

RESSALVA

Atendendo solicitação do autor, o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 28/07/2023.

**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

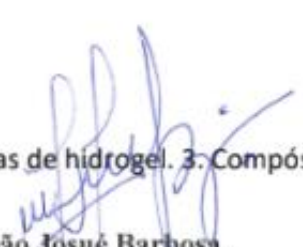
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

C415i Cerna Ñahuis, Liesel Eulalia.
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

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Incorporação de partículas 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 (Participação Virtual) 
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

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

Prof. Dr. CÍCERO RAFAEL CENA DA SILVA (Participação 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 Aperfeiçoamento 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 (T_g) da BN e o outro entre 109 a 117°C, associado a T_g 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 (T_g) of BN and the other between 109 to 117 °C, associated with T_g 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 centrífuga 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	Femtosegundos
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 ₂ S ₂ O 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 específicas 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-microfibras 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 centrífuga 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.

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 concentração 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 (T_g 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 estímulo de angiogênese. Do ponto de vista ambiental, vale destacar que as plantações de árvores de seringueira contribuem na fixação de CO₂, 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 wound 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.; THRENET, 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.; SAKDAIPANICH, J.T.; HO, CH. C.; MA, Y.; SONG, J.; VANCISO, 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 graphite 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.; BAMBHA, 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 microfibras de gelatina obtida de resíduo 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.