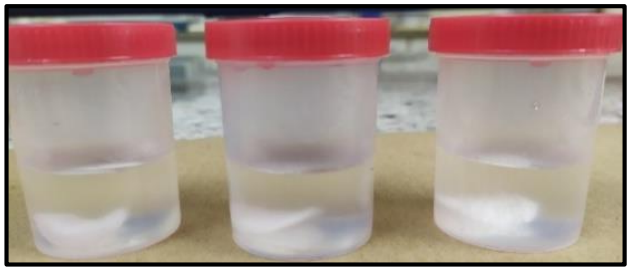
O grau de intumescimento é um parâmetro muito importante para varias aplicações quando são utilizados os hidrogéis. Neste trabalho, a influência das concentrações dos hidrogéis nos compósitos BN/H (1:0,5; 1:1; 1:2) foi avaliada por meio do grau de intumescimento, em água, em função do tempo. Para os ensaios, realizados em triplicata, as microfibras e os hidrogéis foram cortados em forma circular (Figura 28), e então colocadas para secar em uma estufa com temperatura controlada de 40°C por 30 minutos, isto é, para tirar a umidade absorvida no ambiente. Após essa etapa, as mesmas foram pesadas em uma balança analítica e posteriormente colocadas em pequenos frascos com 20mL de água destilada para serem intumescidas (Figura 29).

Figura 28 – Imagem das membranas de microfibras de BN, dos compósitos e hidrogel utilizadas nos ensaios de intumescimento



Fonte: Próprio autor

Figura 29 – Recipientes utilizados para os ensaios em triplicata de intumescimento em água destilada das amostras BN/H (1:2)

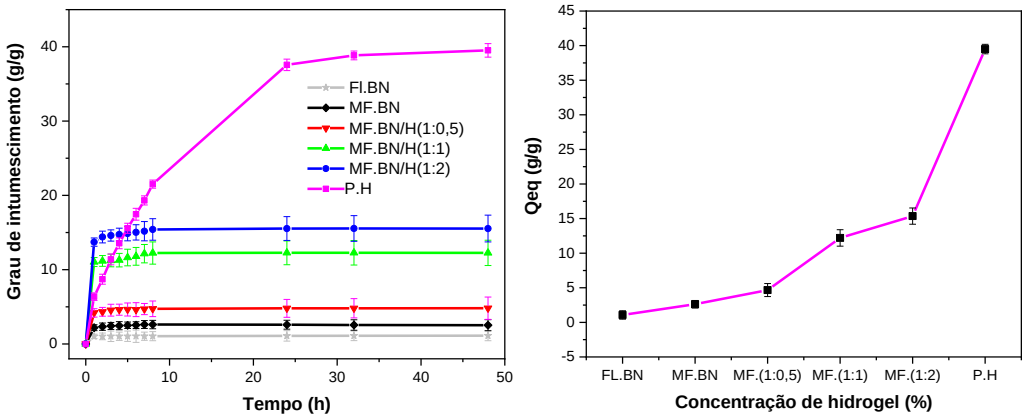


Fonte: Próprio autor

Para cada medida, a amostra foi retirada do meio de intumescimento, e sua superfície foi "suavemente" seca com papel para remover o excesso de água. Em seguida a amostra foi pesada e então retornada para o mesmo frasco. Após atingir o equilíbrio de intumescimento observou-se um aumento no diâmetro e espessura dos compósitos. Os diâmetros das amostras compósitas BN/H(1:0,5). BN/H(1:1) e BN/H(1:2), antes do intumescimento, foi de 20mm e depois de intumescida foi de 21mm, 23mm e 25mm, respectivamente. As espessuras mudaram de 0,45mm, 0,50mm e 0,60mm para 1,5mm, 2mm e 3mm, respectivamente.

Como comparação, fez se também o teste de intumescimento para a membrana densa de BN. Os resultados estão apresentados na Figura 30. Vale destacar que de acordo com a Equação 1, os valores de Q são adimensionais. Alguns autores mostram os resultados em função de g/g, o que representa grama de água por grama de hidrogel seco adicionado. Observa-se que o hidrogel puro atingiu o equilíbrio em aproximadamente 39,50g/g, após 48 horas, observando-se assim o grande potencial de absorção de água tal como é relatado por Nascimento et al. (2016) e Yonezawa (2016). Grupamentos hidroxilas presentes nas cadeias poliméricas de PAAm e MBAAm e grupos polares nas cadeias do CMC, são responsáveis pela absorção da água pelo hidrogel (BORTOLIN et al., 2012 & NASCIMENTO et al., 2016).

Figura 30 – Curvas de intumescimento das membranas densa de BN, microfibras de BN, dos compósitos BN/H(1:0,5), BN/H (1:1), BN/H(1:2) e das pastilhas de hidrogel (P.H)



Fonte: Próprio autor

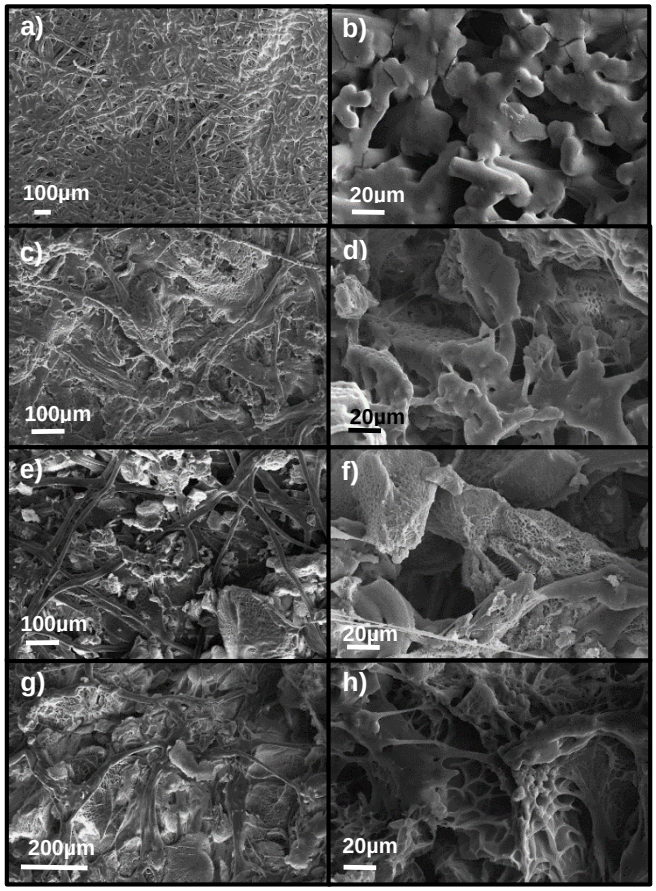
Para as membranas de BN pura, microfibradas e para os compósitos, é possível notar uma rápida absorção de água durante a primeira hora e após as primeiras 8 horas de análises atingem o equilíbrio. O filme de microfibras de borracha apresentou um grau de intumescimento de aproximadamente 2,62g/g o que é cerca de 165% maior do que o obtido para o filme de borracha densa (1,07g/g). Este aumento se deve principalmente ao tamanho dos microporos existentes na membrana. Incorporando hidrogel, o grau de intumescimento aumenta consideravelmente nos compósitos (Figura 30), chegando a atingir um valor de 15,36g/g para o compósito 1:2, o que significa um aumento de 1262% em relação à membrana fibrosa. Observa-se que a variação do intumescimento do compósito 1:0,5 para 1:1 e de 1:1 para 1:2 são 7,53g/g e 3,16g/g, respectivamente. Essa diferença ocorre porque para o compósito 1:2, quando imerso em água, algumas partículas de hidrogel são desprendidas das microfibras quando absorvem água, não sendo computadas na massa final. Por otro lado, a variação de intumescimento entre a membrana fibrosa de BN e o compósito BN/H (1:0,5) é de 2,05g/g o que é menor do que a metade da diferença do aumento entre 1:0,5 e 1:1. A maior quantidade de borracha pode "encapsular" as partículas de hidrogel e limitar sua expansão.

A Figura 31 apresenta as micrografias da superfície e das superfícies fraturadas em nitrogênio líquido, das amostras. Observa-se que os microporos possuem formato e tamanhos variados e estão distribuídos no volume da membrana fibrosa de borracha natural (Figura 31a e 31b). Para os compósitos é possível observar as zonas porosas do hidrogel. Essas zonas porosas apresentam estruturas foliáceas (AOUADA et al., 2011 & YONEZAWA et al., 2016) com formas definidas e com tamanhos de poros heterogêneos, tal como é observado nas Figuras

32a e 32b. Com incremento do hidrogel no compósito observa-se um aumento nos tamanhos dos seus poros. Menor quantidade de borracha, maior é a exposição das partículas com a água e menor é a força de contração exercida pela borracha.

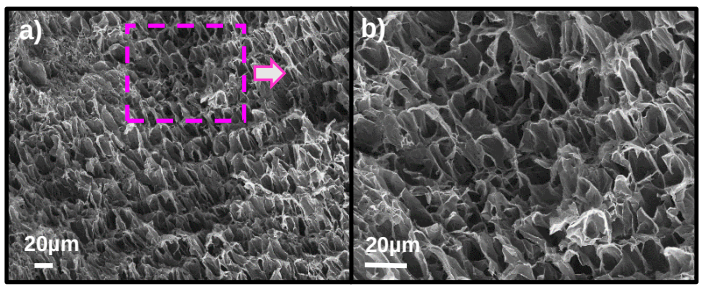
Essas estruturas porosas e com capacidade de absorção de água, abre perspectivas para aplicação na área biomédica. Segundo Wattanakaroon et al. (2017), os materiais utilizados para o tratamento de feridas devem permitir a restauração da barreira epidérmica e ter a capacidade de aderir ao leito da ferida, proteger a ferida de infecções e perda excessiva de umidade. Trabalhos de Andrade et al. (2011) e Leite et al. (2020) apresentam aplicações biomédicas para filmes de borracha natural, no qual demostraram estimular a angiogênese, a adesão celular e a formação de matriz extracelular, além de promover a substituição e a regeneração do tecido. Ademais, Segundo Garms et al. (2019), curativos à base de membranas de borracha natural permitem manter a umidade das feridas. Portanto, a membrana fibrosa de BN e os compósitos com partículas de hidrogel produzidos através da técnica FSS neste trabalho podem ser considerados materiais promissores em tratamentos de feridas crônicas, isso é devido a que, o hidrogel tem a capacidade de liberar controladamente fármacos de diferentes características químicas para diferentes “doenças”.

Figura 31 – Micrografia das amostras intumescidas a) superfície das microfibras de BN b) fratura em corte transversal das microfibras BN c) superfície do compósito BN/H(1:0,5) d) fratura em corte transversal do compósito BN/H(1:0,5) e) superfície do compósito BN/H(1:1) f) fratura em corte transversal do compósito BN/H(1:1) g) superfície do compósito BN/H(1:2) d) fratura em corte transversal do compósito BN/H(1:2)



Fonte: Próprio autor

Figura 32 – a) Hidrogel intumescido b) ampliação 1000X



Fonte: Próprio autor

CONCLUSÃO

Membranas auto-suportadas de microfibras de borracha natural (BN) e de microfibras de BN incorporadas com hidrogel (BN/H) foram obtidas a partir de soluções poliméricas compósitas (BN/H), pela técnica fiação por sopro em solução (FSS). A concetração de BN e BN/H, em clorofórmio, a 4% foi a adequada para produção das microfibras. As microfibras de BN apresentaram uma morfologia de fita com largura média entre 17-27 μm e a dos compósitos entre 36-39 μm.

A análise de Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), indicou não haver interações químicas entre os dois materiais apontando, que o hidrogel age apenas como preenchimento na matriz borracha.

Os compósitos apresentaram o mesmo perfil de comportamento térmico. As curvas termogravimétricas (TG) mostraram um aumento de perda de massa no intervalo de 25-200°C e 200-290°C, com o aumento de partículas de hidrogel nas microfibras, associadas ao comportamento térmico individual do hidrogel. Um terceiro evento acontece em uma faixa de temperatura entre 290-500°C, que está relacionado com degradações completas das cadeiras poliméricas.

As curvas de DSC apresentaram dois eventos endotérmicos. O primeiro no intervalo de -164,0 a -163,5°C o qual foi atribuído a transição vítrea da borracha. O segundo, no intervalo de entre 109 a 117°C, é uma superposição de um processo reversível (Tg do hidrogel) e de processos irreversíveis influenciado pela presença de água no compósito.

Os ensaios de tração mostraram que a membrana microfibradas de BN e de compósitos apresentaram perfis semelhantes e também um incremento na tensão na ruptura em relação ao filme denso da BN. Estes fatos foram atribuídos ao alinhamento das microfibras durante o tensionamento adicionado do estiramento sofrido durante sua fabricação, bem como à forte adesão que ocorre nos pontos de contatos entre as microfibras. A membrana de BN fiada apresentou um aumento de aproximadamente 65% e um decréscimo de 35% na tensão e deformação na ruptura, respectivamente, em relação ao filme denso de BN. Os compósitos BN/H(1:0,5) e BN/H(1:1) apresentaram uma redução na tensão de ruptura de 43% e 69%, respectivamente, em relação ao filme formado por microfibra de BN, indicando fraca ligação física entre a BN e as partículas de hidrogel. Na deformação na ruptura apresentou uma pequena variação de aproximadamente 12%, fato atribuído às micropartículas de hidrogel que atuaram como pontos de ruptura.

A análise do grau de intumescimento em água destilada mostrou que as membranas fiadas de BN e dos compósitos, apresentam uma rápida absorção nas primeiras horas e após aproximadamente 8 horas atinge o equilíbrio. A membrana de borracha fiada apresentou um grau de intumescimento maior do que o obtido para o filme denso de borracha (filme obtido do látex da BN após evaporação da água), tal fato é relacionado aos microporos existentes na membrana. Verificou-se que o grau de intumescimento das membranas compósitas fiadas está relacionado com a quantidade de hidrogel incorporada na membrana. Os valores encontrados foram: 2,6, 4,7, 12,2, 15, 4 g/g, para as membranas fiadas de BN, BN/H(1:0,5), BN/H(1:1) e BN/H(1:2), respectivamente. Verifica-se um aumento de aproximadamente 201% BN/H(1:0,5), 964% BN/H(1:1) e 1262% BN/H(1:2) em relação a membrana de BN fiada.

A possibilidade de fabricar membranas porosas auto-suportadas de borracha natural, maleáveis e com diferentes graus de intumescimento, abrem perspectivas promissora em aplicações na área biomédica, principalmente pelo fato da BN possuir propriedades de angiogênese acrescentada da possibilidade de liberação de fármacos.

IMPACTO/RELEVÂNCIA CIENTÍFICO-SOCIAL

A borracha natural é um biopolímero extraído de fonte renovável, portanto, amigável ao meio ambiente. Aproximadamente 90% de toda a borracha comercializada mundialmente é extraída da Seringueira (Hevea brasiliensis), árvore nativa da região amazônica. Nas últimas décadas, a borracha natural cresceu em importância como um material sustentável usado em produtos médicos, pneus e uma ampla gama de produtos de engenharia. Mais recentemente, trabalhos na literatura mostraram que membranas densas produzidas a partir do látex da seringueira têm-se destacado na cicatrização de feridas pelo fato de estimular a angiogênese. A relevância científica da presente pesquisa está no fato de desenvolver uma metodologia para produzir membranas porosas auto-suportadas de borracha natural incorporadas com hidrogel, com diferentes graus de intumescimento, utilizando uma técnica simples, a técnica de fiação por sopro. Portanto, a membrana produzida abre a possibilidade de estudos para sua possível aplicação como liberador controlado de fármaco associado ao estimulo de angiogênese. Do ponto de vista ambiental, vale destacar que as plantações de árvores de seringueira contribuem na fixação de CO_2, o qual minimiza os problemas com o aumento de efeito estufa.

REFERÊNCIAS

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, 2008.

ALMEIDA, G.F.B.; CARDOSO, M.R.; ZANCANELA, D.C.; BERNARDES, L.L.; NORBERTO, A.M.Q.; DE BARROS, N.R.; PAULINO, C.G.; CHAGAS, A.L.D.; HERCULANO, R.D.; MENDOÇA, C.R. Controlled drug delivery system by fs-laser micromachined biocompatible rubber latex membranes. **Applied Surface Science**, v, 506, 2019.

ALVES, T.V.G; TAVARES,E.J.M.; AOUADA, F.A.; NEGRÃO, C, A,B.; OLIVEIRA, M, E, C.; DUARTE JÚNIOR, A.P .; DA COSTA, C,E,F.; SILVA JÚNIOR, J,O,C.; COSTA, R,M,R. Thermal analysis characterization of PAAm-co-MC hydrogels. **J Therm Anal Calorim**, v. 106, p. 717-724, 2011.

AMERIK, A.Y.; MARTIROSYAN, Y.T.; GACHOK, I.V. Regulation of natural rubber biosynthesis by proteins associated with rubber particles. **Journal of Bioorganic Chemistry**, New York, v.44, n2, p. 140-149, 2018.

ANDRADE, T.A.M.; IYER, A.; DAS, P.K.; FOSS, N.T.; GARCIA, S.B.; COUTINHO-NETTO, J.; JORDÃO, A.A.; FRADE, M.A.C. The inflammatory stimulus of a natural latex biomembrane improves healing in mice**. Brazilian Journal of Medical and Biological Research**, v. 44, p. 1036-1047, 2011.

AOUADA, F. A; DE MOURA, M.R.; ORTS, W.J.; MATTOSO, L.H.C. Polyacrylamide and methylcellulose hydrogel as delivery vehicle for the controlled release of paraquat pesticide. **J Mater Sci,** v. 45, p. 4977 – 4985, 2010

AOUADA, F. A; MOURA, M. R; ORTS, W. J; MATTOSO, L H C. Preparation and Characterization of Novel Micro- and Nanocomposite Hydrogels Containing Cellulosic Fibrils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 9433-9442, 2011.

BARBOSA, D.H**. Incorporação da zeólita ZS 403H em hidrogéis de polissacarídeo tendo como suporte redes de acrilamida reticuladas: Caracterização Físico-Química e avaliação do processo de sorção e dessorção controlada de herbicidas**. 2017. 136f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de engenharia, UNESP, Ilha Solteira, 2017.

BARBOSA, D.; MOURA, M. AOUADA, F. Polysaccharide-based nanocomposite hydrogels with zeolite: Evaluation of the sorption process of pesticide paraquat. **Quimica Nova**, v. 41, n.4, p. 380-385, 2018.

BEILEN, J. B. V.; POIRIER, Y. Establishment of new crops for the production of natural rubber. **Trends in Biotechnology**, v. 25, n. 11, p. 522-529, 2007.

BORTOLIN, A.; AOUADA, F.A.; LONGO, E.; MATTOSO, L.H.C. Investigação do processo de absorção de água de hidrogéis de polissacarídeo: Efeito da carga iônica, presença de sais, concentrações de monômero e polissacarídeo. **Polímeros**, v.22, n.4, p. 311-317, 2012.

CERNA, L.E.; VALENTE, C.; OLIVEIRA, D.; BASSO, N.R.; MALMONGE, J.A. Preparation and Characterization of Polymeric Microfibers of PLGA and PLGA/PPy Composite Fabricated by Solution Blow Spinning. **Macromolecular Symposia**, v.383, n.1, p. 1-6, 2019.

DA SILVA FERNANDES, R.; TANAKA, F.N.; DE MOURA, M.R.; AOUADA, F.A. Development of alginate/starch-based hydrogels crosslinked with different ions: Hydrophilic, kinetic and spectroscopic properties. **Materials Today Communication**, v.21, p. 1-9, 2019.

DARISTOTLE, J. L.; BEHRENS, A. M.; SANDLER, A.D.; KOFINAS, P. A Review of the Fundamental Principles and Applications of Solution Blow Spinning. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v.8, p. 34951-34963, 2016

FIGUEROA, A.T.; MARTÍNEZ, P. C.J.; CASTRO, T.C.; MARTÍNEZ, E.B.; MADUEÑO, M.A.G.C.; ALEGRIA, A.M.G.; CENICEROS, M.A.G.C.; VILLEGAS, L.A. Composite Hydrogel of Poly(acrylamide) and Starch as Potential System for Controlled Release of Amoxicillin and Inhibition of Bacterial Growth. **Hindawi Journal of Chemistry**, p, 1-14, 2020.

FIRDAUS, F.; IDRIS, M.S.F.; YUSOFF, S.F.M. Adsorption of nickel ion in aqueous using rubber-based hydrogel. **Journal of Polymers and the Environment**, v.27, p. 1770-1780, 2019.

FRADE, M.A.C.; CURSI, I.B.; ANDRADE, F.F.; NETTO, J.C.; BARBETTA, F.M.; FOSS, N. T. Management of diabetic skin wounds with a natural latex biomembrane. **Med Cutan Iber Lat Am**, v. 32, n. 4, p. 157-162, 2004.

GARMS, B.C.; BORGES, F.A.; DE BARROS, N.R.; MARCELINO, M.Y.; LEITE, M.N.; DEL ARCO, M.C.; SALVADOR, S.L.; PEGORIN, G.S.; OLIVEIRA, K.S.; FRADE, M.A.; HERCULANO, R.D. Novel polymeric dressing to the treatment of infected chronic wound. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 103, p. 4767-4778, 2019.

GHORPADE, V.S. DIAS, R.J.; MALI, K.K.; MULLA, S.I. Citric acid crosslinked carboxymethylcellulose-polyvinyl alcohol hydrogel films for extended release of water soluble basic drugs. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 52, p.421-430, 2019.

GONZALEZ, J.S.; LUDUENÃ, L.N.; PONCE, A.; ALVAREZ, V.A. Poly(vinyl alcohol)/cellulose nanowhiskers nanocomposite hydrogels for potential woud dressings. **Materials Science and Engineering C**, v. 34, p. 54-61, 2014.

IBRAHIM, M. M.; KOSCHELLA, A.; KADRY, G.; HEINZE, T. Evaluation of cellulose and carboxymethyl cellulose/poly(vinylalcohol) membranes. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, p. 414-420, 2013.

HERCULANO, R.D. **Desenvolvimento de membranas de látex natural para aplicações médicas**. 2009. 151f. Tese (Doutorado e Física aplicada à Medicina e Biologia) – Faculdade de Filosofia Ciências e Letras, USP, Ribeirão Preto, 2009.

KLEAWKLA, A.; SRIVIPAK, S.; THREENET, E.; WONGPUTTISIN, P. Effect of crosslinking agent and starch contents on hydrogel from deproteinized natural rubber latex and starch. **SNRU Journal of Science and Technology**, v.10, n.1, p. 13-18, 2018.

LEITE, M.N.; LEITE, S.N.; CAETANO, G.F.; ANDRADE, T.A.M.; DE FRONZA, M.; FRADE, M.A.C. Healing effects of natural latex serum 1% from Hevea brasiliensis in an experimental skin abrasion wound model. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, v. 95, n.4, p. 418-427, 2020.

LI, S.; LI, Z.; BURNETT, T.L.; SLATER, T.J.A.; HASHIMOTO, T.; YOUNG, R.J. Nanocomposites of graphene nanoplatelets in natural rubber: microstructure and mechanisms of reinforcement. **Journal of Materials Science**, v.52, n.16, p.9558–9572, 2017.

LIN, R; LI, A; LU, L; CAO, Y. Preparation of bulk sodium carboxymethyl cellulose aerogels with tunable morphology. **Carbohydrate Polymers**, v.118, p. 126-132, 2015.

LIU, J.; WU, S.; TANG, Z.; LIN, T.; GUO, B.; HUANG, G. New evidence disclosed for networking in natural rubber by dielectric relaxation spectroscopy. **Soft Matter**, Les Ulis, v.11, p. 2290-2299, 2015.

MALMONGE, J.A.; CAMILLO, E.C.; MORENO, R.M.B.; MATTOSO, L.H.C.; MCMAHAN, C. M. Comparative study on the technological properties of latex and natural Rubber from Hancornia speciosa Gomes and Hevea brasiliensis; **Journal of Applied Polymer Science**, v.111 (6), p.2986-2991, 2009.

MARTIN, E.S. **Síntese e caracterização de nanocompósitos de polianilina/nanolâminas de grafite e de borracha natural/polianilina/nanolâminas de grafite.** 2019. 174f. Tese (Doutorado em Ciência dos materiais) – Faculdade de Engenharia, UNESP, Ilha Solteira, 2019.

MARTINS, D.; SCAGION, V.; SCHNEIDER, R.; LEMOS, A.C.; OLIVEIRA, J.; CORREA, D. Biodegradable Polymer nanofibers applied in slow release systems for Agri-Food applications. **Polymers for Agri-Food Applications**, p. 291-316, 2019.

MEDEIROS, E.S.; GLENN, G.M.; KLAMCZYNSKI, A.P.; ORTS, W.J.; MATTOSO, L.H.C. Solution blow spinning: A new method to produce micro-and nanofibers from polymer solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, p. 2322-2330, 2009.

MELE, E. Electrospinning of natural polymers for advanced wound care: towards responsive and adaptive dressings. **Journal of Materials Chemistry B**, v.4, n.28, p. 4801-4812, 2016.

MORISE, B. T.; MUTCH, A.L.; GARMS, B.C.; HERCULANO, R.D.; GRENDAHL, L. Evaluation of acrylic acid grafting on the loading and release of scopolamine butylbromide from polymeric matrices for future sialorrhea treatment. **Journal of Applied Polymer Science**, p.1-12, 2020.

NASCIMENTO, D.W.S.; MOURA, M.R.; MATTOSO, L.H.C.; AOUADA, F.A. Hybrid biodegradable hydrogels obtained from nanoclay and Carboxymethylcellulose polysaccharide: Hydrophilic, Kinetic, spectroscopic and morphological properties**. Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 16, p. 1-7, 2016.

NAWAMAWAT, K.; SAKDAPIPANICH, J.T.; HO, CH. C.; MA, Y.; SONG, J.; VANCSO, J. Surface nanostructure of Hévea brasiliensis natural rubber latex particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.390, n. 1-3, p. 157-166, 2011.

NOOR, N.F.M.; YUSOFF, S.F.M. Ultrasonic-enhanced synthesis of rubber-based hydrogel for waste water treatment: Kinetic, isotherm and reusability studies. **Polymer Testing**, v. 81, 2020.

OLIVEIRA, A. F. **Desenvolvimento, caracterização e aplicação de biofilmes e esferas obtidos a partir de carboximetilcelulose e alginato de sódio em processos de liberação controlada de nutrientes**. 2009. 150f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

PERRELLA, F.W.; GASPARI, A.A. Natural rubber latex protein reduction with an emphasis on enzyme treatment. **Methods,** v.27, n. 1, p. 77-86, 2002.

PHAM, Q. P.; SHARMA, U.; MIKOS, A.G. Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: a review. **Tissue engineering**, v. 12, p. 1197-1211, 2006.

RAO. P.S.; SARASWATHYAMMA, C.K.; SETHURAJ, M.R.; Studies on the relationship between yield and meteorological parameters of para rubber tree (Hevea brasiliensis). **Agricultural and Forest meteorology**, v.90, p. 235-24, 1998.

RIPPEL, M. M. **Caracterização microestrutural de filmes e partículas de látex de borracha natural.** 2005. 350 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas- Unicamp, Campinas, 2005.

RIPPEL, M.M.; BRAGANÇA, F.C. Borracha natural e nanocompósitos com argila. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n.3, p. 818-826, 2009.

SADASIVUNI, K.K.; PONNAMMA, D.; THOMAS, S.; GROHENS, Y. Evolution from grafhite to graphene elastomer composites. **Progress in Polymer Science**, v. 39, p. 749-780, 2014.

SILVA, M.J.; SANCHES, A.O.; MALMONGE, L.F.; MALMONGE, J.A. Electrical, mechanical, and thermal analysis of natural rubber/polyaniline-Dbsa composite. **Materials Research**, v. 17, p. 59-63, 2014.

SOUSA, E.; SILVA, M.; SANCHES, A. O.; SOARES, V.; JOB, A. E.; MALMONGE, J.A. Mechanical, thermal, and morphological properties of natural rubber/45S5 Bioglass® fibrous mat with ribbon-like morphology produced by solution blow spinning. **European Polymer Journal**, 2019.

TANAKA, Y. Structural characterization of natural polyisoprenes: Solve the mystery of natural rubber based on structural study. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 74, n. 3, p. 355-375, 2001.

TARACHIWIN, L.; SAKDAPIPANICH, J.; UTE, K.; KITAYAMA, T.; BAMBA, T.; FUKUSAKI, E.; KOBAYASHI, A.; TANAKA, Y. Structural characterization of α-terminal group of natural rubber. 1. Decomposition of branch-points by lipase and phosphatase treatments. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 4, p. 1851-1857, 2005.

VILCHES, J.**Preparação e caracterização de membranas microfibrosas de gelatina obtida de residuo de Tilápia do Nilo (Oreochromis niloticus)**. 2019. 87f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de engenharia, UNESP, Ilha Solteira, 2019.

WATTANAKAROON, W.; AKANITKUL, P.; KAOWKANYA, W.; PHOUDEE, W. Albumin-natural rubber latex composite as a dermal wound dressing. **Materials Today: Proceedings**. v, 4, n. 5, p. 6633-6640, 2017.

YANG, G.; LI, X.; HE, Y.; MA, J.; NI, G.; ZHOU, S. From nano to micro to macro: Electrospun hierarchically structured polymeric fibers for biomedical applications. **Progress in polymer Science**, v.81, p. 80-113, 2018.

YEANG, H.Y.; ARIF, S.A.M.; YUSOF, F.; SUNDERASAN, E. Allergenic proteins of natural rubber latex. **Methods**, v.27, p. 32-45, 2002.

YONEZAWA, U.G. **Síntese, caracterização e aplicação de hidrogéis nanoestruturados contendo nanoargila para melhorar a germinação e qualidade de muda de hortaliça**. 2016. 101f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2016.