

UNB - UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FGA - FACULDADE GAMA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA BIOMÉDICA
GUSTAVO ADOLFO MARCELINO DE ALMEIDA NUNES

CARACTERIZAÇÃO DE PALMILHAS DE LÁTEX:
AValiação de Compósitos de Látex como proposta para
DESENVOLVIMENTO DE PALMILHAS PARA UTILIZAÇÃO NO TRATAMENTO
DE PACIENTES COM Pé DIABÉTICO

PUBLICAÇÃO: 060A/2017

Brasília/DF

2017

GUSTAVO ADOLFO MARCELINO DE ALMEIDA NUNES

**CARACTERIZAÇÃO DE PALMILHAS DE LÁTEX:
AVALIAÇÃO DE COMPÓSITOS DE LÁTEX COMO PROPOSTA PARA
DESENVOLVIMENTO DE PALMILHAS PARA UTILIZAÇÃO NO TRATAMENTO
DE PACIENTES COM PÉ DIABÉTICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica da FGA - Faculdade Gama da Universidade de Brasília (UnB) como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.

Orientadora: Profa. Dra. Suélia de Siqueira Rodrigues Fleury Rosa

Brasília/DF

2017

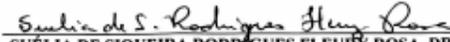
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE UNB GAMA
ENGENHARIA BIOMÉDICA

CARACTERIZAÇÃO DE PALMILHAS DE LÁTEX: AVALIAÇÃO DE
COMPÓSITOS DE LÁTEX COMO PROPOSTA PARA
DESENVOLVIMENTO DE PALMILHAS PARA A UTILIZAÇÃO NO
TRATAMENTO DE PACIENTES COM PÉ DIABÉTICO

GUSTAVO ADOLFO MARCELINO DE ALMEIDA NUNES

DISSERTAÇÃO DE Mestrado submetida à Faculdade UNB GAMA da
Universidade de Brasília, como parte dos requisitos necessários para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia Biomédica.

APROVADA POR:


SUÉLIA DE SIQUEIRA RODRIGUES FLEURY ROSA, DRA. - FGA / UNB
(ORIENTADORA)


ADSON FERREIRA DA ROCHA, DR. - ENE / UNB
(EXAMINADOR INTERNO)


FÁTIMA MRUE, DRA. - UFG
(EXAMINADORA EXTERNA)

BRASÍLIA, 27 DE JANEIRO DE 2017

BRASÍLIA/DF, 27 DE JANEIRO DE 2017.

FICHA CATALOGRÁFICA

Gustavo Adolfo Marcelino de Almeida Nunes

CARACTERIZAÇÃO DE PALMILHAS DE LÁTEX: AVALIAÇÃO DE COMPÓSITOS DE LÁTEX COMO PROPOSTA PARA O DESENVOLVIMENTO DE PALMILHAS PARA UTILIZAÇÃO NO TRATAMENTO DE PACIENTES COM PÉ DIABÉTICO, [Distrito Federal] 2017.

114 páginas, 210 x 297 mm (FGA/UnB Gama, Mestre, Engenharia Biomédica, 2017).
Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília. Faculdade Gama. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica.

- | | |
|-----------------------|--------------------|
| 1. Diabetes | 2. Látex |
| 3. Palmilha | 4. Pé diabético |
| I. FGA UnB Gama/ UnB. | II. Título (série) |

II. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

III. NUNES, G. A. M A.. (2017). CARACTERIZAÇÃO DE PALMILHAS DE LÁTEX: AVALIAÇÃO DE COMPÓSITOS DE LÁTEX COMO PROPOSTA PARA O DESENVOLVIMENTO DE PALMILHAS PARA UTILIZAÇÃO NO TRATAMENTO DE PACIENTES COM PÉ DIABÉTICO. Publicação: 060A/2017 Dissertação de Mestrado em Engenharia Biomédica, Publicação 1/2017, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica, Faculdade Gama, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 114 páginas.

IV. CESSÃO DE DIREITOS

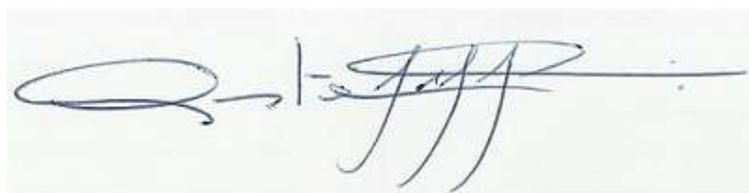
V. AUTOR: GUSTAVO ADOLFO MARCELINO DE ALMEIDA NUNES

VI. TÍTULO: CARACTERIZAÇÃO DE PALMILHAS DE LÁTEX: AVALIAÇÃO DE COMPÓSITOS DE LÁTEX COMO PROPOSTA PARA O DESENVOLVIMENTO DE PALMILHAS PARA UTILIZAÇÃO NO TRATAMENTO DE PACIENTES COM PÉ DIABÉTICO

VII. GRAU: Mestre

VIII. ANO: 2017

IX. É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

A handwritten signature in blue ink on a light background. The signature is stylized and appears to be a name followed by a horizontal line.

X.

XI. 2017

XII. Universidade de Brasília - Faculdade Gama, Área Especial de Indústria Projeção A
Brasília - Setor Leste – Gama – DF.

XIII. CEP: 72.444-240. Brasília, DF – Brasil.

RESUMO

A neuropatia diabética periférica é considerada um problema de saúde pública. Uma das consequências mais importantes desse distúrbio se manifesta, principalmente, devido à associação de danos neurais aos danos vasculares, ocorridos nos membros inferiores, onde os pés são os mais afetados pelos efeitos das distribuições anormais de pressão. O presente estudo visa demonstrar a validade da utilização de palmilhas personalizadas, confeccionadas com látex natural, como uma ferramenta importante na redução da pressão plantar, no tratamento de pacientes com pé diabético, através da caracterização mecânica, química, microscópica e macroscópica das palmilhas confeccionadas. Através desse estudo pretende-se obter uma evolução contínua no processo de confecção das palmilhas, otimizando, assim, a distribuição da pressão plantar em pacientes diabéticos. Os resultados adquiridos serão comparados com dados obtidos por outros autores, com o intuito de discutir as técnicas aplicadas, considerando a grande diversidade de equipamentos e metodologias utilizadas na literatura. A proposta é estabelecer um padrão de confecção das palmilhas, que será formalizada, considerando as características das técnicas e do material utilizado, de modo a definir os benefícios do modelo proposto na prevenção e tratamento do pé diabético.

Palavras-chave: Pé diabético. Pressão plantar. Caracterização. Látex. Análise comparativa.

ABSTRACT

The diabetic peripheral neuropathy is considered a public health problem, due to the association of neural damage to vascular damage in the lower limbs, in which the feet are susceptible to abnormal weight discharge. This study aims to demonstrate the validity of the use of custom made natural latex insoles as an important tool in reducing plantar pressure in the treatment of patients with diabetic foot, through mechanical, chemical, microscopic and macroscopic characterization of the insoles. A continuous evolution in the manufacture of custom-made insoles process is intended so that the reduction of plantar pressure in diabetic patients is optimized. The results will be compared with data obtained by other authors, in order to discuss the techniques applied, considering the wide variety of equipment and methods used in the literature. The proposal to establish a manufacturing protocol of insoles will be formalized, considering the characteristics of the techniques and materials used in order to define the benefits of the model in the prevention and treatment of diabetic foot.

Key-words: Diabetic foot. Plantar pressure. Characterization. Latex insole. Comparative analysis

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Descrição simplificada de um sistema de controle.....	28
Figura 2 - Diagrama simplificado de um sistema de controle com retroação.....	29
Figura 3 - Configuração do ensaio de cura por UV. a) Placa de leds; b) Fonte de potência; c) Suporte para placa de leds e amostra, inseridas na caixa isolante; d) Amostra de látex após a cura.....	36
Figura 4 - Diagrama simplificado de um sistema de controle com retroação.....	36
Figura 5 - Processo de confecção das palmilhas de látex.	37
Figura 6 - Apresentação de uma curva de DSC/DTA	38
Figura 7 - Comportamentos clássicos da curva Tensão x Deformação para polímeros. Mostrando as curvas de comportamento para A – polímeros frágeis, B – polímeros plásticos e C – polímeros elásticos.	41
Figura 8 - Gráfico de tensão-deformação mostrando deformação linear elástica, onde se pode observar a comportamento da curva durante a aplicação da carga e quando a mesma é retirada.....	42
Figura 9 - Mostra as regiões da curva onde se apresentam os limites de proporcionalidade, elasticidade e escoamento para o gráfico de tensão deformação.....	44
Figura 10 - Equipamento universal de ensaios - modelo Tytron™ 250 - MTS®, utilizado nos ensaios de tração do presente trabalho e pertencente ao Laboratório de Engenharia Biomédica da Universidade Federal do ABC - UFABS.	45
Figura 11 - Ilustração esquemática básica do funcionamento do AFM, mostrando a incidência do laser na ponta do <i>cantilever</i> , que reflete e é captada por um fotodiodo de quatro quadrantes	46
Figura 12 - Imagens de topografia em 3 dimensões da amostra L, contendo látex puro geradas por AFM.....	47
Figura 13 - Diagrama de blocos da operação do AFM.....	48
Figura 14 - O disco piezoelétrico irá se expandir radialmente ($d_2 > d_1$) quando uma tensão for aplicada nos seus eletrodos. O disco terá sua forma alterada para que o volume seja preservado.	48
Figura 15 - Esquema simplificado de operação de um transdutor de força.	49

Figura 16 - Esquemático do controle de realimentação e de movimento da ponta de prova de um AFM em uma superfície irregular.	49
Figura 17 - Diferentes regimes de operação para modos de oscilação do AFM.	52
Figura 18 - Modelo da curva de força-distância.	53
Figura 19 - AFM Park Systems, modelo NX-10 utilizado nas medidas de AFM realizadas ao longo do presente trabalho. O equipamento pertence ao LNano do CNPEM.	55
Figura 20 - Ponta Nanosensors (Suíça) - modelo PPP EFM.	55
Figura 21 - AFM Nanosurf® C3000 Flex-Axiom com controlador Nanosurf® C3000 utilizado nas medidas de Força lateral e Curvas de força realizadas no presente trabalho O equipamento pertence ao LNano do CNPEM.	57
Figura 22 - Ponta Nanosensors (Suíça) - modelo PPP – CONTR - 50.	57
Figura 23 - Janela de comandos do Gwyddion versão 2.45.	58
Figura 24 - Microdurômetro Shimadzu – modelo HMV 2T utilizado no ensaio de microdureza O equipamento pertence ao CNPEM.	60
Figura 25 - Ensaio de termogravimetria realizado nas amostras de látex, látex com 1% de negro de fumo, látex com 2% de negro de fumo, látex com 5% de negro de fumo, látex com 1% de óleo de sucupira e látex com 1% de óleo de sucupira e 2% de negro de fumo. No gráfico temos a variação da massa em função da variação da temperatura, que foi alterada da temperatura ambiente até 700° C, à uma taxa de 10° C por minuto.	62
Figura 26- Ensaio de absorção de água realizado nas 6 amostras imersas em água deionizada.	64
Figura 27 - Ensaio de absorção de água realizado nas 6 amostras imersas em soro fisiológico.	64
Figura 28 - Ensaio de dessorção de água realizado nas 6 amostras imersas em água deionizada.	66
Figura 29 - Ensaio de dessorção de água realizado nas 6 amostras imersas em soro fisiológico.	66
Figura 30 - Curva Tensão x Deformação do Látex Puro.	68
Figura 31 - Curva Tensão x Deformação do látex com 1% de negro de fumo.	69
Figura 32 - Curva Tensão x Deformação do látex com 2% de negro de fumo.	70
Figura 33 - Curva Tensão x Deformação do látex com 5% de negro de fumo.	71
Figura 34 - Curva Tensão x Deformação do látex com 1% de óleo de sucupira.	73

Figura 35 - Curva Tensão x Deformação do látex com 1% de óleo de sucupira e 2 % de negro de fumo.....	74
Figura 36 - Comparativo - Curva Tensão x Deformação das amostras de menor área de seção transversal.....	75
Figura 37 - Comparativo - Curva Tensão x Deformação das amostras de maior seção transversal.....	76
Figura 38 - Imagens de topografia do látex puro curado a 70 °C (amosta L), otidas em ar e temperatura ambiente. a) Imagem de 10mm ² mostrando estruturas esféricas de diâmetro médio de 10nm, com algumas estruturas pequenas de aproximadamente 1nm; b) Aumento de a), onde é possível perceber em maior detalhe as estruturas esféricas grandes permeadas por estruturas bem menores, associadas às partículas de látex; c) Imagem de contraste de fase de a), também nas dimensões de 10 nm ² , mostrandoestruturas mais rígidas, mas escuras e as menos rígidas, de coloração mais clara; d) mostra a imagem c) em detalhe, com dimensão de 5 nm ²	79
Figura 39 - Potencial – As figuras a), b) e c) mostram as imagens de potencial elétrico do látex puro, nas dimensões de a.: 10 µm x 10 µm. b.: 5 µm x 5 µm. c.: 2,5 µm x 2,5 µm, respectivamente. As imagens mostraram-se bastante ruidosas, não atendendo assim o propósito desejado, sendo apresentnadas aqui somente para efeito de ilustração.....	80
Figura 40 - Imagens de topografia do látex adicionado de 1% de negro de fumo curado a 70 °C (amosta L1NF), otidas em ar e temperatura ambiente. a) Imagem de 10mm ² mostrando estruturas esféricas de diâmetro médio de 1 nm, com algumas estruturas pequenas de aproximadamente 10nm; b) Aumento de a), onde é possível perceber em maior detalhe as estruturas esféricas grandes permeadas por estruturas bem menores, associadas às partículas de látex; c) Imagem de contraste de fase de a), também nas dimensões de 10 nm ² , mostrandoestruturas mais rígidas, mas escuras e as menos rígidas, de coloração mais clara; d) mostra a imagem c) em detalhe, com dimensão de 5 nm ²	81
Figura 41 - Imagens de topografia do látex adicionado de 2% de negro de fumo curado a 70 °C (amosta L2NF), otidas em ar e temperatura ambiente. a) Imagem de 10mm ² mostrando estruturas esféricas de diâmetro médio de 10nm, com algumas estruturas pequenas de aproximadamente 1nm; b) Aumento de a), onde é possível perceber em maior detalhe as estruturas de látex já bem permeadas por outras estruturas, provavelmente do negro de fumo, associadas às partículas de látex.	82

Figura 42 - Imagens de topografia do látex adicionado de 5% de negro de fumo curado a 70 °C (amostra L5NF), obtidas em ar e temperatura ambiente. a) Imagem de 10mm² mostrando estruturas esféricas de diâmetro médio de 10nm, com algumas estruturas pequenas de aproximadamente 1nm; b) Aumento de a), onde é possível perceber em maior detalhe as estruturas esféricas grandes permeadas por estruturas bem menores, associadas às partículas de látex; c) Imagem de contraste de fase de a), também nas dimensões de 10 nm², mostrando estruturas mais rígidas, mas escuras e as menos rígidas, de coloração mais clara; d) mostra a imagem c) em detalhe, com dimensão de 5 nm². 83

Figura 43 - Imagens de topografia do látex adicionado de 1% de óleo de sucupira, curado a 70 °C (amostra L1OS), obtidas em ar e temperatura ambiente. a) Imagem de 10mm² mostrando estruturas de látex permeadas pelo óleo de sucupira, na imagem de 10nm², com algumas estruturas pequenas de aproximadamente 0,5 nm; b) Aumento de a), onde é possível perceber em maior detalhe as estruturas de látex já bem permeadas por outras estruturas, provavelmente do óleo de sucupira, associadas às partículas de látex, formando regiões predominantemente mais rígidas, se comparadas ao látex puro. 84

Figura 44 - Imagens de topografia do látex adicionado de 1% de óleo de sucupira e 2% de negro de fumo curado a 70 °C (amostra L1OS2NF), obtidas em ar e temperatura ambiente. a) Imagem de 10mm² mostrando estruturas esféricas de diâmetro médio de 10 nm, com algumas estruturas pequenas de aproximadamente 1nm; b) Aumento de a), onde é possível perceber em maior detalhe as estruturas grandes, provavelmente de negro de fumo, permeadas por uma substância menos rígida, associadas às partículas de látex; c) Imagem de contraste de fase de a), também nas dimensões de 10 nm², mostrando estruturas mais rígidas, mas escuras e as menos rígidas, de coloração mais clara; d) mostra a imagem c) em detalhe, com dimensão de 5 nm². 86

Figura 45 - Imagens comparativas de topografia de contraste de fase para as amostras L, L1NF, L2NF, L5NF, L1OS e L1OS2NF. A imagem a) mostra o topografia, com dimensão de 10nm², para a amostra de látex puro, L; A imagem b) mostra o contraste de fase da imagem a); A imagem c) mostra o topografia, com dimensão de 10nm², para a amostra de látex com 1% de negro de fumo, L1NF; A imagem d) mostra o contraste de fase da imagem c); A imagem e) mostra o topografia, com dimensão de 10nm², para a amostra de látex com 2% de negro de fumo, L2NF; A imagem f) mostra o contraste de fase da imagem e); A imagem g) mostra o topografia, com dimensão de 10nm², para a amostra de látex 5% de negro de fumo, L5NF; A imagem h) mostra o contraste de fase da imagem g); A imagem i) mostra o

topografia, com dimensão de 10nm^2 , para a amostra de látex com 1% de óleo de sucupira, L1OS; A imagem j) mostra o contraste de fase da imagem i); A imagem al mostra o topografia, com dimensão de 10nm^2 , para a amostra de látex com 1% de óleo de sucupira e 2% de negro de fumo, L1OS2NF; A imagem m) mostra o contraste de fase da imagem l).... 87

Figura 46 - Imagens de topografia e modo capacitivo do látex puro curado a $70\text{ }^\circ\text{C}$ (amostra L), obtidas em ar e temperatura ambiente. a) Imagem de 10nm^2 mostrando estruturas esféricas de diâmetro médio de 10nm , com algumas estruturas pequenas de aproximadamente 1nm ; b) imagem do modo capacitivo da figura a), onde pode-se perceber a mobilidade das cargas elétricas pela superfície da amostra. 90

Figura 47 - Imagens de um corte da seção transversal da amostra, mostrando topografia e modo capacitivo do látex puro curado a $70\text{ }^\circ\text{C}$ (amostra L), obtidas em ar e temperatura ambiente. a) Imagem de 10nm^2 mostrando estruturas esféricas de diâmetro médio de 10nm , com algumas estruturas pequenas de aproximadamente 1nm ; b) imagem do modo capacitivo da figura a), onde pode-se perceber a mobilidade das cargas elétricas pela superfície da amostra. 90

Figura 48 - Imagens de topografia e modo capacitivo do látex com 1% de negro de fumo curado a $70\text{ }^\circ\text{C}$ (amostra L1NF), obtidas em ar e temperatura ambiente. a) Imagem de 10nm^2 mostrando estruturas esféricas de diâmetro médio de 10nm , com algumas estruturas pequenas de aproximadamente 1nm ; b) imagem do modo capacitivo da figura a), onde pode-se perceber a mobilidade das cargas elétricas pela superfície da amostra. 91

Figura 49 - Imagens de topografia e modo capacitivo do látex com 2% de negro de fumo curado a $70\text{ }^\circ\text{C}$ (amostra L2NF), obtidas em ar e temperatura ambiente. a) Imagem de 10nm^2 mostrando estruturas esféricas; b) imagem do modo capacitivo da figura a), onde pode-se perceber a mobilidade das cargas elétricas pela superfície da amostra. 92

Figura 50 - Imagens de topografia e modo capacitivo do látex com 5 % de negro de fumo curado a $70\text{ }^\circ\text{C}$ (amostra L5NF), obtidas em ar e temperatura ambiente. a) Imagem de 10nm^2 mostrando estruturas esféricas de diâmetro médio de 10nm , com algumas estruturas pequenas de aproximadamente 1nm ; b) imagem do modo capacitivo da figura a), onde pode-se perceber a mobilidade das cargas elétricas pela superfície da amostra. 93

Figura 51 - Imagens de topografia e modo capacitivo da seção transversal da amostra da figura da amostra anterior contendo látex com 5 % de negro de fumo. 93

Figura 52 - Látex com 1% de óleo de sucupira: a.: Topografia; b.: Modo capacitivo. 94

Figura 53. Látex com 1% de óleo de sucupira e 2% de negro de fumo: a.: Topografia; b.: Modo capacitivo.	95
Figura 54 - Força x Distância - Safira - Interação sonda/superfície em função da distância...	97
Figura 55 - Força x Distância - Safira – Tangente da deformação (θ).	98
Figura 56 - Força x Distância - Látex Puro - Interação sonda/superfície em função da distância	98
Figura 57 - Força x Distância – Látex puro – Tangente da deformação (θ).	99
Figura 58 - Força x Distância - Látex com 5% de negro de fumo – Região mais macia - Interação sonda/superfície em função da distância.	100
Figura 59 - Força x Distância - Látex com 5% de negro de fumo – Região mais rígida - Interação sonda/superfície em função da distância.	100
Figura 60 - Força x Distância – Região mais macia do látex puro com 5% de negro de fumo – Tangente da deformação (θ).....	101
Figura 61 - Força x Distância – Região mais rígida do látex puro com 5% de negro de fumo – Tangente da deformação (θ).....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações técnicas do látex Ki-látex.....	32
Tabela 2 - Especificações técnicas do negro de fumo 220 - Data de emissão: 30/11/2013.....	33
Tabela 3 - Porcentagem e massa de negro de fumo e óleo de sucupira nas amostras.....	34
Tabela 4 - Legendas das amostras.	35
Tabela 5 - Massa inicial m_0 das 12 amostras de compósitos de látex utilizados no ensaio de absorção para imersão em soro fisiológico e água deionizada.....	63
Tabela 6 - Massa das amostras após 12 horas de imersão em soro fisiológico e água deionizada.....	65
Tabela 7 - Massa das amostras após 48 horas em temperatura ambiente.	67
Tabela 8 - Látex puro: Tensão de escoamento e Módulo de elasticidade.....	68
Tabela 9 - Látex com 1% de negro de fumo: Tensão de escoamento e Módulo de elasticidade.	69
Tabela 10 - Látex com 2% de negro de fumo: Tensão de escoamento e Módulo de elasticidade.	70
Tabela 11- Látex com 5% de negro de fumo: Tensão de escoamento e Módulo de elasticidade.	72
Tabela 12 - Látex com 1% de óleo de sucupira: Tensão de escoamento e Módulo de elasticidade.	73
Tabela 13 - Látex com 1% de óleo de sucupira e 2 % de negro de fumo: Tensão de escoamento e Módulo de elasticidade.....	74
Tabela 14 - Tensão de escoamento e Módulo de elasticidade: amostras com menor área de seção transversal.	76
Tabela 15 - Tensão de escoamento e Módulo de elasticidade: amostras com maior área de seção transversal.	77
Tabela 16 - Módulo de elasticidade médio das amostras.....	77
Tabela 17 - Comparativo entre amostras: Altura média, rugosidade e pico de altura.	89

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURAS E ABREVIACÕES

AFM – Atomic Force Microscopy

DFUs - Diabetic Foot Ulcers

DM – Diabetes Mellitus

DMA - Dynamic mechanical analysis

DPN – Diabetic Peripheral Neuropathy

DSC – Differential Scanning Calorimetry

DSPN - Diabetic sensorimotor polyneuropathy

IDF – International Diabetes Federation

ND - Neuropática Diabética

OMS - Organização Mundial de Saúde

P-DPN - Painful Diabetic Peripheral Neuropathy

PVD – Peripheral Vascular Disease

SUS - Sistema Único de Saúde

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO E FORMULAÇÃO DO PROBLEMA	16
1.2	OBJETIVOS	18
1.2.1	Objetivo geral	18
1.2.2	Objetivos específicos.....	18
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1	BIOMATERIAL	23
2.2	LÁTEX	24
2.3	PALMILHA DE LÁTEX	25
2.4	NEGRO DE FUMO	26
2.5	ÓLEOS DE SUCUPIRA	27
2.6	TEORIA DO CONTROLE ORGÂNICO.....	27
2.6.1	Controle em engenharia biomédica	29
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	32
3.1	AMOSTRAS	32
3.2	LÁTEX – CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS.....	32
3.3	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	33
3.4	A PALMILHA DE LÁTEX (<i>HEVEA BRASILIENSIS</i>)	35
3.4.1	Processo de cura	35
3.5	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL – DSC.....	
3.5.1	Absorção de água.....	39
3.6	ENSAIOS DE TRAÇÃO	39
3.6.1	Viscoelasticidade de polímeros.....	41
3.6.2	Comportamento elástico: tensão-deformação	41

3.6.3	Comportamento plástico	43
3.6.4	Equipamento universal de ensaios de tração.....	44
3.7	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM).....	45
3.7.1	Conceitos básicos de instrumentação do AFM.....	47
3.7.2	Transdutores piezoelétricos.....	48
3.7.3	Transdutores de força	49
3.7.4	Software de aquisição e tratamento de imagens.....	50
3.7.5	Modos de operação do AFM	50
3.7.6	Medidas topográficas.....	50
3.7.7	Modo contato e força lateral	51
3.7.8	Modo oscilatório – Não contato.....	52
3.7.9	Microscópio de Força Atômica Utilizado	54
3.8	IDENTAÇÃO - ENSAIO DE DUREZA.....	59
3.8.1	Microdurômetro	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1	TERMOGRAVIMETRIA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL	61
4.2	ABSORÇÃO DE ÁGUA E SORO FISIOLÓGICO	62
4.3	ENSAIOS DE TRAÇÃO.....	67
4.3.1	Látex Puro	67
4.3.2	Látex com 1% de negro de fumo	68
4.3.3	Látex com 2% de negro de fumo	70
4.3.4	Látex com 5% de negro de fumo	71
4.3.5	Látex com 1% de óleo de sucupira.....	72
4.3.6	Látex com 1% de óleo de sucupira e 2% de negro de fumo.....	74
4.3.7	Comparativo	75
4.4	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA – TOPOGRAFIA E CONTRASTE DE FASE	78
4.4.1	Látex puro.....	78
4.4.2	Látex com 1% de negro de fumo	80
4.4.3	Látex com 2% de negro de fumo	81

4.4.4	Látex com 5% de negro de fumo	82
4.4.5	Látex com 1% de óleo de sucupira.....	84
4.4.6	Látex com 1% de óleo de sucupira e 2% de negro de fumo.....	85
4.4.7	Comparativo – Topografia.....	87
4.4.8	Comparativo – Contraste de fase.....	89
4.5	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA - MODO CAPACITIVO.....	90
4.5.1	Látex puro.....	90
4.5.2	Látex com negro de fumo	91
4.5.3	Látex com óleo de sucupira e negro de fumo.....	94
4.6	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA - CURVAS FORÇA X DISTÂNCIA.....	96
4.6.1	Safira.....	97
4.6.2	Látex puro.....	98
4.6.3	Látex com 5% de negro de fumo	99
4.7	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA - FORÇA LATERAL	102
4.8	IDENTAÇÃO – ENSAIO DE DUREZA.....	102
5	CONCLUSÕES	103
	REFERÊNCIAS.....	109

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO E FORMULAÇÃO DO PROBLEMA

A Diabetes Mellitus (DM), considerada uma epidemia global, é uma desordem médica que afeta uma grande e crescente proporção da população entre diferentes faixas etárias. A DM afeta múltiplos sistemas orgânicos e está associada com a má qualidade de vida e até mesmo à redução da expectativa de vida (SARKAR; BALHARA, 2015). As duas formas mais comuns da doença, a diabetes Tipo I e Tipo II, têm diferentes mecanismos fisiopatológicos. Diabetes tipo II é uma doença crônica, caracterizada por hiperglicemia com potenciais consequências adversas. A estimativa para 2015 era de que a prevalência de diabetes tipo II atingisse mais de 15% da população adulta nos Estados Unidos e na América Latina, sendo, atualmente, a principal causa de amputações não traumáticas dos membros inferiores, cegueira e insuficiência renal permanente, nos Estados Unidos. A diabetes também é considerada uma importante fonte de risco coronariano, bem como de risco cardiometabólico. A prevenção da diabetes pode ter um significativo impacto geral sobre o bem-estar e a qualidade de vida dos indivíduos (ALLENDE-VIGO et al., 2015).

Embora seja predominante no mundo, a diabetes lança um desafio particular para os sistemas de saúde em países de baixa renda e recursos financeiros restritos. O aumento mundial da prevalência de DM – e suas conseqüentes graves complicações – são problemas médicos e socioeconômicos cada vez maiores, bem como um dos maiores desafios da medicina moderna. Possuindo ampla disseminação e, especialmente, ensejando conseqüências indesejáveis, a diabetes atraiu um forte interesse da comunidade científica desde a sua descoberta até os dias de hoje.

As alterações patológicas nos pés dos pacientes com diabetes são a causa mais frequente de internação no mundo ocidental, e esse problema é o número um em consumo dos recursos da saúde em todo o mundo. Como em pacientes com diabetes não há um pé normal, os médicos preferem classificá-lo como um pé em risco ou em alto risco de desenvolvimento de complicações futuras. A avaliação precoce, como a avaliação de desordem sensorial e/ou sintomas de polineuropatia correspondente, são de grande importância para pacientes com diabetes. Também são importantes o reconhecimento dos dois estágios de polineuropatia em diabetes – a reversível e a crônica –, assim como a necessidade de uma avaliação precoce e o

tratamento da doença. O pé diabético é uma condição médica interdisciplinar, exigindo uma abordagem interdisciplinar para o seu tratamento (SKOPLJAK et al., 2014).

A diabetes e, especificamente, o problema do pé diabético, representam um grave desafio e uma carga para o sistema público de saúde. Tendo isso em vista, vários países europeus, além de entidades como a Organização Mundial de Saúde (OMS) e a Federação Internacional de Diabetes (IDF), definiram uma meta para a redução das taxas de amputação em 50%. Esta meta pode ser atingida por meio da adoção de medidas simples para o cuidado preventivo, diagnóstico e tratamentos mais eficazes durante as fases iniciais da doença (SANTOS et al., 2015).

A recorrência de ulcerações nos membros inferiores, especialmente nos pés, de portadores de Diabetes Mellitus ainda é um grande desafio para a saúde. Apesar de poderem ser evitadas, na maioria dos casos, os tratamentos das úlceras decorrentes do pé diabético têm como foco a fase aguda, buscando, principalmente, resolver a doença vascular periférica, as infecções e os tratamentos de feridas. As evidências em relação a estas complicações têm aumentado, e as diretrizes e protocolos internacionais têm sido publicados amplamente (MARTÍNEZ et al., 2014).

Atualmente, existe uma tradição clínica bastante consolidada na utilização de calçados, técnicas de prevenção e tratamento através da redução de carga na cura de úlceras plantares nos pés de pacientes portadores de diabetes. No entanto, a literatura de pesquisa nesta área tem se mostrado bastante alicerçada em experiências do passado, onde alguns profissionais de saúde buscam soluções em situações práticas clássicas, ao invés de buscar novos estudos e evidências publicadas na literatura mais recente (BUS et al., 2008).

Embora várias terapias tenham sido descritas e desenvolvidas para as ulcerações no pé diabético, as taxas de reincidências ainda são muito elevadas. Calçados e palmilhas vêm sendo recomendados como terapias eficazes para impedir o desenvolvimento de novas úlceras em portadores de diabetes (MARTÍNEZ et al., 2014). Entre os materiais utilizados para fabricação dessas palmilhas está o látex.

De origem natural, extraído da seringueira *Hevea brasiliensis*, o látex é um cicatrizante, uma defesa natural desta planta, que possui propriedades indutoras de neovascularização e regeneração tecidual, formação de matriz extracelular e possui, ainda, a vantagem de apresentar baixo custo, sem risco de transmissão de patógenos e de grande aplicabilidade clínico-social (REIS, 2014).

Muitas pesquisas que utilizaram o látex natural como implante, em diferentes tecidos, têm demonstrado resultados satisfatórios, o que motiva a realização de novos trabalhos nesta área, em diferentes espécies. Neste sentido, palmilhas personalizadas, confeccionadas com látex natural, têm sido utilizadas como uma ferramenta importante na redução da pressão plantar, no tratamento de pacientes com pé diabético.

Porém, verifica-se que existe uma demanda para certas propriedades mecânicas que o látex puro não atende. Por isso, por meio de uma engenharia de materiais, sugere-se a mistura de outros produtos ao látex, em diferentes concentrações, de modo a observar a possibilidade de que essas propriedades mecânicas desejadas sejam atingidas, no intuito de encontrar melhores resultados na prevenção e tratamento do pé diabético.

Essa combinação de outros produtos ao látex para a confecção de palmilhas que interfiram na dinâmica da passada dos pacientes com pé diabético é realizada sob a ótica da engenharia biomédica de controle, já que esta visa a construção de arquiteturas que possam governar comportamentos dinâmicos complexos. A intervenção de um controlador orgânico tem por objetivo não apenas ter uma performance padrão, mas, por meio do seu material de fabricação (látex natural) associado ao sensoriamento por dispositivos e softwares, ser um controlador capaz de gerar uma interferência inteligente no sistema.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo do presente estudo é investigar, através da caracterização mecânica e química, em escalas micro e macroscópica das amostras de compósitos de látex natural com diferentes concentrações de negro de fumo e óleo de sucupira, confeccionadas de forma personalizada, para posterior análise da intervenção das palmilhas na dinâmica da passada dos pacientes com pé diabético. Além disso, o trabalho pretende apresentar a nova tendência conceitual da Teoria do Controle Orgânico.

1.2.2 Objetivos específicos

Os objetivos deste trabalho podem ser detalhados segundo os seguintes aspectos:

- Caracterização das amostras de compósitos de látex;
- Introdução do Negro de Fumo no processo construtivo;
- Introdução de óleos terapêuticos no processo construtivo;
- Avaliação dos dados obtidos nas análises de caracterização;
- Confeção das palmilhas;
- Elaboração de um protocolo de confecção;

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Atualmente, mais de 285 milhões de adultos em todo o mundo são afetados pela diabetes. Número este que está previsto para alcançar aproximadamente 439 de pessoas milhões até 2030.

Os problemas decorrentes do pé diabético são responsáveis por mais internações do que quaisquer outras complicações da diabetes a longo prazo e são responsáveis por quase 50% de todas as internações relacionadas à diabetes.

Uma complicação bastante comum nos pacientes de diabetes é a Neuropatia Periférica Diabética (DPN do inglês *Diabetic Peripheral Neuropathy*), que afeta de 30% a 50% dos pacientes com diabetes, sendo, muitas vezes, assintomática. Quando aparecem, porém, os sintomas, incluem dormência, fraqueza, formigamento ou dores. A DPN pode evoluir para uma variação dolorosa, que afeta aproximadamente 16% a 33% dos pacientes com diabetes, e até 50% daqueles com neuropatia diabética confirmada (HUFFMAN et al., 2014)

A forma mais comum de DPN é referida como "Polineuropatia Diabética Sensorial-Motora" (DSPN, do inglês *Diabetic Sensorial Peripheral Neuropathy*), e é caracterizada, predominantemente, por mudanças sensoriais na distribuição "luva-e-meia", que consistem basicamente nas extremidades dos membros inferiores e superiores (MORALES-VIDAL et al., 2012; YOO et al., 2015). Esses sintomas podem incluir déficits significativos na sensibilidade tátil, dor, sensação de vibração, propriocepção dos membros inferiores e sinestesia, causadas pela promoção apoptose neuronal e inibição da regeneração do nervo na diabetes, o que pode acarretar um dos sintomas mais habituais e indesejáveis dessa neuropatia: a dor. Este sintoma, comum na DPN, é denominado DPN dolorosa (P-DPN, do inglês *Painful Diabetic Peripheral Neuropathy*), e possui um impacto negativo significativo sobre a ansiedade, a depressão, a variabilidade da marcha, e sobre aspectos globais da qualidade de vida (YOO et al., 2015), tais como: o bem-estar, o humor e funções básicas presentes e executadas no dia a dia dos pacientes. Um outro fator que deve ser levado em consideração é o considerável aumento dos custos com cuidados médicos (HUFFMAN et al., 2014).

A maioria dos pacientes com DPN dolorosa costuma sentir dor nos pés (96%) e/ou nos dedos (67%), possuindo maior incidência no período noturno, com 57% dos pacientes reportando interferências substanciais durante o sono. Uma outra consequência importante da DPN dolorosa é que, em um subgrupo de pacientes, a dor afeta a capacidade de andar e um

terço dos pacientes relatam ter que utilizar um dispositivo acessório, tal como uma bengala, andador, ou cadeira de rodas, como um auxílio para caminhar. Vale observar que uma alta qualidade de vida está diretamente associada à capacidade de caminhar, pois uma vez que o paciente tem uma redução em tal habilidade, conseqüentemente, tem-se uma perda relevante na sua autonomia e independência física.

O tratamento da dor decorrente da DPN continua a ser um grande desafio para os profissionais de saúde e pacientes, e, atualmente, os únicos tratamentos disponíveis e eficazes são a melhora no controle da glicose e o manejo da dor (HUFFMAN et al., 2014).

Uma das manifestações da Polineuropatia Diabética Sensorial-Motora é a Síndrome do pé diabético, doença grave e bastante complexa. Entre os principais fatores identificados para a ulceração do pé diabético estão a polineuropatia, infecção, Doença Vascular Periférica (PVD – *Peripheral Vascular Disease*) e a deformidade do pé (MARTÍNEZ et al., 2014). O fator permissivo principal para o desenvolvimento de ulcerações nos pés de pacientes diabéticos é a Neuropática Diabética (ND), encontrada em aproximadamente 80% a 85% dos casos. É definida como a presença de sinais e sintomas de disfunção dos nervos periféricos, atribuível única e exclusivamente à diabetes. A ND pode se manifestar por meio de sinais como a redução da sensibilidade à dor, à vibração e à temperatura, hipotrofia dos pequenos músculos interósseos (dedos em garra e em martelo), anidrose e distensão das veias dorsais dos pés.

Úlceras do pé diabético são uma das complicações mais comuns e graves da diabetes e afetam 15% de todos os pacientes diabéticos, resultando em um elevado encargo financeiro. O risco de uma pessoa com diabetes desenvolver úlcera do pé pode chegar a 25%, e os principais fatores no desenvolvimento destas lesões são a insuficiência vascular e neuropatia periférica. Aproximadamente 20% dos pacientes diabéticos com úlcera no pé terão, basicamente, fluxo de sangue arterial inadequado, 50% terão, principalmente, neuropatia, e cerca de 80% terão ambas as condições. Neuropatia, doença vascular periférica e reduzida resistência a infecções são fatores de risco reconhecidos, que conduzem ao desenvolvimento de úlceras do pé diabético, apresentando todas as características de uma ferida crônica (PATON et al., 2011; REIS et al., 2013).

A ulceração que ocorre na superfície plantar do pé em pessoas com diabetes continua a ser comum, debilitante, de difícil tratamento e dispendiosa, tanto para o paciente, quanto para o Sistema Único de Saúde (SUS). As principais alterações ocorridas nos membros inferiores são deformação; arrastamento da perna (forçando os músculos da bacia); cadência da marcha;

velocidade e ciclo de tempo de passada, levando a um caminhar inadequado quando comparado ao de pessoas não portadoras dessa doença. Para tais comparações são utilizados ambientes controlados, alterando variáveis como degraus, aclives e declives, reforçando que as estratégias usadas ditam o comportamento das variáveis (RIBEIRO; RODRIGUES, 2014).

Na ausência de isquemia, a neuropatia e a subsequente perda de sensação de proteção têm se apresentado como os principais fatores de risco para o desenvolvimento de uma primeira úlcera que, combinada com tensões repetidas em áreas ao redor de proeminências ósseas, onde os tecidos de proteção foram deslocados, ou ter, ainda, as suas propriedades mecânicas alteradas pela doença, temos o cenário ideal para o desenvolvimento de úlceras (TELFER et al., 2014).

Úlceras do pé diabético que resultam em amputações de membros inferiores são complicações comuns, complexas e incapacitantes da diabetes. As taxas de prevalência estão aumentando em todo o mundo e a incidência de úlceras do pé diabético cresce a um ritmo mais elevado do que outras complicações da enfermidade. Nos Estados Unidos, os pacientes diabéticos são responsáveis por cerca de 3% do total da população e, mais de 50% delas sofrem amputações de membros inferiores. Cerca de 1% a 4% dos pacientes diabéticos desenvolvem úlceras de pé a cada ano e, em torno de 15% da população diabética irá desenvolver ulcerações pelo menos uma vez em suas vidas. Além disso, estima-se que de 30% a 50% daqueles que já tiveram uma amputação, terão amputações adicionais dentro de 1 a 3 anos, e 50% morrerão dentro de 5 anos após a primeira grande amputação.

O tratamento conservador de problemas nos pés reduziu drasticamente o risco de amputação por procedimentos simples de rotina, tais como o uso de calçados adequados, podologia, limpeza, desbridamento cirúrgico agressivo, redução da pressão plantar e gerenciamento de úlcera. Os problemas decorrentes do pé diabético não são apenas complicações graves, mas eles também são complicações que podem ser evitadas, por meio de medidas preventivas (AHMAD, 2015).

Uma série de estudos tem investigado a relação entre as variáveis clínicas e estruturais, seja com a utilização de calçados ou avaliando-se a pressão plantar dos pés descalços. Tais estudos, realizados em diversas populações de portadores de diabetes, demonstram resultados contrastantes. Fatores importantes incluem presença de deformidade do pé, limitação da mobilidade articular no tornozelo e articulações metatarso-falangeal, variáveis relacionadas com a presença de neuropatia periférica, a presença de calo e espessura dos tecidos moles. Quanto à pressão plantar, sua medição ainda não é amplamente implementada na prática

clínica, apesar de tanto a pressão plantar quanto o risco de úlcera poderem ser previstos a partir de medidas clínicas padrão ou medidos diretamente em uma população de alto risco (BARN et al., 2015).

Vários estudos científicos têm sido realizados para o entendimento e configuração de um quadro geral para tratamento, assistência e reabilitação desses pacientes. Com a constatação de que as lesões ocorridas no pé diabético têm sua etiologia mecânica, muitos são os esforços da ciência em realizar a estabilização, correlação e correção desses fenômenos físicos entre a ocorrência da ulceração e a distribuição da pressão plantar. Um estudo conduzido com análise 3D concluiu que o andar da pessoa com diabetes tipo II e sem neuropatia periférica possui perda de flexibilidade por parte dos músculos, gerando alterações da energia muscular. Além disso, outras variáveis de estudo, como por exemplo a força de reação e a tensão de cisalhamento, mostram que a atividade muscular de algumas regiões eleva a tensão de cisalhamento e da força aplicada na fase do caminhar de pré-balanço e de propulsão, além da redução da absorção de choque devido a diminuição do momento vertical (RIBEIRO; RODRIGUES, 2014).

Alguns autores sugerem o uso de palmilhas transdutoras como indicador e corretor para realizar a distribuição plantar por meio de adaptações nos calçados e de palmilhas comerciais como a DH PressureReliefShoe™ e a Insole of DH PressureReliefShoe™, com formato hexagonal, com a possibilidade de remoção de determinadas partes, para promover o alívio da pressão plantar na região (PAI et al., 2012; RIBEIRO; RODRIGUES, 2014).

O presente estudo sugere a utilização do biomaterial látex, por suas propriedades indutoras de neovascularização e regeneração tecidual, para confecção de palmilhas que auxiliem no tratamento para impedir o desenvolvimento de novas úlceras em portadores de diabetes (MARTÍNEZ et al., 2014).

Além do uso do látex puro, sugere-se a utilização de compósitos de látex natural com diferentes concentrações de negro de fumo e óleo de sucupira para a confecção de palmilhas personalizadas, de modo a suprir certas propriedades mecânicas que o látex puro não atende, no âmbito da prevenção e tratamento do pé diabético.

2.1 BIOMATERIAL

Considera-se um biomaterial toda e qualquer substância, sintética ou não, que pode ser utilizada como tratamento para substituir parte de um sistema vivo ou para agir diretamente e

em contato direto com um tecido vivo. Os biomateriais são projetados para reparar e/ou reconstituir partes ou funções de órgãos e tecidos, de maneira que possam servir como matriz, veículo, suporte ou estimulador da formação de novo tecido e/ou de sua reconstituição. A biocompatibilidade é a mais importante das características, pois a biofuncionalidade do material só poderá se manifestar através do bom desempenho de um biomaterial (RIBEIRO; RODRIGUES, 2014).

Materiais sintéticos ou naturais têm sido comparados ou sugeridos para uso clínico e experimental em diversas espécies. O material substitutivo para ser considerado ideal deve ser de baixo custo de produção, ser de fácil manipulação, promover o crescimento dos tecidos no hospedeiro, permitir que o tecido cicatricial tenha força semelhante ao tecido normal, ser resistente às infecções, não promover resposta inflamatória exacerbada, não formar aderências e fístulas, não ter suas características físicas alteradas pelos líquidos tissulares, ser flexível, inerte, poroso e resistente (REIS, 2014).

Quando um material estranho entra em contato com os fluídos biológicos, são desencadeadas respostas de proteção, que se manifestam como processos inflamatórios ou imunológicos, visando a eliminação do corpo estranho. Portanto, o bom desempenho de um biomaterial pós-implante está associado a um equilíbrio entre biocompatibilidade e biofuncionalidade. (REIS, 2014; RIBEIRO; RODRIGUES, 2014).

Para que seja escolhido um material que atenda a todas as demandas esperadas no controle orgânico, é importante caracterizá-lo para que se verifique que apresentará as propriedades necessárias. Uma vez escolhido o látex, suas propriedades mecânicas devem atender as demandas específicas, e suas propriedades químicas devem indicar sua estabilidade durante o uso.

2.2 LÁTEX

Os látexes de borracha natural ocorrem em cerca de 200 espécies de plantas, sendo que a *Hevea brasiliensis* fornece aproximadamente 99% da produção mundial de borracha natural. O látex acha-se em minúsculos vasos no córtex interno da casca da árvore o qual fica abaixo do córtex externo, sendo que a borracha encontra-se nas partículas de borracha citoplasmáticas. Genericamente, o látex é uma dispersão coloidal constituída de substâncias não-borracha e partículas de borracha dispersas em uma fase aquosa chamada de soro. (RIPPEL, 2005).

A borracha natural crua, proveniente do látex da seringueira *Hevea brasiliensis* é uma matéria prima agrícola, utilizada para a manufatura de uma grande quantidade de produtos, considerada estratégica ao lado de produtos como aço e petróleo, sendo indispensável na produção de diversos artigos essenciais para a humanidade. Nos dias atuais, a borracha natural é empregada na confecção de mais de 40.000 produtos, como por exemplo: manufatura de pneus e artefatos para a indústria automobilística; produtos para uso médico e paramédico; calçados; dentre outros. A borracha natural é bastante utilizada na indústria de transportes e na indústria bélica, pois possui ótimas características isolantes e impermeabilizantes. A maior parte da produção mundial de borracha é destinada à indústria de pneumáticos (GALIANI, 2010).

2.3 PALMILHA DE LÁTEX

O látex natural é um líquido de aspecto leitoso, extraído da seringueira *Hevea brasiliensis*, que possui resultados satisfatórios, o que motiva a realização de novos trabalhos nesta área e o seu emprego experimental em diferentes tecidos. Das aplicações relatadas a apresentada por (BRANDÃO et al., 2007) que é uma prótese vascular microperfurada, confeccionada em tecido recoberto com um composto derivado do látex natural e avaliado sua perviedade, trombogenicidade, biocompatibilidade e o processo de cicatrização, além de algumas propriedades mecânicas. A prótese de tecido e látex microperfurada com característica de biomaterial demonstrou qualidades estruturais satisfatórias como substituto vascular, estimulou o crescimento endotelial e apresentou adequada integração tecidual em cães. Verificou-se, também, o efeito da biomembrana de látex no processo de reparo da conjuntiva ocular de coelhos, mostrando que a biomembrana de látex natural também parece favorecer a cicatrização conjuntiva e a neoangiogênese (RIBEIRO; RODRIGUES, 2014).

Muitas pesquisas que utilizaram este material como implante, em diferentes tecidos têm demonstrado resultados satisfatórios, o que motiva a realização de novos trabalhos nesta área, em diferentes espécies. Em se tratando de pacientes diabéticos com úlceras crônicas de membros inferiores, encontram-se autores que manejaram as úlceras cutâneas diabéticas com a utilização de biomaterias. Neste caso, foi utilizado a biomembrana natural do látex, um curativo alternativo para o tratamento úlceras cutâneas, que se mostrou eficaz, econômico, de fácil manuseio e com capacidade de acelerar a cicatrização. Além disso, possui um potencial

desbridante e neoangiogênico, o que torna o processo cicatricial dinâmico e rápido, fundamental na cicatrização de úlceras de pacientes diabéticos (REIS, 2014).

Desta forma, pode-se verificar que existe uma demanda para certas propriedades mecânicas que o látex puro não atende. Sendo assim, será possível, então, fazer uma engenharia de materiais, misturando-se outros produtos ao látex, de modo que essas propriedades mecânicas desejadas sejam atingidas?

Uma vez que o látex não será utilizado em seu estado puro, torna-se relevante verificar se é possível aumentar suas propriedades medicinais, adicionando outros produtos de conhecido poder de tratamento ou que melhoram as propriedades físicas e mecânicas dos compostos, tais como o óleo de sucupira e o negro de fumo.

2.4 NEGRO DE FUMO

As borrachas em seu estado puro podem não apresentar determinadas propriedades mecânicas desejadas, a depender da aplicação. Assim sendo, é imprescindível a adição de cargas reforçantes às composições. O reforço pode ser entendido como a habilidade das cargas de alterar a viscosidade do compósito.

As cargas reforçantes ou ativas aumentam consideravelmente a viscosidade do elastômero, aumentando a tensão de ruptura, resistência ao rasgo e abrasão e em alguns casos a resistência à tração. As cargas reforçantes proporcionam considerável melhoria aos elastômeros incrementando as propriedades mecânicas, permitindo considerável melhora nos processamentos de conformação do artefato, (principalmente extrusão) e redução de custos (OLIVEIRA, 2004).

O negro de fumo ou negro de carbono é a forma química do carbono praticamente puro, proveniente de óleo raro, subproduto do petróleo. São constituídos por partículas finamente divididas, que são obtidas por decomposição térmica (pirólise) ou combustão parcial de hidrocarbonetos gasosos ou líquidos. Apresenta-se sob a forma final de grânulos pretos, sendo utilizado tanto como pigmento como agente de reforço em diversos tipos de indústrias (OLIVEIRA, 2004).

Entre as cargas de reforço, o negro de fumo ocupa lugar de destaque na indústria, para melhorar as propriedades físicas e mecânicas dos compostos e artefatos, propriedades tais como a resistência à flexão, resiliência, resistência a abrasão e módulo de elasticidade, dentre outros. As cargas de reforço aumentam a dureza dos componentes não vulcanizados e

melhora as propriedades dos vulcanizados, como a tensão de ruptura à tração, a resistência à abrasão e a resistência ao rasco (SANTOS, 2013).

O negro de fumo é a base da indústria automotiva, cosméticos, indústrias gráficas, embalagens, dentre outras, sendo também utilizado como carga para borracha e em menor proporção em fios, cabos, tintas e vernizes. Basicamente, o negro de fumo é composto por carbono elementar na forma de partículas esféricas isoladas ou agregadas, todas de dimensões coloidais. Outros elementos como oxigênio, hidrogênio, enxofre e cinzas estão presentes nas partículas, porém em pequenas quantidades (WIEBECK, 2005).

2.5 ÓLEOS DE SUCUPIRA

A ampla biodiversidade no território brasileiro coloca o país numa posição estratégica para desenvolver exploração racional e sustentada de novos metabólitos com valor terapêutico. A terra brasileira abrange uma ampla gama de climas, tipos de solo e altitudes, proporcionando um conjunto único de condições seletivas para a adaptação da vida vegetal nesses habitats. A diversidade química das plantas é também impulsionada por essas forças, na tentativa de melhor adaptar-se às peculiaridades abióticas, à fauna e aos micróbios que, como a Floresta Amazônica, a Mata Atlântica, o Cerrado e a Caatinga, são ricas em biodiversidade e, portanto, Interesse pela descoberta de compostos naturais com atividade biológica contra doenças (HANSEN, 2010).

A *Pterodon emarginatus Vogel*, popularmente conhecida como Sucupira-branca, faveiro, fava-de-santo-inácio, fava-de sucupira, sucupira, sucupira-lisa é uma árvore de copa piramidal e rala, de 8-12m de altura, com tronco cilíndrico, de 40-60cm de diâmetro, revestido por casca lisa de cor branco-amarelada, nativa das áreas de cerrado do Brasil Central, em estados como Tocantins, Mato Grosso, Goiás, Minas Gerais, São Paulo e Mato Grosso do Sul. A planta inteira é empregada na medicina popular e toda a região de sua ocorrência natural. A casca produz um óleo volátil e aromático, possivelmente o mesmo encontrado nos alvéolos das sementes, bastante utilizado popularmente no tratamento do reumatismo, diabetes, esquitossomos e outras doenças (LORENZI; ABREU MATOS, 2008).

2.6 TEORIA DO CONTROLE ORGÂNICO

Um sistema de controle consiste basicamente em um conjunto de processos e subsistemas interconectados entre si que interagem de modo a oferecer uma resposta, ou saída, que se deseja controlar, em função de um dado estímulo inicial. Os sistemas de controle são parte integrante da sociedade moderna, desempenhando papel importante no avanço da engenharia e da ciência. Além de sua extrema importância na aeronáutica, na construção de veículos espaciais, para sistemas de guiamento de foguetes e mísseis, sistemas robóticos e similares, o controle automático tornou-se parte fundamental de processos industriais, de manufatura e também no desenvolvimento de equipamentos médico-hospitalares (OGATA, 1997).

Ao se trabalhar com sistemas de controle, é importante o entendimento de diversos aspectos desta metodologia, como: a variável controlada, que é a grandeza ou a condição que é mensurada e necessita ser governada. A variável manipulada é aquela grandeza ou condição modificada pelo controlador, de modo a se alterar o valor variável controlada. Um sistema a controlar, ou planta, consiste em um dispositivo ou parte de um equipamento ou, eventualmente um conjunto de itens de um processo que funcionam conjuntamente e cuja finalidade é executar um determinado objetivo (OGATA, 1997).

Os processos podem ser definidos como operações ou o desenvolvimento natural, que evolui progressiva e continuamente, caracterizado por uma série de mudanças graduais que sucedem umas às outras, de um modo relativamente fixo e objetivando um resultado particular ou meta (OGATA, 1997). Já um sistema de controle consiste em subsistemas e processos reunidos com o propósito de controlar as saídas dos processos. Na sua forma mais simples, um sistema de controle fornece uma saída ou resposta para uma dada entrada ou estímulo (NISE, 2002). A figura 1 que descreve um sistema simples de controle, com um sinal de entrada inicial, que é processado por esse sistema de controle e retorna um sinal de saída, correspondente à resposta real.

Figura 1 - Descrição simplificada de um sistema de controle.

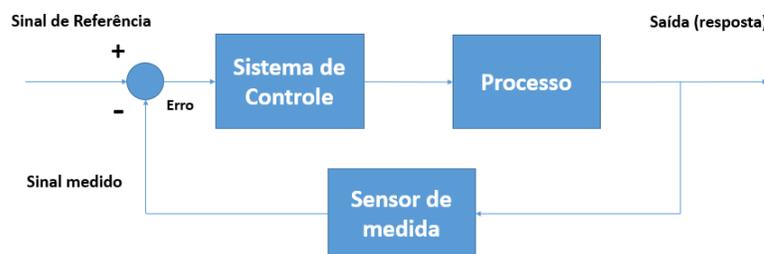


Fonte: Elaboração própria

Os distúrbios ou perturbações são caracterizados por um sinal que tende a afetar de modo adverso o valor da resposta de um sistema. Caso o distúrbio seja gerado internamente ao sistema, ele é dito distúrbio interno, caso contrário, é denominado distúrbio externo (OGATA, 1997).

O controle com retroação ou malha fechada refere-se a um processo que, na presença de distúrbios internos ou externos, tende a reduzir a diferença entre a resposta e a e o sinal de referência, operando com base nessa diferença (OGATA, 1997). No diagrama abaixo podemos observar o funcionamento de um sistema de controle com retroação.

Figura 2 - Diagrama simplificado de um sistema de controle com retroação.



Fonte: Elaboração própria

2.6.1 Controle em engenharia biomédica

Os sistemas biológicos possuem, muitas vezes, comportamentos semelhantes aos sistemas dinâmicos, bastante estudados na engenharia de controle. Em outras palavras, um sistema biológico pode se comportar de maneira extremamente complexa, podendo ser afetado por variáveis externas como, por exemplo, flutuações diversas, ruídos e mudanças repentinas ou inesperadas. Ainda assim, da mesma forma que podemos observar em sistemas dinâmicos consagrados, existe a possibilidade de se modelar um sistema biológico, de modo a se obter uma resposta para esse sistema, que esteja de acordo com as especificações desejáveis e que atinja padrões consideráveis, com desempenho próximo a um funcionamento considerado normal ou saudável.

Através da análise do comportamento padrão, ou de modelos consagrados de determinado tipo de sistema dinâmico, é possível, aplicando-se técnicas da Teoria Clássica de Controle, aliada à utilização de dispositivos e softwares inteligentes, regular e/ou moldar características existentes de um sistema alterado por variáveis externas a um comportamento ideal, previamente conhecido.

Ao modelarmos um sistema, utilizando-se a teoria de controle dinâmico, podemos obter um modelo matemático cuja principal função é associar as diversas variáveis envolvidas e entregar uma resposta de saída que esteja consoante com a resposta desejada. Tal modelo deve ser projetado de maneira que a resposta obtida possa ser constantemente monitorada e alterada, através de uma realimentação para o próprio sistema, de modo que se possa corrigi-la, atuando-se na dinâmica do sistema, sempre que houver alguma discrepância importante em relação ao resultado que se pretende atingir.

A Teoria de Controle Orgânico surge nesse contexto e, por intermédio do estudo dos sistemas biológicos sob a ótica da engenharia biomédica de controle, visa a construção de arquiteturas que possam governar comportamentos dinâmicos complexos. A intervenção de um controlador orgânico tem por objetivo não apenas ter uma performance padrão, mas, por meio do seu material de fabricação (látex natural) juntamente com sensoriamento por dispositivos e softwares, ser um controlador capaz de gerar uma interferência inteligente no sistema. A importância do conceito de Controle Orgânico justifica-se na necessidade de uma nova abordagem de controle para sistemas biológicos, que são geralmente sistemas complexos com dinâmica não-linear e de alta dimensão, já que não podem ser aplicados os métodos tradicionais para projeto de controladores (RIBEIRO; RODRIGUES, 2014).

Diante do exposto, definimos a Teoria do Controle Orgânico, que consiste basicamente na confecção, por meio de um biomaterial, de um controlador que possa atuar na dinâmica de um sistema biológico. O principal objetivo desse controlador orgânico é obter uma resposta de saída, de acordo com as especificações de desempenho de um sistema operando dentro de especificações e padrões aceitáveis.

O pé diabético possui alterações cinemáticas e dinâmicas, quais sejam: baixa amplitude de movimento, baixa velocidade de movimento, torque reduzido, alterações na marcha e alterações no impulso de saída que, por sua vez, possui como resposta, uma alteração na pressão plantar, que podem alterá-la e causar, assim, ulcerações severas na região plantar do pé. Analisando-se a dinâmica desse processo, observa-se que o controlador proposto pode atuar na atenuação do sinal de pressão plantar, tendo como consequência a estabilização dessa dinâmica, por meio da inclusão de amortecedores individualizados, nas regiões de incidência crítica das palmilhas personalizadas.

Com base nas definições apresentadas, propõe-se um controlador derivado de biomaterial, mais especificamente, um modelo de palmilha diabética personalizada, com

amortecedores individualizados, para a necessidade de cada indivíduo, juntamente com a análise de alterações de características biomecânicas, como equilíbrio e pressão plantar.

Apresentar esse protótipo e elaborar novos dispositivos e respostas para as questões levantadas irão propiciar maior compreensão do complexo processo de interação da passada do paciente diabético e o ambiente ao qual está inserido. No que se refere ao tratamento do pé diabético, dependendo do grau de comprometimento do membro, considera-se a presença e/ou gravidade de isquemia e/ou infecção. A palmilha a ser desenvolvida permitirá reduzir a pressão plantar a que estão sujeitos os pés dos pacientes durante a marcha. Com contribuição inovadora na idealização de uma confecção individualizada e personalizada para cada paciente.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 AMOSTRAS

No presente trabalho foram utilizadas cinco amostras: látex puro; látex com 1% de negro de fumo; látex com 2% de negro de fumo; látex com 5% de negro de fumo; látex com 1% de óleo de sucupira e látex com 1% de óleo de sucupira e 2% de negro de fumo. As porcentagens de negro de fumo e óleo de sucupira adicionadas ao látex foram calculadas utilizando-se o valor em massa do látex. O método será melhor detalhado no item que trata da preparação das amostras.

3.2 CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS

Látex

Todas as amostras utilizadas neste experimento têm como base o látex natural (*Hevea brasiliensis*) pré-vulcanizado concentrado produzido e comercializado pela empresa Ki-Látex, localizada em São Paulo – SP, que apresenta as seguintes especificações técnicas:

Tabela 1 - Especificações técnicas do látex Ki-látex

Especificações técnicas do látex pré-vulcanizado concentrado – Ki-Látex		
Requisitos	Valor	Norma (NBR)
Teor Sólidos Totais (%)	61.50	Mínimo 61.0% (nbr iso 124)
Teor de Borracha Seca (DRC) (%)	60.00	Mínimo 60.0% (nbr iso 126)
Diferença entre sólidos totais e borracha seca (%)	1.50	Máximo 1.70 %
Estabilidade Mecânica (S)	986	650 segundos (nbr iso 35)
Alcalinidade em NH ₃ na fase Aquosa (%)	1,13	-
Alcalinidade	0,67	Mínimo 0.60% (nbr iso 125)
P H	10,65	-
Decomposição	NEGATIVO	-
Nr. De KOH	0,51	Máximo 0.70 (nbr iso 127)
Viscosidade Copo Ford 3	53	-
Cor	PADRÃO	Não pronunciada
Magnésio (P.P.M)	163	-
VFA	0,001	Máximo 0.6 (nbr iso 506)
Odor	-	Normal

Fonte: Kilatex (2016)¹

¹ Disponível em: <<http://www.kilatex.com.br/produtos/ki-latex-concentrado-pre-vulcanizado.html>>. Acesso em: 2016

Negro de Fumo

O negro de fumo utilizado neste experimento foi adquirido da empresa Basile Química, localizada em São Paulo – SP. As especificações técnicas do negro de fumo são apresentadas abaixo, na Tabela 2.

Tabela 2 - Especificações técnicas do negro de fumo 220 - Data de emissão: 30/11/2013

Especificações Técnicas - Negro de Fumo 220 – Basile Química			
ENSAIO	Unidade	Mínimo	Máximo
Iodo	mg/g	116	126
OAN (Absorção)	ml/100g	109	119
COAN (Absorção)	ml/100g	92	104
CTAB	m ² /g	105	107
NSA	m ² /g	107	124
STSA	m ² /g	101	111
Força Tint	%	108	124
Módulo em 300%	MPa	-3,3	-1,3
Resíduo de peneira 45 um	%	-	0,05 max
Resíduo de peneira 500 um	%	-	0,001 max
Densidade de vazamento	Kg/m ³	315	395
Perda em 125°C	%	-	2,5 max
Cinzas	%	-	0,7 max
Dureza Pellet (mv n=20)	cN	15	45
Teor de finos (sacos de papel)	%	-	10 max

Fonte: Basile Química (2016)²

Óleo de Sucupira

O óleo de sucupira foi adquirido pela equipe do Projeto Feridas do BioEngLab de um pequeno produtor do estado de Goiás.

3.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a preparação da amostra de látex puro foram utilizados 10 ml de látex para cada amostra natural (*Hevea brasiliensis*) pré-vulcanizado concentrado. Inicialmente, o vasilhame contendo o látex foi agitado manualmente e vigorosamente para que se obtivesse uma solução homogênea. Posteriormente, o látex foi colhido da embalagem através de uma pipeta e depositado em uma placa de petri de vidro e levado ao forno, previamente aquecido, a uma temperatura de 70° C. A amostra ficou no forno por um período de 30 minutos e posteriormente foi retirada e deixada em temperatura ambiente por aproximadamente 24

² Disponível em: <<http://www.basilequimica.com.br/produtos/negro-de-fumo-220/>>. Acesso em: 2016.

horas. Após esse período, a lâmina de látex já seca foi retirada da placa de petri, manuseada sempre com luvas de procedimento não cirúrgico, identificada e conservada em placas de petri de plástico fechadas.

Nas amostras contendo negro de fumo foram utilizados, assim como na amostra de látex puro, 10 ml de látex para cada amostra. As concentrações de negro de fumo foram de 1%, 2% e 5%. Para o cálculo da massa a ser utilizada em cada amostra, com as respectivas concentrações, adotou-se o seguinte procedimento: Utilizando-se uma balança de precisão da marca Shimadzu (Japão), modelo AUY 220, pesou-se a amostra de látex puro, após a cura, obtendo-se o valor de 6g, ou seja, para 10 ml de látex na forma líquida, após o processo de cura, foi obtida uma amostra de 6g. Para o cálculo da porcentagem e da massa de negro de fumo e óleo de sucupira a serem adicionados ao látex foram utilizadas as seguintes fórmulas:

$$\%NF = \frac{M_{nf}}{M_{látex} + M_{nf}} \quad (1)$$

Onde M_{nf} é a massa de negro de fumo, %NF é porcentagem de negro de fumo e $M_{látex}$ é a massa final de látex. A partir dos cálculos, utilizando-se a equação (1), obtivemos os seguintes valores:

Tabela 3 - Porcentagem e massa de negro de fumo e óleo de sucupira nas amostras

Porcentagem	Massa (g)
1% de negro de fumo	0,06
2% de negro de fumo	0,12
5% de negro de fumo	0,3
1% de Óleo de sucupira	0,06
Óleo de sucupira + 1% de negro de fumo	0,06 + 0,06

Fonte: Elaboração própria

De posse dos valores calculados das massas, foram utilizados um vidro de relógio e, novamente, a balança de precisão para a preparação dos compósitos. Os componentes foram pesados e depositados em um bequer contendo 10 ml de látex natural, cada um. Nas soluções com óleo de sucupira, o óleo foi pesado no vidro de relógio, e, posteriormente, adicionado ao látex. O mesmo procedimento foi adotado para a amostra contendo óleo de sucupira e negro de fumo, onde o óleo foi adicionado ao látex, já sob agitação e posteriormente o negro de fumo. As soluções foram levadas a um agitador magnético da marca Warmnest (EUA), modelo HJ-3, onde permaneceram, cada uma, por aproximadamente 10 minutos sob agitação em alta rotação sem aquecimento. Posteriormente, as amostras foram depositadas em placas de petri de vidro e levadas ao forno, previamente aquecido, a uma temperatura de 70° C. As

amostras permaneceram no forno por um período de 30 minutos, retiradas e deixadas em temperatura ambiente por aproximadamente 24 horas. Após esse período, as lâminas já secas, foram retiradas das placas de petri, manuseadas sempre com luvas de procedimento não cirúrgico, identificadas e conservadas em placas de petri de plástico fechadas. Frações menores, de cada amostra foram recortadas para utilização nos diversos experimentos que serão relatados no decorrer do texto. As amostras foram nomeadas conforme tabela a seguir:

Tabela 4 - Legendas das amostras.

Nome	Conteúdo da amostra
L	Látex Puro
L1NF	Látex com 1% de negro de fumo
L2NF	Látex com 2% de negro de fumo
L5NF	Látex com 5% de negro de fumo
L1OS	Látex com 1% de óleo de sucupira
L1OS2NF	Látex com 1 de óleo de sucupira e 2% de negro de fumo

Fonte: Elaboração própria

3.4 A PALMILHA DE LÁTEX (*HEVEA BRASILIENSIS*)

3.4.1 Processo de cura

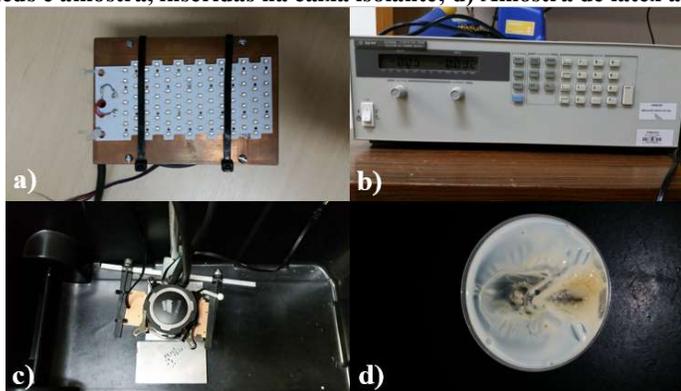
Ao longo deste estudo foram testados 3 tipos distintos de cura para o látex: a cura por radiação ultra violeta (UV), a cura por secagem a vácuo e a cura por aquecimento.

3.4.1.1 Cura por radiação UV

Nos testes realizados para a cura do látex por radiação UV, foi utilizada uma placa com 98 leds, ligada a uma fonte de potência, acopladas a um suporte onde se podia variar a altura da placa em relação à sua base, onde era depositada a amostra com látex. Para o experimento foram utilizadas tensões de aproximadamente 50 volts e corrente de 3,5 amperes. A altura da placa contendo os leds foi variada em 4 alturas: 5 cm, 10 cm, 15 cm e 20 cm. O

suporte que segurava a placa de led e a base para a amostra foi colocada dentro de uma caixa preta, de plástico, de aproximadamente 60 cm x 50 cm x 50 cm. A imagem abaixo mostra os equipamentos utilizados no experimento.

Figura 3 - Configuração do ensaio de cura por UV. a) Placa de leds; b) Fonte de potência; c) Suporte para placa de leds e amostra, inseridas na caixa isolante; d) Amostra de látex após a cura.



Fonte: Elaboração própria

A cura por radiação ultravioleta não se mostrou eficaz, pois praticamente todas as amostras não ficaram totalmente curadas em algumas partes ou queimaram em algumas regiões de sua superfície.

3.4.1.2 Cura por secagem a vácuo

Figura 4 - Diagrama simplificado de um sistema de controle com retroação.



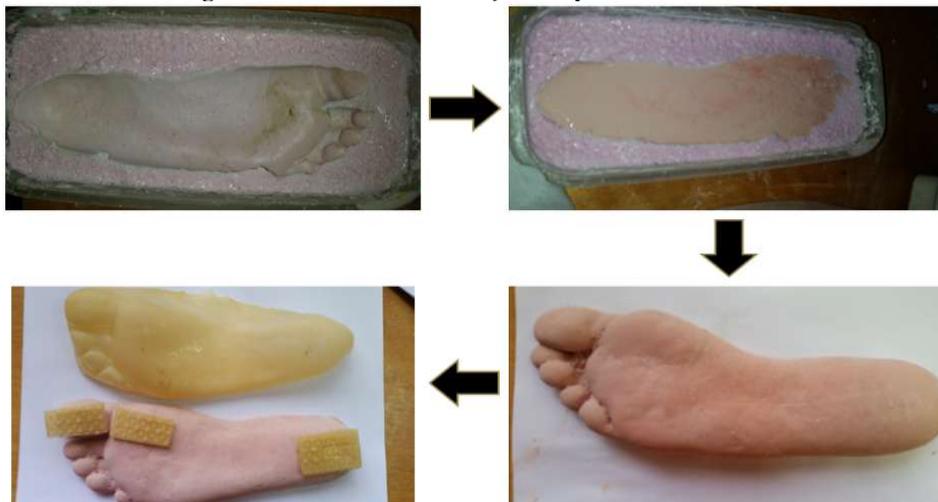
Fonte: Elaboração própria

A cura por secagem a vácuo também não se mostrou eficaz, pois as amostras não restaram totalmente curadas e apresentaram bolhas durante o processo de cura.

3.4.1.3 Confeção das Palmilhas

O processo de confecção das palmilhas personalizadas pode ser visto na figura abaixo. Basicamente, o processo de construção inicia-se através da obtenção de um molde negativo do pé do paciente, feito em alginato. Posteriormente, é depositado gesso no molde negativo, esperando-se 5 minutos para a completa secagem do gesso. Após a secagem do gesso, o alginato é totalmente retirado para que se possa obter o molde positivo. A partir do molde positivo, a palmilha é confeccionada através de vários banhos sucessivos de látex, com secagem em forno a 70° C. Cada banho é realizado através de pinceladas ao longo do molde e levado ao forno para secagem (via radiação infravermelha). Após o período de 30 minutos no forno, o molde é retirado e aplica-se nova camada de látex. O procedimento é repetido até que se tenha uma espessura adequada para o uso no pé de uma pessoa. Depois que o látex está totalmente curado, a palmilha é removida do molde de gesso, onde os ajustes finais são realizados, como corte de arestas e de excessos de borracha em determinados pontos. Assim, temos uma palmilha confeccionada individualmente, pronta para utilização no paciente com pé diabético.

Figura 5 - Processo de confecção das palmilhas de látex.



Fonte: Elaboração própria

3.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA - TG

Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada.

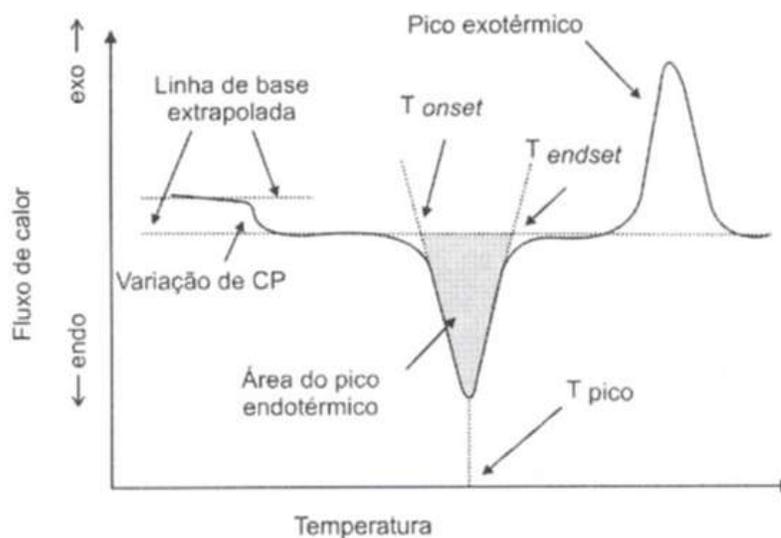
A estabilidade térmica das amostras foi determinada por análise termogravimétrica (TG). A análise termogravimétrica é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Na termogravimetria derivada (DTG), as curvas são registradas a partir das curvas de TG e correspondem à derivada primeira da variação da massa em relação ao tempo (dm/dt) ou em relação à temperatura (dm/dT), que é registrada em função da temperatura ou do tempo, isto é: $dm/dt = f(T \text{ ou } t)$ (GALIANI, 2010).

As análises por termogravimetria foram realizadas em um equipamento DTG 60/60H da Shimadzu (Japão). Para a análise utilizou-se 25 mg de cada amostra seca a partir da temperatura ambiente até 700° C. A taxa de aquecimento foi de 10° C/mim, usando nitrogênio como gás de arraste.

As amostras tiveram suas massa medidas em função da temperatura, enquanto a substância foi submetida a uma programação controlada de temperatura. O registro é a curva TG ou termogravimétrica; o peso foi colocado em ordenadas, com valores decrescentes de cima para baixo e o tempo (t) ou a temperatura (T) em abcissas, com valores crescentes da direita para a esquerda.

Análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre a substância e o material referência é medida em função da temperatura, enquanto a substância e o material referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. O registro é a curva térmica diferencial ou DTA; as diferenças de temperatura (ΔT) devem ser colocadas em ordenadas, com as reações endotérmicas voltadas para baixo e t ou T em abcissas, com valores crescentes da esquerda para a direita. Análise térmica diferencial quantitativa (DTA quantitativa). Este termo compreende os usos da DTA, nos quais o equipamento é projetado para fornecer resultados quantitativos em termos de energia e/ou massa por temperatura (IONASHIRO; GIOLITO, 1980).

Figura 6 - Apresentação de uma curva de DSC/DTA



Fonte: Adaptado de Canevaloro JR (2004, p.137)

3.5.1 Absorção de água

Tendo em vista o local de aplicação do produto a ser desenvolvido, qual seja, a palmilha personalizada construída em látex natural, se faz necessário saber como o látex puro e os compósitos de látex com diferentes concentrações de negro de fumo e óleo de sucupira reagem à presença de água e solução salina. A investigação da taxa de absorção em diferentes meios aquosos é de extrema importância para que possamos compreender, através de uma simulação, como o material se comportaria quando em contato prolongado com o pé do paciente. Portanto, para estudar o efeito do meio ambiente sobre a cinética de difusão, os testes foram realizados em paralelo em dois diferentes meios aquosos, com água deionizada (propriedades próximas da água doce) e com soro fisiológico (com propriedades próximas ao suor do corpo humano).

3.6 ENSAIOS DE TRAÇÃO

As propriedades mecânicas dos polímeros são caracterizadas pela forma como esses materiais reagem às demandas mecânicas aplicadas, podendo tais demandas se apresentarem na forma de tensões ou deformações. A natureza do comportamento do material polimérico diante dessas solicitações depende da estrutura química do material, da temperatura em que ocorre a ação das forças, do tempo, do histórico e das condições do processamento do material polimérico (CANEVAROLO JR., 2006).

A estrutura macromolecular dos polímeros proporciona-lhes características peculiares em termos de propriedades químicas, físicas e mecânicas. Um comportamento viscoso é uma dessas características, que faz com que o material tenha características de um líquido, superposto com um comportamento elástico, como os sólidos Hookeanos. Daí a relevância de se buscar condições de processamento adequadas, de modo a que se atue na estrutura molecular do material, de forma a se obter um produto final adequado para as condições de uso desejadas. Outro fator de extrema importância na avaliação do comportamento mecânico dos polímeros é a escala de tempo na qual o polímero é solicitado. Os ensaios mecânicos podem ser classificados como ensaios sob impacto, onde os polímeros são demandados em um curto espaço de tempo (segundos) ou sob regime de fluência ou relaxação, onde a solicitação se dá numa escala de tempo bem maior (anos). Portanto, a correlação entre o processamento, a estrutura, as propriedades do polímero utilizado na fabricação do produto final e o tempo de solicitação são fundamentais para que se possa atuar na tecnologia da transformação de materiais poliméricos (WASILKOSKI, 2006; CANEVAROLO JR., 2006).

Muitos materiais são submetidos a forças ou cargas, quando em serviço, como os pneus de um automóvel, estruturas metálicas utilizadas na construção civil, as cordas utilizadas pelos bombeiros em operações de salvamento, ou a própria palmilha de látex, quando utilizada pelo paciente diabético. Em tais situações, é necessário conhecer as características do material e o processo de fabricação, de tal modo que qualquer deformação resultante não seja excessiva e a ruptura ocorra somente quando necessária para a utilização que se quer dar ao material. O comportamento mecânico de um material reflete a sua resposta ou deformação em relação a uma carga aplicada ou força. As principais propriedades da estrutura mecânica são rigidez, resistência, dureza, ductilidade, e tenacidade (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2013).

As propriedades mecânicas dos materiais são verificadas através da realização de experimentos de laboratório cuidadosamente elaborados, com o objetivo de simular, da maneira mais próxima possível, as condições reais de uso ou operação. Os ensaios podem ser realizados de forma estática ou dinâmica. Além disso, os experimentos podem ser conduzidos de modo a se atingir a ruptura do material estudado, como ensaios de deformação na ruptura, resistência à força aplicada, ciclos de vida sobre fadiga, dentre outros. Já os ensaios para se obter módulos elásticos, tensão e deformação no escoamento ou tensão máxima, por exemplo, podem ser realizados atingindo-se ou não a ruptura do material.

Alguns fatores importantes a serem considerados são a natureza da carga aplicada, a duração de aplicação desta carga, bem como as condições ambientais. As formas como a carga pode ser aplicada são a tração, compressão, ou tensões de cisalhamento. A magnitude da carga aplicada pode ser constante ou variar no tempo. O tempo de aplicação pode ser apenas uma fração de segundo, ou pode estender-se por períodos diversos, como anos ou décadas, nos casos de estruturas de concreto em prédios residenciais ou comerciais. Dependendo do material e da aplicação, a temperatura de operação pode, também, ser fator de extrema importância. Desta forma, é de extrema importância determinar e conhecer a distribuição das tensões nos produtos desenvolvidos, quando em operação. Isto pode ser conseguido por técnicas de testes experimentais e/ou por análises matemáticas e computacionais (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2013).

3.6.1 Viscoelasticidade de polímeros

A viscoelasticidade pode ser compreendida como o fenômeno pelo qual o material polimérico se comporta, ao mesmo tempo, como um fluido e um sólido elástico.

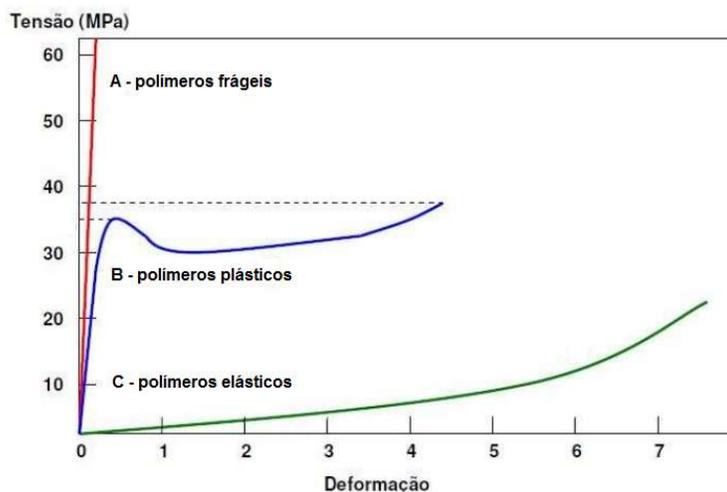
3.6.2 Comportamento elástico: tensão-deformação

O grau com que uma estrutura se deforma depende da magnitude do estresse imposto. O teste de tensão-deformação avalia o acúmulo de força (ou estresse) medido enquanto a amostra é deformada a uma velocidade constante. Estes testes demandam atenção especial do pesquisador, no momento da interpretação dos dados, pois dependendo do material estudado, alguns comportamentos não homogêneos podem surgir à medida que uma carga é aplicada, como por exemplo, a deformação pode variar de região para região da amostra, pode ocorrer o estiramento (*necking* ou formação de pescoço), a deformação plástica ou a fissura do material.

A

Figura 7, abaixo ilustra a grande variação no comportamento de tensão-deformação de polímeros quando medidos em uma taxa constante de deformação (NIELSEN; LANDEL, 1994).

Figura 7 - Comportamentos clássicos da curva Tensão x Deformação para polímeros. Mostrando as curvas de comportamento para A – polímeros frágeis, B – polímeros plásticos e C – polímeros elásticos.



Fonte: Elaboração própria

A curva A apresenta o comportamento de polímeros mais rígidos, frágeis, que apresentam pouca deformação para uma grande faixa de tensões aplicadas. A curva B apresenta polímeros dúcteis, com comportamento plástico, mais flexíveis que os polímeros frágeis apresentados na curva. Na curva C é apresentado o comportamento dos polímeros elásticos, que apresentam maiores deformações para pequenas tensões aplicadas.

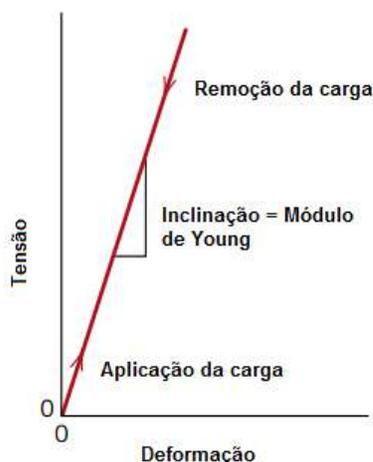
A parcela elástica da deformação pode ser representada por uma mola, pois apresenta um comportamento Hookeano, onde a deformação sofrida é diretamente proporcional à força aplicada. A Lei de Hook é matematicamente representada pela seguinte equação:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (2)$$

Onde σ é a tensão aplicada ao corpo, ε é a deformação percentual $\Delta L/L_0$ sofrida pelo corpo e E é a constante de proporcionalidade, também conhecido por módulo de elasticidade ou módulo de Young.

O módulo de Young tem origem na energia de ligação entre os átomos do material e divide os materiais em aproximadamente duas grandes classes: os flexíveis e os rígidos. Quanto mais rígida a cadeia polimérica, mais elevado será o valor do módulo de Young e, portanto, mais rígido é o material. As borrachas, polímeros e espumas estão entre os materiais de menor módulo de elasticidade enquanto que os materiais cerâmicos estão no outro extremo e constituem os materiais mais rígidos conhecidos (HECK, 2009).

Figura 8 - Gráfico de tensão-deformação mostrando deformação linear elástica, onde se pode observar a comportamento da curva durante a aplicação da carga e quando a mesma é retirada.



Fonte: Elaboração própria

A deformação elástica é não permanente, o que significa que, quando a carga aplicada é libertada, a peça retorna à sua forma original. Como mostrado no gráfico de tensão-deformação, como pode ser observado na Figura 8, onde a aplicação da carga corresponde a mover-se a partir da origem para cima e ao longo da linha reta. Após a liberação da carga, a linha é percorrida no sentido oposto, de volta para a origem.

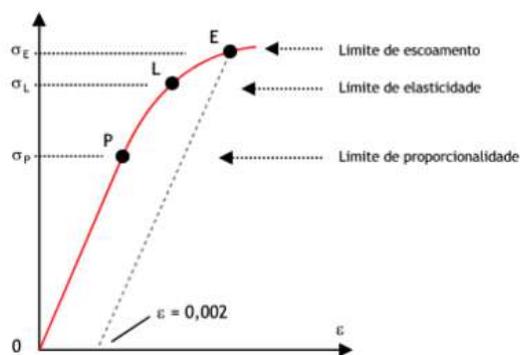
Na maior parte dos materiais de engenharia, no entanto, existe um componente que depende do tempo de deformação elástica, isto é, a deformação elástica irá continuar após a aplicação da tensão, e mesmo após a remoção da carga, algum tempo finito é necessário para recuperação completa. Este comportamento elástico dependente do tempo é conhecido como anelasticidade, e é devido a processos microscópicos e atômicos dependentes do tempo que ocorrem de maneira paralela à deformação. No caso dos metais, o componenteanelástico normalmente é pequeno e é muitas vezes negligenciada. No entanto, para alguns materiais poliméricos, a sua magnitude é significativa e denominada comportamento viscoelástico (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2013).

3.6.3 Comportamento plástico

A fase plástica da curva de tensão-deformação de um material inicia-se quando o ponto L da Figura 9 é atingido. Quando o material é deformado para além deste ponto, a deformação não é mais proporcional à tensão aplicada e, desta forma, o processo deixa de obedecer à lei de Hook e as deformações que ocorrem no material são permanentes. Do ponto de vista atômico, deformação plástica corresponde à quebra de ligações com os átomos vizinhos originais, seguida por um rearranjo desses átomos com outros, através de novas

ligações. À medida que essa reformulação ocorre, um grande número de átomos ou moléculas se movem, uns em relação aos outros, ocasionando uma alteração nas tensões existentes entre eles, de modo que os mesmos não retornam às suas posições originais (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2013).

Figura 9 - Mostra as regiões da curva onde se apresentam os limites de proporcionalidade, elasticidade e escoamento para o gráfico de tensão deformação.



Fonte: Elaboração própria

Convencionou-se utilizar a tensão que produz uma deformação residual $\epsilon = 0,002$ ou 0,2%, na figura acima denominado σ_E , como o limite de escoamento. Este limite de 0,2% de deformação é utilizado para o cálculo do módulo de Young, que representa a inclinação da curva para baixas deformações. Depois do limite de escoamento há uma significativa redução da área da seção transversal do material; conhecido como efeito *necking*, estiramento ou formação de pescoço (CANEVAROLO JR., 2006).

3.6.4 Equipamento universal de ensaios de tração

As medidas de tração foram realizadas no equipamento universal de ensaios, modelo Tytron™ 250 da Microforce Testing System - MTS® (EUA). O equipamento opera em uma faixa de deslocamento horizontal de 0,0001 mm a 10 mm, com uma célula de carga que varia de 0.001 N a 250 N, possuindo um servomotor DC linear acoplado, que permite a variar a velocidade de deslocamento de 1 μ /h a 0.5 m/s. O Tytron™ 250 utiliza o software Test Works 4.0, para controle e aquisição de dados (MTS, 2014). A figura abaixo apresenta o equipamento utilizado durante os ensaios de tração.

Figura 10 - Equipamento universal de ensaios - modelo Tytron™ 250 - MTS®, utilizado nos ensaios de tração do presente trabalho e pertencente ao Laboratório de Engenharia Biomédica da Universidade Federal do ABC - UFABS.



Fonte: Elaboração própria

3.6.4.1 Software de análise de dados

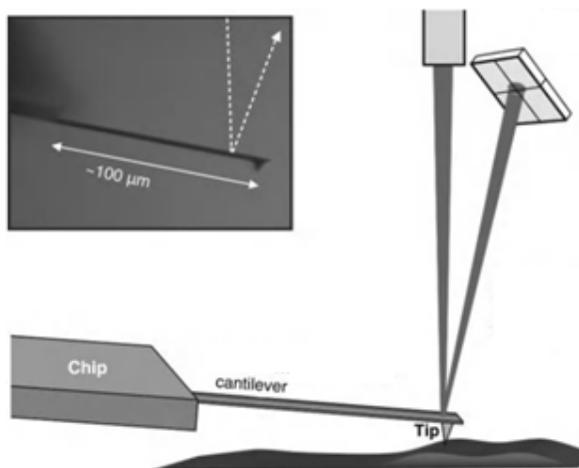
A análise dos dados obtidas através equipamentos universal de ensaios foram tratados no software OriginPro 8 da OriginLab® (EUA). O software OriginPro permite que o usuário importe dados experimentais, adquiridos através de diversos tipos de equipamentos de medida e faça um tratamento estatístico adequado, de modo a se obter curvas que apresentam o comportamento de fenômeno estudado (ORIGINLAB, 2016).

3.7 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

A Microscopia de Força Atômica (AFM – do inglês *Atomic Force Microscopy*) é um método que nos permite obter imagens de pequenas áreas, da ordem de 5 nm^2 mostrando-se apenas 40 ou 50 átomos, ou ainda, imagens com $100 \text{ }\mu\text{m}^2$ ou maiores podem ser medidas, mostrando-se as formas de dúzias de células vivas ao mesmo tempo. Uma das grandes vantagens do AFM é que praticamente qualquer tipo de amostra pode ser observada, desde superfícies extremamente rígidas como materiais cerâmicos, ou dispersões de nano partículas metálicas, a superfícies bastante macias, como polímeros de alta flexibilidade, células do corpo humano ou moléculas individuais de DNA. A técnica de AFM possui vários modos, que podem medir diversas propriedades das amostras em escala nanométrica.

O AFM percebe a superfície da amostra através de uma sonda afiada, construindo um mapa da altura da superfície da amostra. Essa técnica é bem diferente das técnicas de imagem por microscopia usuais, que medem uma projeção bidimensional da superfície. Essa imagem bidimensional gerada não possui nenhuma informação sobre a altura da superfície observada, de modo que nas técnicas tradicionais de microscopia, tais informações são inferidas ou a amostra deve ser rotacionada para que se possa observar a altura, salvo em amostras transparentes que permitam o uso da microscopia confocal. Pelo fato do AFM operar de modo distinto da maioria dos microscópios e, também, pelo fato da sonda interagir fisicamente com a amostra, significa que a utilização do AFM não é tão intuitiva quanto o uso dos microscópios óticos. O AFM opera através do escaneamento da superfície da amostra, construindo um mapa da sua topografia, ou seja, a técnica permite ampliar e gerar imagens nos eixos X, Y e Z.

Figura 11 - Ilustração esquemática básica do funcionamento do AFM, mostrando a incidência do laser na ponta do *cantilever*, que reflete e é captada por um fotodiodo de quatro quadrantes



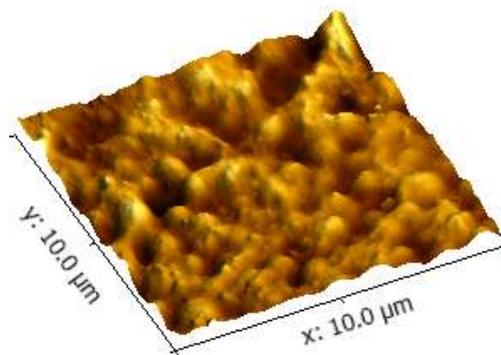
Fonte: Haugstad (2012, p. 234)

O comprimento de escala observável de um microscópio ótico sobrepõe-se bem com o AFM. Assim, usualmente combina-se um microscópio ótico com o AFM o que torna possível obter-se um campo de visão dinâmico com alcance entre milímetros e nanômetros. Na prática, acopla-se um microscópio ótico simplificado, denominado de microscópio de inspeção, que é utilizado para selecionar a área de escaneamento na amostra. Dependendo da finalidade do estudo, outros tipos de microscópios podem ser acoplados ao AFM, como por exemplo, um microscópio ótico de alta resolução com módulo de microscopia fluorescente, bastante utilizado na biologia.

De uma maneira geral, a preparação das amostras para utilização no AFM é mais simples do que em outras técnicas, como por exemplo o microscópio eletrônico ou microscópio eletrônico de transmissão que geralmente operam no vácuo e requerem amostras condutivas (as amostras não condutivas normalmente são revestidas por uma camada metálica antes da análise) ou extremamente finas no caso do microscópio de transmissão. Com o AFM, quase sempre, as amostras não necessitam de um tratamento prévio ou de um ambiente controlado.

O AFM é composto basicamente pelo próprio console do microscópio, o módulo de eletrônica de controle e um computador. O console é composto pelo scanner, o microscópio ótico, o suporte para as amostras e o sensor de força, para dar suporte e monitorar a ponta do AFM. É recomendável que o console seja colocado em cima de uma plataforma isoladora de vibração, para que se possa reduzir os ruídos durante a leitura e elevar a resolução das imagens. Na Figura 12 é apresentada uma imagem 3D obtida através de mapeamento por AFM.

Figura 12 - Imagens de topografia em 3 dimensões da amostra L, contendo látex puro geradas por AFM.



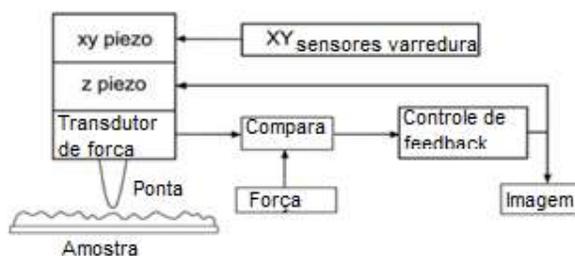
Fonte: Elaboração própria.

3.7.1 Conceitos básicos de instrumentação do AFM

São 3 os conceitos básicos necessários para compreender a instrumentação do AFM: os transdutores piezoelétricos, que movimentam a sonda pela superfície da amostra; os

transdutores de força, que medem a força entre a ponta e a superfície e; o módulo de realimentação, que realimenta os piezoelétricos com o sinal dos transdutores de força, para que se possa manter uma determinada força, amplitude ou frequência constante entre a ponta e a amostra.

Figura 13 - Diagrama de blocos da operação do AFM.

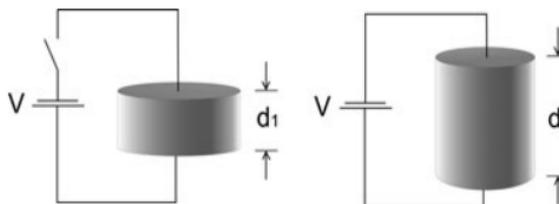


Fonte: Eaton e West (2010, p 242.).

3.7.2 Transdutores piezoelétricos

Materiais piezoelétricos são utilizados para controlar os movimentos da sonda enquanto ela faz a varredura na superfície da amostra. Piezoeletricidade é a propriedade de alguns materiais de alterar uma de suas dimensões quando sob uma diferença de potencial elétrico é aplicada. Desta forma, podemos ter, por exemplo, um dispositivo piezoelétrico com coeficiente de expansão da ordem de 0.1 nm por volt, ou seja, podemos excitar esse o piezomaterial com 2 volts, de forma a se obter uma expansão desse material da ordem de 0.2 nm, aproximadamente o diâmetro de um único átomo. É justamente essa possibilidade de controlar com precisão um movimento tão pequeno que faz os materiais piezoelétricos tão úteis para o AFM. A figura abaixo apresenta o funcionamento básico de um disco piezoelétrico.

Figura 14 - O disco piezoelétrico irá se expandir radialmente ($d_2 > d_1$) quando uma tensão for aplicada nos seus eletrodos. O disco terá sua forma alterada para que o volume seja preservado.

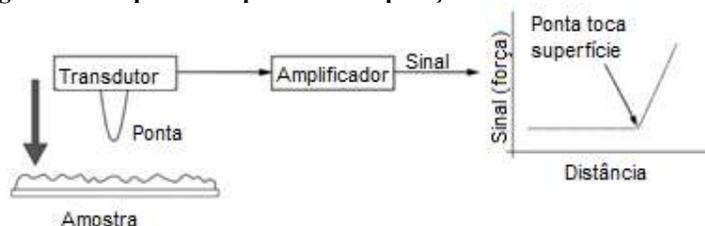


Fonte: Eaton e West (2010, p.246).

3.7.3 Transdutores de força

O transdutor de força mede a força entre a sonda e a superfície medida. Quando a sonda entra em contato com a superfície, a tensão de saída do transdutor se eleva. Como as dimensões usualmente analisadas são nanométricas, os transdutores são construídos de forma que sejam capazes de medir forças da ordem de piconewtons. O transdutor de força no AFM é uma alavanca (*cantilever*) com uma ponta integrada (sonda) e uma alavanca ótica. A figura abaixo mostra um esquema básico de operação do transdutor de força.

Figura 15 - Esquema simplificado de operação de um transdutor de força.

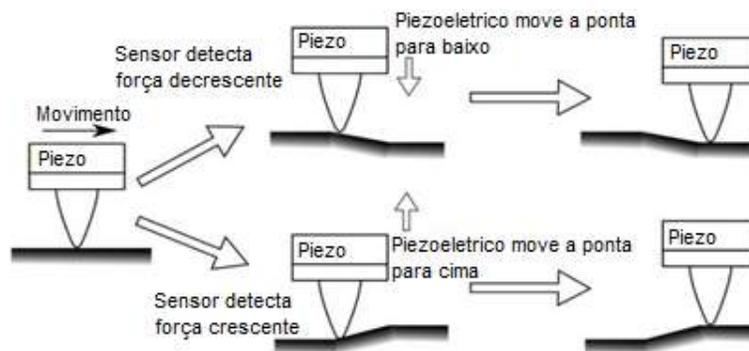


Fonte: Eaton e West (2010, p. 248)

Controle de realimentação

O controle de realimentação (*feedback*) é utilizado para manter uma determinada força entre a sonda e a amostra. O módulo de controle capta os sinais dos transdutores de força e os utiliza para conduzir os piezoelétricos, de modo a manter uma distância sonda-amostra e, conseqüentemente, uma força de interação em um nível pré-definido (*set point*). Desta forma, se a sonda registra um aumento na força, o controle de realimentação força os piezoelétricos a afastarem a sonda da superfície, já que um aumento na força registrada se deve a maior proximidade entre ponta e superfície (repulsão). Caso contrário, se os transdutores de força registrarem um decréscimo na força, a sonda é, então, aproximada da superfície. Em outras palavras, manter a força ponta-amostra com um valor definido, de forma eficaz, também mantém fixa a distância ponta-amostra. Esta explicação é válida quando a interação entre a ponta e a amostra obedece ao potencial de Lennard-Jones, que descreve as interações de van der Waals. O esquema abaixo ilustra o funcionamento do controle de realimentação.

Figura 16 - Esquemático do controle de realimentação e de movimento da ponta de prova de um AFM em uma superfície irregular.



Fonte: Eaton e West (2010, p. 249)

3.7.4 Software de aquisição e tratamento de imagens

O software de aquisição de dados controla o console do AFM. As funções controladas pelo software incluem a definição dos movimentos nos eixos X-Y, para achar região de análise, o controle de aproximação da sonda com a superfície (eixo Z), seleção dos modos de escaneamento, definição e controle dos parâmetros de escaneamento, exibição de imagens durante a digitalização, controle das medidas das curvas de força x distância (F x D). Além disso, permite que o operador visualize todo o processo em tempo real, o que permite a correta operação do sistema, podendo otimizar diversos parâmetros de escaneamento enquanto o procedimento é realizado. Além do software de controle e aquisição de dados de cada AFM, são utilizados softwares de tratamento de imagem para a obtenção de uma melhor qualidade visual.

3.7.5 Modos de operação do AFM

O AFM permite a realização de vários tipos de experimentos, através de seus modos de operação, tornando-o uma ferramenta bastante versátil para os mais diversos pesquisadores. Neste trabalho foram utilizados os seguintes modos de operação: modo oscilatório (não contato), topografia, contraste de fase, modo contato, força lateral, curvas de força, espectroscopia de força e modo elétrico – *Kelvin Force Microscopy*.

3.7.6 Medidas topográficas

A base da Microscopia de Força Atômica é o mapeamento da topografia da amostra. Os dados e imagens gerados por essa técnica não são semelhantes aos obtidos através de técnicas de microscopia convencionais, mas sim mapas das alturas da superfície da amostra, obtidas através de uma convolução entre a geometria da ponta do AFM e os perfis topográficos da superfície estudada. Essas imagens são tratadas posteriormente por software, para que se apresentem de maneira mais ilustrativa, através do controle de luz, sombreamento, perspectivas, escala de cores, dentre outros. Para que essas medidas de altura sejam realizadas, existe uma variedade de modos de operação que basicamente podem ser divididos naqueles que medem a deflexão estática do cantilever e aqueles que medem as variações dinâmicas do cantilever.

3.7.7 Modo contato e força lateral

No modo contato, ocorre o contato físico entre a ponta e a amostra. Enquanto a ponta se move através da superfície da amostra, as forças de contato fazem com que o cantilever se incline de acordo com as mudanças na topografia. No modo de força constante, a ponta é ajustada de forma que mantenha uma deflexão e, conseqüentemente, uma altura constante acima da superfície. Contudo, essa forma de mapear a superfície fica limitada pelo circuito de realimentação do AFM. É possível utilizar o modo contato sem o ajuste de força, medindo-se apenas a deflexão da alavanca, porém, essa aplicação possui baixa resolução.

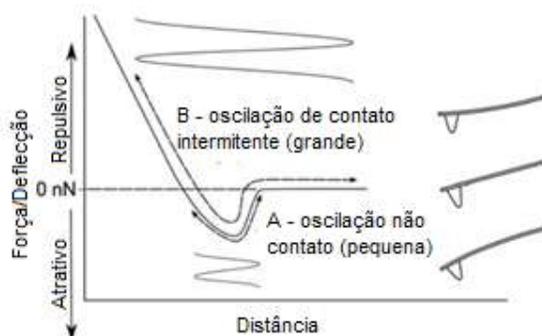
As forças laterais que atuam entre a ponta e a amostra no modo contato são utilizadas para analisar o atrito na superfície estudada, onde as imagens das ondulações podem nos prover informações acerca das características morfológicas do material. Esse modo de operação é conhecido como Microscopia de Força Lateral. As forças laterais podem, em alguns casos, dependendo do tipo do material, causar danos à superfície. Essa é uma das grandes desvantagens do modo contato, pois ao arrastar a ponta da sonda pela superfície em conjunto com as forças adesivas entre a amostra e a ponta, pode-se danificar não somente a amostra, mas a própria ponta, o que acarreta ruído nas imagens.

De uma maneira geral, o modo de contato e o modo de força lateral fornecem informações tridimensionais no material estudado, com uma resolução lateral aproximada de 1.5 nm e vertical de 0.05 nm. Os modos podem ser operados tanto em ambientes como o ar quanto em fluidos, provendo informações sobre algumas propriedades físicas do material, como a elasticidade, aderência, rigidez, atrito, dentre outras (KHULBE et al., 2008).

3.7.8 Modo oscilatório – Não contato

O modo não contato pertence à família dos modos oscilatórios, e consiste basicamente na aplicação de uma oscilação em um cantilever. Um cantilever rígido é posto em oscilação, de modo que fique bem próximo à amostra, porém sem tocá-la em nenhum momento (não contato) e sem passar para o regime repulsivo observado no modo contato. No modo não contato, que opera no regime atrativo, o cantilever oscila próximo à superfície da amostra com uma frequência aproximada de 50 a 500kHz e é mantido a uma distância de 5 a 10 nm da superfície estudada. Nesse regime é possível observar mudanças de oscilação na amplitude e na fase. Esses efeitos são causados por mudanças na frequência de ressonância do cantilever, que são causadas por forças da superfície que atuam na ponta (normalmente forças atrativas e repulsivas de van der Waals) como podemos ver na Figura 17. É importante frisar que as mudanças na amplitude e na fase, que na realidade derivam de mudança na frequência de ressonância, devem ser usadas na realimentação do circuito de controle para que o sistema possa manter a ponta em uma distância fixa da superfície da amostra. Nesse modo de operação, a ponta responde a uma força que possui magnitude bem menor que as forças envolvidas no modo contato. Uma das vantagens sobre o modo não contato é que se pode analisar superfícies extremamente macias, como determinados tipos de polímeros, sem danificar a amostra, com altíssima resolução (KHULBE, et al., 2008; EATON; WEST, 2010). Na figura abaixo, podemos observar que com uma pequena amplitude de oscilação, a sonda pode ser mantida em um regime de atração e com uma oscilação grande, a sonda se move através dos regimes não-interativos, atrativos e repulsivos, resultando em contato intermitente.

Figura 17 - Diferentes regimes de operação para modos de oscilação do AFM.



Fonte: Eaton e West (2010).

Medidas não topográficas

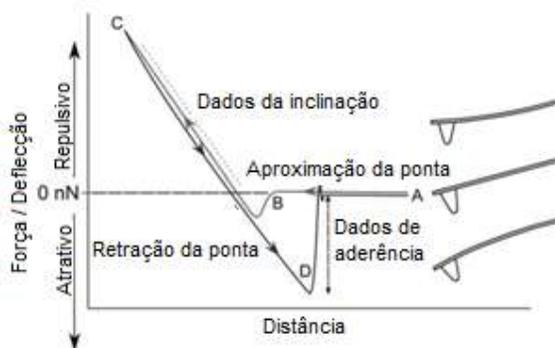
3.7.8.1 Contraste de fase

O contraste de fase em AFM é obtido medindo-se a diferença de fase entre as oscilações do piezoelétrico que comanda o cantilever e a oscilação detectada durante o mapeamento. O sinal de fase é sensível às variações na composição, aderência, atrito, rigidez e viscoelasticidade dos materiais, bem como outros fatores. Em materiais macios, o sinal de fase é sensível às propriedades viscoelásticas do material e às forças de aderência. As imagens de contraste de fase refletem, ainda, as diferenças topométricas da amostras, ou seja, as diferenças dos diversos declives da superfície (KHULBE et al., 2008; EATON; WEST, 2010).

3.7.8.2 Espectroscopia de força

Na espectroscopia de força as posições dos eixos X e Y da sonda do AFM são mantidas fixas, enquanto o eixo z se move, de maneira a se medir a deflexão enquanto a ponta se aproxima ou se afasta da superfície da amostra. Basicamente, a espectroscopia de força consiste na mensuração das curvas de força-distância, como pode ser visto na Figura 18. A força entre a ponta e a amostra possui uma dependência significativa da distância e tal relação é de extrema importância na análise de características físicas dos materiais. Podemos citar como exemplo a força de atração ou repulsão interfacial, ligação ou desligamento molecular, rigidez e resistência viscosa ao movimento da ponta, bem como estudos destes fenômenos observando-se, também, as relações com a variação de temperatura. Embora os dados sejam usualmente obtidos em um único intervalo X-Y do scanner, as curvas de força também podem ser coletadas por meio de rotinas X-Y de mapeamento, o que resulta em um domínio tridimensional para análises.

Figura 18 - Modelo da curva de força-distância.



Fonte: Eaton e West (2010)

Na figura acima, podemos observar que no ponto A, a sonda está longe da superfície, em B ocorre um encaixe devido às forças atrativas que puxam a sonda para a superfície. A força se torna repulsiva à medida que a sonda é movida em direção à amostra. Em um determinado ponto C, definido pelo usuário, o sentido do deslocamento se inverte. Finalmente, no ponto D, ocorre um afastamento brusco, pois a força aplicada ao cantilever supera a força de aderência entre a ponta e a amostra (EATON; WEST, 2010; HAUGSTAD, 2012).

3.7.8.3 Microscopia de força elétrica – Kelvin Force Microscopy

O microscopia de força elétrica (EFM), ou *Kelvin Force Microscopy* (KFM) permite a medição de campos elétricos através do AFM. Nesta técnica é necessária a utilização de pontas condutivas, pois em algumas aplicações a mudança na frequência de ressonância é proporcional à mudança na capacitância entre a sonda e a amostra, como uma função da derivada segunda de z . Em outras palavras, enquanto existir um potencial diferente de zero entre a sonda e a superfície, a frequência e, conseqüentemente, a amplitude e fase da oscilação será sensível à capacitância da superfície (HAUGSTAD, 2012).

3.7.9 Microscópio de Força Atômica Utilizado

As imagens de topografia, contraste de fase e potencial elétrico foram obtidas através do Microscópio de Força Atômica da marca Park Systems (Coréia do Sul), modelo NX-10, utilizando-se os modos não contato, topografia, contraste de fase e elétrico (Kelvin Force Microscopy). O microscópio encontra-se inserido em uma caixa de acrílico que permite o

controle de temperatura e umidade. Além disso, o microscópio fica localizado sobre uma piscina de areia e posicionado sobre uma armação de metal com sapatas de borracha para aumentar o isolamento contra vibrações do solo. O AFM da Park Systems utiliza o software SmartScan™ para controle e aquisição de dados (PARK SYSTEMS, 2016). A figura abaixo apresenta o equipamento AFM utilizado no experimento.

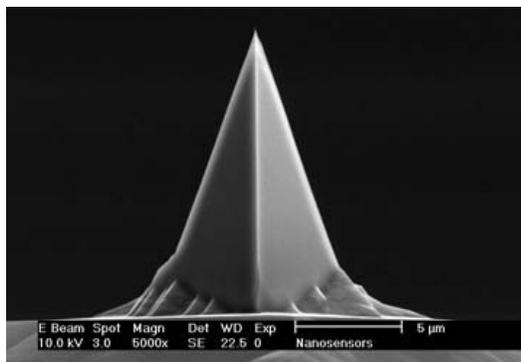
Figura 19 - AFM Park Systems, modelo NX-10 utilizado nas medidas de AFM realizadas ao longo do presente trabalho. O equipamento pertence ao LNano do CNPEM.



Fonte: Elaboração própria

A ponta utilizada no experimento era constituída de silício e recoberta por platina, da marca Nanosensors (Suíça), modelo PPP EFM. Nos experimentos foi utilizada uma frequência de ressonância de 75 KHz e uma constante de força de 2,8 N/m. A figura abaixo apresenta o modelo de ponta utilizado no experimento.

Figura 20 - Ponta Nanosensors (Suíça) - modelo PPP EFM.



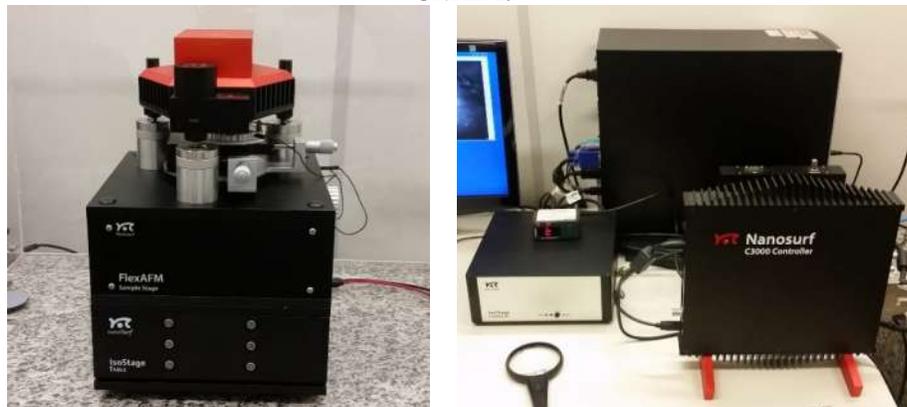
Fonte: Asylumresearch (2016)³

As imagens do modo capacitivo foram obtidas, também, no Microscópio de Força Atômica da marca Park Systems (Coreia do Sul), modelo NX-10, utilizando-se os modos contato intermitente (KPFM), com a segunda harmônica medindo dC/dz . A frequência de ressonância utilizada durante os ensaios foi de 75 KHz e a constante de força de 2,8 N/m. A ponta utilizada nos ensaios era constituída de silício e recoberta por platina, da marca Nanosensors (Suíça), modelo PPP EFM.

Para a obtenção das curvas Força x Distância e Força Lateral foi utilizado Microscópio de Força Atômica da marca Nanosurf[®] Flex-Axiom AFM com um controlador Nanosurf[®] C3000, que permite uma resolução de 24 bits. Foram utilizados os modos contato, força lateral e espectroscopia de força. O porta amostras foi aterrado em todas as medidas para evitar interferências de cargas elétricas superficiais que pudessem interferir na força de interação entre a ponta e a superfície. O microscópio encontra-se sobre uma base de 230 kg feita de granito e uma armação de metal com sapatas de borracha para aumentar o isolamento contra vibrações no prédio. O AFM Nanosurf[®] Flex-Axiom utiliza o software C3000 Control Software para controle e aquisição de dados (NANOSURF, 2016). A figura abaixo mostra o segundo equipamento AFM utilizado no experimento.

³ Disponível em: < <https://afmprobes.asylumresearch.com/probes/ppp-efm.html>>. Acesso em: 2016

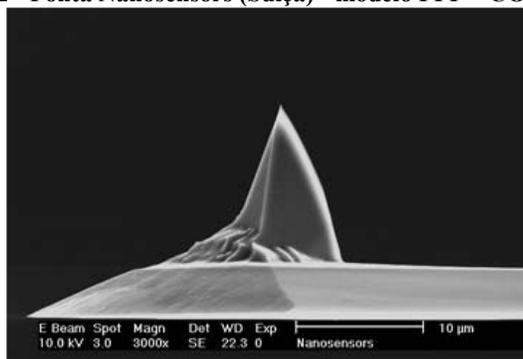
Figura 21 - AFM Nanosurf® C3000 Flex-Axiom com controlador Nanosurf® C3000 utilizado nas medidas de Força lateral e Curvas de força realizadas no presente trabalho O equipamento pertence ao LNano do CNPEM.



Fonte: Elaboração própria

A ponta de prova utilizada no experimento foi a plus silicone SPM sensor, da marca Nanosensors (Suíça), modelo PPP – CONTR – 50 (NANOSENSORS, 2016). Nos experimentos foi utilizada uma frequência de ressonância de 13 KHz e uma constante de força de 0,2 N/m, conforme pode ser visto na figura abaixo.

Figura 22 - Ponta Nanosensors (Suíça) - modelo PPP – CONTR - 50.



Fonte: Asylumresearch (2016)⁴

3.7.9.1 Software de tratamento de imagem

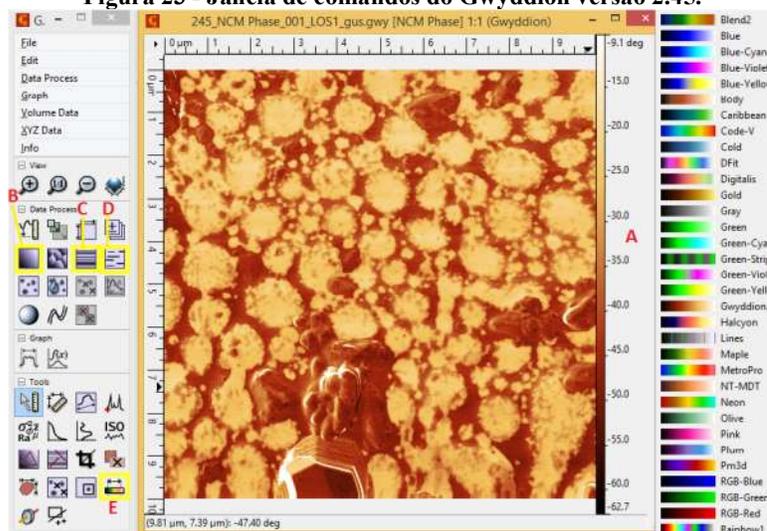
O tratamento das imagens obtidas através de ambos os equipamentos de AFM foram tratadas no software Gwyddion, versão 2.45. O Gwyddion é um programa modular de análise de dados que, basicamente, é usado para a análise de campos de altura, obtidos por meio de

⁴ Disponível em: < <https://afmprobes.asylumresearch.com/probes/ppp-efm.html>>. Acesso em: 2016

técnicas de microscopia de sonda de varredura (AFM, MFM, STM, NSOM), mas em geral, pode ser usado para qualquer outro campo de análise de altura ou de análise de imagem. Além disso, o software fornece um grande número de funções de processamento de dados, incluindo as caracterizações estatísticas padrões, nivelamento e correção de dados, filtragem ou funções de marcação de grãos, dentre outras. O Gwyddion é um software livre (*Open Source*), podendo ser obtido através do site do desenvolvedor (<http://gwyddion.net/download.php>) (KLAPETEK et al., 2016).

O software SmartScan™ do AFM Park Systems NX 10 salva as imagens separadamente em arquivo formato TIFF que podem ser abertos diretamente pelo Gwyddion. O software C3000 Control do AFM Nanosurf® Flex-Axiom salva as imagens em arquivo único e devem ser obtidas por meio da seguinte opção, na caixa de ferramentas: *Info* → *Show Data Browser* → *Channels*, depois de carregar o arquivo no software. Todas as imagens foram filtradas e corrigidas usando a seguinte sequência de comandos básicos, mostrados na Figura 23.

Figura 23 - Janela de comandos do Gwyddion versão 2.45.



Fonte: Elaboração própria

- A. Os gradientes de cores foram selecionados para cada tipo de imagem, clicando-se na faixa de cores, localizada direita da imagem, conforme Figura 23, A. Foram selecionados os gradientes *Rust* para tipografia e *Gwyddion.net* para contraste de fase;

- B. Para o nivelamento da imagem, foi subtraído o plano, através do comando: . Conforme pode ser observado na Figura 23, B;
- C. As filas de pontos geradas na varredura foram alinhadas para obter-se uma melhor imagem. O comando selecionado foi a opção: . Mostrado na Figura 23, C;
- D. Riscos nas imagens gerados por erros na varredura foram removidos utilizando-se a opção: . Conforme Figura 23, D;
- E. A faixa de cores foi ajustada para melhorar a visualização das superfícies, através do comando: . Apresentado na Figura 23, E.

As escalas de medida foram zeradas e ajustadas. Para as imagens de topografia foi usada a opção: *Data Process* → *Level* → *Fix zero*, ela deixa a superfície da amostra em 0 nm e ajusta a escala de cores segundo a rugosidade da amostra. Para as imagens de contraste de fase foi usada a opção: *Data Process* → *Level* → *Zero Mean Value*, ela deixa o zero no meio da escala de cores de fase e dá um valor positivo para as zonas mais brilhantes e o mesmo valor mas negativo para as zonas mais obscuras (CASTRO, 2016).

Após o tratamento, todas as imagens foram salvas em formato .png. Quando selecionamos o comando *save*, o software oferece a opção de ajustar a resolução, as escalas e as legendas das imagens.

3.8 IDENTIFICAÇÃO - ENSAIO DE DUREZA

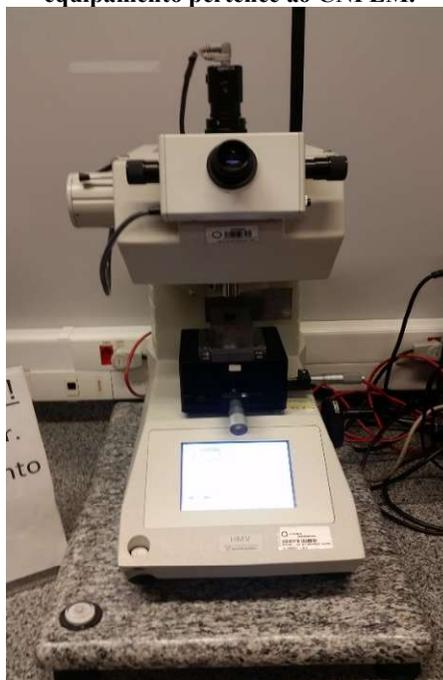
O método indentação, ou ensaio de dureza, consiste na aplicação de uma pressão com uma ponta de penetração, a qual irá imprimir uma marca na superfície da peça ou material analisado. A medida da dureza será dada em função das características da marca de impressão e da força aplicada (BARBOSA, 2010). O ensaio de microdureza é uma importante ferramenta junto à pesquisa metalográfica, à qualificação de produtos e à pesquisa e desenvolvimento de novos materiais. Para este tipo de trabalho, é importante a capacidade de se medir a dureza de pequenas partes e estruturas metálicas utilizadas em equipamentos de precisão, camadas superficiais, camadas de revestimento, etc. Este tipo de medição precisa ser

realizado em uma pequena área, com praticamente nenhuma destruição na região a ser medida, para que se obtenha necessitando resultados satisfatórios (SHIMADZU, 2016).

3.8.1 Microdurômetro

O ensaio de microdureza foi realizado no Lnnano com um Microdurômetro da marca Shimadzu (Japão), modelo HMV-2T Micro Hardness Tester, que possui uma faixa de seleção de força entre 98.07 N e 19.614 N, e podem ser aplicadas em intervalos de tempo variando de 5 à 999 segundos. O equipamento possui uma lente objetiva (x40) que fornece uma faixa de medição eficaz de até 250 μm e uma resolução de 0.01 μm (SHIMADZU, 2016). A figura abaixo mostra o equipamento utilizado durante os ensaios.

Figura 24 - Microdurômetro Shimadzu – modelo HMV 2T utilizado no ensaio de microdureza O equipamento pertence ao CNPEM.



Fonte: Elaboração própria

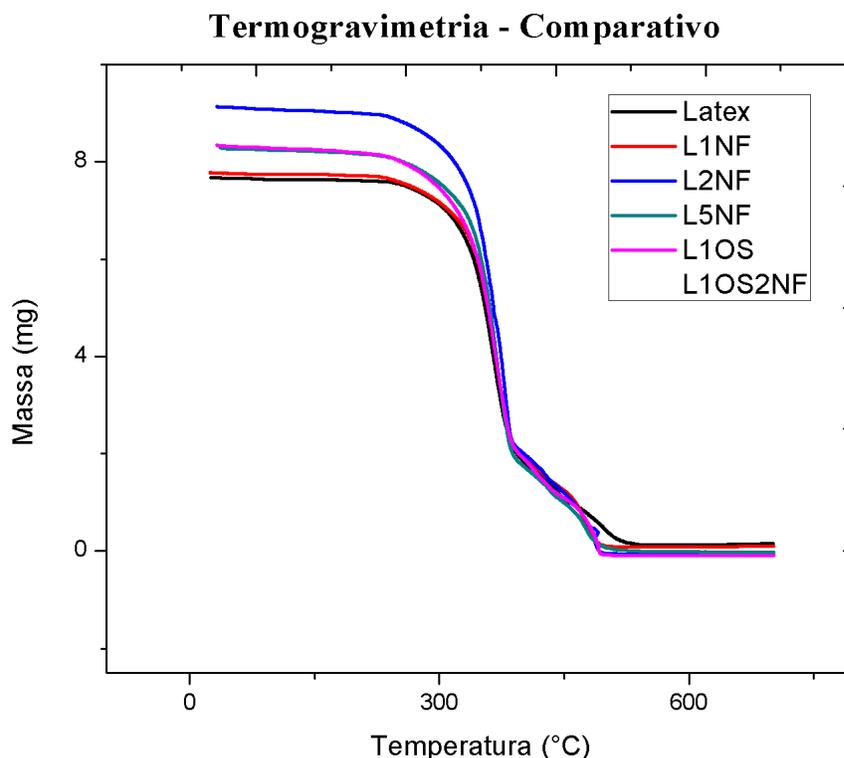
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Os ensaios de termogravimetria (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA) foram realizados na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás – UFG. Foram analisadas as amostras de látex puro, látex com 1% de negro de fumo, látex com 2% de negro de fumo, látex com 5% de negro de fumo, látex com 1% de óleo de sucupira e látex com 1% de óleo de sucupira e 2% de negro de fumo. As análises foram realizadas variando-se a temperatura a uma taxa de 10° C por minuto, da temperatura ambiente, de aproximadamente 25° C até 700° C. As amostras foram recortadas em frações de aproximadamente 25 mg. O equipamento utilizado no experimento foi o DTG 60/60H da Shimadzu, que realiza análises termogravimétricas (TG) e térmicas diferenciais (DTA) simultaneamente. As análises podem ser feitas variando a atmosfera da amostra (ar e N₂) e a taxa de aquecimento até a temperatura máxima de 700° C.

A figura abaixo mostra os resultados dos ensaios de termogravimetria, realizados nas 6 amostras citadas.

Figura 25 - Ensaio de termogravimetria realizado nas amostras de látex, látex com 1% de negro de fumo, látex com 2% de negro de fumo, látex com 5% de negro de fumo, látex com 1% de óleo de sucupira e látex com 1% de óleo de sucupira e 2% de negro de fumo. No gráfico temos a variação da massa em função da variação da temperatura, que foi alterada da temperatura ambiente até 700° C, à uma taxa de 10° C por minuto.



Observando o comportamento das curvas de análise termogravimétrica, podemos concluir que as técnicas de preparação não afetaram significativamente o comportamento das amostras. A perda de massa e a degradação dos materiais se situam em regiões bastante semelhantes.

4.2 ABSORÇÃO DE ÁGUA E SORO FISIOLÓGICO

Realizou-se um ensaio de absorção de água por imersão das amostras em água deionizada e solução de cloreto de sódio 0,9% à temperatura ambiente. A absorção de água foi determinada pesando as amostras em intervalos regulares num balanço electrónico. A percentagem de absorção de água, $M_{\%}$, foi calculada por,

$$M_{\%} = 100 \times \left(\frac{m_{1f} - m_{1g}}{m_{1g}} \right) \quad (2)$$

Onde m_f é massa da amostra após à exposição ao meio aquoso e m_0 é a massa inicial da amostra.

Para o ensaio de absorção de água foram utilizadas doze amostras, com as seis composições definidas anteriormente, sendo 6 para imersão em cloreto de sódio 0,9% (ou soro fisiológico) e 6 amostras para imersão em água deionizada, todas medindo aproximadamente 10 mm x 10 mm x 1 mm, com massa inicial m_0 , conforme tabela abaixo:

Tabela 5 - Massa inicial m_0 das 12 amostras de compósitos de látex utilizados no ensaio de absorção para imersão em soro fisiológico e água deionizada.

Tipo da amostra	Soro Fisiológico	Água Deionizada
	m_0 (g)	m_0 (g)
L	0,75	0,70
L1NF	0,55	0,55
L2NF	0,80	0,75
L5NF	0,90	0,85
L1OS	0,90	0,90
L1OS2NF	1,10	0,90

Fonte: Elaboração própria

As amostras foram divididas em grupos de 6 e foram imersas em dois béqueres, um contendo soro fisiológico e o segundo contendo água deionizada, permanecendo por 30 minutos. Após 30 minutos de imersão, as amostras foram retiradas do béquer, onde o excesso de água foi removido com papel toalha, foram então pesadas em uma balança de precisão e novamente inseridas no recipiente contendo água destilada. O procedimento foi repetido até o tempo total de 8 horas. O tempo de pesagem foi registrado para cada intervalo medido. Os dados obtidos durante o ensaio encontram-se compilados na figura abaixo.

Figura 26- Ensaio de absorção de água realizado nas 6 amostras imersas em água deionizada.

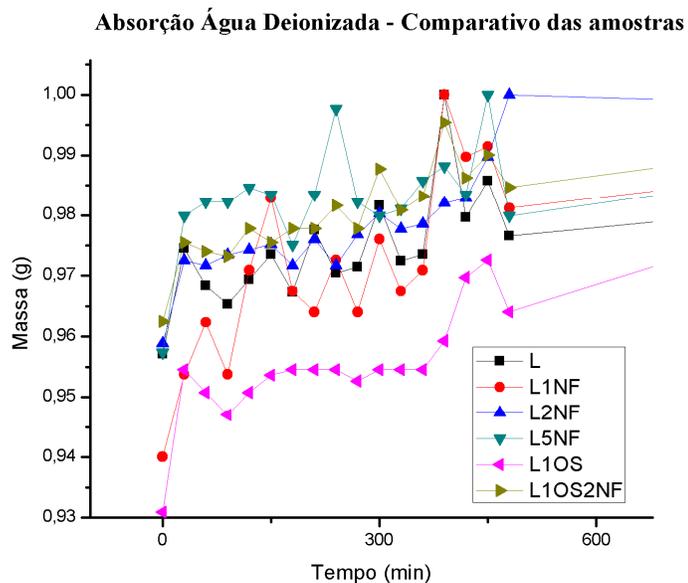
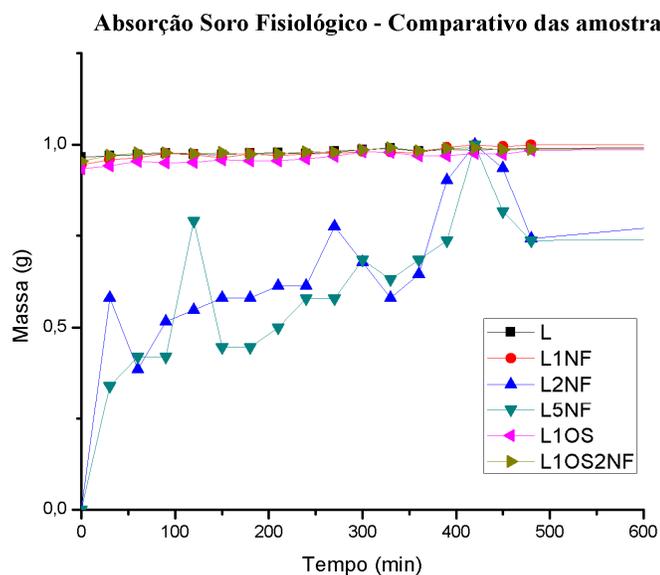


Figura 27 - Ensaio de absorção de água realizado nas 6 amostras imersas em soro fisiológico.



As massas das amostras apresentaram pouca variação para períodos curtos de observação. A massa inicial da amostra de látex, que era de 0,1060 g, após 60 minutos, subiu

para 0,1107 g. Já a massa da amostra de látex com 5% de negro de fumo, variou de 0,2770 g para 0,2824 g.

Numa segunda etapa do experimento, as amostras foram deixadas imersas durante 12 horas. Após as 12 horas, as amostras foram retiradas dos recipientes, o excesso de água foi removido com papel toalha e as amostras foram pesadas, apresentando os seguintes valores iniciais:

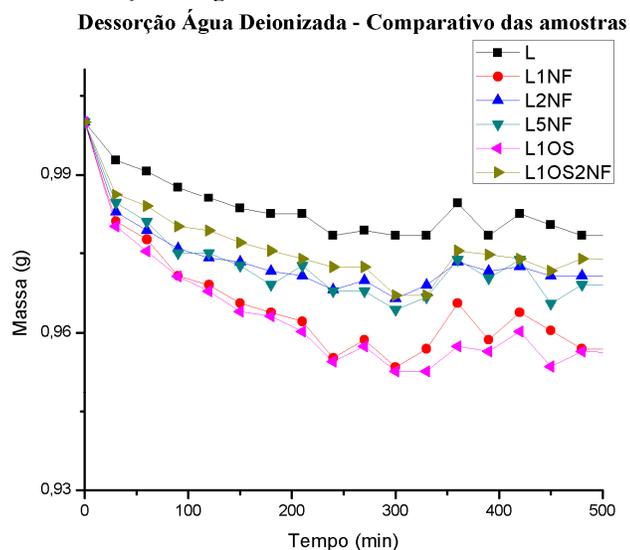
Tabela 6 – Massa das amostras após 12 horas de imersão em soro fisiológico e água deionizada.

Tipo da amostra	Soro Fisiológico	Água Deionizada
	m_0 (g)	m_0 (g)
L	0,1353	0,0968
L1NF	0,0592	0,0581
L2NF	0,1048	0,1162
L5NF	0,0762	0,0841
L1OS	0,1103	0,1057
L1OS2NF	0,1362	0,1306

Fonte: Elaboração própria

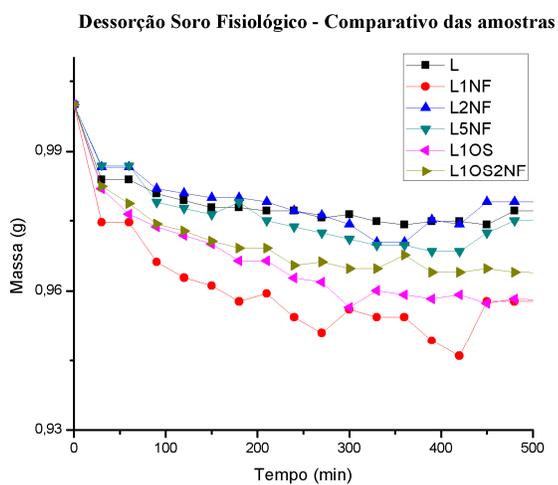
Após a pesagem inicial, as 12 amostras foram deixadas em temperatura ambiente e pesadas em intervalos de 30 minutos, por um período total de 8 horas, para que fosse medida a taxa de desorção, ou perda de água. As figuras abaixo ilustram a evolução da perda de água das 6 amostras imersas inicialmente em água deionizada e das 6 amostras imersas em soro fisiológico.

Figura 28 - Ensaio de dessorção de água realizado nas 6 amostras imersas em água deionizada.



Fonte: Elaboração própria

Figura 29 - Ensaio de dessorção de água realizado nas 6 amostras imersas em soro fisiológico.



Fonte: Elaboração própria

Na terceira etapa do experimento foi avaliada a perda total de água nas amostras. As amostras foram deixadas em temperatura ambiente por um período de 48 horas de observação e posteriormente pesadas, para averiguarmos a perda total de água nesse período. Os resultados são apresentados na tabela abaixo.

Tabela 7 – Massa das amostras após 48 horas em temperatura ambiente.

Tipo da amostra	Soro Fisiológico	Água Deionizada
	m_0 (g)	m_0 (g)
L	0,1315	0,0943
L1NF	0,0566	0,0556
L2NF	0,1024	0,1125
L5NF	0,0739	0,0812
L1OS	0,1033	0,0989
L1OS2NF	0,1304	0,1262

Fonte: Elaboração própria

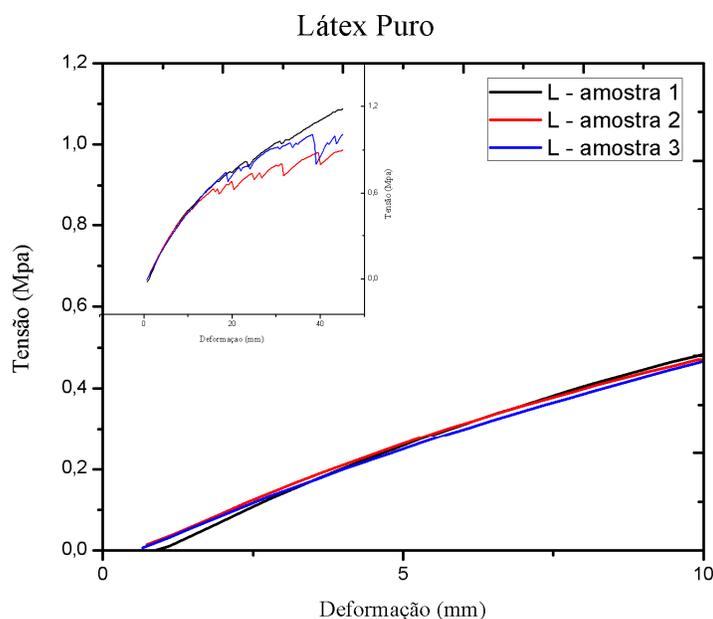
No ensaio de evaporação a amostra de látex puro variou sua massa, após 5 horas, de 0,1329 g para 0,1137 g, enquanto que a amostra de látex com 5% de negro de fumo variou de 0,3224 g para 0,2953 g.

4.3 ENSAIOS DE TRAÇÃO

4.3.1 Látex Puro

Os ensaios de tração foram feitos ensaios em três corpos de prova, obtidos da amostra de látex puro, em temperatura ambiente (22° C) e com umidade relativa do ar de aproximadamente 65 %. Os corpos de prova analisados possuíam 20 mm de comprimento, que corresponde a distância entre as garras do equipamento, 5 mm de largura e 1.375 mm, 1.359 mm e 1.445 mm de espessura, respectivamente. Inicialmente foi feito um ensaio teste para verificar o correto funcionamento do equipamento e investigar em quais condições amostra de látex iria apresentar ruptura, foram testadas 4 velocidades distintas: 50 mm/min, 200 mm/min, 250 mm/min e 300 mm/min. Porém, em nenhuma situação a amostra apresentou ruptura. Após o ensaio teste, foram ensaiados três corpos de prova, com velocidade de 250 mm/min. A curva de tensão x deformação é apresentada na figura abaixo:

Figura 30 - Curva Tensão x Deformação do Látex Puro.



Fonte: Elaboração própria

A partir dos dados obtidos no ensaio foi possível calcular, através do software Test Works 4.0, o módulo de elasticidade (ou Módulo de Young) dos corpos de prova, bem como foi possível obter o ponto de escoamento de cada um. Os dados obtidos encontram-se na tabela abaixo:

Tabela 8 - Látex puro: Tensão de escoamento e Módulo de elasticidade.

Corpo de Prova	Área da seção transversal (mm ²)	Tensão de escoamento (Mpa)	Módulo de elasticidade (Mpa)
A1	6.87500	0.82337	0.95300
A2	6.79500	0.63682	0.99710
A3	7.22500	0.74894	0.94785

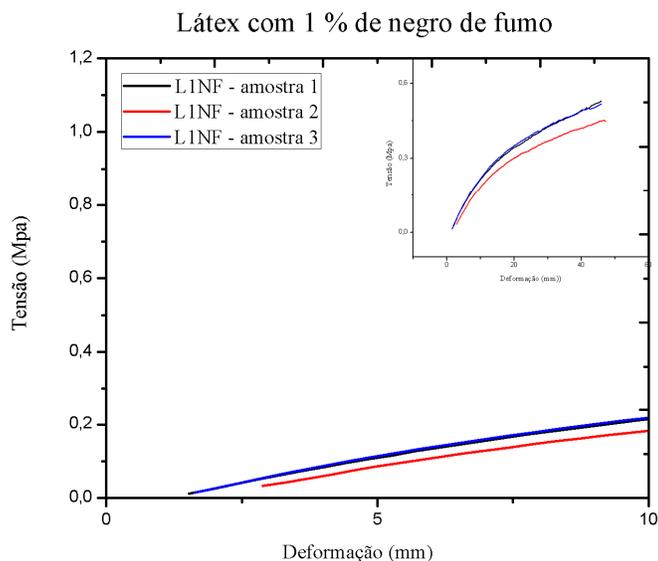
Fonte: Elaboração própria

4.3.2 Látex com 1% de negro de fumo

A figura abaixo apresenta a curva tensão x deformação para a amostra de látex com 1 % de negro de fumo. Os ensaios foram realizados com três amostras, em temperatura

ambiente (22° C), umidade relativa do ar de aproximadamente 65 % e com velocidade de 250 mm/min. As amostras analisadas possuíam 20 mm de comprimento, 5 mm de largura e 2.400 mm, 2.266 mm e 2.305 mm de espessura, respectivamente.

Figura 31 - Curva Tensão x Deformação do látex com 1% de negro de fumo.



A Tabela apresenta a área da seção transversal, a tensão de escoamento e o módulo de elasticidade dos corpos de prova da amostra de látex com 1% de negro de fumo.

Tabela 9 - Látex com 1% de negro de fumo: Tensão de escoamento e Módulo de elasticidade.

Corpo de Prova	Área da seção transversal (mm ²)	Tensão de escoamento (Mpa)	Módulo de elasticidade (Mpa)
B1	12.00000	-	0.41726
B2	11.33000	0.45238	0.34900
B3	11.52500	-	0.42937

Fonte: Elaboração própria

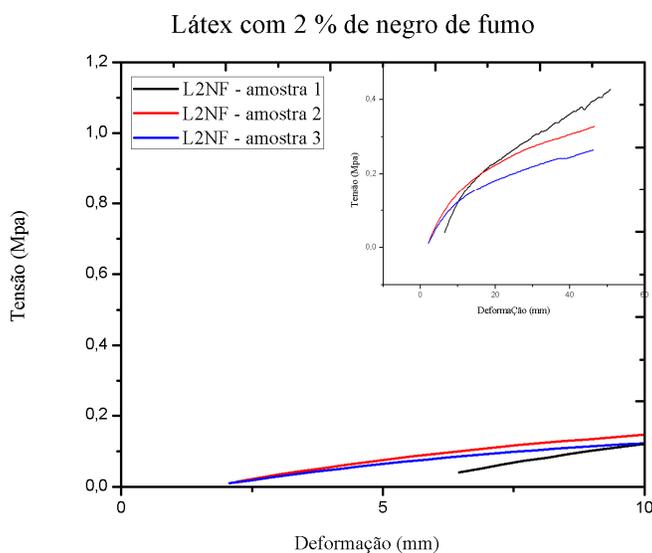
Nas amostras de látex com 1% de negro de fumo, temos corpos de provas com área de seção transversal significativamente maiores que as amostras de látex puro. Ainda assim, observou-se que a adição de 1% de negro de fumo ao látex fez com que o módulo de elasticidade fosse reduzido praticamente pela metade, o que indica que o material tronou-se

mais elástico em razão da adição do carbono. Dois corpos de prova não atingiram a tensão de escoamento durante o ensaio, apontando para um comportamento exclusivamente elástico.

4.3.3 Látex com 2% de negro de fumo

Neste item são apresentados os resultados dos ensaios realizados em três amostras de látex com 2% de negro de fumo, em temperatura ambiente (22° C), umidade relativa do ar de aproximadamente 65 % e com velocidade de operação de 250 mm/min. As amostras analisadas tinham 20 mm de comprimento, 5 mm de largura e 1.700 mm, 1.960 mm e 1.832 mm de espessura, respectivamente.

Figura 32 - Curva Tensão x Deformação do látex com 2% de negro de fumo



Fonte: Elaboração própria

Na tabela abaixo são apresentados a área da seção transversal, a tensão de escoamento e o módulo de elasticidade dos corpos de prova da amostra de látex com 2% de negro de fumo.

Tabela 10 - Látex com 2% de negro de fumo: Tensão de escoamento e Módulo de elasticidade.

Corpo de Prova	Área da seção transversal (mm ²)	Tensão de escoamento (Mpa)	Módulo de elasticidade (Mpa)
C1	8.50000	0.38054	0.23369
C2	9.80000	-	0.28558

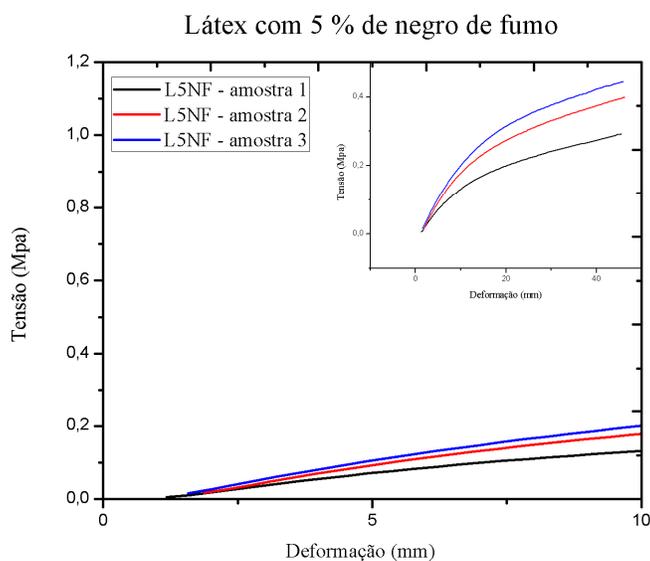
Fonte: Elaboração própria

Apresentando área de seção transversal intermediária quando comparada às amostras dos dois itens anteriores, a amostra de látex com 2% de negro de fumo apresentou redução significativa no módulo de elasticidade dos respectivos corpos de prova. O material mostra-se ainda mais elástico e, em dois casos, atingindo a tensão de escoamento com valores mais baixos que os observados nos dois itens anteriores. O material, além de menos rígido que os anteriores, atinge o limite da deformação plástica quando submetido a tensões de menor magnitude.

4.3.4 Látex com 5% de negro de fumo

O quarto ensaio foi realizado com amostras contendo látex e 5% de negro de fumo, também realizadas, em temperatura ambiente (22° C), umidade relativa do ar de aproximadamente 65 % e com velocidade de operação de 250 mm/min. As amostras analisadas possuíam 20 mm de comprimento, que corresponde a distância entre as garras do equipamento, 5 mm de largura e 2.125 mm, 2.506 mm e 2.655 mm de espessura.

Figura 33 - Curva Tensão x Deformação do látex com 5% de negro de fumo



Fonte: Elaboração própria

A Tabela 11 apresenta a área da seção transversal, a tensão de escoamento e o módulo de elasticidade dos corpos de prova da amostra de látex com 5% de negro de fumo.

Tabela 11- Látex com 5% de negro de fumo: Tensão de escoamento e Módulo de elasticidade.

Corpo de Prova	Área da seção transversal (mm²)	Tensão de escoamento (Mpa)	Módulo de elasticidade (Mpa)
D1	15.62500	-	0.26384
D2	12.53000	-	0.35067
D3	13.27500	-	0.39760

Fonte: Elaboração própria

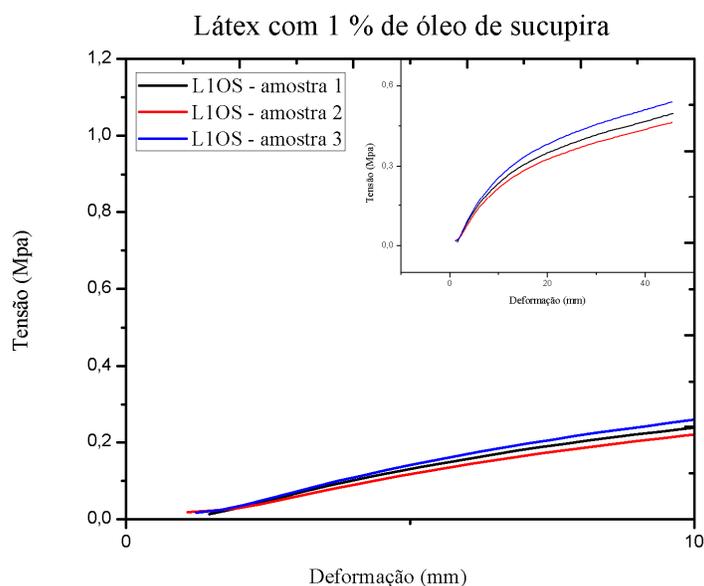
Os corpos de prova da amostra de látex com 5% de negro de fumo apresentam área de seção transversal consideravelmente maior que os corpos de prova de látex puro e látex com 1% de negro de fumo. Mesmo com essa diferença de espessura e um aumento considerável na concentração de negro de fumo, o módulo de elasticidade foi reduzido, ou seja, o material apresentou-se ainda mais elástico. Observou-se também que a amostra não atingiu a tensão de escoamento em nenhum dos testes.

4.3.5 Látex com 1% de óleo de sucupira

Os resultados apresentados na

Figura 34 são referentes às amostras de látex adicionadas de 1% de óleo de sucupira. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente (22° C), umidade relativa do ar de aproximadamente 65 % e com velocidade de operação de 250 mm/min. As amostras analisadas possuíam 20 mm de comprimento, que corresponde a distância entre as garras do equipamento, 5 mm de largura e 2.334 mm, 2.342 mm e 2.309 mm de espessura.

Figura 34 - Curva Tensão x Deformação do látex com 1% de óleo de sucupira.



Na Tabela 12 são apresentados a área da seção transversal, a tensão de escoamento e o módulo de elasticidade dos corpos de prova da amostra de látex com 1% de óleo de sucupira.

Tabela 12 - Látex com 1% de óleo de sucupira: Tensão de escoamento e Módulo de elasticidade.

Corpo de Prova	Área da seção transversal (mm ²)	Tensão de escoamento (Mpa)	Módulo de elasticidade (Mpa)
E1	11.67000	-	0.48125
E2	11.71000	-	0.43834
E3	11.54500	-	0.51955

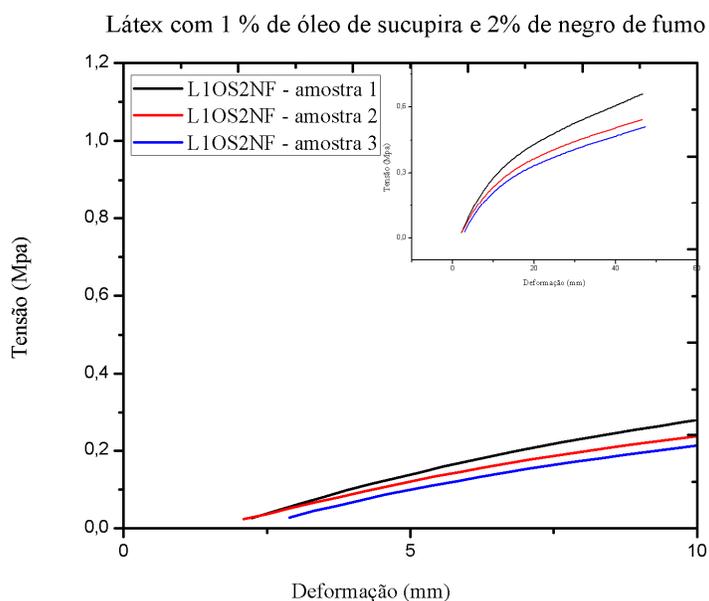
Fonte: Elaboração própria

Comparando-se os corpos de prova deste item com os corpos de prova de látex puro, foi constatada a diminuição da rigidez da amostra em virtude da adição de 1% óleo de sucupira, embora com corpos de prova sejam mais espessos que os da amostra de látex puro. Temos uma amostra mais elástica que o látex puro, porém mais rígida que todas as amostras com negro de fumo.

4.3.6 Látex com 1% de óleo de sucupira e 2% de negro de fumo

A Figura 35 apresenta a curva de tensão x deformação das amostras de látex com 1% de óleo de sucupira e 2 % de negro de fumo. Os ensaios foram realizados com três amostras, em temperatura ambiente (22° C), umidade relativa do ar de aproximadamente 65 % e com velocidade de 250 mm/min. As amostras analisadas possuíam 20 mm de comprimento, que corresponde a distância entre as garras do equipamento, 5 mm de largura e 2.194 mm, 2.302 mm e 2.01 mm de espessura, respectivamente.

Figura 35 - Curva Tensão x Deformação do látex com 1% de óleo de sucupira e 2 % de negro de fumo.



Por fim, a Tabela 13 apresenta a área da seção transversal, a tensão de escoamento e o módulo de elasticidade dos corpos de prova da amostra de látex com 1% de óleo de sucupira e 2% de negro de fumo.

Tabela 13 - Látex com 1% de óleo de sucupira e 2 % de negro de fumo: Tensão de escoamento e Módulo de elasticidade.

Corpo de Prova	Área da seção transversal (mm ²)	Tensão de escoamento (Mpa)	Módulo de elasticidade (Mpa)
F1	10.97000	-	0.53516
F2	11.51000	-	0.46060

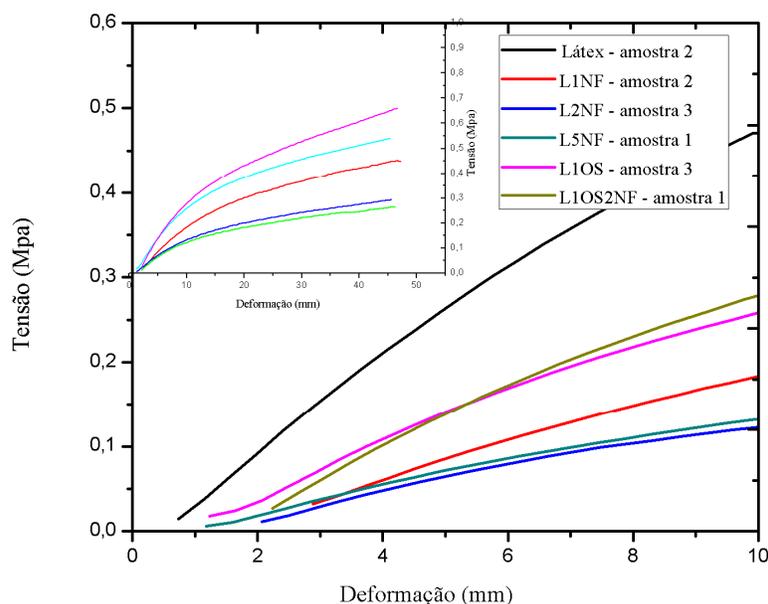
Fonte: Elaboração própria

A adição de negro de fumo à amostra de látex com óleo de sucupira produziu o mesmo efeito que verificou-se quando da adição de negro de fumo no látex puro: redução do módulo de elasticidade. A tensão de escoamento não foi atingida durante o ensaio.

4.3.7 Comparativo

A Figura 36 apresenta as curvas de tensão x deformação de amostras com menor área de seção transversal, contendo todos os tipos de materiais estudados nessa pesquisa.

Figura 36 - Comparativo - Curva Tensão x Deformação das amostras de menor área de seção transversal.
Comparativo - Menores espessuras



Fonte: Elaboração própria

A Tabela 14 apresenta a área da seção transversal, a tensão de escoamento e o módulo de elasticidade dos corpos de prova das amostras com menor área de seção transversal.

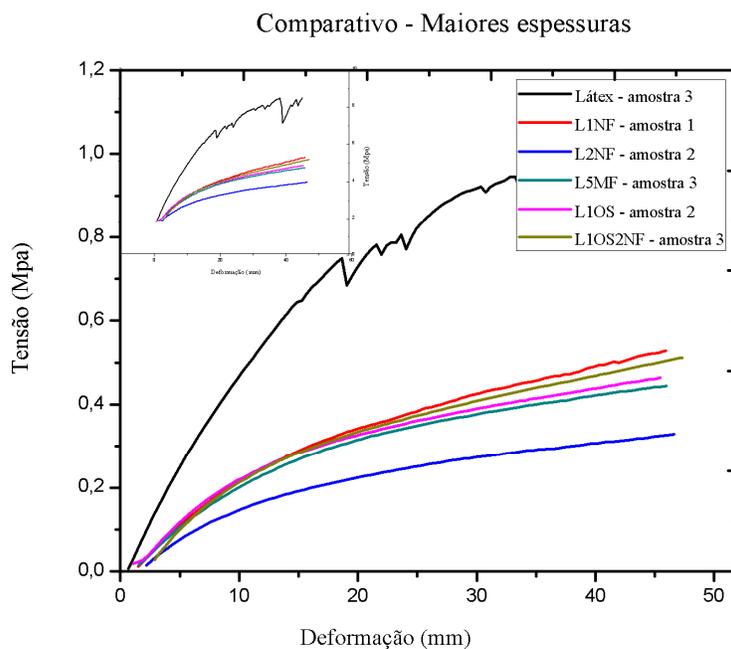
Tabela 14 - Tensão de escoamento e Módulo de elasticidade: amostras com menor área de seção transversal.

Corpo de Prova	Área da seção transversal (mm ²)	Tensão de escoamento (Mpa)	Módulo de elasticidade (Mpa)
L2NF - C3	9.16000	0.24252	0.24210
L5NF - D1	15.62500	-	0.26384
L1NF - B2	11.33000	0.45238	0.34900
L1OS - E3	11.54500	-	0.51955
L1OS2NF - F1	10.97000	-	0.53516
L - A2	6.79500	0.63682	0.99710

Fonte: Elaboração própria

Já na Figura 37 podemos observar as curva de Tensão x Deformação de amostras de maior área de seção transversal, das amostras estudadas.

Figura 37 - Comparativo - Curva Tensão x Deformação das amostras de maior seção transversal.



Na Tabela 15 apresenta a área da seção transversal, a tensão de escoamento e o módulo de elasticidade dos corpos de prova das amostras com maior área de seção transversal.

Tabela 15 - Tensão de escoamento e Módulo de elasticidade: amostras com maior área de seção transversal.

Corpo de Prova	Área da seção transversal (mm²)	Tensão de escoamento (Mpa)	Módulo de elasticidade (Mpa)
L2NF - C2	9.80000	-	0.28558
L5NF - D3	0.39760	-	0.39760
L1OS2NF - F3	12.50500	-	0.40126
L1NF - B1	12.00000	-	0.41726
L1OS - E2	11.71000	-	0.43834
L - A3	7.22500	0.74894	0.94785

Fonte: Elaboração própria

Após observar as curvas e os valores do módulo de elasticidade obtidos, foi verificado o seguinte comportamento: as amostras sem a presença de negro de fumo são mais rígidas que as demais, ou seja, a adição do negro de fumo faz com que as amostras tornem-se gradativamente mais elásticas. De uma maneira geral, a adição de óleo de sucupira aumenta a rigidez da amostra, elevando o módulo de elasticidade das amostras. O comportamento do negro de fumo junto ao óleo de sucupira segue o padrão de tornar a amostra mais elástica, porém, ainda, mais rígida que as amostras sem óleo.

Tabela 16 - Módulo de elasticidade médio das amostras.

Amostra	Área de seção transversal (mm²)	Módulo de elasticidade médio (Mpa)
L2NF	9.153	0.25379
L5NF	13.810	0.33737
L1NF	11.285	0.39854
L1OS2NF	11.661	0.46567
L1OS	11.641	0.47971
L	6.965	0.96598

Fonte: Elaboração própria

A tabela acima apresenta o módulo de elasticidade médio e a área de seção transversal média, calculados a partir da média aritmética do módulo de elasticidade e da área de seção

transversal dos três corpos de provas das seis amostras. Os resultados estão dispostos com os valores do módulo de elasticidade médio em ordem crescente e reforçam o modelo constatado e descrito no parágrafo acima.

Como pode-se observar através dos gráficos, o látex puro apresentou maior módulo de Young do que o látex com as cargas de negro de fumo e óleo de sucupira. Comparando as amostras adicionadas de carga, foi observado que as amostras que possuíam óleo de sucupira em sua composição apresentaram maior módulo de Young, ou seja L1OS e L1OS2NF possuem maior módulo de elasticidade que as demais amostras carregadas. Este não era o resultado esperado, pois é sabido, através da literatura, que o negro de fumo aumenta a resistência mecânica dos materiais.

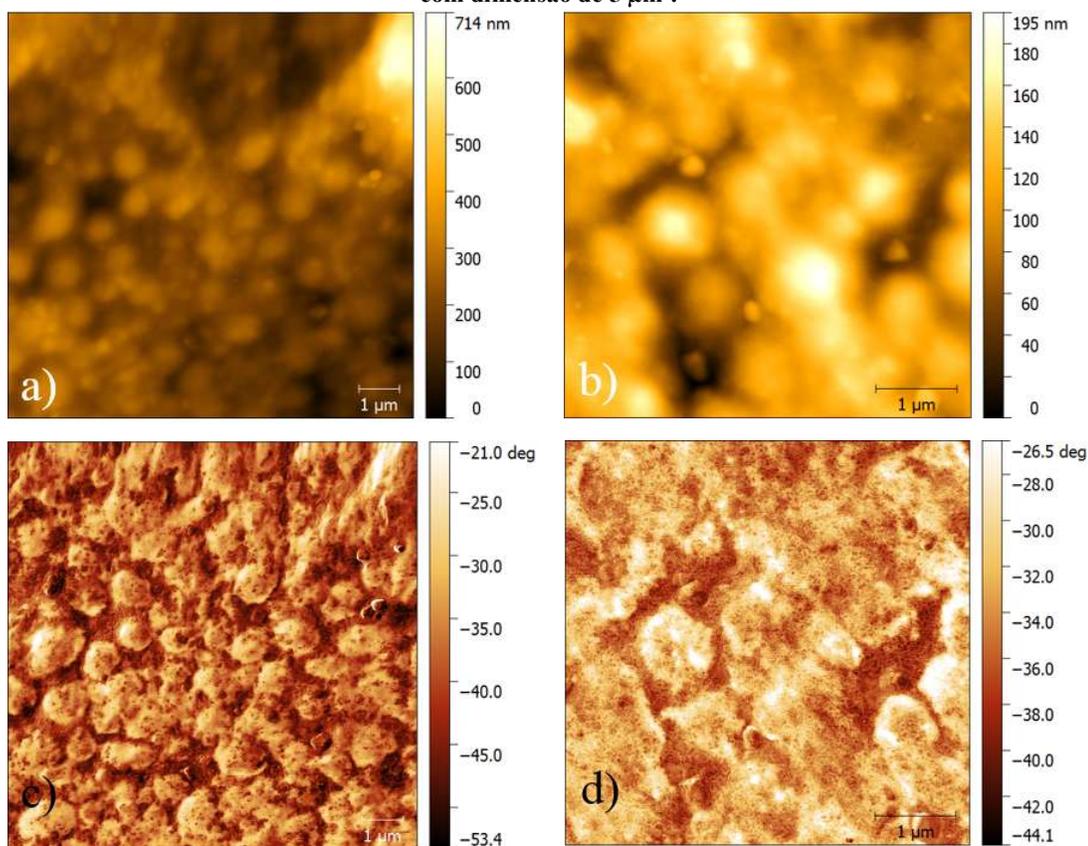
O que foi observado ao longo dos experimentos, como uma possível explicação para o comportamento mecânico dos compósitos adicionados de carga estaria associado à má dispersão do negro de fumo na matriz polimérica. Uma das possíveis soluções seria tentar uma forma alternativa de solubilizar o látex, como, por exemplo, com a utilização de moinho de bola ou misturando amônia ao compósito. Outra solução seria repetir os testes de tração para concentrações menores de negro de fumo.

4.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA – TOPOGRAFIA E CONTRASTE DE FASE

4.4.1 Látex puro

Inicialmente foram feitas análises de AFM e EFM, para obtenção das imagens de topografia e contraste de fase para a amostra de látex puro, em temperatura ambiente e com umidade relativa do ar de aproximadamente 15%. A Figura 38 mostra as imagens de topografia, que foram capturadas nas escalas de 10 μm x 10 μm (Figura 38. a.) e 5 μm x 5 μm (Figura 38. b.), as imagens foram obtidas em temperatura ambiente e umidade relativa do ar na faixa de 15%.

Figura 38 - Imagens de topografia do látex puro curado a 70 °C (amostra L), obtidas em ar e temperatura ambiente. a) Imagem de 10 μm^2 mostrando estruturas esféricas de diâmetro médio de 10nm, com algumas estruturas pequenas de aproximadamente 1nm; b) Aumento de a), onde é possível perceber em maior detalhe as estruturas esféricas grandes permeadas por estruturas bem menores, associadas às partículas de látex; c) Imagem de contraste de fase de a), também nas dimensões de 10 μm^2 , mostrando estruturas mais rígidas, mas escuras e as menos rígidas, de coloração mais clara; d) mostra a imagem c) em detalhe, com dimensão de 5 μm^2 .

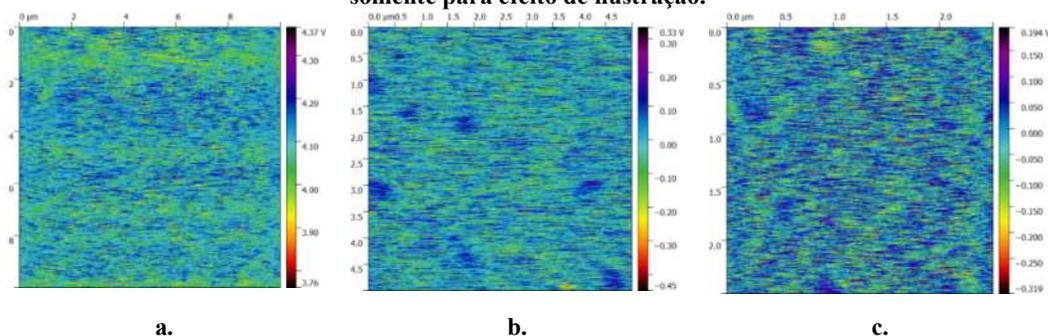


Fonte: Elaboração própria

As imagens de topografia da Figura 38 mostram que a superfície não é lisa, possuindo variações de altura que vão de 0 nm, nas regiões mais escuras a 295 nm, nas regiões mais claras. A altura média da amostra encontra-se na faixa de 150 nm. Nas imagens é possível observar o contorno das partículas de látex, o que nos mostra que as partículas não estão totalmente coalescidas e apresentam uma rugosidade média de 38.7 nm. As estruturas esféricas estão associadas a partículas de borracha, componentes naturais do látex, e ligadas por cadeias poliméricas longas. As esferas de borracha têm um diâmetro médio de 0,5 micrômetros, onde podemos observar mais claramente na imagem b.

Nas imagens de contraste de fase, percebe-se que determinadas regiões da amostra são mais rígidas nas regiões mais escuras, as regiões mais claras, possivelmente compostas por partículas de látex, se mostram menos rígidas do que o restante da amostra. Tais regiões são, possivelmente, cadeias poliméricas que ligam as partículas de borracha.

Figura 39 - Potencial – As figuras a), b) e c) mostram as imagens de potencial elétrico do látex puro, nas dimensões de a.: 10 μm x 10 μm . b.: 5 μm x 5 μm . c.: 2,5 μm x 2,5 μm , respectivamente. As imagens mostraram-se bastante ruidosas, não atendendo assim o propósito desejado, sendo apresentadas aqui somente para efeito de ilustração.



Fonte: Elaboração própria

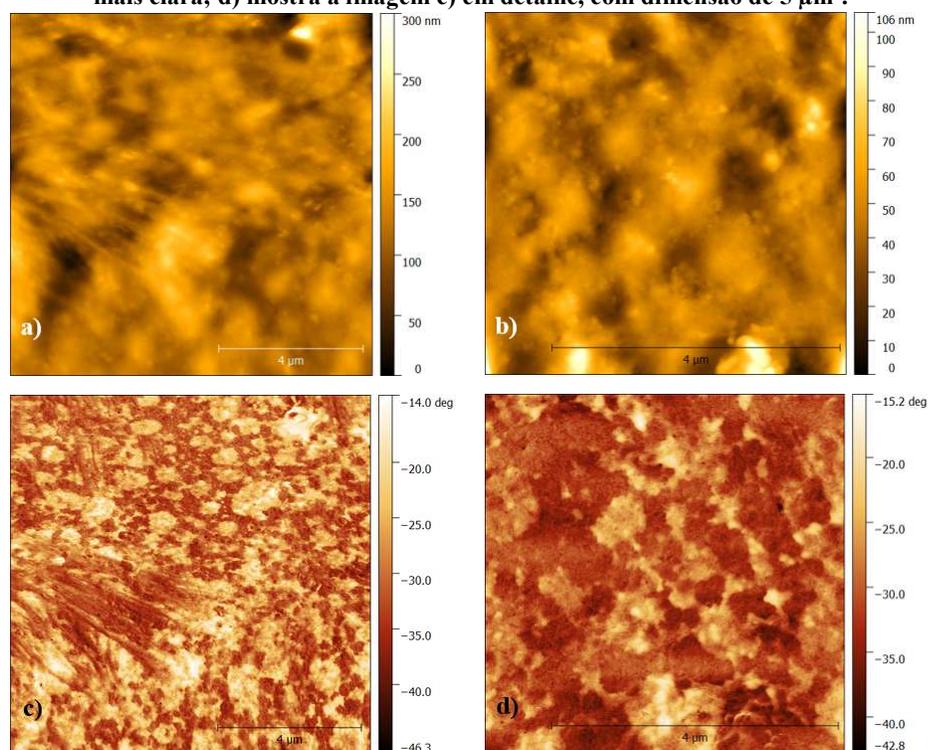
A Figura 39 apresenta as imagens de potencial elétrico. As imagens, aparentemente, não possuem uma relação direta com as imagens topográficas. Pode-se observar uma variação no potencial de -0,319 V a 4,37 V.

Todas as imagens de potencial elétrico obtidas durante este experimento se mostraram bastante ruidosas, não sendo possível estabelecer uma correlação entre a constituição do material e o mapa de potencial elétrico. Sendo assim, não serão apresentadas daqui por diante.

4.4.2 Látex com 1% de negro de fumo

As figuras abaixo apresentam os resultados do mapeamento feito através de AFM para o compósito de látex com 1% de negro de fumo. As imagens de topografia e contraste de fase foram capturadas em três escalas diferentes, 10 μm x 10 μm e 5 μm x 5 μm . As imagens forma obtidas em temperatura ambiente e umidade relativa do ar na faixa de 15%.

Figura 40 - Imagens de topografia do látex adicionado de 1% de negro de fumo curado a 70 °C (amostra L1NF), obtidas em ar e temperatura ambiente. a) Imagem de $10\mu\text{m}^2$ mostrando estruturas esféricas de diâmetro médio de 10 nm, com algumas estruturas pequenas de aproximadamente 5 nm; b) Aumento de a), onde é possível perceber em maior detalhe as estruturas esféricas grandes permeadas por estruturas bem menores, associadas às partículas de látex; c) Imagem de contraste de fase de a), também nas dimensões de $10\mu\text{m}^2$, mostrando estruturas mais rígidas, mas escuras e as menos rígidas, de coloração mais clara; d) mostra a imagem c) em detalhe, com dimensão de $5\mu\text{m}^2$.



Fonte: Elaboração própria

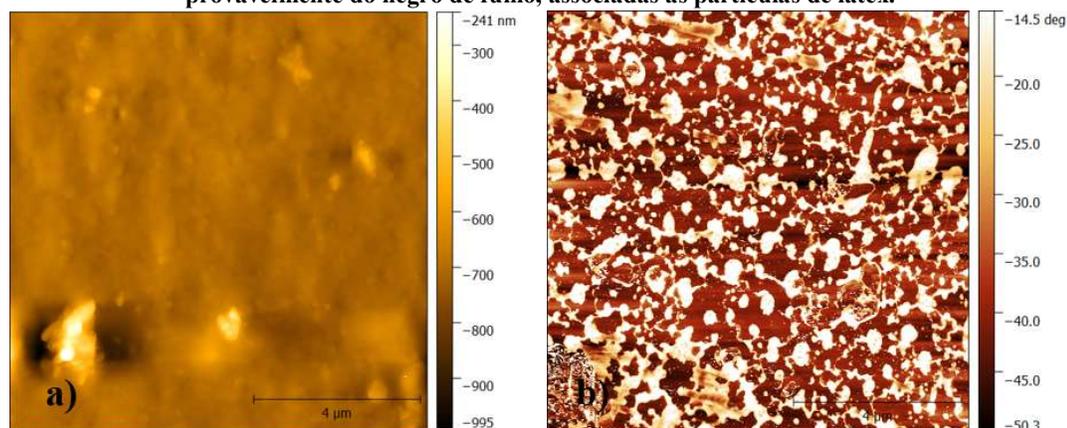
Na Figura 40 a é apresentada a topografia da amostra, onde se pode observar uma superfície bastante irregular, com picos de altura da ordem de 284 nm e rugosidade média de 36.7 nm. A Altura média da amostra é de 127.1 nm.

Nas imagens de contraste de fase, apresentadas na Figura 39 b, é possível observar um aumento das regiões mais escuras, em relação às imagens de contraste de fase do látex puro. Desta forma, temos uma amostra que possui áreas mais rígidas que a amostra anterior, em função da adição de negro de fumo ao compósito.

4.4.3 Látex com 2% de negro de fumo

Na Figura 41 são apresentadas as imagens topográficas e de contraste de fase da amostra de látex com 2% de negro de fumo. A imagem de topografia e contraste de fase foi capturada na escala de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, obtidas em temperatura ambiente e umidade relativa do ar na faixa de 15%.

Figura 41 - Imagens de topografia do látex adicionado de 2% de negro de fumo curado a $70\ ^\circ\text{C}$ (amostra L2NF), otidas em ar e temperatura ambiente. a) Imagem de $10\ \mu\text{m}^2$ mostrando estruturas esféricas de diâmetro médio de 10nm, com algumas estruturas pequenas de aproximadamente 1nm; b) Aumento de a), onde é possível perceber em maior detalhe as estruturas de látex já bem permeadas por outras estruturas, provavelmente do negro de fumo, associadas às partículas de látex.



Fonte: Elaboração própria

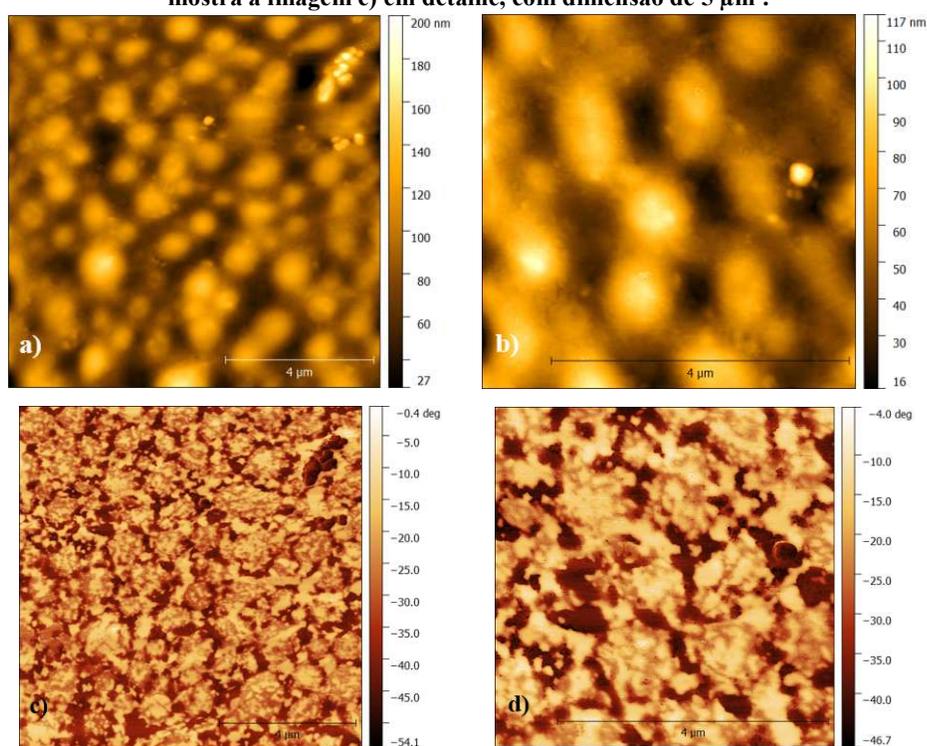
Na Figura 41 a. temos a topografia da amostra, onde se observa uma imagem irregular, porém mais uniforme que as imagens topográficas do látex puro e do látex com 1% de negro de fumo. Os picos de altura são da ordem de 250 nm e rugosidade média de 70.9 nm. A Altura média da amostra é de 95.5 nm. A Figura 41 b. apresenta o contraste de fase da amostra, apresentando um aumento mais uniforme das regiões mais escuras, o que pode indicar um enrijecimento da amostra, após o aumento da concentração de negro de fumo, em relação às duas amostras anteriores.

À medida que a concentração de negro de fumo aumenta, faz com que o volume das cadeias poliméricas também aumente, permeando melhor os espaços entre as partículas de borracha. Essa análise pode ser percebida de mais clara nas amostras adicionadas de 1% e 2% de negro de fumo.

4.4.4 Látex com 5% de negro de fumo

As figuras apresentadas abaixo mostram as imagens de topografia e contraste de fase para o compósito de látex com 5% de negro de fumo. As mesmas foram capturadas em três escalas diferentes, 10 μm x 10 μm e 5 μm x 5 μm . As imagens forma obtidas em temperatura ambiente e umidade relativa do ar na faixa de 15%.

Figura 42 - Imagens de topografia do látex adicionado de 5% de negro de fumo curado a 70 °C (amostra L5NF), otidas em ar e temperatura ambiente. a) Imagem de 10 μm^2 mostrando estruturas esféricas de diâmetro médio de 10nm, com algumas estruturas pequenas de aproximadamente 1nm; b) Aumento de a), onde é possível perceber em maior detalhe as estruturas esféricas grandes permeadas por estruturas bem menores, associadas às partículas de látex; c) Imagem de contraste de fase de a), também nas dimensões de 10 μm^2 , mostrando estruturas mais rígidas, mas escuras e as menos rígidas, de coloração mais clara; d) mostra a imagem c) em detalhe, com dimensão de 5 μm^2 .



Fonte: Elaboração própria

Na imagem acima, Figura 42 a, é apresentada a topografia da amostra, onde é possível observar uma irregularidade da superfície ainda maior que nas amostras de látex puro e látex com 1% de negro de fumo, porém com picos de altura mais baixos que as amostras anteriores, 197 nm. A rugosidade média, 22.1 nm, também ficou abaixo das médias das amostras anteriores. A altura média da amostra é de 88.1 nm.

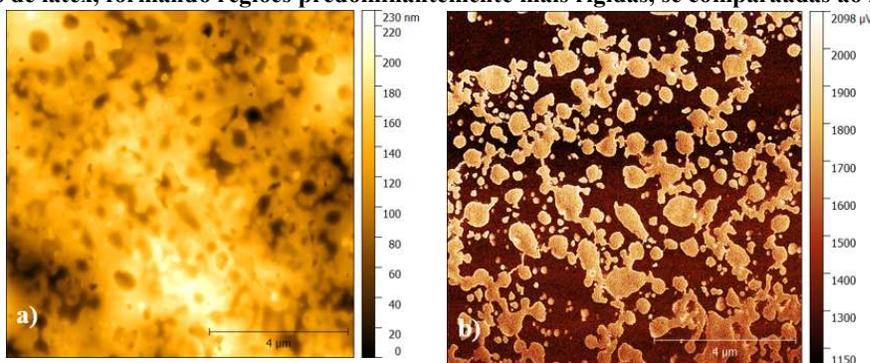
A Figura 42 b apresenta o contraste de fase da amostra de látex com 5% de negro de fumo. Podemos observar uma diminuição das regiões mais escuras (regiões mais rígidas) em relação às imagens de contraste de fase do látex com 1% de negro de fumo, porém, a amostra

apresenta maior rigidez se comparada com a amostra de látex puro. A diferença na rigidez entre a amostra com 1% de negro de fumo e a amostra com 5% de negro de fumo pode ter ocorrido por causa da região da superfície selecionada para a análise. É possível que a área observada no item anterior possuísse uma região com um acúmulo de negro de fumo não disperso na amostra. Uma outra hipótese para o comportamento observado nas imagens de contraste de fase das amostras com 5% de negro de fumo é que o limite de saturação parece ter sido alcançado e, assim, temos ilhas com pouco negro de fumo e outras com bastante negro de fumo acumulado, de tal forma que podemos observar regiões com mais partículas. Portanto, podemos ter uma matriz com uma dispersão piorada na matriz.

4.4.5 Látex com 1% de óleo de sucupira

Nesse item são apresentadas a topografia e o contraste de fase para o compósito de látex com 1% de óleo de sucupira. As imagens foram geradas na escala de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ obtidas em temperatura ambiente e umidade relativa do ar na faixa de 15%.

Figura 43 - Imagens de topografia do látex adicionado de 1% de óleo de sucupira, curado a $70\ ^\circ\text{C}$ (amostra L10S), otidas em ar e temperatura ambiente. a) Imagem de $10\ \mu\text{m}^2$ mostrando estruturas de látex permeadas pelo óleo de sucupira, na imagem de $10\ \mu\text{m}^2$, com algumas estruturas pequenas de aproximadamente 5 nm; b) Aumento de a), onde é possível perceber em maior detalhe as estruturas de látex já bem permeadas por outras estruturas, provavelmente do óleo de sucupira, associadas às partículas de látex, formando regiões predominantemente mais rígidas, se comparadas ao látex puro.



Fonte: Elaboração própria

A imagem de topografia mostra uma superfície não lisa, possuindo variações de altura que vão de 0 nm, nas regiões mais escuras a 250 nm, regiões mais claras. A altura média da amostra é de 121.3 nm. Nas imagens é possível observar o contorno das partículas de látex com uma geometria distinta das amostras com látex puro e látex com negro de fumo. As

partículas também não estão totalmente coalescidas e apresentam uma rugosidade média de 34.5 nm.

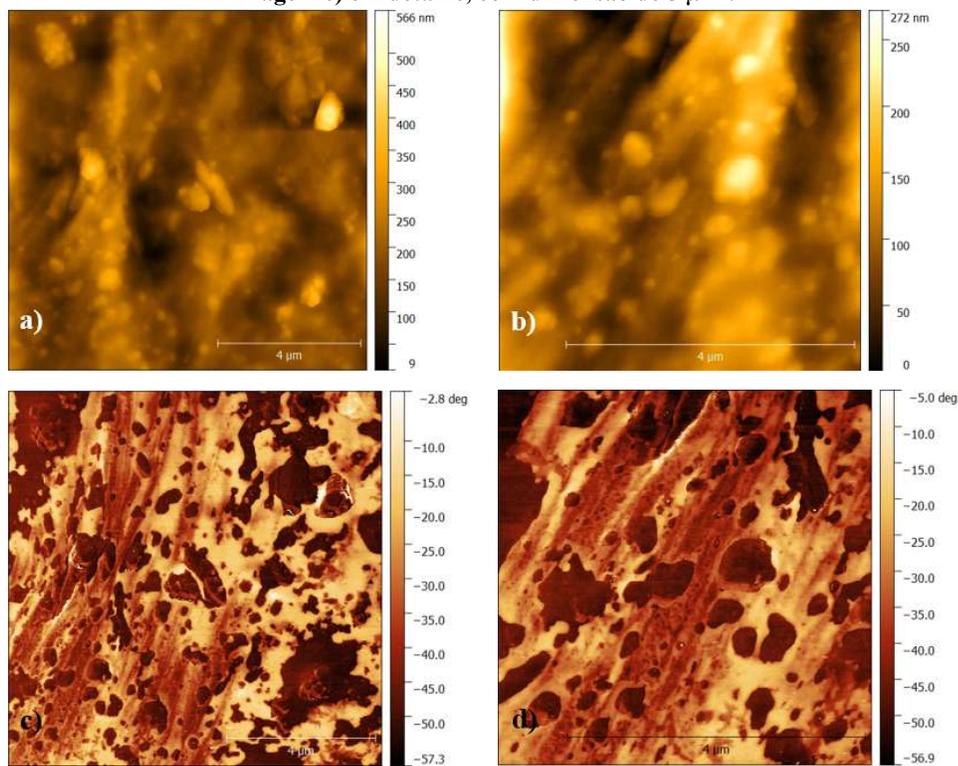
Nas imagens de contraste de fase, apresentadas na Figura 43 a., é possível observar um aumento das regiões mais escuras, em relação às imagens de contraste de fase do látex puro. O compósito de látex com óleo, aparentemente, se mostra mais macio do que os compósitos adicionados de negro de fumo.

A amostra com 1% de óleo de sucupira apresenta uma boa dispersão no látex. O óleo aparentemente melhora a forma como as cadeias poliméricas permeiam as cadeias de borracha, ficando difícil distinguir as partículas de borracha. Outra hipótese é que o óleo migre, principalmente, para a superfície da amostra e permeie melhor os espaços entre as partículas de borracha.

4.4.6 Látex com 1% de óleo de sucupira e 2% de negro de fumo

As figuras apresentadas abaixo apresentam as imagens de topografia e contraste de fase para o compósito de látex com 1% de óleo de sucupira e 2% de negro de fumo. As imagens foram capturadas em duas escalas diferentes, 10 μm x 10 μm e 5 μm x 5 μm e foram obtidas em temperatura ambiente e umidade relativa do ar na faixa de 15%.

Figura 44 - Imagens de topografia do látex adicionado de 1% de óleo de sucupira e 2% de negro de fumo curado a 70 °C (amostra L1OS2NF), obtidas em ar e temperatura ambiente. a) Imagem de 10 μm^2 mostrando estruturas esféricas de diâmetro médio de 10 nm, com algumas estruturas pequenas de aproximadamente 1nm; b) Aumento de a), onde é possível perceber em maior detalhe as estruturas grandes, provavelmente de negro de fumo, permeadas por uma substância menos rígida, associadas às partículas de látex; c) Imagem de contraste de fase de a), também nas dimensões de 10 nm^2 , mostrando estruturas mais rígidas, mas escuras e as menos rígidas, de coloração mais clara; d) mostra a imagem c) em detalhe, com dimensão de 5 μm^2 .



Fonte: Elaboração própria

O mapeamento topográfico da superfície da amostra mostra uma superfície bastante irregular, com partículas altamente dispersas e com uma configuração bastante distinta da amostra de látex com óleo apenas. A altura máxima dos picos é de 463 nm, a altura média é de 179.4 nm e a rugosidade média é 55.5 nm.

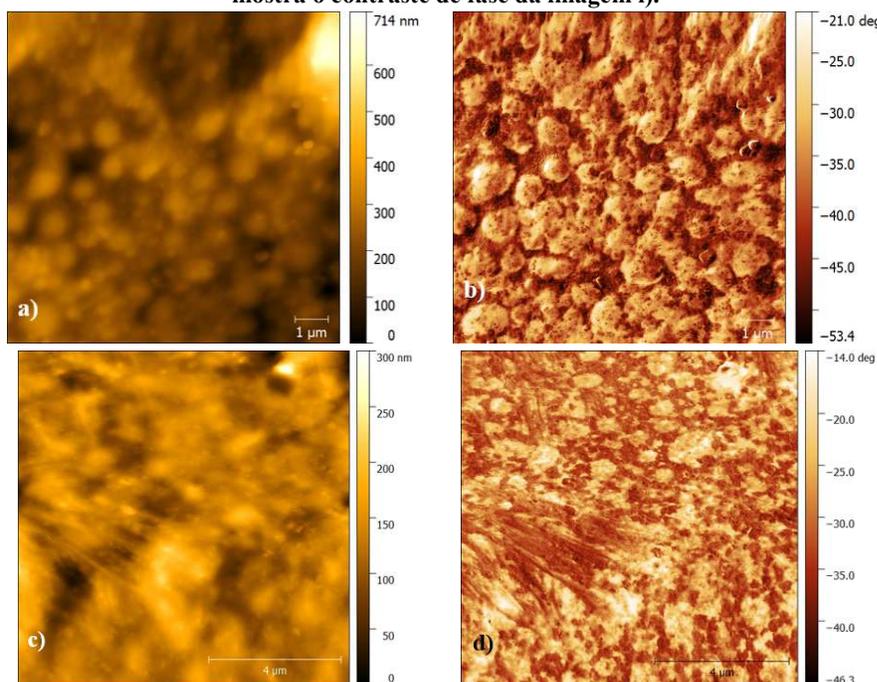
O contraste de fase do compósito de látex, óleo e negro de fumo apresenta blocos com regiões mais rígidas dispersas na superfície. Essas imagens apresentam uma coloração mais escura do que as áreas rígidas da amostra de látex com óleo. É possível, também, observar faixas escuras atravessando diagonalmente a superfície mapeada. Tais constatações sugerem uma superfície mais dura e menos elástica que a superfície da amostra do item anterior.

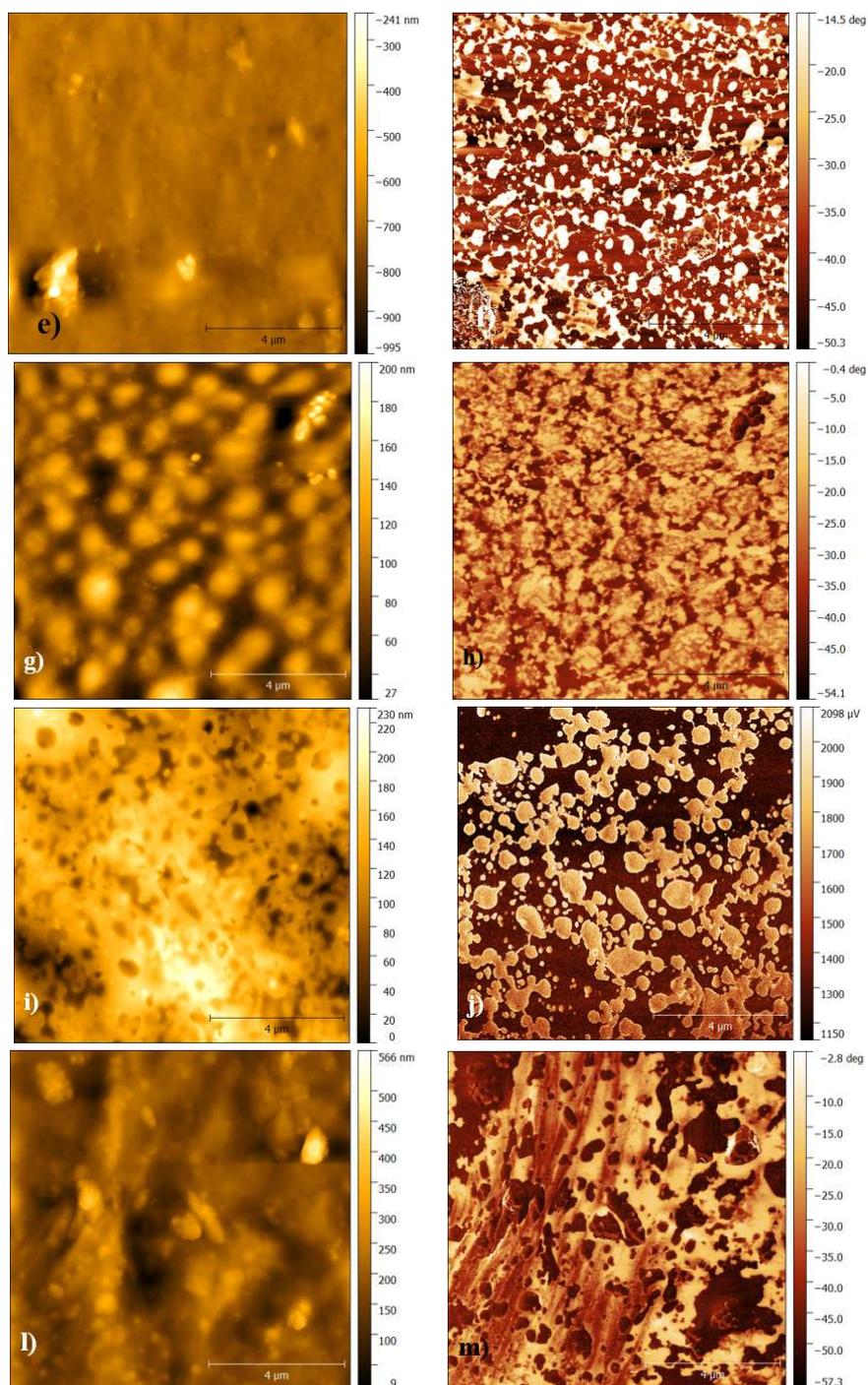
Observa-se partículas de negro de fumo com partículas de borracha isoladas e espécies de ilhas somente com negro de fumo apresentando maior dureza que o polímero de permeio, que se apresenta mais conexo e possivelmente forma cadeias mais longas.

4.4.7 Comparativo – Topografia

A Figura 45 apresenta os mapas topográficos, com escala de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, de todas as amostras analisadas, quais sejam: látex puro, látex com 1% de negro de fumo, látex com 5% de negro de fumo, látex com 1% de óleo de sucupira e látex com 1% de óleo de sucupira e 2% de negro de fumo.

Figura 45 - Imagens comparativas de topografia de contraste de fase para as amostras L, L1NF, L2NF, L5NF, L1OS e L1OS2NF. A imagem a) mostra o topografia, com dimensão de $10\ \mu\text{m}^2$, para a a mostra de látex puro, L; A imagem b) mostra o contraste de fase da imagem a); A imagem c) mostra o topografia, com dimensão de $10\ \mu\text{m}^2$, para a a mostra de látex com 1% de negro de fumo, L1NF; A imagem d) mostra o contraste de fase da imagem c); A imagem e) mostra o topografia, com dimensão de $10\ \mu\text{m}^2$, para a a mostra de látex com 2% de negro de fumo, L2NF; A imagem f) mostra o contraste de fase da imagem e); A imagem g) mostra o topografia, com dimensão de $10\ \mu\text{m}^2$, para a a mostra de látex 5% de negro de fumo, L5NF; A imagem h) mostra o contraste de fase da imagem g); A imagem i) mostra o topografia, com dimensão de $10\ \mu\text{m}^2$, para a a mostra de látex com 1% de óleo de sucupira, L1OS; A imagem j) mostra o contraste de fase da imagem i); A imagem al mostra o topografia, com dimensão de $10\ \mu\text{m}^2$, para a a mostra de látex com 1% de óleo de sucupira e 2% de negro de fumo, L1OS2NF; A imagem m) mostra o contraste de fase da imagem l).





Fonte: Elaboração própria

Através da análise das imagens da Figura 45 e dos dados da Tabela 17 é possível observar que a adição de negro de fumo ao látex altera a topografia da amostra. Nas amostras de látex que não contém óleo de sucupira, observa-se uma redução da altura média, nos picos de altura e da rugosidade da superfície à medida que o negro de fumo é adicionado.

Tabela 17 - Comparativo entre amostras: Altura média, rugosidade e pico de altura.

Amostra	Altura Média (nm)	Rugosidade (nm)
Látex Puro	150	38.7
Látex + 1% negro de fumo	127.1	36.7
Látex + 2% negro de fumo	95.5	70.9
Látex + 5% negro de fumo	88.1	22.1
Látex + 1 % óleo de sucupira	121.3	34.5
Látex + 1 % óleo de sucupira + 2% negro de fumo	179.1	55.5

Fonte: Elaboração própria

Já nas amostras de látex contendo óleo de sucupira, observa-se que a adição do óleo eleva os picos de altura, em relação às amostras sem óleo. A adição de negro de fumo à amostra com látex e óleo resultou em uma elevação da altura média da superfície, porém reduziu a rugosidade da amostra. A adição do óleo de sucupira eleva a altura média, a rugosidade e os picos de altura da superfície da amostra. A combinação de óleo de sucupira e negro de fumo elevou ainda mais a altura média da amostra.

4.4.8 Comparativo – Contraste de fase

A Figura 45 também apresenta as imagens de contraste de fase, com escala de 10 μm x 10 μm de todas as amostras analisadas: látex puro, látex com 1% de negro de fumo, látex com 2% de negro de fumo, látex com 5% de negro de fumo, látex com 1% de óleo de sucupira e látex com 1% de óleo de sucupira e 2% de negro de fumo.

O contraste de fase é uma extensão do modo dinâmico de força do AFM. Além da adição da amplitude de vibração, é medida também a mudança de fase entre a vibração do cantilever e o sinal de referência. A mudança de fase é alterada quando a ressonância característica do cantilever muda devido à interação da ponta com a superfície da amostra. Desta forma, o modo de contraste de fase pode ser usado para produzir o contraste do material estudado quando existe uma diferença significativa na interação da ponta-amostra da superfície do material (NANOSURF, 2005).

Nas imagens acima podemos observar que a adição do negro de fumo ao látex faz com que a configuração das moléculas se altere, deixando a superfície mais heterogênea. Além disso, é possível observar um aumento nas regiões mais escuras, o que significa que as amostras contendo negro de fumo apresentam um enrijecimento da superfície.

Conseqüentemente, temos uma superfície menos rugosa e mais dura, se comparada com as amostras que contém apenas o látex.

A adição do óleo de sucupira faz com que tanto as moléculas de látex, quanto as partículas negro de fumo fiquem mais dispersas na superfície do compósito. Aparentemente, mesmo na amostra com óleo, o negro de fumo continua contribuindo para um aumento na heterogeneidade e da dureza da superfície, com é possível observar na acima.

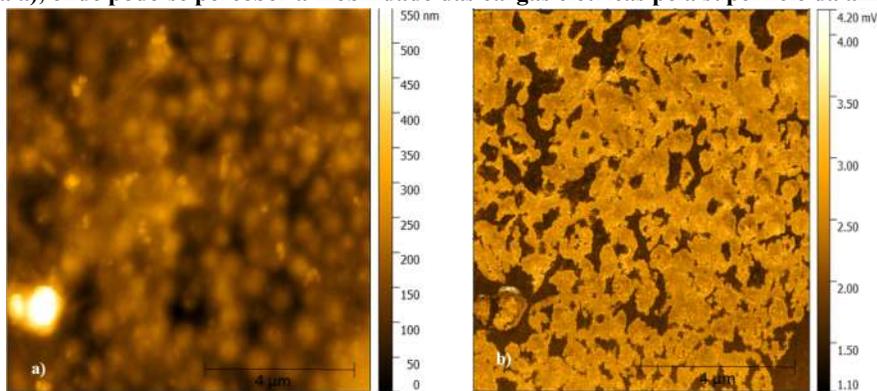
4.5 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA - MODO CAPACITIVO

Neste item serão apresentadas novamente imagens de topografia, para efeito de comparação, e imagens do modo capacitivo obtidas na escala de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ de todas as amostras analisadas.

4.5.1 Látex puro

As imagens abaixo foram obtidas em escala de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, em uma temperatura ambiente de aproximadamente 20°C e umidade relativa do ar de 35%, em média. Serão apresentadas, primeiramente, imagens feitas sobre a superfície da amostra e, posteriormente, imagens feitas na seção transversal, após um corte realizado nessa mesma amostra.

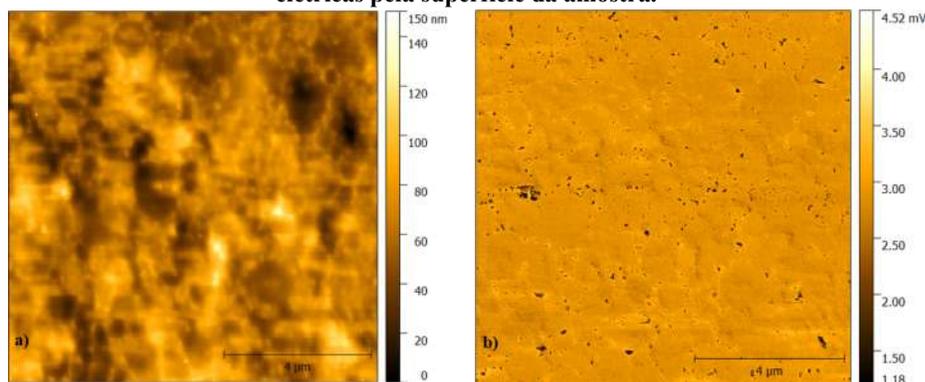
Figura 46 - Imagens de topografia e modo capacitivo do látex puro curado a 70°C (amostra L), otidas em ar e temperatura ambiente. a) Imagem de $10\ \mu\text{m}^2$ mostrando estruturas esféricas de diâmetro médio de 10nm, com algumas estruturas pequenas de aproximadamente 1nm; b) imagem do modo capacitivo da figura a), onde pode-se perceber a mobilidade das cargas elétricas pela superfície da amostra.



Fonte: Elaboração própria

Figura 47 - Imagens de um corte da seção transversal da amostra, mostrando topografia e modo capacitivo do látex puro curado a 70°C (amostra L), otidas em ar e temperatura ambiente. a) Imagem de

10 μm^2 ; b) imagem do modo capacitivo da figura a), onde pode-se perceber a mobilidade das cargas elétricas pela superfície da amostra.



Fonte: Elaboração própria

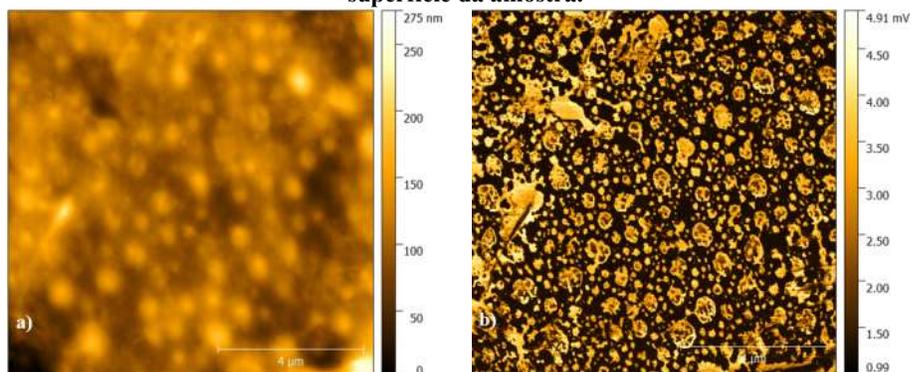
As imagens obtidas em modo capacitivo, para o látex puro apresentam grande acúmulo de carga na superfície do látex, na amostra inteira com grandes domínios de carga baixa e uniforme. Porém, já na imagem obtida através do corte da seção transversal, observam-se partes mais altas com mais cargas. O corte de seção transversal se apresenta, de uma maneira geral, mais homogêneo do que a superfície do látex.

4.5.2 Látex com negro de fumo

Neste item forma são apresentadas as imagens de látex adicionadas de 1%, 2% e 5% de negro de fumo. As imagens foram obtidas em escala de 10 μm x 10 μm , em uma temperatura ambiente de aproximadamente 20° C e umidade relativa do ar de 35%, em média.

Figura 48 - Imagens de topografia e modo capacitivo do látex com 1% de negro de fumocurado a 70 °C (amostra L1NF), otidas em ar e temperatura ambiente. a) Imagem de 10 μm^2 mostrando estruturas esféricas de diâmetro médio de 10nm, com algumas estruturas pequenas de aproximadamente 1nm; b)

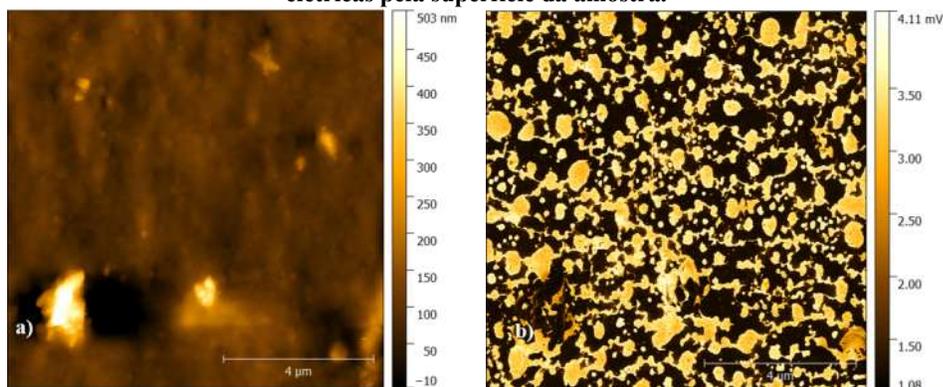
imagem do modo capacitivo da figura a), onde pode-se perceber a mobilidade das cargas elétricas pela superfície da amostra.



Fonte: Elaboração própria

Na Figura 48, onde são apresentadas as imagens de topografia e modo capacitivo para a amostra de látex com 1% de negro de fumo, podemos observar um maior acúmulo de carga nas proximidades das partículas de negro de fumo, que é o material condutor. A amostra de látex com 1% de negro de fumo se apresenta menos homogênea do que a amostra de látex puro.

Figura 49 - Imagens de topografia e modo capacitivo do látex com 2% de negro de fumo curado a 70 °C (amostra L2NF), otidas em ar e temperatura ambiente. a) Imagem de 10 μm² mostrando estruturas esféricas; b) imagem do modo capacitivo da figura a), onde pode-se perceber a mobilidade das cargas elétricas pela superfície da amostra.

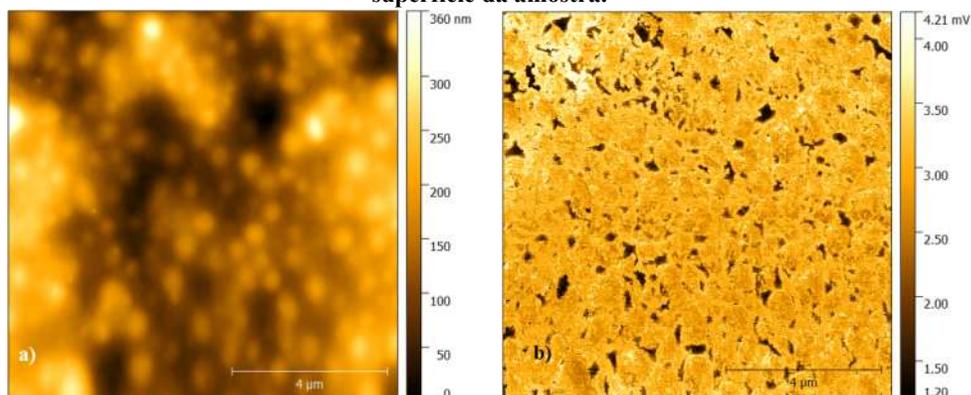


Fonte: Elaboração própria

Na Figura 49, onde são apresentadas as imagens de topografia e modo capacitivo para a amostra de látex com 2% de negro de fumo, podemos observar um maior acúmulo ainda maior de carga nas proximidades das partículas de negro de fumo do que na amostra com 1% de negro de fumo. Este acúmulo maior de cargas ocorre devido ao aumento da concentração de negro de fumo.

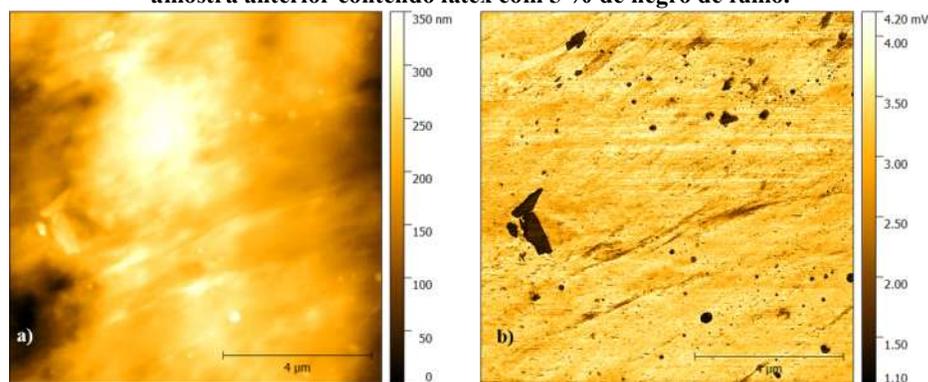
As imagens de topografia e do modo capacitivo da amostra látex com 5% de negro de fumo foram obtidas primeiramente na superfície da amostra e em seguida na seção transversal, após um corte realizado na amostra.

Figura 50 - Imagens de topografia e modo capacitivo do látex com 5 % de negro de fumo curado a 70 °C (amostra L5NF), otidas em ar e temperatura ambiente. a) Imagem de 10 μm^2 mostrando estruturas esféricas de diâmetro médio de 10nm, com algumas estruturas pequenas de aproximadamente 1nm; b) imagem do modo capacitivo da figura a), onde pode-se perceber a mobilidade das cargas elétricas pela superfície da amostra.



Fonte: Elaboração própria

Figura 51 - Imagens de topografia e modo capacitivo da seção transversal da amostra da figura da amostra anterior contendo látex com 5 % de negro de fumo.



Fonte: Elaboração própria

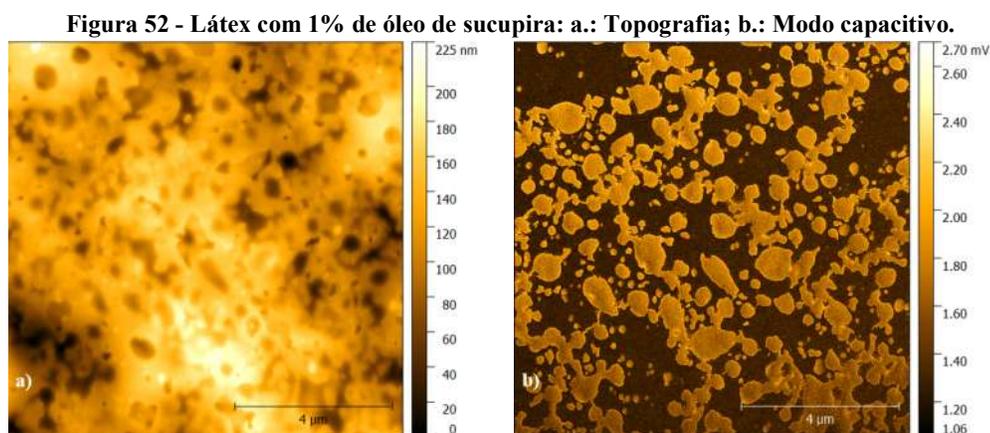
As imagens apresentadas acima podem indicar que a amostra de látex com 5% de negro de fumo pode já ter percolado, pois pode-se ter formado um caminho condutivo contínuo na amostra inteira; ou seja, é possível que a amostra com 5% de negro de fumo seja condutora. Pelo fato da amostra apresentar uma coloração uniforme, é possível que as cargas estejam uniformemente distribuídas.

Quando fazemos um corte de seção transversal na amostra, forma-se uma face plana, não possuindo acúmulo de cargas nas pontas, enquanto que na superfície da amostra, onde existem pontas, devido às partículas de látex e negro de fumo, é possível que exista um acúmulo maior de cargas pelo efeito das pontas. Na superfície da amostra de látex com 5% de negro de fumo, mesmo observando-se as pontas, as cargas apresentam-se mais uniformemente distribuídas porque existe um caminho condutivo entre uma ponta e outra.

Desta forma, podemos ter a concorrência de dois efeitos: o potencial das pontas e a diferença de potencial entre um pico e um vale. Se o potencial é muito alto, em um material isolante, não teremos grande diferença, pois a carga não sairá de um local de maior potencial para um de menor potencial, porém, se o potencial é muito alto, e localizadas em um material condutivo, as cargas vão se distribuir.

4.5.3 Látex com óleo de sucupira e negro de fumo

As Figura 52 e Figura 53 mostram as imagens de topografia e modo capacitivo das amostras de látex adicionadas de 1% de óleo de sucupira e 1% de óleo de sucupira e 2% de negro de fumo. As imagens foram obtidas em escala de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, em uma temperatura ambiente de aproximadamente 20°C e umidade relativa do ar de 35%, em média.



Fonte: Elaboração própria

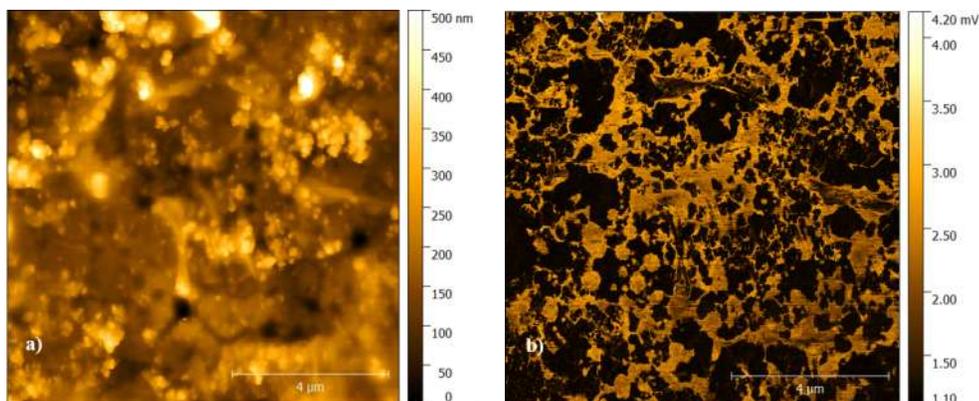


Figura 53. Látex com 1% de óleo de sucupira e 2% de negro de fumo: a.: Topografia; b.: Modo capacitivo.

Fonte: Elaboração própria

Todas as medidas realizadas neste item foram feitas sob as mesmas condições, utilizando-se a mesma ponta de prova para todas as amostras, o alinhamento do microscópio de força atômica foi o mesmo em todos os ensaios, bem como a frequência de ressonância de 75 KHz e constante de força de 2,8 N/m, de modo que todas as imagens obtidas podem ser comparadas de maneira qualitativa.

O látex utilizado nesta pesquisa é composto basicamente por um somatório de algumas substâncias, conforme Tabela 1. Nos interstícios entre as partículas, o que pode estar acontecendo é a deposição/incorporação de todas essas impurezas (somatório do que não é realmente látex) na superfície da amostra. O teor de borracha no látex é de apenas 60%, sendo que os outros 40% são outras substâncias.

No compósito com 5% de negro de fumo aparentemente ocorre uma dispersão das substâncias que compõem o látex. É possível que o negro de fumo tenha absorvido essas substâncias e as tenha levado junto, durante o processo de cura/secagem, para o interior da amostra. Desta forma, a superfície ficou mais limpa, homogênea, e apresenta poucos interstícios, como aqueles presentes nas outras amostras com concentração menor de negro de fumo.

Na análise do corte da amostra com 5% de negro de fumo é possível observar que as substâncias, que nas amostras com menor concentração de negro de fumo estavam depositadas da superfície, agora aparecem no interior da amostra. Esse fenômeno só é possível de se observar na amostra com 5% de negro de fumo. Enquanto que nas amostras com 1%, 2% de negro de fumo e adicionadas de óleo, é observada uma redução da mobilidade de cargas elétricas talvez em função de uma menor homogeneidade das substâncias depositadas na superfície das amostras.

Os compósitos com 1% e 2% de negro de fumo apresentam padrões e comportamentos parecidos. É como se nos compósitos com essas concentrações, o negro de fumo sequestrasse as proteínas e demais substâncias (somatório do que não é borracha) e os espalhasse por toda a superfície da amostra. Parece que ao aumentarmos a concentração de negro de fumo (caso do 5%), todo esse somatório de substâncias é sequestrado para o interior do compósito, fazendo com que se reestabeleça uma condição anterior, similar ao encontrado no látex puro, onde se tem uma maior mobilidade de cargas.

Nos compósitos com óleo, o que parece o correr é que durante a secagem, o óleo tende a ficar na superfície, ou fica impregnado, como um surfactante, alterando assim as propriedades superficiais e interfaciais do látex e formando agregados (micelas) com impurezas contidas no látex, o que pode dificultar a mobilidade de cargas, como se pode ver nas imagens de modo capacitivo.

Através da análise das imagens das amostras que contém óleo, é possível observar que tais compósitos possuem comportamento bastante semelhante ao dos compósitos contendo látex com 1% e 2% de negro de fumo. É como se essas menores concentrações de negro de fumo agissem de forma a espalhar as impurezas pela superfície do látex, da mesma forma que o óleo faz. Talvez se a concentração de óleo fosse reduzida, teríamos imagens mais próximas às imagens de 1% e 2% de negro de fumo. Desta forma, tanto o óleo quanto o negro de fumo formam um caminho mais condutivo, preferencial de acúmulo de cargas.

Comparando-se as amostras que contém óleo em sua composição, com as amostras que não contém, pode-se observar que possivelmente a carga apresenta constante dielétrica maior, entre óleo e látex. Isso pode ocorrer porque as amostras contendo apenas látex pode ser mais conexas do que as amostras contendo óleo, o que pode gerar uma maior concentração de cargas.

A hipótese é que na concentração de 5%, o negro de fumo aglutina todas as substâncias no interior da amostra. Tais substâncias podem ser as responsáveis por reduzir a mobilidade das cargas.

4.6 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA - CURVAS FORÇA X DISTÂNCIA

Na última etapa do experimento foi utilizada a Espectroscopia de Força, de modo a se obter as curvas de Força Distância e a análise de Força Lateral, para que se pudesse investigar a rigidez e a aderência das amostras.

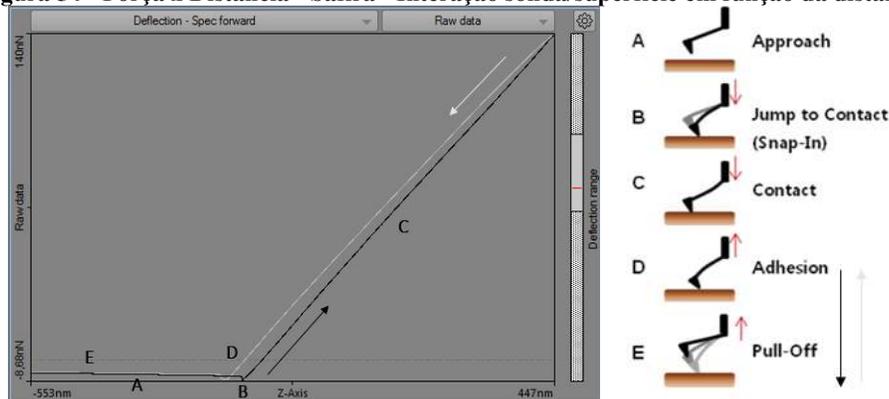
A dureza de um material é definida como a capacidade do material resistir à abrasão superficial. A dureza relativa dos minerais é constatada através da escala de Mohs. Esta escala consiste em uma lista de materiais agrupados de tal maneira que qualquer mineral da lista pode riscar os que se localizam abaixo dele. O diamante, que é a substância mais dura que se conhece, encabeça a lista com o índice de dureza igual a 10. A dureza superficial de qualquer substância pode ser vinculada à Escala de Mohs, determinando-se quais as substâncias padrão desta escala podem riscar a referida substância. A Escala de Mohs quantifica a dureza dos minerais, isto é, a resistência que um determinado mineral oferece ao risco, ou seja, à retirada de partículas da sua superfície (RIGHI, 2016).

Primeiramente foram realizados ensaios em uma amostra de Safira para que pudéssemos obter uma referência comparativa de rigidez. A Safira, também conhecida como Coríndon, é um dos minerais mais rígidos encontrados na Terra, possuindo valor de dureza 9 na escala de Mohs. Posteriormente foram realizados os mesmos ensaios em uma amostra de látex puro e em uma amostra de látex com 5% de negro de fumo.

4.6.1 Safira

A figura abaixo apresenta da curva de força x distância da Safira, que mostra a interação da ponta de prova do AFM com a superfície da amostra em função da distância.

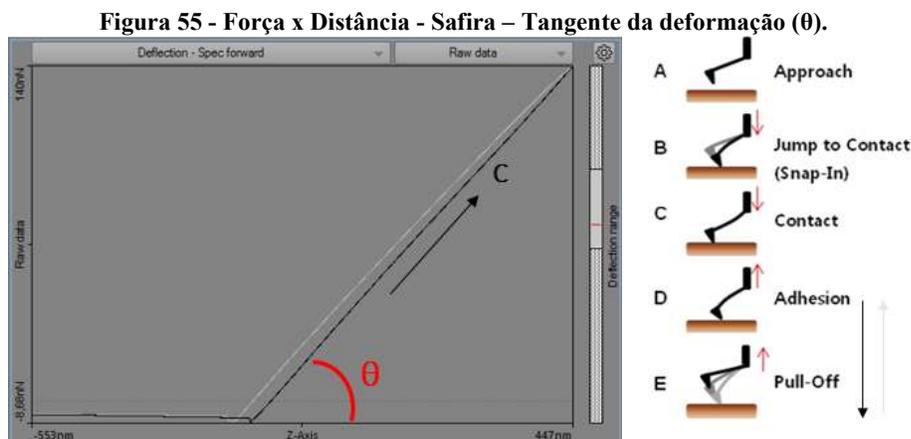
Figura 54 - Força x Distância - Safira - Interação sonda/superfície em função da distância



Fonte: Elaboração própria

É possível observar que a amostra de safira é bastante rígida e possui baixa aderência. A sonda do AFM apresenta baixa constante de mola nominal (k): 0,25 N/m. Nestas condições, quando a sonda comprime a amostra (ponto C), podemos considerar que a amostra

em si não sofre deformação, desta forma toda deformação observada é causada pela deformação da sonda, fato esse que evidencia a rigidez da safira.

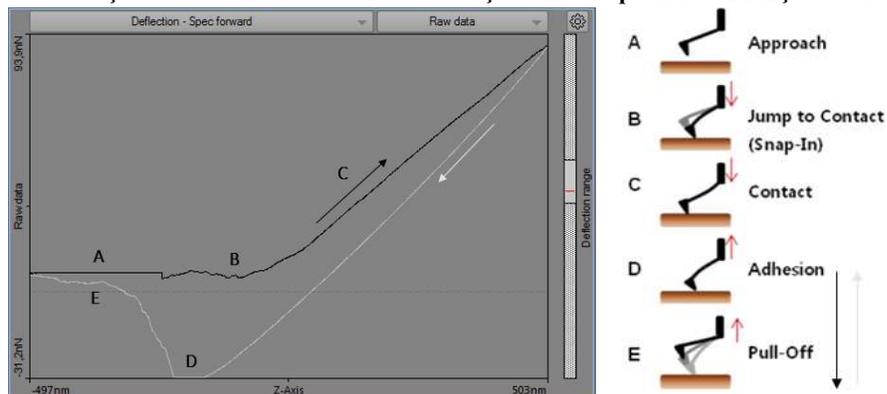


A tangente da deformação (θ) observada acima é expressa em N/m. O valor médio calculado em diferentes pontos da superfície rígida da safira foi de $k_{\text{conjunto sonda+amostra}} = 0,25$ N/m (constante de mola do conjunto sonda + amostra). Como $k_{\text{amostra}} \gg k_{\text{sonda}}$, a constante de mola da sonda $k_{\text{sonda}} \approx k_{\text{conjunto sonda+amostra}}$.

4.6.2 Látex puro

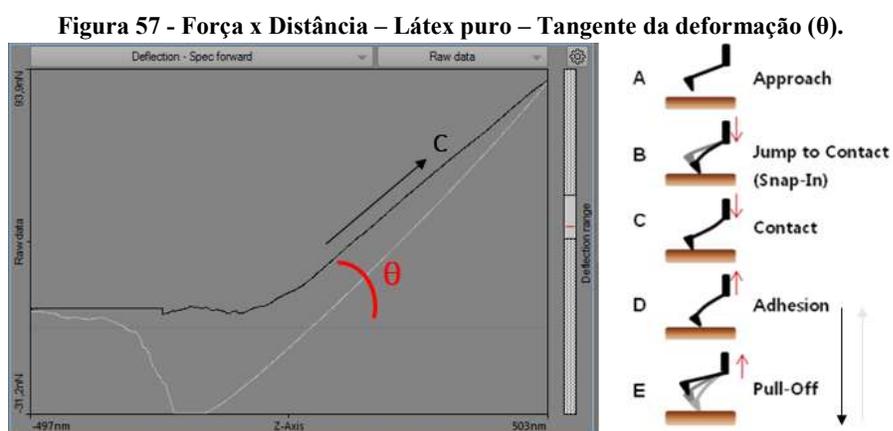
Na figura abaixo podemos observar a curva de força x distância do látex puro, que mostra a interação da ponta de prova do AFM com a superfície da amostra em função da distância.

Figura 56 - Força x Distância - Látex Puro - Interação sonda/superfície em função da distância



Fonte: Elaboração própria

A amostra de látex puro se mostra extremamente macia e com alta adesividade. A sonda do AFM apresenta baixa constante de mola k (0,25 N/m), calculada no item anterior. Analisando-se a figura, verifica-se que quando a sonda comprime a amostra (ponto C), podemos considerar que tanto a amostra quanto a sonda sofrem deformações, assim a deformação observada é devido à soma destas deformações, ou seja, o material também sofre uma deformação significativa. Tal deformação constata que o látex possui uma superfície bastante macia e aderente.



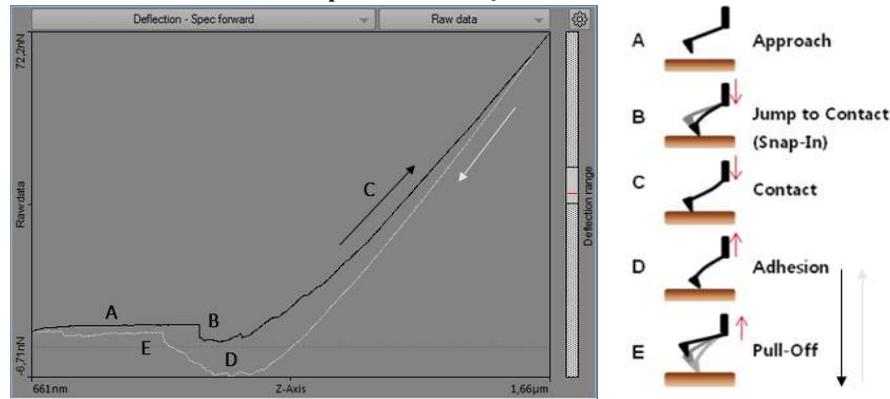
Fonte: Elaboração própria

A tangente (θ) da curva de deformação apresentada na figura acima é expressa em N/m. O valor médio calculado em diferentes pontos da superfície do látex puro foi de $k_{\text{conjunto sonda+amostra}} = 0,15$ N/m.

4.6.3 Látex com 5% de negro de fumo

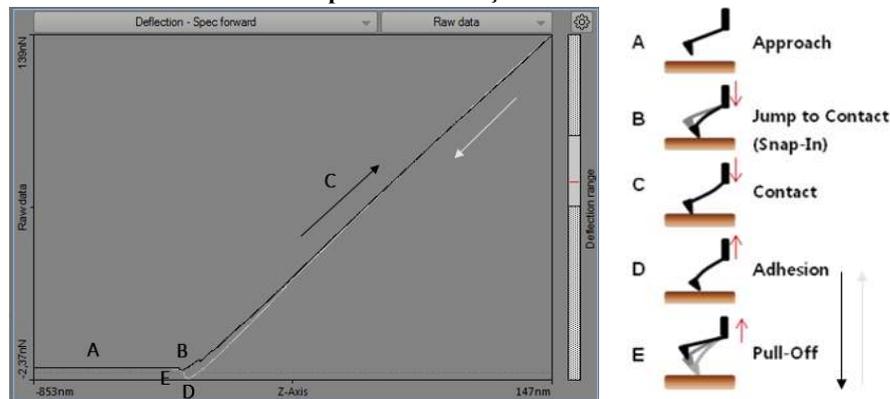
Por fim, temos a curva de força x distância do composto de látex com 5 % de negro de fumo. Foram verificados dois pontos distintos com o intuito de investigar a influência do negro de fumo adicionado ao látex.

Figura 58 - Força x Distância - Látex com 5% de negro de fumo – Região mais macia - Interação sonda/superfície em função da distância.



Fonte: Elaboração própria

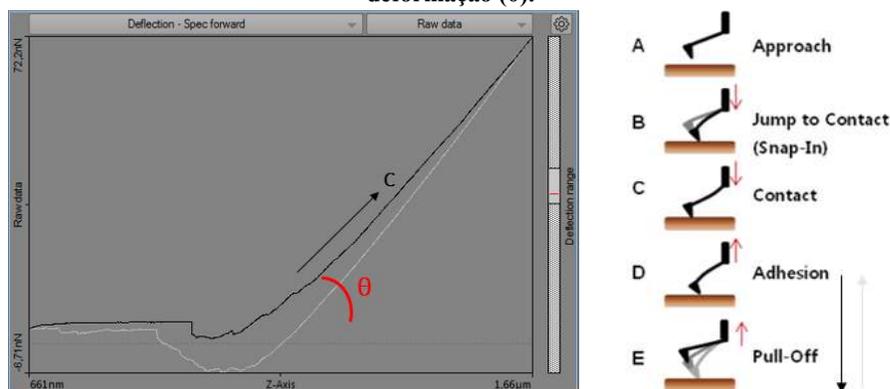
Figura 59 - Força x Distância - Látex com 5% de negro de fumo – Região mais rígida - Interação sonda/superfície em função da distância.



Fonte: Elaboração própria

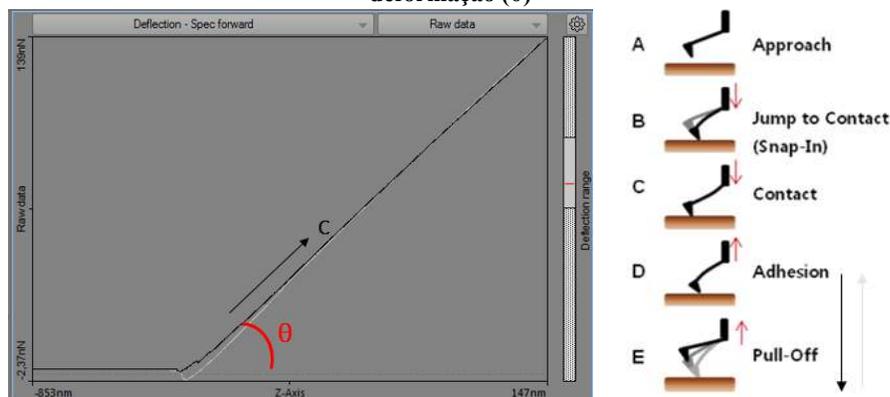
Foi possível observar que a amostra de látex com negro de fumo apresenta regiões macias e adesivas que correspondem às regiões que possuem uma concentração menor de negro de fumo e regiões mais duras e pouco adesivas, onde há uma maior concentração de negro de fumo. As regiões mais macias e adesivas possuem um valor médio de $k_{\text{conjunto sonda+amostra}} = 0,15 \text{ N/m}$. Já as regiões mais duras e pouco adesivas possuem um valor médio de $k_{\text{conjunto sonda+amostra}} = 0,19 \text{ N/m}$.

Figura 60 - Força x Distância – Região mais macia do látex puro com 5% de negro de fumo – Tangente da deformação (θ).



Fonte: Elaboração própria

Figura 61 - Força x Distância – Região mais rígida do látex puro com 5% de negro de fumo – Tangente da deformação (θ).



Fonte: Elaboração própria

Nas figuras acima, podemos observar a que quando a sonda comprime a amostra, no ponto C, assim como na amostra de látex puro, podemos considerar que tanto a amostra quanto a sonda sofrem deformações, assim a deformação observada é devido à soma destas deformações.

Os valores aqui apresentados no estudo são significativos apenas para uma comparação qualitativa. As constantes de mola determinadas sobre a amostra são referentes ao conjunto sonda + amostra ($k_{\text{conjunto sonda+amostra}}$). Para esta análise foi utilizado o valor nominal da constante de mola da sonda (0,25N/m) e mantidos os demais parâmetros (alinhamento do laser, fotodetector, etc) constantes, permitindo assim apenas uma comparação relativa e qualitativa entre os valores medidos. Para um trabalho quantitativo e para um cálculo mais apurado com valores absolutos, seria necessária uma calibração prévia

da sonda, bem como determinar o valor real da constante de mola da sonda (por técnicas como “Thermal Noise”) e calcular o valor da sensibilidade do instrumento para cada conjunto de parâmetros utilizado (alinhamento do laser, fotodetector, etc). Neste caso, os valores obtidos representariam as reais constantes de mola dos conjuntos sonda+amostra ($1/k_{\text{conjunto sonda+amostra}} = 1/k_{\text{sonda}} + 1/k_{\text{amostra}}$), permitindo assim determinar a constante de mola da amostra (k_{amostra}).

Comparando-se as constantes de mola da amostra com látex e da amostra com látex e negro de fumo, foi possível verificar que a adição de negro de fumo ao látex tornou a amostra mais rígida e menos adesiva.

4.7 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA - FORÇA LATERAL

Foram realizados testes nas amostras de látex, utilizando-se o modo de força lateral, porém, as imagens se mostraram bastante ruidosas, não sendo possível obter informações relevantes acerca da elasticidade do material. Uma hipótese para o insucesso desta análise é o fato tratar-se de um material excessivamente macio para esse tipo específico de abordagem. Além disso, é possível que para a amostra de látex com negro de fumo possa ocorrer o efeito camada. Considerando-se as dimensões envolvidas no mapeamento de AFM, uma fina camada de látex poderia envolver totalmente as partículas de negro de fumo, fazendo com que a ponta fizesse uma leitura apenas desta superfície de látex e não de uma região com látex e negro de fumo, o que acarretaria em uma leitura equivocada da elasticidade do composto.

4.8 IDENTIFICAÇÃO – ENSAIO DE DUREZA

O ensaio de identificação foi realizado nas amostras de látex puro e látex com 5% de negro de fumo. Para cada amostra, variou-se a força aplicada até o limite do equipamento (19.614 N), com períodos de aplicação de 60 até 300 segundos. Porém, devido à maciez excessiva do látex, não foi possível medir a dureza das amostras, pois nem mesmo após a aplicação da maior força permitida pelo microdurômetro, foi possível imprimir a marca de impressão na superfície da amostra. Em outras palavras, a superfície era deformada pelo identador, porém retornava à sua forma original após a aplicação da força, fato que não permitiu a leitura das características da superfície.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, verificamos a possibilidade da utilização de cargas não poliméricas – como o negro de fumo e o óleo de sucupira – no látex natural, com o intuito de observar o comportamento desses compósitos na confecção de palmilhas personalizadas de látex para o uso no tratamento de pacientes com pé diabético.

As amostras de látex foram confeccionadas utilizando-se cargas com 1%, 2% e 5% de negro de fumo, respectivamente, além de mostras contendo 1% de óleo de sucupira e 1% de óleo de sucupira e 2% de negro de fumo. Todas as amostras tiveram como base o látex natural (*Hevea Brasiliensis*) pré-vulcanizado e concentrado. As amostras foram preparadas com 10 ml de látex para cada amostra e adicionadas das cargas com suas porcentagens medidas em massa.

Foram testados três tipos processos de cura para a confecção das amostras: A cura por radiação ultravioleta; a cura por secagem a vácuo; e a cura por radiação por infravermelho. As curas por radiação ultravioleta e por secagem a vácuo não se mostraram satisfatórias, pois ao final não forneciam amostras homogêneas e com boa consistência para o uso destinado. As amostras curadas em radiação ultravioleta queimaram com bastante frequência e quando colocadas em uma distância maior da fonte de radiação, não curavam completamente. Já as amostras curadas a vácuo não apresentaram boa consistência, pois formaram muitas bolhas ao final do processo e não chegaram a curar definitivamente. Desta forma, optou-se pela cura por infravermelho, onde foram obtidos os melhores e mais consistentes resultados.

Com o objetivo de definir um protocolo para a confecção para palmilhas, foram feitos diversos testes e experimentos até se chegar numa palmilha que consideramos ser apropriada para o uso em questão, qual seja: o uso no tratamento de pacientes com pé diabético. O processo de obtenção das palmilhas consiste, primeiramente na obtenção de um molde negativo, em alginato, do pé do paciente. Após a obtenção desse molde negativo, o mesmo é preenchido com gesso de secagem rápida para a obtenção de um molde positivo. Logo após a secagem do gesso, o alginato é retirado e temos, então, a cópia fiel do pé do paciente. De posse do molde de gesso, uma camada de látex é aplicada em todo o molde e o mesmo é levado ao forno aquecido à 70° C, onde permanece por 30 minutos. Posteriormente, o

procedimento é repetido por 5 ou 6 vezes, até que se atinja uma espessura adequada para o uso no pé do paciente. Depois que o látex está totalmente curado, a palmilha é removida do molde de gesso, onde os ajustes finais são realizados, como corte de arestas e de excessos de borracha em determinados pontos. Assim, temos uma palmilha confeccionada individualmente, pronta para utilização no paciente com pé diabético.

A análise térmica de termogravimetria foi realizada com o intuito de monitorar a variação da massa das amostras em função da temperatura ou do tempo, em um ambiente de temperatura e atmosfera controladas. Seu princípio de funcionamento é simples: analisar a perda ou a agregação de massa à amostra em temperaturas variadas. Na análise termogravimétrica, frações de 5 mg das amostras tiveram suas temperaturas variadas da temperatura ambiente até a temperatura final de 700° C. Desta forma, pudemos observar que as cargas de negro de fumo e óleo de sucupira não alteram as transições químicas do látex. Foi possível observar, através das curvas obtidas, que a variação da massa como aumento da temperatura tem um comportamento semelhante para todas as amostras e apresentaram a decomposição na mesma faixa de temperatura, aproximadamente 500° C.

Posteriormente, foi realizado o ensaio de absorção de água, utilizando-se água deionizada e solução de cloreto de sódio 0,9% (soro fisiológico). Numa primeira etapa as amostras foram pesadas e, em seguida, imersas em dois béqueres, contendo água deionizada e soro fisiológico, respectivamente, e permanecendo inicialmente 30 minutos. Após 30 minutos de imersão, as amostras foram retiradas dos béqueres e pesadas numa balança de precisão. O procedimento foi repetido até o tempo total de 8 horas. Durante esse ensaio foi possível observar que as massas das amostras apresentaram pouca variação para períodos curtos de observação.

Uma segunda etapa do experimento, o ensaio de dessorção foi, então, realizado, onde as amostras foram deixadas imersas durante 12 horas. Após essas 12 horas, as amostras atingiram seus respectivos pontos de saturação e tiveram suas massas registradas. A seguir, as amostras foram deixadas em temperatura ambiente e pesadas em intervalos de 30 minutos até o período final de 8 horas. Logo, foi possível observar as curvas de perda de água das amostras, que também não apresentaram grande variação entre elas, mostrando que, tanto a absorção quanto a dessorção de água deionizada e soro fisiológico, não são consideravelmente afetadas pela adição de negro de fumo e do óleo de sucupira em sua composição.

Os ensaios de tração foram realizados com 3 corpos de prova para cada amostra com velocidade de 250 mm/min, para a obtenção das curvas de Tensão x Deformação para cada amostra, de modo a avaliar o comportamento e a influência da introdução das cargas nos compósitos de látex. Posteriormente à realização dos ensaios, foi possível observar o seguinte comportamento: as amostras sem a presença de negro de fumo são mais rígidas que as demais, ou seja, a adição do negro de fumo faz com que as amostras tornem-se gradativamente mais elásticas. De uma maneira geral, a adição de óleo de sucupira aumenta a rigidez da amostra, elevando o módulo de elasticidade das amostras. O comportamento do negro de fumo junto ao óleo de sucupira segue o padrão de tornar a amostra mais elástica, porém, ainda, mais rígida que as amostras sem óleo.

Foi observado que o látex puro se apresentou menos elástico que o látex com as cargas de negro de fumo e óleo de sucupira. Comparando as a amostra adicionadas de carga, foi observado que as amostras que possuíam óleo de sucupira em sua composição apresentaram maior módulo de elasticidade que as demais amostras carregadas. Este não era o resultado esperado, pois é sabido, através da literatura, que o negro de fumo aumenta a resistência mecânica dos materiais. O que foi percebido ao longo dos experimentos, como uma possível explicação para o comportamento mecânico dos compósitos adicionados de carga estaria associado à má dispersão do negro de fumo na matriz polimérica. Uma das possíveis soluções seria tentar uma forma alternativa de solubilizar o látex, como, por exemplo, com a utilização de moinho de bola ou misturando amônia ou outro tipo de substância ao compósito. Uma outra possível solução para o problema encontrado seria repetir os testes de tração para concentrações menores de negro de fumo, bem como ensaios de desgaste e forças de cisalhamento.

Ensaio de Microscopia de Força Atômica foram realizados, primeiramente, para a obtenção de imagens de topografia e contraste de fase para todas as amostras. Através das imagens de topografia, constatamos que a adição do negro de fumo ao látex altera a topografia da amostra, pois nas amostras que não continham óleo de sucupira, observou-se uma redução na altura média e na rugosidade na superfície das amostras, à medida que o negro de fumo era adicionado. No entanto, nas amostras contendo óleo de sucupira, observou-se que a adição do óleo eleva ainda mais as médias de altura das superfícies, em relação às amostras sem óleo. Porém, a adição do negro de fumo à amostra com óleo ocasionou a redução da rugosidade da amostra.

As imagens de contraste de fase, obtidas através de ensaios de microscopia de força atômica, mostram a mudança de fase entre a vibração da sonda que percorre a superfície da amostra e o sinal de referência. Desta forma, o contraste de fase pode ser usado para revelar o contraste do material estudado, quando existe uma diferença considerável na interação da sonda com a superfície da amostra. O que foi observado nas imagens obtidas foi que a adição do negro de fumo ao látex faz com que a configuração das moléculas se altere, deixando a superfície mais heterogênea. Ademais, foi possível perceber um aumento de regiões mais rígidas, um enrijecimento da superfície do material, originando, assim, uma superfície menos rugosa e mais dura, se comparada com as amostras contendo apenas o látex em sua forma pura. A adição do óleo de sucupira fez com que as moléculas de látex e as partículas de negro de fumo ficassem mais dispersas na superfície do compósito, sem prejuízo para a contribuição do negro de fumo para a heterogeneidade e dureza da superfície.

O modo capacitivo do microscópio de força atômica foi utilizado para se investigar a mobilidade de carga na superfície das amostras. As imagens obtidas para a amostra com látex puro apresentou grande acúmulo de carga em sua superfície, com grandes domínios de carga baixa e uniforme. Já na amostra contendo 1% de negro de fumo, podemos observar um maior acúmulo de cargas nas proximidades das partículas de negro de fumo, que é o material condutor. O mesmo ocorre, só que em maior proporção, na amostra contendo 2% de negro de fumo. As imagens da amostra contendo 5% de negro de fumo podem indicar que o material pode ter percolado, pois pode-se ter formado um caminho condutivo contínuo na amostra inteira, ou seja, é possível que a amostra com 5% de negro de fumo seja condutora.

Na imagem onde se mostra um corte na seção transversal, observa-se uma face plana, não possuindo acúmulo de carga nas pontas, enquanto que na superfície da amostra, onde existem mais pontas, devido às partículas de látex e de negro de fumo, é possível que exista um acúmulo maior de cargas. Assim, podemos estar diante de dois efeitos: um seria o potencial das pontas e o outro seria a diferença de potencial entre um pico e um vale. Isto posto, se o potencial é muito alto em um material isolante, não teremos grande diferença, pois a carga não sairá de um local de um maior potencial para um de menor potencial. Porém, se ocorre o contrário, e o potencial é elevado e localizado em um material mais condutivo, as cargas vão se distribuir.

Nos compósitos com óleo, o que parece ocorrer é que durante a secagem, o óleo tende a ficar impregnado, como um surfactante, alterando as propriedades superficiais e interfaciais

do látex e formando agregados (micelas) com impurezas contidas no látex, o que pode dificultar a mobilidade de cargas. Também é possível observar que tais compósitos possuem comportamento bastante semelhante ao dos compósitos contendo látex com 1% e 2% de negro de fumo. É como se essas menores concentrações de negro de fumo agissem de forma a espalhar as impurezas pela superfície do látex, da mesma forma que o óleo faz. Talvez se a concentração de óleo fosse reduzida, teríamos imagens mais próximas às imagens de 1% e 2% de negro de fumo. Desta forma, tanto o óleo quanto o negro de fumo formam um caminho mais condutivo, preferencial de acúmulo de cargas. Comparando-se as amostras que contém óleo em sua composição, com as amostras que não contém, pode-se observar que possivelmente a carga apresenta constante dielétrica maior, entre óleo e látex. Isso pode ocorrer porque as amostras contendo apenas látex podem ser mais conexas do que as amostras contendo óleo, o que pode gerar uma maior concentração de cargas. A hipótese é que na concentração de 5%, o negro de fumo aglutina todas as substâncias no interior da amostra. Tais substâncias podem ser as responsáveis por reduzir a mobilidade das cargas.

Na última etapa do trabalho, foi utilizada a espectroscopia de força para a obtenção das curvas de força distância e para a análise de força lateral. Tais análises serviram para se investigar a rigidez e a aderência das amostras. Primeiramente foram realizados ensaios em uma amostra de Safira para que pudessemos obter uma referência comparativa de rigidez. A Safira é um dos minerais mais rígidos encontrados na Terra. Posteriormente, foram realizados os mesmos ensaios em uma amostra de látex puro e em uma amostra de látex com 5% de negro de fumo. Quando a amostra comprime a amostra de safira, podemos considerar que a amostra não sofre deformação, desta forma, toda deformação é causada exclusivamente pela deformação da sonda, comprovando assim, a rigidez da Safira. A amostra de látex se mostrou extremamente macia e com alta adesividade, já a amostra com 5% de negro de fumo apresentou regiões macias e adesivas, correspondentes às regiões com menor concentração de negro de fumo e apresentou, também, regiões com mais duras e pouco adesivas, correspondendo às regiões com maior concentração de negro de fumo. Essa constatação vai ao encontro do que foi observado nas imagens de contraste de fase, evidenciando o papel do negro de fumo como carga de reforço.

Ainda através do microscópio de força atômica, foi realizado um ensaio de força lateral, que não apresentou resultados satisfatórios, pois as imagens se mostraram bastante ruidosas. Duas hipóteses são levantadas para o insucesso desta análise: uma é o fato tratar-se de um

material excessivamente macio para esse tipo específico de abordagem e a outra a possibilidade de ocorrer o efeito camada para a amostra de látex com negro de fumo.

Finalmente, realizou-se um ensaio de indentação, para verificarmos, de outra forma, a rigidez do material. Porém, devido à maciez excessiva do material não foi possível medir a dureza das amostras, pois nem mesmo após a aplicação da maior força permitida pelo microdurômetro, foi possível imprimir a marca de impressão na superfície da amostra. Desta forma, o ensaio deverá ser realizado através de outro tipo de equipamento de indentação, específico para polímeros macios.

Como perspectivas futuras deste trabalho, entende-se que é necessário verificar a questão da concentração, preparando amostras com concentrações mais baixas de negro de fumo, e do modo de preparo das amostras com negro de fumo, mais especificamente no que concerne à solubilização do negro de fumo na base de látex. Por conseguinte, novos ensaios mecânicos poderão ser realizados, de modo a se simular situações reais de uso e analisar pontos de ruptura, desgaste, resistência, torção, cisalhamento, dentre outros. Será possível, também, confeccionar palmilhas com negro de fumo e com óleo de sucupira para que possam ser testadas, primeiramente, em pessoas saudáveis, para se avaliar questões como conforto, sudorese, adaptação, ergonomia, tempo total de uso, etc, e posteriormente em pacientes com pé diabético.

A questão da mobilidade de cargas quando da adição do negro de fumo pode ser investigada mais a fundo, com o intuito de futuramente podermos utilizar eletrônica embarcada, empregando trilhas de negro de fumo, para o acoplamento de sensores de pressão e tratamento de feridas via radiação por LED, por exemplo.

REFERÊNCIAS

AGOSTINI, D. L. S. **Caracterização dos constituintes do látex e da borracha natural que estimulam a angiogênese**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia) - Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2009.

AHMAD, J. **The diabetic foot, Diabetes & Metabolic Syndrome: Clinical Research & Reviews**. 27 Abr. 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.dsx.2015.04.002>>. Acesso em: 2016

ALLENDE-VIGO, M. et al. Diabetes Mellitus Prevention. **American Journal of Therapeutics**, v. 22, n.1, p.68-72, Jan./Feb. 2015.

BARBOSA, F. G. **Análise de Metodologias de Microdureza aplicadas a Compósitos: é possível comparar resultados utilizando-se diferentes protocolos?** 2010. Tese (Doutorado em Odontologia) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

BARN, R. et al. Predictors of Barefoot Plantar Pressure during Walking in Patients with Diabetes, Peripheral Neuropathy and a History of Ulceration. **PLoS ONE**, v.10, n.2, p.e0117443, 2015.

BRAGA, P. C.; RICCI, D. Atomic Force Microscopy in Biomedical Research - Methods and Protocols. **Methods in Molecular Biology**, v.736, 2011.

BRANDÃO, M. L. et al. Prótese vascular derivada do látex. **J Vasc Bras**, v.6, n.2, p.130-141, 2007.

BUS, S. A. et al. The effectiveness of footwear and offloading interventions to prevent and heal foot ulcers and reduce plantar pressure in diabetes: a systematic review. **Diabetes Metab Res Rev.**, v.24, Suppl. 1, p. S162-S180, 2008.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: an introduction**. 9. ed. USA:Wiley & Sons, 2013.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo - SP: Artliber, 2006.

CASTRO, E. D. G. **Relatório: Medidas de Microscopia de Força Magnética**. Brasília: Instituto de Física, Universidade de Brasília, 2016.

CNPEM. **Laboratory for Surface Science**. 2011. Disponível em: <<http://lnnano.cnpem.br/laboratories/mta/>>. Acesso em: jun. 2016.

COSSOLINO L, C.; PEREIRA, A. H. A. **Módulos elásticos: visão geral e métodos de caracterização**. São Paulo – SP. Informativo Técnico-Científico ITC-ME/ATCP, 2010.

EATON, P.; WEST, P. **Atomic Force Microscopy**. Estados Unidos: Oxford University Press, 2010.

HAUGSTAD, G. **Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications**. New Jersey: JohnWiley & Sons, Inc., 2012.

HECK, N. C. **Introdução à Engenharia Metalúrgica**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2009.

HUFFMAN, C. et al. Efficacy and Safety of Pregabalin in the Treatment of Patients With Painful Diabetic Peripheral Neuropathy and Pain on Walking. **The Clinical Journal of Pain**, 2014.

KHULBE, K. C.; FENG, C. Y.; MATSUURA, T. **Synthetic Polymeric Membranes - Characterization by Atomic Force Microscopy**. Springer Laboratory Manuals in Polymer Science, springer 2008.

KLAPETEK, P.; NĚCAS, D.; ANDERSON, C. Gwyddion user guide. Gwyddion, 2016.

LNNano. Brazilian Nanotechnology National Laboratory **Brazilian Nanotechnology National Laboratory**. 2011. Disponível em: <<http://lnnano.cnpem.br/>>. Acesso em: jun. 2016.

MARTÍNEZ, J. L. L. et al. The Best Way to Reduce Reulcerations: If You Understand Biomechanics of the Diabetic Foot, You Can Do It. **The International Journal of Lower Extremity Wounds**, v.13, n.4, p.294-319, 2014.

MENDES, C. C. **Implementação e avaliação de um sistema eletrônico para monitoração de sinais associados ao equilíbrio corporal**. 70fls. 2014. Monografia (Graduação em Engenharia Eletrônica) - Universidade de Brasília, Campus Gama, DF, 2014.

MORALES-VIDAL, S. et al. Diabetic peripheral neuropathy and the management of diabetic peripheral neuropathic pain. **Postgrad Med.**, v.124, n.4, p.145-53, 2012.

MTS. **Tytron™ 250 Microforce Systems Corporation**. Disponível em: <http://www.mts.com/cs/groups/public/documents/library/dev_003371.pdf>. Acesso em: ago. 2016.

NANOSENSORS. 2003. Disponível em: <<http://www.nanosensors.com/>>. Acesso em: maio 2016.

NANOSURF. **EasyScan 2 AFM - Operating Instructions. Version 1.3**. Nanosurf AG, 2005.

NIELSEN, E. L.; LANDEL, F. R. **Mechanical Properties of Polymers and Compisites**. 2.ed. USA: Marcel Dekker, 1994.

NISE, S. NORMAN. **Engenharia de Sistemas de Controle**. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.. 3ª edição, Rio de Janeiro - RJ, Brasil, 2002.

OGATA, KATSUHIKO. **Engenharia de Controle Moderno**. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.. 3ª edição, Rio de Janeiro - RJ, Brasil, 1997.

- ORIGINLAB. **Origin and Origin Pro**. Disponível em:
<<http://www.originlab.com/index.aspx?go=Products/Origin#Introduction>. OriginLab>.
Acesso em: ago. 2016.
- ORLIN, M. N.; MCPOIL, T. G. Plantar pressure assessment. **Physical Therapy**, v.80, n.4, p.399-409, 2000.
- PAI, S.; LEDOUX, W. R. The shear mechanical properties of diabetic and non-diabetic plantar soft tissue. **J Biomech.**, v.45, n.2, p.364-370, 10 Jan. 2012.
- PARK SYSTEMS. **Park NX 10**. 2016. Disponível em:
<<http://www.parkafm.com/index.php/products/research-afm/park-nx10/afm-modes>>. Acesso em: Jun. 2016.
- REIS, M. C. **Sistema indutor de neoformação tecidual para pé diabético com circuito emissor de luz de LEDs e utilização do látex natural**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) - Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil. 2014.
- RIBEIRO, A. R.; RODRIGUES, S. S. F. R. Modelagem Matemática do Olho Ambliope para Tratamento com Ocluser Derivado de Latex. In: VIII CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA. **Anais...** Uberlândia, MG, Brasil. 2014.
- RIGHI, L. A.. **Propriedades Mecânicas dos Materiais Elétricos e Eletrônicos**. Notas de aula. Disponível em: <http://coral.ufsm.br/righi/Materiais/MEE_aula11.php>. Acesso em: jun. 2016.
- SANTOS, I. Fatores associados a amputações por pé diabético. **Jornal Vascular Brasileiro**, v.14, n.1, p.37-45, 2015.
- SARKAR, S.; BALHARA, Y. P. S. Diabetes mellitus and suicide. **Indian Journal of Endocrinology and Metabolism.**, v.18, n.4, p.468-47, 42014.
- SHIMADZU. **Micro Hardness Tester, HVM – 2 Series**. Disponível em:
<<http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/microdurometros/catalogos/hmv-2.pdf>>.
Acesso em: Jun. 2016.
- SKOPLJAK, A. et al. Assessment of Diabetic Polyneuropathy and Plantar Pressure in Patients with Diabetes Mellitus in Prevention of Diabetic Foot. **Medical Archives**, v.68, n.6, p.389-393, 2014.
- TELFER, S. et al. What Has Finite Element Analysis Taught Us about Diabetic Foot Disease and Its Management? **A Systematic Review. PLoS ONE**, v. 9, n.10, p.e109994, 2014.
- WASILKOSKI, C. M. **Comportamento mecânico dos materiais poliméricos**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba, 2006.
- YOO MIN, D'S. et al. Pilot Study of Exercise Therapy on Painful Diabetic Peripheral Neuropathy. **Pain Medicine**, v.1, 2015.