

**MICRO/NANOFIBRAS DE BORRACHA NATURAL PRODUZIDAS POR
ELETROFIAÇÃO CONTENDO ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO**Paulo. A.M.Chagas^{1,2,*}, Murilo. H. M. Facure^{1,3}, Daniel. S.Correa^{1,2,3}¹ EMBRAPA Instrumentação, Rua XV de novembro, 1452, 13560970, São Carlos, SP² PPG-Biotecnologia, Rodovia Washington Luis, km 235, 13560000, São Carlos, SP³ PPG-Química, Rodovia Washington Luis, km 235, 13560000, São Carlos, SP

* Autor correspondente, e-mail: aschagasdop@gmail.com

Resumo: Eletrofiação é capaz de produzir micro/nanofibras poliméricas com características interessantes que podem ser empregadas em sensores, liberação controlada de fármacos e engenharia de tecidos. Inúmeros são os polímeros empregados para tais aplicações, e a borracha natural obtida a partir do látex extraído da seringueira *Hevea brasiliensis* é um polímero de grande interesse para a preparação de biomateriais devido às suas propriedades mecânicas, estímulo à angiogênese e potencial aplicabilidade como sistema de liberação de fármacos. Além de suas excelentes propriedades, o látex permite a possibilidade de reações *in situ*, como a redução do óxido de grafeno. O óxido de grafeno reduzido (rGO) possui inúmeras propriedades que podem ser adicionadas à borracha natural como a melhoria nas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas. O GO foi reduzido *in situ* no látex com o uso de ácido ascórbico, o que adiciona um caráter de "síntese verde" à reação. Após a secagem, o material obtido foi solubilizado em clorofórmio, ácido fórmico e DMF para produção de micro/nanofibras por eletrofiação, as quais tem potencial de aplicação em sensores e dispositivos.

Palavras-chave: borracha natural, óxido de grafeno, eletrofiação, nanofibra.

**NATURAL RUBBER MICRO/NANOFIBERS PRODUCED BY ELETROSPINNING
CONTAINING REDUCED GRAPHENE OXIDE**

Abstract: Electrospinning is capable of producing micro/nanofibers with interesting features that can be applied in sensors, drug controlled release and tissue engineering. Several polymers can be used for such applications, but natural rubber obtained from latex extracted from the rubber tree *Hevea brasiliensis* is of large interest for the preparation of biomaterials due to its mechanical properties, stimulus to angiogenesis, and the potential applicability as a vehicle for drug release. In addition to its excellent properties, latex allows for the possibility of *in-situ* reactions such as the reduction of graphene oxide. Reduced graphene oxide (rGO) has numerous properties that can be added to natural rubber as the improvement in electrical, thermal and mechanical properties. Graphene oxide was reduced *in-situ* in the latex with the use of ascorbic acid, which adds a character of "green synthesis" to the reaction. After drying, the obtained material was solubilized in chloroform, formic acid and DMF with the polymer solution for nano/microfiber production through electrospinning, which have potential to be applied in sensors and devices.

Keywords: natural rubber, oxide graphene, electrospinning, nanofiber.

1. Introdução

O desenvolvimento de nanofibras de polímeros naturais tem ganhado cada vez mais destaque e suas aplicações variam desde a fabricação de *scaffolds* para engenharia de tecidos, dispositivos para liberação controlada e utilização em sensores [PASCHOALIN, *et. a.* 2017; SCHNEIDER, *et al.* 2018; ANDRE, *et al.* 2019]. Dentre as técnicas de produção de nanofibras, a eletrofiação tem demonstrado ser eficiente para produção de nanofibras com características interessantes como alta porosidade e grande área superficial.

A borracha natural (BN) extraída da seringueira é um polímero natural e abundante, de custo reduzido e que tem sido empregado na produção de biomateriais como membranas para liberação controlada [MORISE, *et. al.* 2019]. Além dessas vantagens da BN para utilização como um biomaterial, a BN apresenta também propriedades mecânicas interessantes como flexibilidade, elasticidade [ZANCANELA, *et. al.* 2019] e possibilidade de incorporar compostos à borracha natural para melhorar as propriedades do biomaterial [NASCIMENTO, *et. al.* 2018]. Óxido de grafeno é uma estrutura composta de carbonos organizados formando uma estrutura 2D contendo funções oxigenadas em sua estrutura e tem atuado como um material de reforço e na funcionalização de polímeros, melhorando as propriedades mecânicas e térmicas do nanocompósito. Em adição às propriedades mecânicas, reações *in-situ*, como a redução do óxido de grafeno, tem sido relatadas com o uso de látex [YAN, *et. al.* 2014; ZHAN, *et. al.* 2011; WANG, *et. al.* 2019]. Recentemente, estudos tem relatado o uso de grafeno empregando látex para obtenção de uma matriz de borracha reforçada com propriedades elétricas (LIU, *et. al.* 2019). Óxido de grafeno reduzido (rGO) também tem sido relatado com propriedades antibacterianas [VALENTINI, *et. al.* 2019; YOUSEFI, *et. al.* 2019]. COSTA *et. al.* em 2013 apresentaram blendas eletrofiadas de borracha natural com PCL na qual resultou em uma manta com alta elasticidade e resistência mecânica.

Neste trabalho, membranas de BN e BN contendo rGO foram produzidas por *casting* empregando a reação *in situ* de redução do GO. O material obtido foi utilizado para produção de micro/nanofibras de BN/rGO, e as membranas de BN/rGO foram avaliadas através de caracterizações mecânicas, térmicas e elétricas, enquanto que as nano/microfibras produzidas foram avaliadas morfológicamente.

2. Materiais e Métodos

Látex foi coletado a partir do clone da seringueira *Hevea brasiliensis*, cedido pela Dra. Maria Alice Martins da EMBRAPA Instrumentação. Os solventes empregados são clorofórmio (*Synth-BR*), ácido fórmico (99%, Aldrich) e ácido ascórbico (*Synth-BR*).

Método: O óxido de grafeno ($1\% \text{ mg.mg}^{-1}$) foi reduzido *in-situ* no látex com o uso de ácido ascórbico sob temperatura de 60°C e agitação magnética por 4 horas. Após a redução, o látex é seco em estufa a 60°C por 10 horas para a produção de membranas por *casting*, apresentado na Figura 1.

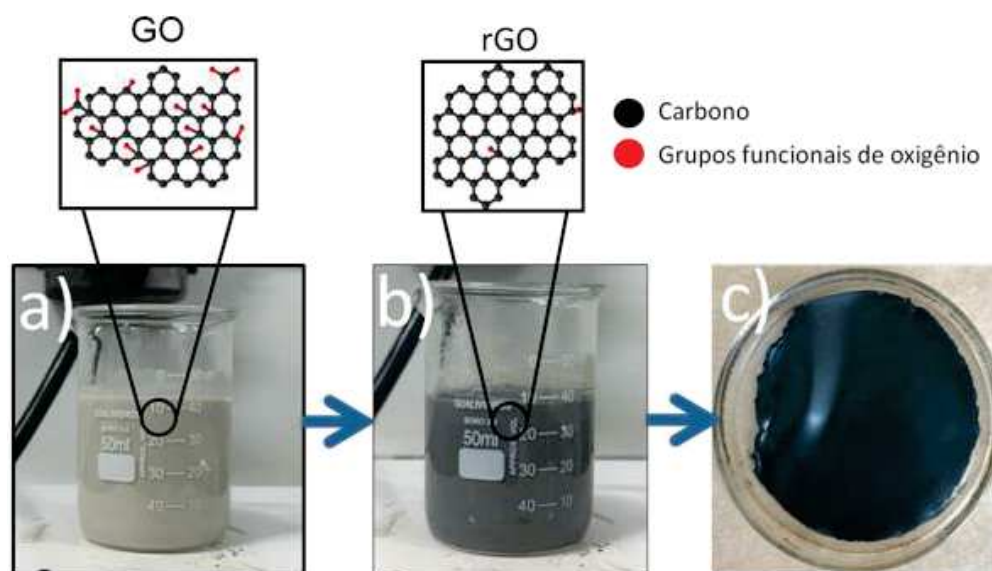


Figura 1. a) Solução de látex com GO b) Após 4 horas à 60°C e c) membrana de BN/rGO 1%

Após seco, o material obtido é solubilizado em clorofórmio, DMF e ácido fórmico com uma concentração polimérica de 3% (m/v). Após 6 horas em agitação magnética, a solução é eletrofiada empregando o equipamento de eletrofição, como mostra a Figura 2.

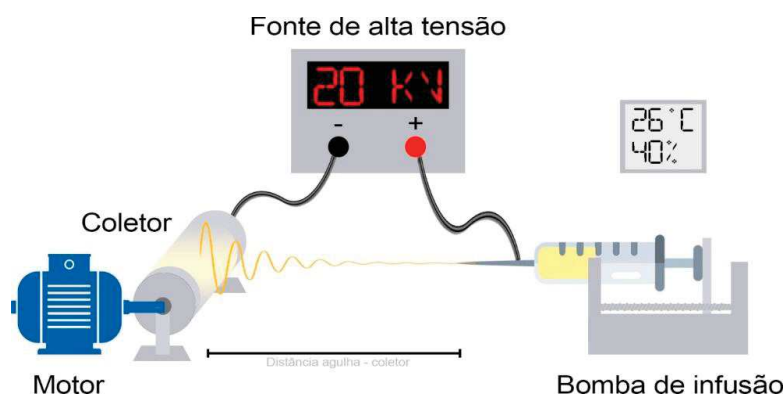


Figura 2. Equipamento de eletrofiação.

Os parâmetros de eletrofiação empregados foram 10 kV, 10 cm de distância entre agulha e coletor, 0,8 mL.h⁻¹, 26°C, 25% umidade relativa e 400 rpm.

2.1. Caracterização da membrana – Propriedades mecânicas e elétricas

As propriedades mecânicas das membranas foram testadas utilizando o equipamento Analisador dinâmico-mecânico (DMA) (TA Instruments, model DMA Q800, USA). Medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas utilizando um Analisador de impedância (Solartron 1260 A) com frequência entre 100Hz a 1MHz e potencial aplicado de 50mV.

2.2. Caracterização das micro/nanofibras – Morfologia

As morfologias das fibras obtidas foram investigadas utilizando a Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) (JEOL 6510). As amostras foram revestidas com ouro e em seguida observadas por MEV. O diâmetro foi obtido pelo software ImageJ a partir das medidas de 100 fibras randômicas.

3. Resultados

As propriedades elétricas e mecânicas foram obtidas a partir da membrana de BN e BN/rGO 1%. As medidas elétricas foram realizadas no equipamento Analisador de Impedância onde foram obtidas resistências de $2,7 \times 10^6 \Omega$ para a BN e $6,1 \times 10^4 \Omega$ para BN/rGO em 10.000 Hz.

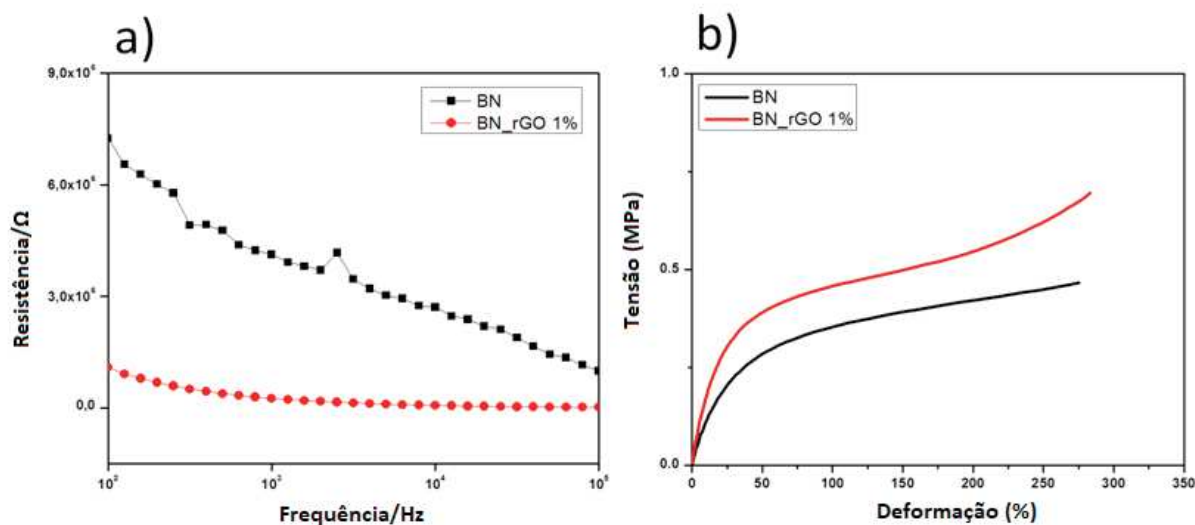


Figura 3. Medidas elétricas a) e propriedades mecânicas b) obtidas para as membranas BN e BN_rGO1%;

A análise mecânica foi realizada no equipamento DMA e foram obtidos módulo de elasticidade de $1,10 \text{ MPa} \pm 0,09$ para membrana de BN e de $1,78 \text{ MPa} \pm 0,31$ para membrana de BN_rGO1%. A análise morfológica das fibras eletrofiadas foi realizada por MEV onde foram obtidas fibras homogêneas, sem *beads* e um diâmetro médio de $2,2 \mu\text{m}$. Adicionalmente, a presença de rGO na superfície da nanofibra pode ser observada.

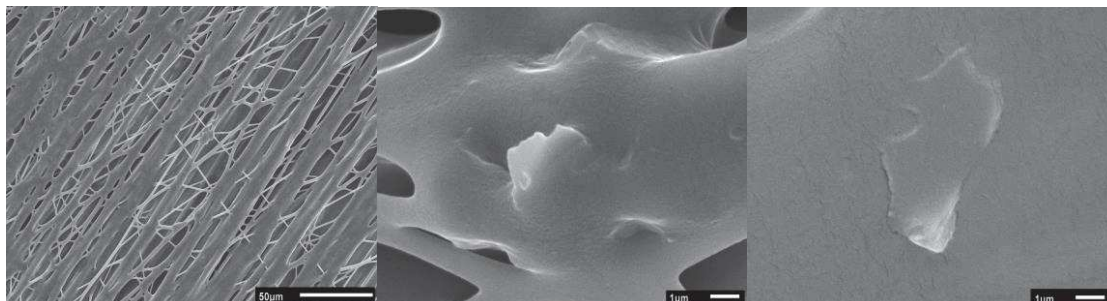


Figura 4. Microscopia eletrônica de Varredura obtida das micro/nanofibras de BN_rGO1%.

4. Conclusões

Os resultados preliminares indicam que com o uso da eletrofiação é possível produzir nano/microfibras de borracha natural contendo óxido de grafeno reduzido. Estas formulações, depois de otimizadas, poderão ser empregadas na fabricação de sensores e dispositivos, cujos experimentos serão feitos nos próximos meses.

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências de financiamento CAPES – Código de Financiamento 001, FAPESP, CNPQ, MCTI-SisNano, Embrapa Agronano.

Referências

- ANDRE, Rafaela S. et al. Enhanced and selective ammonia detection using In₂O₃/reduced graphene oxide hybrid nanofibers. **Applied Surface Science**, v. 473, p. 133-140, 2019.
- COSTA, Ligia Maria Manzine; MATTOSO, Luiz Henrique Capparelli; FERREIRA, Mariselma. Electrospinning of PCL/natural rubber blends. **Journal of materials science**, v. 48, n. 24, p. 8501-8508, 2013.
- LIU, Haijun; GAO, Hanyang; HU, Guoxin. Highly sensitive natural rubber/pristine graphene strain sensor prepared by a simple method. **COMPOSITES PART B-ENGINEERING**, v. 171, p. 138-145, 2019.
- MORISE, B. T. et al. Scopolamine loaded in natural rubber latex as a future transdermal patch for sialorrhea treatment. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, v. 68, n. 13, p. 788-795, 2019.
- NASCIMENTO, Rodney Marcelo do et al. Wettability Study on Natural Rubber Surfaces for Applications as Biomembranes. **ACS Biomaterials Science & Engineering**, v. 4, n. 8, p. 2784-2793, 2018.
- PASCHOALIN, Rafaella T. et al. Solution blow spinning fibres: New immunologically inert substrates for the analysis of cell adhesion and motility. **Acta biomaterialia**, v. 51, p. 161-174, 2017.
- SCHNEIDER, Rodrigo et al. Biocompatible electrospun nanofibers containing cloxacillin: Antibacterial activity and effect of pH on the release profile. **Reactive and Functional Polymers**, v. 132, p. 26-35, 2018.
- VALENTINI, Federica et al. Functionalized Graphene Derivatives: Antibacterial Properties and Cytotoxicity. **Journal of Nanomaterials**, v. 2019, 2019.
- YAN, Ning et al. The role of reduced graphene oxide on chemical, mechanical and barrier

- properties of natural rubber composites. **Composites science and technology**, v. 102, p. 74-81, 2014.
- WANG, Jian et al. Simultaneous reduction and surface functionalization of graphene oxide and the application for rubber composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 15, p. 47375, 2019.
- YOUSEFI, Nariman et al. Environmental performance of graphene-based 3D macrostructures. **Nature nanotechnology**, p. 1, 2019.
- ZANCANELA, Daniela Cervelle et al. Natural rubber latex membranes incorporated with three different types of propolis: Physical-chemistry and antimicrobial behaviours. **Materials Science and Engineering: C**, v. 97, p. 576-582, 2019.
- ZHAN, Yanhu et al. Dispersion and exfoliation of graphene in rubber by an ultrasonically-assisted latex mixing and in situ reduction process. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 296, n. 7, p. 590-602, 2011.