



CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM POLÍMEROS

Blenda de borracha natural e Poli(Vinil Álcool): Análise da influência da taxa de resfriamento na liberação sustentada de óxido de zinco

Suelen C. A. Sacardo

Orientador: Doutor Daniel Komatsu

Faculdade de Tecnologia José Crespo Gonzales – Fatec Sorocaba, Sorocaba – SP

RESUMO: A busca por sistemas de liberação de fármacos eficientes e controláveis é extremamente importante. Este estudo visa avaliar a influência da taxa de resfriamento na liberação sustentada de óxido de zinco (ZnO), a partir de uma blenda de borracha natural (LBN) e poli(vinil álcool) (PVA). Blendas de LBN/PVA com diferentes taxas de resfriamento (rápida e lenta) foram preparadas e incorporadas com ZnO. A caracterização térmica foi realizada por DSC para avaliar as propriedades térmicas e a cristalinidade do material. A cinética de liberação de ZnO foi avaliada durante 96 horas e monitorada por espectrofotometria UV-Vis. A análise por DSC revelou que a taxa de resfriamento influenciou a cristalinidade das blendas de LBN/PVA. Amostras resfriadas lentamente apresentaram maior cristalinidade, enquanto as resfriadas rapidamente apresentaram menor cristalinidade. A liberação do ZnO apresentou um perfil inicial rápido antes de uma liberação progressiva ao longo do tempo. As amostras que foram resfriadas lentamente apresentaram uma taxa de liberação de ZnO um pouco menor do que as amostras que foram resfriadas rapidamente após efeito “burst”. A combinação de LBN/PVA e ZnO mostrou potencial na liberação sustentada, a partir desses sistemas pode ser controlada com precisão otimizando a taxa de resfriamento e a composição da mistura.

Palavras-chave: Óxido de zinco, PVA, borracha natural, liberação sustentada, biomateriais.



CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM POLÍMEROS

Blend of natural rubber and Poly(Vinyl Alcohol): Analysis of the influence of cooling rate on the sustained release of zinc oxide

ABSTRACT: The search for efficient and controllable drug release systems is extremely important. This study aims to evaluate the influence of the cooling rate on the sustained release of zinc oxide (ZnO), from a blend of natural rubber (LBN) and poly(vinyl alcohol) (PVA). LBN/PVA blends with different cooling rates (fast and slow) were prepared and incorporated with ZnO. Thermal characterization was performed by DSC to evaluate the thermal properties and crystallinity of the material. ZnO release kinetics were evaluated over 96 hours and monitored by UV-Vis spectrophotometry. DSC analysis revealed that the cooling rate influenced the crystallinity of the LBN/PVA blends. Samples cooled slowly showed higher crystallinity, while those cooled quickly showed lower crystallinity. ZnO release showed a rapid initial profile before a progressive release over time. The samples that were cooled slowly showed a slightly lower ZnO release rate than the samples that were cooled quickly after the burst effect. The combination of LBN/PVA and ZnO showed potential for sustained release, from these systems it can be precisely controlled, optimizing the cooling rate and the composition of the mixture.

Keywords: Zinc oxide, PVA, natural latex, cooling rate, controlled release, biomaterials.

CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM POLÍMEROS

1 INTRODUÇÃO

A área da saúde se encontra em constante evolução, impulsionada pela busca por novos materiais, os quais assumem um papel crucial, pois devem apresentar características específicas para garantir sua efetividade e segurança, como, por exemplo, sua biocompatibilidade, não toxicidade, visando melhorar significativamente a qualidade de vida das pessoas.

A previsão é que no Brasil ocorra aproximadamente um milhão de queimaduras por ano, sendo que dentre essas ocorrências cem mil pacientes necessitam de internação em hospitais e, destes pacientes, cerca de duas mil e quinhentas pessoas morrem como resultado direto ou indireto desse tipo de acidente (RICCI *et al.*, 2015). Além disso, outros fatores podem prejudicar a integridade deste grande órgão que é a pele, resultando em descontinuidade dos tecidos, desenvolvendo feridas ou lesões. Geralmente, o tratamento para estas lesões podem ser a base de formulações farmacêuticas, dependendo do grau podem optar por cirurgias ou outros métodos de tratamento. Apesar da existência de um tratamento eficiente para tratar queimaduras de segundo grau e de grande extensão, o qual utiliza membranas comerciais (Biobrane[®], Bioseed[®], Dermagraft[®], Epicel[®], EZ Derm[®], Hyalograft[®], Integra[®], Dermagraft[®]), porém o mesmo esbarra no alto custo dessas membranas, as quais são importadas e não disponibilizada na rede pública de saúde. Assim, a busca por novos materiais, eficientes e de baixo custo, para tratamento de queimaduras de segundo grau se encontra em aberto. Neste sentido, a combinação de óxido de zinco (ZnO), Poli(vinil álcool) (PVA) e látex da borracha natural (LBN) seria uma combinação promissora para esse tipo de tratamento, fornecendo atributos distintos que, quando combinados, formam um material com múltiplas aplicações e características para serem utilizados no tratamento de queimadura de segundo grau.

1.1 Justificativa do tema

A pesquisa na área de biomateriais é muito importante, pois permite o desenvolvimento de um novo material, visando oferecer um tratamento seguro, eficaz e de baixo custo para a população.

CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM POLÍMEROS

1.2 Problema de Pesquisa

A taxa de resfriamento, utilizada no processo de obtenção da blenda de PVA/LBN, influencia significativamente a morfologia e as propriedades físico-químicas do material final.

1.3 Objetivo Geral

Avaliar a influência da taxa de resfriamento nas propriedades físico-químicas da blenda de PVA/LBN

1.3.1 Objetivos Específicos:

Avaliar a influência da taxa de resfriamento na liberação de ZnO na blenda PVA/LBN e as suas transições térmicas.

1.4 Hipóteses

A variação na taxa de resfriamento acarretará mudança na morfologia da blenda PVA/LBN e conseqüentemente, isso afetará as suas propriedades (liberação sustentada e transições térmicas).

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Referencial Teórico

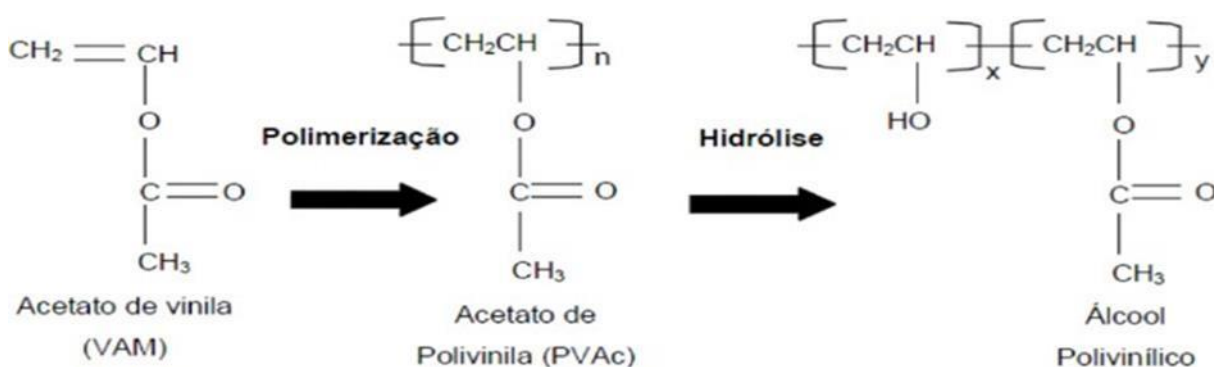
2.1.1 – Poli (Vinil Álcool) (PVA)

O PVA, descoberto em 1924 por Herrmann e Haehnel, é uma resina sintética hidrossolúvel que é produzida em grande escala globalmente. O PVA é um polímero

CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM POLÍMEROS

sintetizado por meio de duas reações consecutivas a polimerização do acetato de vinila e a hidrólise do poli(acetato de vinila) (PVAc), usando hidróxido de potássio ou de sódio, em meio a base de metanol (Fig. 1) (SAKURADA,1985). Etapas da polimerização do acetato de vinila.

Figura 1. Ilustração da síntese do PVA .



Fonte: XIMENESES, 2014.

Assim, o PVA é um copolímero de PVA/PVAc, pois a reação de modificação não é completa, ainda haverá grupos acetato nesse polímero, gerando diferentes graus de hidrólise (quantidade de grupos acetato remanescentes após reação de obtenção do PVA): parcialmente hidrolisado (80,0–98,5%), altamente hidrolisado (>98,5%), e completamente hidrolisado (100,0%).

O grau de hidrólise e grau de polimerização determinam suas propriedades físico-químicas básicas como, solubilidade, cristalinidade, propriedades térmicas, entre outras, sendo um dos poucos polímeros semicristalinos solúveis em água com boas características interfaciais e mecânicas.

O PVA quando totalmente hidrolisado não será solúvel em água porque o grande número de hidroxilas leva à formação de ligações de hidrogênio fortes entre os grupos hidroxilas intra e inter – moleculares. No

CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM POLÍMEROS

PVA parcialmente hidrolisado os grupos acetatos, que são essencialmente hidrófobos, enfraquecem as ligações intra e inter- moleculares dos grupos hidroxilas vizinhos, conferindo um aumento na solubilidade em água. (ARANHA, 2001).

No PVA 100% hidrolisado sua solubilização em água requer temperaturas elevadas devido à alta energia associada à dissolução da fase cristalina. Isso acontece devido a presença das ligações de hidrogênio intra e inter- moleculares, as quais, com o aumento da temperatura, são mais facilmente rompidas levando a diminuição das forças intra e inter- moleculares, aumentando assim a solubilidade (ARANHA, 2001).

O PVA é atóxico, tem resistência mecânica, permeável, estabilidade química adequada (HONGIGER, 1995). Devido às suas características o PVA tem sido empregado em diversas aplicações industriais (Zhang, 2004). A regeneração e a reconstrução de cartilagens também estão incluídas, e em fabricação de órgãos artificiais para a criação de métodos de liberação controlada de medicamentos e curativos, pois cria um ambiente favorável à cicatrização de feridas (SABAA, *et al.*, 2015).

A reticulação do PVA se dá a fim de aumentar as aplicações principalmente no setor farmacêutico e médico, pois nesta reticulação do PVA fica insolúvel em solução pois é formado pontos de reticulação (Hassan e Peppas, 2000). Este processo pode ser realizado quimicamente ou fisicamente. Neste processo químico é utilizado agentes reticulantes, porém este pode modificar a atividade biológica ou danificar o agente biologicamente ativo a ser liberado ou até mesmo pela presença de resíduos tóxicos. Neste caso foi elaborado o método físico de gelificação e solidificação de alguns polímeros, em destaque o PVA. Esse método, que utiliza técnicas como congelamento-descongelamento (“freezing/tawing”) já foi discutido por vários autores (Peppas e Stauffer, 1991), atribui características ao PVA

CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM POLÍMEROS

como um alto grau de intumescimento em água, natureza elástica, e aumento da força mecânica.

2.1.2 - Látex de borracha natural (LBN)

O LBN pode ser encontrado em mais de 200 espécies de plantas, sendo extraído, principalmente, da *Hevea brasiliensis* (Fig. 2). Esta árvore é nativa do Brasil, porém a região Asiática fornece aproximadamente 99% da produção mundial (CYR, 1991). A Fig. 2 ilustra o processo de sangria para obtenção do látex.

Figura 2. Sangria realizada na *Hevea brasiliensis* para coleta do LBN.



Fonte: Herculano (2009).

O LBN é um sistema coloidal, polifásico e polidisperso, composto por uma fase borracha (composto por 96% de hidrocarboneto, 3% de lipídeos e 1% de proteínas, além de potássio, magnésio e cobre), componentes não borracha (formado por lutóides e partículas Frey Wyssling) e soro (composto por proteínas, açúcares, ácidos graxos, álcoois e minerais) (Prodóssimo, 2021). Estas estruturas são formadas de: Poli(cis-1,4-isopreno) (Figura 3A), um polímero de elevada massa molar (500 - 2000 kDa) (D'AUZAC, JACOB e CHRESTIN, 1989). Geralmente são esféricas e ovoides,

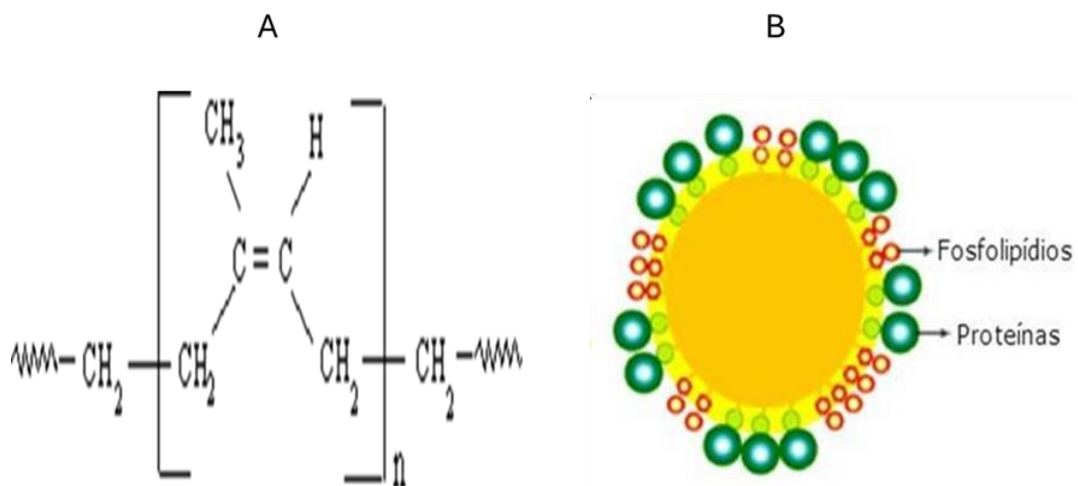
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM POLÍMEROS

mas também podem apresentar formato de pera e variar consideravelmente em tamanho entre 60 Å e ~ 5-6 µm (NAWAMAWAT et al., 2011). Representam valores entre 30% e 45% do volume total do látex líquido e 90% de sua massa seca (HASMA e SUBRAMAUIAN, 1986).

As partículas de poli(cis-1,4-isopreno) são envolvidas por uma fina camada de fosfolipídios e proteínas (Fig. 3B). As cargas negativas dos fosfolipídios e proteínas presentes nesta camada asseguram a estabilidade coloidal do meio (NAWAMAWAT et al., 2011). Os lipídios e fosfolipídios que formam esta camada constituem 1,4 - 3,2% da massa da borracha e contém 0,4 - 1,2% de lipídeos neutros (HASMA e SUBRAMAUIAN, 1986).

A Fig. 3 ilustra a estrutura molecular do poli(cis-1,4-isopreno) e partícula coloidal de poli(cis-1,4-isopreno) revestida por fosfolipídeos e proteínas.

Figura 3 – (A): Monômero de poli(cis-1,4-isopreno); (B) - Partícula de borracha envolta por fina camada de fosfolipídios e proteínas.



Fonte: Cavalheiro e Martins (2010) e Nawamawat et al. (2011).

CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM POLÍMEROS

O LBN apresenta propriedades elásticas e capacidade de encapsulamento excelente, sendo, também, biodegradável, biocompatível o que garante a segurança para o organismo. Em alguns estudos o LBN vem sendo usado em aplicações biomédicas.

Sander et al. (2000) estudou a confecção artesanal da membrana de LBN na substituição parcial do pericárdio de cães, onde foi dividido em 3 grupos. No grupo A foi usado o auto enxerto íntegro do epicárdio, existindo uma aderência grande ao pulmão e aderência baixa ao epicárdio. O grupo B foi usado na membrana de LBN, ela não aderiu nem ao pulmão nem ao epicárdio. Em 37,5% dos animais dos Grupos B e C, houve regeneração total e distinta do pericárdio subjacente ao látex, microscopicamente idêntico ao pericárdio nativo. Em 75% dos animais do Grupo C, observou-se regeneração pericárdica total e distinta. No trabalho de Oliveira et al. (2003) é utilizado um novo biomaterial de membrana de látex com poli lisina foi usado no estudo de miringoplastia para avaliar sua interação com o tecido timpânico humano, sua biocompatibilidade, toxicidade, potencial para reações alérgicas e sua eficácia como implante transitório em miringoplastias. Além disso, o objetivo do estudo era examinar os efeitos desse biomaterial na eficácia da miringoplastia e examinar a neovascularização que ele promove. Os resultados mostraram que a membrana de látex com poli lisina apresentou uma alta taxa de sucesso no fechamento de perfurações na membrana timpânica, com alta vascularização nos enxertos, isso indica que pode ser uma opção eficaz para a cicatrização de tecidos timpânicos. Zimmermann *et al.* (2007) utilizando o látex natural retirado da seringueira, testou a sua biocompatibilidade e resistência de três tipos de membranas de látex em cães, duas delas inéditas e uma já testada anteriormente. Os implantes foram inseridos nos músculos reto e cutâneo do abdome e, após 45 dias, foram retirados para exames histológicos. Os resultados mostraram que todas as membranas são capazes de substituir a bainha muscular em cães, exceto uma devido às características de rejeição.

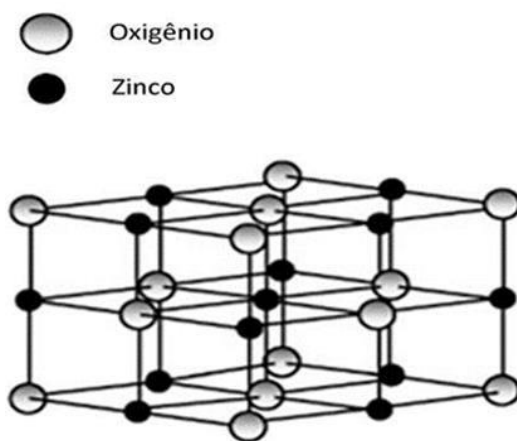
2.1.3 - Óxido de Zinco

O óxido de zinco (ZnO) tem diversas aplicações, sendo um composto inorgânico, amorfo, em forma de pó de coloração branca (DIAS,2006). Ele é encontrado

CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM POLÍMEROS

naturalmente no mineral zincita (Fig. 4), mas em sua grande maioria é produzido sinteticamente. Devido a ampla absorção do espectro solar, ele pode ser usado como catalisador na fotodegradação (LEE *et al.*, 2016). É utilizado também para remover corantes, como verde azul e laranja de metileno (XIE *et al.*, 2007; MAI *et al.*, 2008; DANWITTAYAKUL, JAISAI, DUTTA, 2015). No setor da eletrônica, é utilizado na composição de transistores a partir de nanofios de ZnO (HEO *et al.*, 2004). Além disso, o ZnO tem propriedades antimicrobianas e antifúngicas (Mitra *et al.*, 2011) (Cai *et al.*, 2016). A Fig. 4 ilustra a estrutura cristalina do ZnO.

Figura 4. Estrutura da organização cristalina do ZnO.



Fonte: Adaptado de OZGUR *et al.*, 2005.

3 - Metodologia

3.1. Materiais

Os materiais utilizados neste projeto foram o Poli(vinil álcool) (PVA), 99% hidrolisado, com massa molar de $85,0-124,0 \times 10^3$ g/mol, da Sigma-Aldrich; Látex de borracha natural (LBN) da empresa São Roque Latex Ltda e Óxido de zinco (ZnO), P.A., da Synth.

CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM POLÍMEROS

3.2- Métodos

3.2.1. Preparação dos filmes

Inicialmente em um béquer, 0,75 g de látex de borracha natural (LBN) foi solubilizado em 7,5 mL de clorofórmio (na concentração de 10% m/v), junto com 0,015 g de óxido de zinco (ZnO), correspondente a 2% da massa do LBN (m/m). A solução foi submetida a agitação constante por 48 horas, até que houvesse a solubilização completa do LBN.

Em paralelo, foi preparado em outro béquer 30 mL de água destilada aquecida até 80°C, no qual foi solubilizado 3 g de PVA (na concentração de 10% m/v) em agitação constante até completa solubilização do mesmo. Em contrapartida, também foram preparadas 2 amostras com 100% de PVA.

Com as soluções preparadas, então, houve a mistura de 2,5 mL de LBN+ZnO em 7,5 mL de PVA, com agitação manual até que a solução ficasse homogênea. Em seguida, o material solubilizado foi vertido em placa circular de teflon e devidamente identificado. As proporções foram ilustradas na Tabela 1.

Tabela 1. Quantidade das misturas da solução de PVA e solução de LBN+ZnO 2%.

Amostra	PVA (%)	LBN+ZnO (2%)
PVA	100	0
PVA-ZnO	75	25

Fonte: Autoria própria.

3.2.2. Ciclo de congelamento

As soluções preparadas foram levadas ao congelador para o primeiro ciclo de congelamento. Foram divididos em dois grupos: congelamento rápido (CR) e congelamento lento (CL). No primeiro caso, as amostras foram colocadas em contato diretamente com o congelador, sendo as amostras resultantes denominadas de congelamento rápido (CR). No segundo caso, as amostras foram colocadas dentro de

CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM POLÍMEROS

uma caixa de isopor, a qual foi posteriormente tampada e colocada no congelador. As amostras resultantes foram denominadas de congelamento lento (CL).

O primeiro ciclo de congelamento ocorreu por 24h, e então as amostras foram retiradas do congelador para descongelamento em temperatura ambiente (as amostras que estavam dentro da caixa de isopor foram retiradas da mesma e descongeladas do lado de fora da caixa) por 8 h. Em seguida, foi novamente realizado o congelamento das amostras, seguindo os mesmos passos anteriores, por mais um ciclo de 24 horas. Posteriormente as amostras foram retiradas do congelador e armazenadas para a sua devida caracterização.

3.3. Caracterização dos filmes

3.3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As amostras foram submetidas a análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC), realizada em equipamento TA Instruments modelo Discovery DSC 25. Aproximadamente 5 mg de cada amostra foram seladas hermeticamente em porta amostras de alumínio. O ensaio foi iniciado quando a temperatura atingiu -80°C , sendo então aquecidas até 300°C . A taxa de aquecimento foi de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 250 mL/min.

3.3.2. Ensaio de liberação

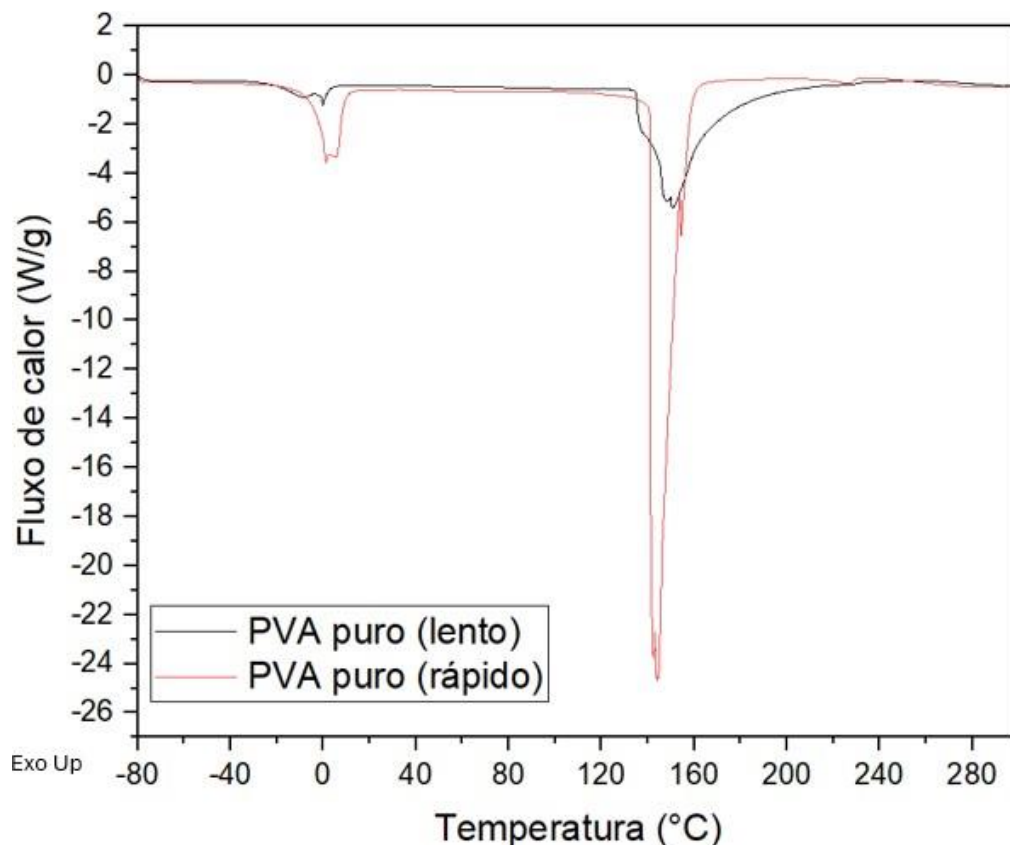
O ensaio de liberação foi realizado em triplicata. As amostras foram cortadas nas dimensões de 1x1 cm, pesadas e adicionadas em tubos Falcon com 6 mL de PBS, os quais foram levados ao banho maria a 35°C . Foi retirado uma alíquota de 3 mL, até se completar 48 horas, esta foi adicionada a tubos eppendorfs, e completado novamente o volume com 3 mL de PBS. A leitura das alíquotas coletadas foi realizada no espectrofotômetro da marca Femto, modelo 800 XI, utilizando o comprimento de onda de 224 nm.

4 - Resultados e Discussão

4.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de DSC foi realizada com o objetivo de avaliar os eventos térmicos nas amostras resfriadas com taxa rápida e lenta. A fig 5 mostra as curvas de DSC para as amostras de PVA puro que foram submetidas a diferentes taxas de resfriamento (rápida e lenta).

Figura 5. Curvas de DSC das membranas de PVA puro resfriadas com taxas rápida e lenta.



O primeiro pico endotérmico (SILVA, 2021), próximo a 0 °C, é referente a fusão dos cristais de água, os quais foram formados durante o resfriamento das amostras. Neste caso, observa-se que a área do pico é maior para a amostra resfriada com taxa rápida, conforme os valores de entalpia (pico 1) ilustrados na tabela 2. Isto mostra que o resfriamento rápido proporciona maior formação de cristais de água na estrutura da membrana de PVA puro. Além disso, é possível observar um pico endotérmico, próximo a 140 °C, que corresponde a vaporização de água das amostras (Hassan e

CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM POLÍMEROS

Peppas, 2000). Na amostra resfriada rapidamente, o pico é mais intenso e estreito, apresentando um valor de entalpia maior, no valor de 1405,8 J/g (pico2). Enquanto na amostra resfriada lentamente o pico formado é menos intenso e largo, apresentando um valor de entalpia menor, no valor de 690,6 J/g (pico 2). Estas diferenças estão atreladas às diferentes taxas de resfriamento utilizadas no processo de obtenção das membranas. A tabela 2 ilustra os valores das temperaturas dos picos e das entalpias.

Tabela 2. Valores das temperaturas dos picos e das entalpias.

Amostra	Pico 1	Entalpia (pico 1)	Pico 2	Entalpia (pico 2)
PVA puro_lento	0 °C	54,7 J/g	150,7 °C	690,6 J/g
PVA puro_rápido	0 °C	178,0 J/g	139,5 °C	1405,8 J/g

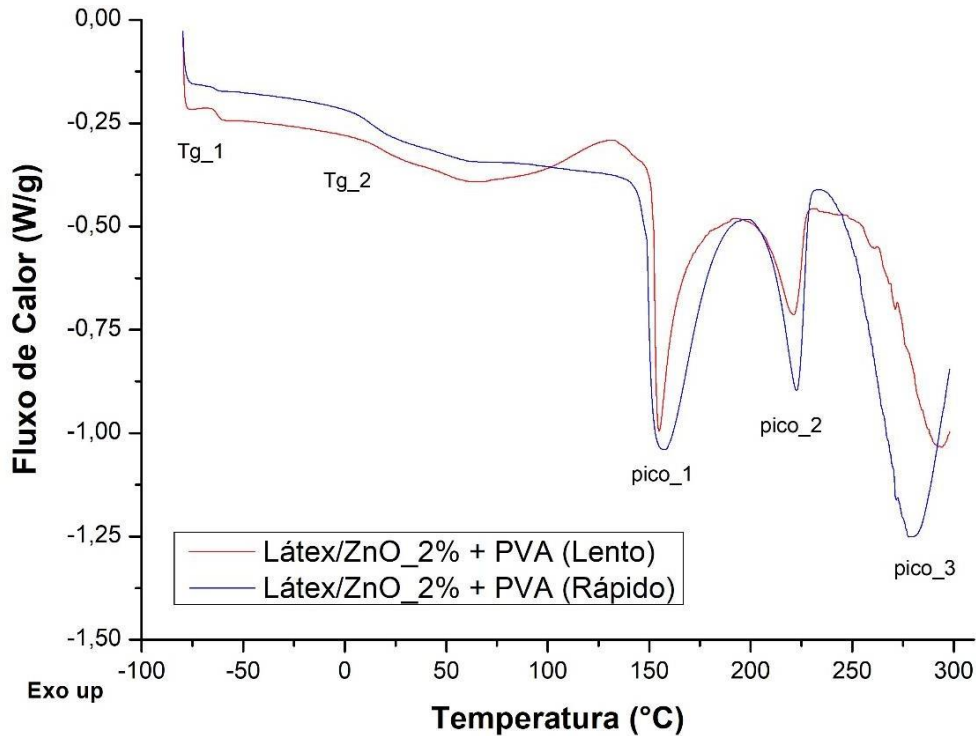
Fonte: Autoria Própria.

A fig. 6 ilustra as curvas de DSC das blendas de PVA com látex e óxido de zinco (2%) obtidas com diferentes taxas de resfriamento (lenta e rápida).

As amostras resfriadas lentamente e as resfriadas rapidamente apresentaram temperatura de transição vítrea (T_g) em $-62,9$ °C e $63,8$ °C (posição T_{g_1} na fig. 6), respectivamente. Esses valores estão próximos à temperatura de transição vítrea do látex da borracha natural relatada na literatura ($-64,0$ °C) por (Silva *et al.*, 2015). Isto mostra que a presença do PVA não altera os valores de T_g da borracha natural. Além disso, observa-se, também, um segundo valor de T_g para as amostras resfriadas lentamente e as resfriadas rapidamente em $18,4$ °C e $12,8$ °C (posição T_{g_2} na fig. 6), respectivamente. Esta segunda T_g está relacionada ao PVA e de acordo com o trabalho de Javier Sacristan Bermejo e Carmen Mijangos Ugarte o valor de T_g do PVA é próximo a 80 °C. Assim, foi possível observar que a presença do látex da borracha natural (LBN) reduziu os valores de T_g do PVA nas blendas. Isso é uma característica desejada para membranas desenvolvidas visando curativo dérmico, pois as tornam mais flexíveis, podendo ser utilizadas em regiões de articulações sem que elas rasguem ao ser esticadas.

CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM POLÍMEROS

Figura 6. Curvas de DSC das blendas de PVA com látex e óxido de zinco (2%) obtidas com diferentes taxas de resfriamento (lenta e rápida).



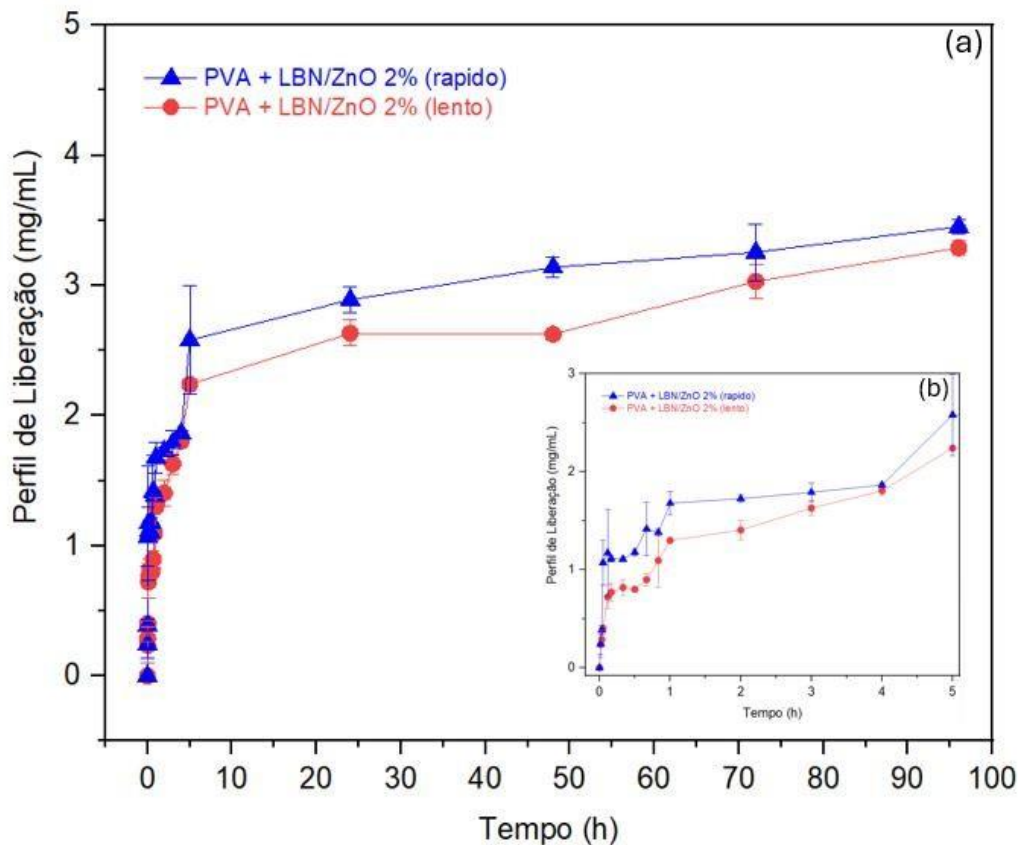
Além disso, nota-se nas curvas de DSC das blendas a presença de um pico endotérmico em 156,1 °C e entalpia de 86,1 J/g (resfriamento rápido) e 154,8 °C e entalpia de 45,0 J/g (resfriamento lento) (posição pico_1 na fig. 6), o qual está atrelado à vaporização da água estrutural e por isso essa temperatura é maior do que 100 °C (Hassan e Peppas, 2000). Isso mostra que a taxa de resfriamento influenciou a vaporização de água nas blendas, sendo maior para a amostra resfriada rapidamente. Houve também a presença de outro pico endotérmico em 221,4 °C e entalpia de 18,5 J/g (resfriamento lento) e 222,6 °C e entalpia de 34,1 J/g (resfriamento rápido) (posição pico_2 na fig. 6), o qual está atrelado a fusão do PVA (Peppas, 1987). De acordo com o trabalho de Prithwiraj Mandal *et al.* 2022 o valor da entalpia do PVA 100% cristalino é 138,6 J/g. Neste caso, foi observado que o resfriamento rápido gerou maior cristalinidade na blenda (24,6%) quando comparado ao resfriamento lento (13,3%). E por fim, foi observado um pico em 279,7 °C (resfriamento rápido) e em 292,2 °C (resfriamento lento) (posição pico_3 na fig. 6), o qual está atrelado, de acordo com Silva *et al.* (2015), a degradação do látex. Portanto, o resfriamento rápido reduziu a temperatura de degradação do látex quando comparado ao resfriamento lento. Isso aconteceu devido a menor interação entre as fases (PVA e LBN) no resfriamento rápido.

CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM POLÍMEROS

4.2 Ensaio de liberação

O ensaio de liberação do óxido de zinco das amostras PVA + LBN/ZnO 2% (rápido) e PVA + LBN/ZnO 2% (lento) é apresentado na Fig.7.

Figura 7. Liberação de ZnO nas blendas em função do tempo.



Os resultados do ensaio de liberação indicam que a amostra resfriada rapidamente apresenta maior liberação do que a amostra resfriada lentamente. Vale ressaltar que a interação entre as partículas de ZnO acontece mais intensamente com a fase LBN do que com a fase PVA. Assim, como a menor interação entre as fases (PVA e LBN) acontece no resfriamento rápido, então, a liberação das partículas acontecerá mais facilmente, mesmo a amostra resfriada rapidamente apresentando valor de cristalinidade superior (24,6%) a amostras resfriada lentamente (13,3%).

5 Considerações Finais

De acordo com os resultados obtidos, foi possível verificar que a taxa de resfriamento é um fator importante na obtenção das membranas de PVA+LBN e que deve ser



CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM POLÍMEROS

levado em consideração, pois ela influencia o perfil de liberação do ZnO.

Diante da constatação da influência da taxa de resfriamento na liberação de ZnO, novas pesquisas se configuram como necessárias para avaliar as demais variáveis neste processo.

6 Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade, ao professor Daniel Komatsu pelas orientações e sugestões. Ao meu esposo pelo incentivo e paciência, aos professores que contribuíram de alguma forma para minha formação e conclusão desta etapa. E aos meus colegas de faculdade e trabalho que também contribuem com sua paciência e conhecimentos tornando esta jornada mais leve.

7 Referências

ABRABOR. Estatísticas e Tendências da Borracha Natural (2017). Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/camarasetoriaisematicas/documentos/camaras-setoriais/borracha-natural/2017/38a-ro/app-abrabor38ro-borracha.pdf>>. Acesso em: 04 mar. 2024.

ARANHA, I. B. (2001). Poli(Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 11, nº 4, pp. 174-181.



CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM POLÍMEROS

Brandrup, J. & Immergut, E. H. (edits.), "Polymer Handbook", John Wiley and Sons, New York, (1975)

CAI, K. F.; HE, X. R.; ZHANG, L. C. Fabrication, properties and sintering of ZnO nanopowder. *Materials Letters*, v. 62, n. 8-9, p. 1223-1225, 2008.

CAVALHEIRO, V. M. S. e MARTINS, M. M. Química da borracha. In: SIMPÓSIO DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO, 14., 2010, Santa Maria. Anais... Santa Maria, 2010. v.1. Disponível em: <<http://www.unifra.br/eventos/sepe2010/2010/Trabalhos/tecnologica/Completo/5445.pdf>>. Acesso em: 04 mar. 2024.

COSTA, Danyelle Rodrigues da. Hidrogéis de PVA-NaCMC para aplicação em curativos. 2012.

DALL'ANTONIA, Ana C. et al. Caracterização mecânica e térmica da borracha natural formulada e vulcanizada dos clones: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600. *Polímeros*, v. 19, p. 63-71, 2009.

D'AUZAC, J.; JACOB, J. L.; CHRESTIN, H. (Ed.). *Physiology of rubber tree latex: the laticiferous cell and latex: a model of cytoplasm*. Boca Raton: CRC Press, 1989. 470 p.

DE OLIVEIRA, Ariadne HP; MOURA, José Américo S.; OLIVEIRA, Helinando P. de. Preparação e caracterização de microfibras de poli (álcool vinílico)/dióxido de titânio. *Polímeros*, v. 23, p. 196-200, 2013.

Dias, C. A. C. M.; Júnior, H. R. P. Produção e caracterização de filmes finos de óxido de zinco intrínsecos e dopados com alumínio e boro. *Revista Matéria* 2006,11, 267.

FREIBERG, S.; ZHU, X. X. "Polymer microspheres for controlled drug release". *Int. J. Pharm.*, **282**: 1–18, 2004.

GALIANI, Patrini D. et al. Compósitos de borracha natural com polianilina. *Polímeros*, v. 17, p. 93-97, 2007.

HASMA, H.; SUBRAMAUIAN, A. Composition of lipids in latex of *Hevea brasiliensis* clone RRIM 501. *Journal of Natural Rubber Research*, v. 1, n. 1, p. 30-40, 1986.

Hassan, C. M.; Peppas, N. A. In *Advances in polymer science*, (Edt); Springer- Verlag, Berlin, Heidelberg, New York: 2000; 38-55.

HEO, Y. W. et al. Depletion-mode ZnO nanowire field-effect transistor. *Applied Physics Letters*, v. 85, n. 12, p. 2274-2276, 2004.

CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM POLÍMEROS

HERCULANO, R. D. Desenvolvimento de membranas de latex natural para aplicações biomédicas. 2009. 151 f. Tese (Doutorado em Física Aplicada à Medicina e Biologia) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.

HONGIGER, H.; BALLADUR, P.; MARIANI, P.; CALMUS, Y.; VAUBOURDOLLE, M.; DELELO, R.; CAPEAU, J.; B. NORDLINGER, B. Permeability and biocompatibility of a new hydrogel used for encapsulation of hepatocytes, *Biomaterials*, v. 16, p 753- 757, 1995.

Javier Sacristan Bermejo e Carmen Mijangos Ugarte. Influence of Cross-Linking Density on the Glass Transition and Structure of Chemically Cross-Linked PVA: A Molecular Dynamics Study, *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 18, p 317-327, 2009.

Prithwiraj Mandal, Killian Stokes, Guiomar Hernández, Daniel Brandell, and Jonas Mindemark. Influence of Binder Crystallinity on the Performance of Si Electrodes with Poly(vinyl alcohol) Binders, v. 4, p 3008-3016, 2021.

REZAEI, Alireza; KATOUEIZADEH, Elham; ZEBARJAD, Seyed Mojtaba. Investigating of the influence of zinc oxide nanoparticles morphology on the properties of electrospun polyvinyl alcohol/chitosan (PVA/CS) nanofibers. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, v. 86, p. 104712, 2023.

LEE, Kian Mun et al. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review. *Water research*, v. 88, p. 428-448, 2016.

Mano, E. B. & Mendes, L. C. - "Introdução a Polímeros", Edgard Blücher, 2.ed. São Paulo (1999).

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

OLIVEIRA, José Antonio Aparecido de et al. Miringoplastia com a utilização de um novo material biossintético. *Revista Brasileira de Otorrinolaringologia*, v. 69, p. 649-655, 2003.

PARSONS, Drew F. Supercapacitors have an asymmetric electrode potential and charge due to nonelectrostatic electrolyte interactions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 460, p. 51-59, 2014.

Peppas N.A., em: Peppas N.A., (ed) *Hydrogels in medicine and pharmacy*, vol2, *Polymers*. CRC, Boca Raton, FL, pp 1-48 (1987).

CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM POLÍMEROS

Peppas N.A., Stauffer S.R.; Reinforced uncrosslinked poly (vinyl alcohol) gels produced by cyclic freezing-thawing processes: a short review; J. Controll. Release 16, 305-310 (1991)

PRODÓSSIMO, Verônica. Polímero de interesse industrial: um estudo sobre a borracha. Scientia Naturalis, v. 3, n. 2, 2021.

RICCI, F. P. F. M.; GONÇALVES, A. C.; ZAMPAR, A. C.; GOMES, A. D.; GUIRRO, E. C. O.; FONSECA, M. C. R. Perfil epidemiológico dos pacientes com queimadura em membros superiores atendidos em uma Unidade de Queimados terciária. Rev Bras Queimaduras, v. 14, n. 1, p. 10-13, 2015.

RODRIGUES, Natália Ornellas Lobo. Estudo da liberação controlada de fármacos por hidrogel de PVA/Atapulgita. 2012.

SABAA, M. W.; ABDALLAH H. M.; MOHAMED N. A.; MOHAMED. R. R. Synthesis, characterization and application of biodegradable crosslinked carboxymethyl chitosan/poly(vinyl alcohol) clay nanocomposites. Materials Science and Engineering: C, v. 56, p. 363–373, 2015.

SADER, Soraya Lopes et al. Substituição parcial do pericárdio de cães por membrana de látex natural. Brazilian Journal of Cardiovascular Surgery, v. 15, p. 338-344, 2000.

SAKURADA, I. Polyvinyl alcohol fibers. New York: Marcel Dekker, 1985, p. 57. <https://books.google.com.br/books?hl=ptBR&lr=&id=jqcTRqa7mgQC&oi=fnd&pg=PR7&dq=polyvinyl+alcohol+production+acetate+metanol&ots=0OE9DpDy6G&sig=Vdls9tluwlyLmn1NbAUZ7nT6fFo#v=onepage&q=polyvinyl%20alcohol%20production%20acetate%20metanol&f=false> Acesso em: 26 mar. 2024.

SILVA, Maycon J. et al. Caracterização da borracha natural dos novos clones de seringueira da série PB 300.

SILVA, Vanessa Bezerra da. Avaliação da potencialidade do uso de hidrogéis poliméricos na terapêutica de leishmaniose cutânea. 2015.

SILVA, Vanessa Bezerra da. Desenvolvimento de dispersões sólidas e membranas baseadas em praziquantel-poli (álcool vinílico) na terapêutica de esquistossomose. 2021.

SIMÕES, Maira Martins de Souza Godoy. Revestimento de stents com filmes de PVA eluidores de S-nitrosoglutationa. 2006. Tese de Doutorado. [sn].

XIE, Juan et al. Simple fabrication and photocatalytic activity of ZnO particles with different morphologies. Powder Technology, v. 207, n. 1-3, p. 140-144, 2011.



CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM POLÍMEROS

XIMENESES, S. E. Álcool Polivinílico (PVA) Como Dielétrico De Porta Em Eletrônica Orgânica. Porto Alegre, 2014.

Zhang, M. and Singh, R. (2004). Mechanical Reinforcement of Unsaturated Polyester by AL₂O₃ Nanoparticles, Materials Letters, 58: 408-412.

ZIMMERMANN, Marina et al. Teste de biocompatibilidade e resistência de membranas de látex em cães. Ciência Rural, v. 37, p. 1719-1723, 2007.



CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM POLÍMEROS



CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM POLÍMEROS



CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM POLÍMEROS



CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM POLÍMEROS