

**MEMBRANAS FIBROSAS ASSIMÉTRICAS PRODUZIDAS POR FIAÇÃO POR SOPRO
EM SOLUÇÃO UTILIZANDO BORRACHA NATURAL, POLI(ÁCIDO LÁTICO) E
NANOPARTÍCULAS DE ZNO**

V. P. V. Costa^{1,2,*}, D. M. Santos², R. S. Andre², D. S. Corrêa^{1,2}

¹ PPG Biotec, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Rodovia Washington Luís km 235, S/N, 13565-905, São Carlos, São Paulo

² Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), EMBRAPA Instrumentação, Rua XV de Novembro, nº1452, 13560-970, São Carlos, São Paulo

* Autor correspondente, e-mail: vittor.p.costa@gmail.com

Resumo: Membranas assimétricas são materiais com aplicação promissora como curativos, e o uso de polímeros naturais, além do apelo ecológico, melhora a sua biocompatibilidade e biodegradação. Foram produzidas membranas assimétricas fibrosas, produzidas por fiação por sopro em solução, compostas de uma camada de blenda borracha natural - poli(ácido lático) (PLA) e uma camada suporte de PLA puro, sem e com adição de nanopartículas de ZnO nas proporções 1%, 2,5% e 5% m/m em relação à camada suporte. As membranas foram investigadas para verificação de interações entre os componentes por Espectroscopia em Infravermelho, Termogravimetria e Ângulo de Contato. Os resultados revelaram que, embora a adição de ZnO catalise a degradação térmica do PLA, não se observou alterações químicas nos componentes, indicando que a combinação destes e o processo de fiação não afetam sua aplicabilidade.

Palavras-chave: Hevea brasiliensis, airbrush, nanofibras, blenda polimérica

SOLUTION BLOW SPUN ASYMMETRIC FIBROUS MEMBRANES USING NATURAL RUBBER, POLY(LACTIC ACID) AND ZNO NANOPARTICLES

Abstract: Asymmetric membranes are materials with promising applications as wound dressings and the use of natural polymers, besides the ecological appeal, can improve its biocompatibility and biodegradability. Asymmetric fibrous membranes were produced by solution blow spinning using natural rubber – poly(lactic acid) (PLA) blend layer, and a supporting layer of PLA, pure or with addition of ZnO nanoparticles in the proportions of 1%, 2.5% and 5% m/m relative to the supporting layer. The membranes were analyzed through Infra-red Spectroscopy, Termogravimetry and Contact Angle measurements. The results revealed that although the ZnO presence can catalyse PLA thermal degradation, no chemical changes were observed in the components, indicating that their combination and the spinning process do not affect their applicability.

Keywords: Hevea brasiliensis, airbrush, nanofibers, polymer blend

1. Introdução

Nanomateriais são materiais promissores em uma grande variedade de aplicações devido ao aumento de superfície disponível, útil para usos em filtros, arcabouços para crescimento celular e sensores, e também porque materiais processados em escala manométrica apresentam maior energia superficial e reatividade, o que provoca mudanças em propriedades sem alteração da composição química (CAO, 2004). A Fiação por Sopro em Solução (SB-Spinning) é uma técnica que permite a produção de nanofibras poliméricas e a aspersão de soluções através de um sistema de cânulos concêntricos, no qual a solução com vazão controlada encontra um fluxo constante de ar que é capaz de estirá-la, levando à formação das fibras.

O SB-spinning apresenta alto rendimento, baixo custo operacional e é facilmente escalonável, além de possibilitar a deposição do material em virtualmente qualquer superfície, inclusive sistemas biológicos (MEDEIROS et al., 2009). Nem todos os polímeros podem ser fiados diretamente, o que pode requerer aditivos para auxiliar na sua estabilidade, plasticidade ou mesmo

manuseabilidade. Membranas assimétricas, materiais que apresentam duas camadas com propriedades distintas, encontram grande aplicabilidade como curativos pela possibilidade de simultaneamente estimularem a adesão celular e recuperação tecidual em uma face, atuar como barreira a microrganismos infecciosos em outra camada e permitirem que a ferida respire e mantenha-se em nível adequado de hidratação (MORGADO; AGUIAR-RICARDO; CORREIA, 2015).

A BN é um polímero obtido da seiva da *Hevea brasiliensis*, árvore nativa da Amazônia. A BN é extensamente utilizada como material por seu baixo custo, facilidade de obtenção e propriedades mecânicas de elastômero. Como biomaterial, apresenta biocompatibilidade adequada, e proteínas presentes no soro do látex possuem propriedades angiogênicas, promissoras em aplicações em curativos (FERREIRA; COUTINHO-NETTO; MULATO, 2009; HERCULANO et al., 2010).

O poli(ácido láctico) (PLA) resulta da polimerização do ácido láctico, que pode ser obtido de diversos resíduos agroindustriais fermentescíveis por bactérias lácticas. É um polímero rígido, compostável e apresenta biodegradação lenta (MURARIU; DUBOIS, 2016), o que significa que pode ser utilizado como biomaterial de longa duração.

O zinco, elemento traço no corpo humano, está diretamente relacionado ao funcionamento de diversas funções biológicas, entre elas a capacidade de regeneração de feridas, embora apresente atividade citotóxica em quantidades elevadas. Assim, a administração de óxido de zinco (ZnO) de maneira controlada a regiões lesionadas é uma possibilidade para acelerar o processo de recuperação tecidual (LANSDOWN et al., 2007).

Este trabalho tem como objetivo observar as possíveis interações entre os componentes de uma membrana assimétrica produzida por SB-Spinning, composta por BN e PLA, sem e com adição de NPs de ZnO, e dessa forma verificar se a produção do material poderia alterar propriedades apresentadas pelos componentes quando isolados.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais utilizados

O látex de seringueira utilizado recebeu adição de água destilada, foi centrifugado a 8000 rpm e 15°C por 2h. A fase leve foi recuperada, recebeu nova adição de água e foi re-centrifugada nas mesmas condições por 1h. A fase leve resultante foi seca em estufa de circulação de ar forçada a 30°C por 5 dias. Para o preparo da blenda com a BN, utilizou-se o PLA 3251D, e para a camada suporte, PLA 4060D, ambos da Nature Works (Minnetonka, EUA). As NPs de ZnO utilizadas foram produzidas e caracterizadas por R. S. Andre et al. (2015). Os solventes utilizados foram clorofórmio P.A. (Synth, Diadema, São Paulo), ácido fórmico PA. (Êxodo Científica, Sumaré, São Paulo) e N,N-dimetilformamida (DMF) (Synth, Diadema, São Paulo).

2.2. Preparo das soluções e fiação

Para a blenda, foram dissolvidos 2% m/v de BN e 1% m/v de PLA em uma combinação de clorofórmio e ácido fórmico na proporção 98:2 v/v. A solução da camada suporte foi produzida com PLA a 12% m/v dissolvido em clorofórmio-DMF na proporção 4:1. Nos casos de adição de ZnO, o volume de DMF foi utilizado para suspender as NPs, e então foi adicionado à solução da camada suporte.

A fiação foi realizada sobre um coletor com velocidade rotacional de 180 rpm, com temperatura ambiente oscilando entre 24 e 28 °C e umidade relativa do ar entre 30 e 50%. Primeiramente, foi fiada a camada suporte, sobre a qual a blenda foi fiada. As mantas de nanofibras obtidas foram envelopadas em folha de alumínio e mantidas em dessecador.

2.3. Análise das membranas assimétricas

As membranas obtidas por SB-Spinning foram analisadas por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), na região de 4000 a 400 cm⁻¹, e comparadas

com os componentes puros, a fim de se detectar possíveis alterações no perfil de ligações químicas. Amostras das membranas foram submetidas à Termogravimetria (TG) em atmosfera não-oxidativa para investigação da alteração da estabilidade térmica, e ao teste de Ângulo de Contato (AC), usando-se água Milli-Q, para determinação da hidrofobicidade do material.

3. Resultados e Discussão

A análise por FTIR (Figura 1) revela que não há uma alteração no perfil de ligações químicas dos polímeros, apenas uma sobreposição destes. Ou seja, BN e PLA tendem a formar uma blenda imiscível, e o ZnO interage com o PLA da camada suporte através de ligações secundárias.

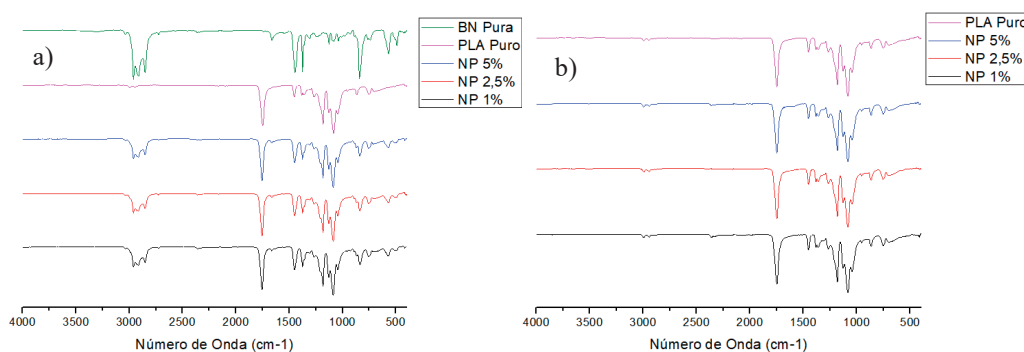


Figura 1. Análise por FTIR das camadas a) da blenda BN-PLA e b) da camada suporte.

Ao mesmo tempo em que a literatura indica que o ZnO catalisa a degradação térmica do PLA em temperaturas mais baixas (ABE et al., 2004), ele atua como ativador de cura da BN (SAHOO et al., 2007), não afetando a sua estabilidade térmica por si só. A análise das curvas obtidas por TG e DTG (Figura 2 e Tabela 1) confirma que a presença de ZnO catalisa a pirólise do PLA, mas não interfere de maneira significativa na BN.

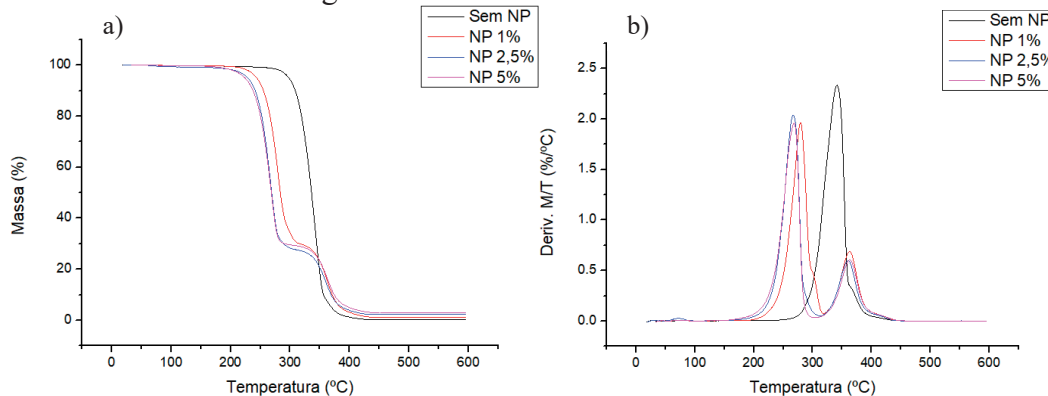


Figura 2. a) TG e b) DTG das amostras com e sem adição de ZnO.

Tabela 1. Resultados da TG de cada membrana assimétrica

	T. onset 1 (°C)	T. Max 1 (°C)	Perda de massa 1 (%)	T. onset 2 (°C)	T. Max 2 (°C)	Perda de massa 2 (%)	Resíduo Carbonizado (%)
Sem NP	-	-	-	315.6	341.49	98.64	0.21
NP 1	259.78	279.43	69.19	344.79	362.88	28.56	1.20
NP 2,5	246.9	266.93	70.37	341.65	360.56	25.22	2.30
NP 5	245.53	268.45	68.8	343.28	363.25	26.38	2.94

O teste de AC (Figura 3) mostra que há uma variação estatisticamente significativa, mas o

material ainda apresenta hidrofobicidade (valor do ângulo superior a 90°), o que poderia ser explicado por uma diferença na porosidade das membranas, uma vez que as outras análises demonstram que não há alterações químicas nos componentes.

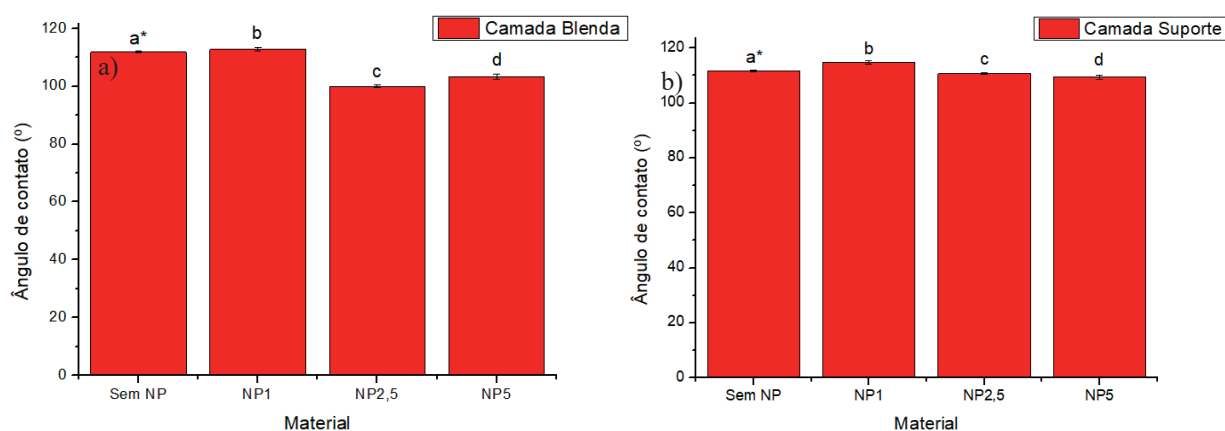


Figura 3. Análise do AC a) na camada da blenda e b) na camada suporte. *Médias seguidas de pelo menos uma letra igual indicam que não há diferença estatística ($p > 0,05$).

4. Conclusões

BN e PLA formam uma blenda imiscível, e a sua fiação conjunta não provoca uma melhora na interação entre eles. A adição de NPs de ZnO interfere na estabilidade térmica do PLA, mas não apresenta efeitos na interação entre os dois polímeros. Os resultados preliminares indicam que uma membrana assimétrica produzida a partir destes materiais pode ser viável para uso como curativo, mas experimentos complementares ainda se fazem necessários, os quais serão realizados como próximas etapas do projeto.

Agradecimentos

Os autores são gratos ao CNPq (Processo 131768/2018-2), FAPESP, CAPES – Código de Financiamento 001, MCTI-SisNano e Rede Agronano-Embrapa.

Referências

- ABE, H. et al. Thermal degradation processes of end-capped poly(L-lactide)s in the presence and absence of residual zinc catalyst. *Biomacromolecules*, v. 5, n. 4, p. 1606–1614, 2004.
- ANDRE, R. S. et al. Improving the electrochemical properties of polyamide 6/polyaniline electrospun nanofibers by surface modification with ZnO nanoparticles. *RSC Advances*, v. 5, n. 90, p. 73875–73881, 2015.
- CAO, G. *Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications*. 1ª ed. London: Imperial College Press, 2004.
- FERREIRA, M.; COUTINHO-NETTO, R. J. M. E J.; MULATO, M. Angiogenic Properties of Natural Rubber Latex Biomembranes and The Serum Fraction of. v. 39, n. 3, p. 564–569, 2009.
- HERCULANO, R. D. et al. Metronidazole Release Using Natural Rubber Latex as Matrix. *Materials Research-Ibero-American Journal of Materials*, v. 13, n. 1, p. 57–61, 2010.
- LANSDOWN, A. B. G. et al. Zinc in wound healing: Theoretical, experimental, and clinical aspects. *Wound Repair and Regeneration*, v. 15, n. 1, p. 2–16, 2007.
- MEDEIROS, E. S. et al. Solution Blow Spinning: A New Method to Produce Micro- and Nanofibers from Polymer Solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 113, n. 4, p. 2322–2330, 2009.
- MORGADO, P. I.; AGUIAR-RICARDO, A.; CORREIA, I. J. Asymmetric membranes as ideal wound dressings: An overview on production methods, structure, properties and performance relationship. *Journal of Membrane Science*, v. 490, p. 139–151, 2015.
- MURARIU, M.; DUBOIS, P. PLA composites: From production to properties. *Advanced Drug*

Delivery Reviews, v. 107, p. 17–46, 2016.

SAHOO, S. et al. Effect of zinc oxide nanoparticles as cure activator on the properties of natural rubber and nitrile rubber. Journal of Applied Polymer Science, v. 105, n. 4, p. 2407–2415, 15 ago. 2007.