

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO E PROCESSAMENTO DE LÁTEX DE BORRACHA
NATURAL COM PROPRIEDADES ANTIBACTERIANAS PARA PRODUÇÃO
DE LUVAS COSMÉTICAS PARA PRÓTESES DE MEMBROS SUPERIORES**

DANIELLE RESTELATTO

CAXIAS DO SUL

2023

DANIELLE RESTELATTO

**DESENVOLVIMENTO E PROCESSAMENTO DE LÁTEX DE BORRACHA
NATURAL COM PROPRIEDADES ANTIBACTERIANAS PARA PRODUÇÃO
DE LUVAS COSMÉTICAS PARA PRÓTESES DE MEMBROS SUPERIORES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais, sob orientação da Profa. Dra. Janaina da Silva Crespo.

Caxias do Sul, 14 de dezembro de 2023.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

R436d Restelatto, Danielle

Desenvolvimento e processamento de látex de borracha natural com propriedades antibacterianas para produção de luvas cosméticas para próteses de membros superiores [recurso eletrônico] / Danielle Restelatto. – 2023.

Dados eletrônicos.

Tese (Doutorado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2023.

Orientação: Janaina da Silva Crespo.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Látex. 2. Luvas. 3. Nanopartículas. 4. Prótese - Propriedades mecânicas. 5. Ciência dos materiais. I. Crespo, Janaina da Silva, orient. II. Título.

CDU 2. ed.: 678.031:615.477.2

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Márcia Servi Gonçalves - CRB 10/1500

DANIELLE RESTELATTO

**DESENVOLVIMENTO E PROCESSAMENTO DE LÁTEX DE BORRACHA
NATURAL COM PROPRIEDADES ANTIBACTERIANAS PARA PRODUÇÃO
DE LUVAS COSMÉTICAS PARA PRÓTESES DE MEMBROS SUPERIORES**

Tese aprovada pela Banca Examinadora para obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, sob orientação da Profa. Dra. Janaina da Silva Crespo.

Banca Examinadora:

Regina Celia Reis Nunes

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA)

Larissa Nardini Carli

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Nayrim Brizuela Guerra

Universidade Estadual Paulista (UNESP)

Mariana Roesch-Ely

Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Caxias do Sul, 14 de dezembro de 2023.

AGRADECIMENTOS

Começo essa seção agradecendo aos meus pais, **Almérico Restelatto** e **Ivanete Soster Restelatto**, por todo o apoio, incentivo e amor que recebi. Desde o princípio, nunca mediram esforços para me ajudar, a suas maneiras, a proporcionar toda a minha formação acadêmica e pessoal. Agradeço também a toda a minha família, em especial às minhas irmãs, **Juceli Restelatto Sandi**, **Jusmari Restelatto Sandi** e **Simone Restelatto Zanella** por sempre estarem presente, me apoiando de todas as formas necessárias e por todo o amor e companheirismo.

Agradeço imensamente a minha orientadora, **Profa. Dra. Janaina da Silva Crespo**, que me acolheu em um momento delicado na minha trajetória acadêmica e sempre me auxiliando e proporcionando experiências incríveis e de elevado crescimento, tornando-se além de mentora, uma amiga.

Agradeço aos meus amados sobrinhos, **Manoella Restelatto Sandi**, **Júlia Restelatto Zanella**, **Vicenzo Restelatto Sandi**, **Fernando Scolaro Junior** e **Igor Camatti Spagnolo**, por todo incentivo, amizade e paciência. Também não posso deixar de agradecer a todos os meus amigos queridos de longa data, em especial à **Ana Paula Marin**, **Gabriela Marin Andreetta**, **Mariana Bressan Zanotto** e **Roberta Restelatto Anziliero**, por estarem sempre ao meu lado acreditando.

Gostaria de agradecer aos professores do PPGMAT por todos os ensinamentos, disponibilidade e amizade, em especial ao **Prof. Dr. Marcelo Giovanela**, que sempre caminhou conosco. Aos meus queridos colegas de laboratório, **Andressa Bystronski** e **Leonardo Davi Bonatto**, por todo o conhecimento compartilhado. Agradeço também a todos os técnicos e funcionários da Área de Ciências Exatas e Tecnologias da UCS pelo suporte e auxílio, em especial à **Julcimára Rossi**, pela amizade e risadas compartilhadas. Ainda, agradeço à **Profa.**

Dra. Mariana Roesch-Ely e a todos os alunos do Instituto de Biotecnologia da UCS, sem os quais relevante parcela deste trabalho não seria possível.

Ainda, não tenho palavras para agradecer aos meus queridos **Jordana Bortoluz, Leonardo Mathias Leidens, Paula Sartori** e **Vinicius Molon** por todo o suporte emocional, amizade, companheirismo e auxílio acadêmico, que foram fundamentais.

Deixo meu agradecimento aos membros das bancas de Defesa e Qualificação, **Profa. Dra. Regina Celia Reis Nunes, Profa. Dra. Rosmary Nichele Brandalise, Profa. Dra. Mariana Roesch-Ely, Profa. Dra. Larissa Nardini Carli** e **Dra. Nayrim Brizuela Guerra** por todas as valiosas contribuições.

Não poderia deixar de agradecer a todos os professores e colegas da UCS que estiveram presentes no início da minha jornada acadêmica, durante o curso de Engenharia Química, em especial ao meu orientador de iniciação científica, durante quase 5 anos, Prof. **Dr. Marcelo Godinho**, aos meus queridos e inesquecíveis **Daniele Perondi, Christian Manera** e **Andrezza Pirolli Tonello** e a todos os colegas do Laboratório de Energia e Bioprocessos (LEBio). Ainda sobre as pessoas essenciais durante o curso de graduação, estão meus amados “Dinos”, **Ananda Michelin, Jordana Bortoluz, Leonardo M. Leidens, Lucas P. Zini, Saron R. S. de Mello** e **Vanessa Pirolli**, aos quais sempre terei muita gratidão por todo o companheirismo, as risadas, os choros e o caminho que trilhamos juntos.

Agradeço à empresa parceira deste projeto, **Longhi Engenharia e Automação** (Caxias do Sul-RS), que realizou o desenvolvimento da prótese mioelétrica de membro superior, por toda a disponibilidade e acolhimento e, também, ao **Allan Appelt Constante**, pela parceria e auxílio durante a etapa de processamento e desenvolvimento das luvas cosméticas para a realização dos testes clínicos.

Agradeço, também, à CAPES e ao CNPq pela bolsa de fomento à pesquisa e aos recursos que permitiram a realização deste trabalho, assim como a Universidade de Caxias do Sul e ao PPGMAT.

Por fim, meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram e torceram de algum modo para a realização deste trabalho.

Agradeço a Deus por estar ao meu lado e por ter me dado forças para superar todos os momentos de dificuldade.

PUBLICAÇÕES

A relação a seguir contempla os artigos e trabalhos publicados e em redação durante o período de concessão da bolsa de doutorado (DAI-CNPq).

Artigo Publicado

N.B. Guerra, J. Bortoluz, A.R. Bystronski, A.E.D. Maddalozzo, D. Restelatto, M. Roesch-Ely, D.M. Devine, M. Giovanela, J.S. Crespo, Recent Progress on Natural Rubber-Based Materials Containing Metallic and Metal Oxide Nanoparticles: State of the Art and Biomedical Applications, *Compounds*. 3 (2023) 310–333. <https://doi.org/10.3390/compounds3020023>.

Trabalho apresentado em congresso

Trabalho apresentado na forma de pôster no 17º Congresso Brasileiro de Polímeros (2023), intitulado: Development of material based on natural rubber latex for biomedical applications.

Artigo em redação

Título: Cosmetic gloves with antibacterial properties for upper limb prostheses.

Autores: Danielle Restelatto, Jordana Bortoluz, Paula Sartori, Nayrim B. Guerra, Cristiani C. P. Cid, Robinson C. D. Cruz, Noel M. Gately, Declan M. Devine, Marcelo Giovanela, Mariana Roesch-Ely, Janaina S. Crespo.

Outras atividades

- Integrante da comissão organizadora discente do 26º Encontro de Química da Região Sul (SBQSul). Universidade de Caxias do Sul, 2019, Caxias do Sul – RS, Brasil.

- Banca avaliadora no XXX Encontro de Jovens Pesquisadores e XII Mostra Acadêmica de Inovação e Tecnologia. Universidade de Caxias do Sul, 2022, Caxias do Sul – RS, Brasil

.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS E QUADROS.....	14
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS	15
RESUMO	17
1 INTRODUÇÃO.....	19
1.1 OBJETIVOS	22
1.1.1 Objetivo geral	22
1.1.2 Objetivos específicos	22
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	24
2.1 FISIOLOGIA DO MEMBRO SUPERIOR	24
2.2 AMPUTAÇÃO DE MEMBRO SUPERIOR.....	25
2.3 PRÓTESES DE MEMBROS SUPERIORES.....	27
2.3.1 Dados de uso de próteses.....	28
2.3.2 Próteses passivas	29
2.3.3 Próteses ativas	30
2.3.4 Dispositivos híbridos	32
2.3.5 Materiais para produção das próteses de membro superior.....	33
2.4 LUVAS COSMÉTICAS	33
2.5 LÁTEX DE BORRACHA NATURAL.....	38
2.5.1 Vulcanização do látex.....	43

2.5.2	Processamento e aplicações do látex de borracha natural	45
2.6	PROPRIEDADES ANTIMICROBIANAS	47
2.6.1	Bactérias patogênicas aos seres humanos.....	47
2.6.2	Nanopartículas de prata (AgNPs).....	49
2.6.3	Óxido de Zinco (ZnO).....	52
3	METODOLOGIA.....	53
3.1	MATERIAIS.....	53
3.2	MÉTODOS	53
3.2.1	Caracterizações do aditivo antimicrobiano.....	53
3.2.2	Avaliação de formulações de látex de borracha natural	55
3.2.3	Caracterização das formulações de látex de borracha natural.....	61
3.2.4	Fabricação das luvas cosméticas	67
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
4.1	CARACTERIZAÇÕES DO ADITIVO ANTIMICROBIANO	71
4.1.1	Quantificação de prata por ICP-OES.....	71
4.1.2	Morfologia e composição química	71
4.2	FORMULAÇÕES DE LÁTEX DE BORRACHA NATURAL.....	76
4.2.1	Uso de surfactantes.....	76
4.2.2	Quantidade de reagentes da vulcanização	77
4.2.3	Determinação do teor do aditivo antimicrobiano	86
4.3	PREPARAÇÃO DAS LUVAS COSMÉTICAS	101

4.3.1	Processos de moldagem por imersão e vazamento.....	101
4.3.2	Produção das luvas cosméticas de látex vulcanizado com propriedades antibacterianas	104
5	CONCLUSÕES.....	107
	REFERÊNCIAS	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ossos dos membros superiores	24
Figura 2: Exemplos de tipos de pinças e garras.	25
Figura 3: Tipos de amputações das extremidades superiores.	26
Figura 4: Prótese de mão projetada por Ambroise Paré.	28
Figura 5: Componentes que podem ser encontrados em próteses passivas.	30
Figura 6: Prótese de membro superior movida pelo corpo.	31
Figura 7: Exemplo de luvas cosméticas.	34
Figura 8: Exemplo de molde metálico para produção de luvas por moldagem por injeção. ..	35
Figura 9: Diferença de amplitude de movimento entre uma prótese sem luva cosmética (A) com uma luva cosmética de PVC (B).	36
Figura 10: Extração e coleta de látex de seringueiras [34].	40
Figura 11: Estrutura do mero do poli(cis-1,4-isopreno).	41
Figura 12: Frações do látex após a centrifugação.	42
Figura 13: Molécula do acelerador ultrarrápido ZEPC.	44
Figura 14: Diferenças entre as paredes celulares de bactérias Gram-positivas e Gram-negativas.	48
Figura 15: Mecanismos de ação em células bacterianas dos íons de prata que são liberados das AgNPs.	50
Figura 16: Microscopia eletrônica de transmissão das bactérias <i>S. aureus</i> antes (A) e depois (B) de um tratamento de 24 h com AgNPs.	51
Figura 17: Etapas executadas para a determinação da formulação adequada para produção das luvas cosméticas.	56

Figura 18: Condições experimentais utilizadas para fabricação das formulações à base de látex de borracha natural.	57
Figura 19: Dimensões do corpo de provas utilizado para o ensaio de resistência à tração.....	61
Figura 20: Representação esquemática da medição do ângulo de contato [75].....	63
Figura 21: Etapas do processo de produção das luvas de látex por moldagem por imersão. .	69
Figura 22: Morfologia das partículas do aditivo antimicrobiano à base de prata e óxidos metálicos (em sua maioria ZnO) sob aumento de 5.000x (A) e 50.000x (B). Composição química obtida por MEV-EDS (C).....	72
Figura 23: Padrão de DRX gerado a partir do aditivo antimicrobiano.	73
Figura 24: Micrografias TEM do aditivo antimicrobiano composto por ZnO e AgNPs (A), (B), (C) e (D); gráfico da distribuição de tamanho de partícula das AgNPs (E).	75
Figura 25: Frações residuais dos reagentes não incorporados ao látex dos ensaios sem e com surfactantes e suas respectivas massas.	76
Figura 26: Filmes de látex de borracha natural produzidos sem e com diferentes surfactantes comerciais.	77
Figura 27: Análise de resistência à tração dos filmes de látex com diferentes concentrações de reagentes.	79
Figura 28: Análise de alongamento máximo na ruptura dos filmes de látex com diferentes concentrações de reagentes.....	80
Figura 29: Análise de resistência ao rasgamento dos filmes de látex com diferentes concentrações de reagentes.....	82
Figura 30: Análise de dureza Shore A dos filmes de látex com diferentes concentrações de reagentes.	83
Figura 31: Densidade de ligações cruzadas das formulações de látex de borracha natural com diferentes teores dos reagentes para vulcanização.	84

Figura 32: Índice de inchamento em solventes para higienização.	85
Figura 33: Mapa de composição química do filme de látex vulcanizado sem o aditivo antimicrobiano obtido por MEV EDS.	87
Figura 34: Mapa de composição química dos filmes de látex com (A) 0,5 phr (Formulação L4) e (B) 1,5 phr (Formulação L5) do aditivo antimicrobiano obtidos por MEV-EDS.	88
Figura 35: Ângulo de contato do látex vulcanizado e das amostras contendo 0,5 e 1,5 phr de aditivo com Ag.	89
Figura 36: Análise de resistência à tração dos filmes de látex com diferentes concentrações do aditivo antibacteriano após envelhecimento acelerado.	90
Figura 37: Análise de alongamento máximo na ruptura dos filmes de látex com diferentes concentrações do aditivo antibacteriano após envelhecimento acelerado.	92
Figura 38: Análise de resistência ao rasgamento dos filmes de látex com diferentes concentrações do aditivo antibacteriano após envelhecimento acelerado.	93
Figura 39: Viabilidade celular pelo teste com MTT nas amostras com diferentes teores do aditivo antimicrobiano. A linha pontilhada representa a viabilidade de 70%, valor mínimo pela norma ISO 10993-12.	94
Figura 40: Halos de inibição do crescimento da bactéria E. coli(A) e S. aureus(B) formados por filmes de látex com diferentes concentrações de aditivo com Ag em ensaios de difusão em ágar.	96
Figura 41: Inibição do crescimento das bactérias (A) E. coli e (B) S. aureus promovida pelos filmes de látex com diferentes concentrações de aditivo com Ag em ensaios em meio líquido e plaqueamentos em ensaios de difusão em ágar dos meios líquidos.	100
Figura 42: Moldes com diferentes materiais e formatos avaliados para a produção de luvas. (A) molde positivo de gesso recoberto com luva nitrílica; (B) molde positivo de ABS; (C) molde negativo de ABS.	102

Figura 43: Luvas cosméticas de látex de borracha natural vulcanizado e com propriedades antibacterianas (Formulação L4) conformadas pelo processo de moldagem por imersão (A) e (B); alguns tons de coloração possíveis de serem aplicados às luvas. 106

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1: Formulações de látex para determinação do uso de surfactante.....	58
Tabela 2: Formulações de látex com diferentes teores dos reagentes da vulcanização.	59
Tabela 3: Tempos de mistura após a adição de cada reagente da vulcanização.....	60
Tabela 4: Tempos de condicionamento na estufa utilizados para o envelhecimento acelerado das amostras.....	65
Tabela 5: Composição da dispersão coagulante.....	69
Tabela 6: Espessuras das luvas produzidas com diferentes tempos de imersão usando a Formulação L4.....	105
Quadro 1: Avaliação comparativa entre os diferentes moldes utilizados.....	103

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

A/S	Relação acelerador/enxofre
ABS	Acrilonitrila butadieno estireno
Ag	Prata
Ag ⁺	Cátion monovalente de prata
AgNPs	Nanopartículas de prata
C	Carbono
CaCl ₂	Cloreto de cálcio
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
KOH	Hidróxido de potássio
MEV-EDS	Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva
MH	Müeller-Hinton
NRL	<i>Natural Rubber Latex</i> / Látex de borracha natural
PBS	<i>Phosphate buffered saline</i> / Solução salina tamponada
phr	<i>Per hundred rubber</i> / partes por cem de borracha
PLA	<i>Polylactic Acid</i> / Poli(ácido láctico)
PVC	<i>Polyvinyl chloride</i> / Policloreto de vinila

S	Enxofre
<i>S. aureus</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
SUS	Sistema Único de Saúde
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i> / Análise termogravimétrica
TMTD	Acelerador de vulcanização tetrametiltiuram
UFC	Unidades formadoras de colônias
US\$	Dólares americanos
ZDEC	Acelerador de vulcanização dietilditiocarbamato de zinco
ZEPC	Acelerador de vulcanização etil fenil ditiocarbamato de zinco
Zn	Zinco
ZnO	Óxido de zinco

RESUMO

As amputações de membros superiores acontecem com frequência em todo o mundo e são causadas, principalmente, por traumas, como acidentes de trânsito ou como consequência de acidentes de trabalho. O desenvolvimento de tecnologias protéticas é uma necessidade crescente não só para auxiliar fisicamente os amputados, mas também como suporte psicológico ao resgatar características estéticas mais semelhantes ao membro faltante. As luvas cosméticas são uma cobertura para próteses de membros superiores utilizadas pelos pacientes visando maior conforto no convívio social, já que promovem características visuais semelhantes a uma mão biológica. Em vista disso, neste trabalho foram desenvolvidas formulações à base de látex de borracha natural com propriedades antibacterianas, através da adição de nanopartículas de prata (AgNPs) e óxido de zinco (ZnO), para a produção de luvas cosméticas que recobrirão próteses de membros superiores. A escolha da formulação mais adequada para a produção de luvas baseou-se na dispersão do aditivo na matriz de látex (utilizando MEV-EDS), resistência à tração e ao rasgamento, dureza Shore A, índice de inchamento em solventes utilizados para higiene (etanol 70% e água com detergente neutro), hidrofobicidade (ângulo de contato), durabilidade (envelhecimento acelerado) e inibição do crescimento bacteriano. Os resultados mostram que a sinergia entre a dispersão efetiva das AgNPs e a alta densidade de reticulação do látex de borracha natural promove propriedades mecânicas adequadas, como resistência à tração de até 20,7 MPa e resistência ao rasgamento de aproximadamente 40 kN·m⁻¹, assim como boa resistência térmica, caráter próximo ao hidrofóbico (ângulo de contato de até 80,0°) e durabilidade mínima de dois anos sem perdas expressivas na resistência mecânica (suportando cargas de tração de até 9,7 MPa), propriedades importantes para a aplicação desejada. Na avaliação da efetividade da incorporação do aditivo antimicrobiano, os filmes de látex mostraram-se bactericidas para *Escherichia coli* e bacteriostáticos para a *Staphylococcus aureus*. Complementarmente, os parâmetros de processamento, via moldagem por imersão, para a produção das luvas cosméticas também foram avaliados e validados, visto que além das propriedades, a manufatura é outro fator importante para a escolha da formulação adequada. Conclui-se, portanto, que a produção das luvas pode ser realizada a partir de formulações e processamento adequados do látex de borracha natural e possui ampla aplicação na área de fabricação de luvas cosméticas.

Palavras-chave: Luvas cosméticas; Látex de borracha natural; Nanopartículas de prata; Propriedades mecânicas; Propriedades antibacterianas.

ABSTRACT

Upper limb amputations occur frequently throughout the world and are mainly caused by trauma, such as car accidents or accidents involving industrial machinery. The development of prosthetic technologies is a growing need not only to physically assist amputees, but also as psychological support. Cosmetic gloves are a covering for upper limb prostheses used by patients aiming for greater comfort in social life, as they promote visual characteristics similar to a biological hand. In view of this, in this work, formulations based on natural rubber latex with antibacterial properties were developed, through the addition of silver nanoparticles (AgNPs) and zinc oxide (ZnO), to produce cosmetic gloves that will cover upper limb prostheses. The choice of the most suitable formulation to produce gloves was based on adequate dispersion of the additive in the latex matrix (using SEM-EDS), tensile strength and tear resistance, Shore A hardness, swelling index in solvents used for hygiene (70% ethanol and soapy water), hydrophobicity (contact angle), durability (accelerated aging) and inhibition of bacterial growth. The results show that the synergy between the effective dispersion of AgNPs and the high cross-linking density of natural rubber latex promotes adequate mechanical properties, such as tensile strength of up to 20.7 MPa and tear strength of approximately $40 \text{ kN}\cdot\text{m}^{-1}$, thus such as good thermal resistance and a character close to hydrophobic (contact angle of up to 80.0°) and minimum durability of two years without significant losses in mechanical resistance, important properties for the desired application. When evaluating the effectiveness of incorporating the antimicrobial additive, the latex films were shown to be bactericidal for the bacteria *Escherichia coli* and bacteriostatic for *Staphylococcus aureus*. In addition, the processing parameters, via immersion molding, to produce cosmetic gloves were also evaluated, since in addition to properties, manufacturing is another important factor for choosing the appropriate formulation. In conclusion, the production of gloves can be carried out using appropriate formulations and processing of natural rubber latex and has wide application in the field of cosmetic glove manufacturing.

Keywords: Cosmetic gloves, Natural rubber latex; Silver nanoparticles; Tensile properties; Antibacterial properties.

1 INTRODUÇÃO

A ausência de membros superiores ou parte destes torna a execução das atividades diárias um desafio e é tido como um empecilho para a independência dos seres humanos. A falta do membro causa consequências não apenas nas habilidades físicas, mas também tem influência na saúde emocional dos indivíduos [1]. As amputações de membros superiores ocorrem com elevada frequência em todo o mundo. Só no Brasil, dados do Ministério da Saúde indicam que, no ano de 2020, quase trinta mil amputações de membros superiores foram realizadas apenas pelo Sistema Único de Saúde [2]. O uso de próteses oferece aos amputados uma nova oportunidade de viver uma vida com maior qualidade.

Apesar das próteses de membro superior serem importantes para a recuperação e a manutenção das atividades diárias dos pacientes amputados, o seu uso muitas vezes é descontinuado devido à massa, aspecto, baixo controle de movimentos ou simplesmente pela falta de conforto das mesmas, sendo observadas elevadas taxas de abandono das próteses [3]. Ao longo dos anos, muitos estudos de desenvolvimento de próteses de membros superiores foram realizados, no entanto, poucos deles foram aplicados e disponibilizados para o mercado [4]. Além disso, as próteses funcionais disponíveis comercialmente possuem um custo elevado, tornando-se inacessíveis para grande parte da população. Entre as próteses de mão mais aceitas pelos pacientes, estão as mioelétricas, as quais fazem uso de sinais eletromiográficos provenientes das contrações musculares do membro remanescente. Entre as principais vantagens das próteses mioelétricas está a sua operação de forma fisiologicamente natural e um menor esforço físico para o seu movimento [5].

Sendo a ausência de antropomorfismo um dos principais fatores de desconforto relacionados ao uso de próteses de mão, o recobrimento das mesmas com luvas cosméticas é uma alternativa para promoção de uma aparência biológica. O uso destas luvas com aparência

e coloração semelhante ao membro perdido é importante para restaurar a autoestima e conforto social dos pacientes [4]. Além de aplicações estéticas, as luvas cosméticas também promovem o aumento do atrito entre a prótese e os objetos, elevando a segurança de manuseio de itens do cotidiano [6]. Outro benefício do uso das luvas é sua função de proteção dos mecanismos internos da prótese contra agentes externos como sujeira, umidade, corrosão ou até mesmo água [7,8].

Os materiais para a produção das luvas cosméticas precisam ser selecionados com base em seu desempenho com relação a propriedades mecânicas, como resistência à tração e ao rasgamento, assim como sua flexibilidade e fácil processamento [9]. O policloreto de vinila (PVC) foi um dos primeiros materiais a serem usados na produção dessas luvas, devido às suas propriedades mecânicas, facilidade de pigmentação, baixo custo e aparência realista, tanto na forma, como na textura. Porém, ao longo dos anos, novos materiais foram sendo aplicados, tais como o silicone [10]. Entretanto, a resistência mecânica baixa de algumas borrachas de silicone é um obstáculo para sua aplicação como cobertura protética, visto que a durabilidade diminui, sendo necessárias substituições frequentes [3].

A borracha natural é um elastômero com uma combinação de propriedades únicas, tais como resistência mecânica, elasticidade, maciez e resiliência. Essas propriedades variadas tornam a borracha natural um material utilizado em uma ampla gama de aplicações, as quais variam desde pequenos componentes de vedação, até gigantescos pneus de máquinas, estando presente na vida humana de diversas formas [11]. O látex de borracha natural possui um grande potencial para a área de biomateriais, em aplicações como produção de cateteres, curativos, assim como luvas cirúrgicas [12,13]. O desenvolvimento de luvas cosméticas com maior resistência, flexibilidade e durabilidade é fundamental para diminuir a frequência de troca das mesmas, sendo as formulações à base de látex de borracha natural uma alternativa eficiente e de baixo custo [14].

A incorporação de componentes com propriedades antimicrobianas às luvas cosméticas é uma alternativa à dificuldade de higienização das mesmas com métodos convencionais, como água e sabão. A prata tem sido amplamente utilizada com a finalidade de evitar o crescimento e proliferação de patógenos [15], tendo as suas nanopartículas utilizadas em uma ampla gama de produtos na indústria alimentícia ou no revestimento de instrumentos hospitalares. Suas propriedades vão além das antibacterianas, visto que muitos estudos demonstram sua eficácia contra certos protozoários, fungos e vírus [16]. Os óxidos metálicos são um já conhecido agente antimicrobiano e comumente utilizado em dispositivos médicos [17], sendo o óxido de zinco um dos mais eficazes, visto que atua danificando a superfície das células de bactérias como a *Staphylococcus aureus* e a *Escherichia coli* [18].

Este trabalho é parte integrante de um projeto de desenvolvimento de próteses de membro superior de baixo custo para comercialização com o Sistema Único de Saúde, o qual é dividido em três etapas. A primeira fase caracteriza-se pelo desenvolvimento de uma prótese mioelétrica pela Empresa Longhi Engenharia e Automação (Caxias do Sul - RS). A segunda etapa é o desenvolvimento de uma cobertura cosmética para esta prótese, sendo esta a contribuição deste trabalho ao projeto (Doutorado Acadêmico para Inovação DAI-CNPq). E, por fim, com o auxílio de profissionais da área da saúde da Universidade de Caxias do Sul, a última etapa é a realização de testes clínicos com pacientes com amputações do membro superior.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver formulações à base de látex de borracha natural com propriedades antibacterianas, pela adição de nanopartículas de prata e óxido de zinco, para produção de luvas cosméticas que recobrirão próteses de membro superior, assim como caracterizar tais formulações e avaliar o processamento com o objetivo de selecionar a formulação mais adequada para a aplicação desejada.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Verificar a necessidade de uso de surfactantes para promover uma melhor dispersão dos reagentes adicionados ao látex a partir da massa de reagentes que não foram incorporados ao final da mistura.
- b) Avaliar formulações à base de látex de borracha natural, a partir de caracterizações mecânicas, térmicas e físicas, para produção de luvas cosméticas.
- c) Determinar a eficiência do processo de vulcanização de diferentes formulações de látex de borracha natural a partir da densidade de ligações cruzadas e de propriedades mecânicas.
- d) Promover a atividade antibacteriana ao látex de borracha natural, com relação às bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, pela incorporação do aditivo antimicrobiano e avaliar a citotoxicidade celular frente as amostras aditivadas.

- e) Estimar a durabilidade das luvas cosméticas a longo prazo, por até 2 anos, a partir de testes mecânicos após envelhecimento acelerado.

- f) Definir moldes e métodos de processamento adequados para produção de luvas cosméticas, tais como moldagem por imersão e vazamento.

- g) Utilizar o processo de moldagem por imersão e avaliar os parâmetros adequados, como o tempo de imersão do molde na formulação, para produção das luvas de látex.

- h) Produzir luvas cosméticas com características estéticas e estruturais apropriadas a partir das formulações e métodos selecionados.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 FISIOLOGIA DO MEMBRO SUPERIOR

O sistema esquelético dos membros superiores é composto por oito principais ossos: clavícula, escápula, úmero, ulna, rádio, carpais, metacarpais e falanges, conforme apresentado na **Figura 1**. Os membros superiores também podem ser divididos em seis regiões principais: cintura escapular, braço, cotovelo, antebraço, carpo e mão [5].

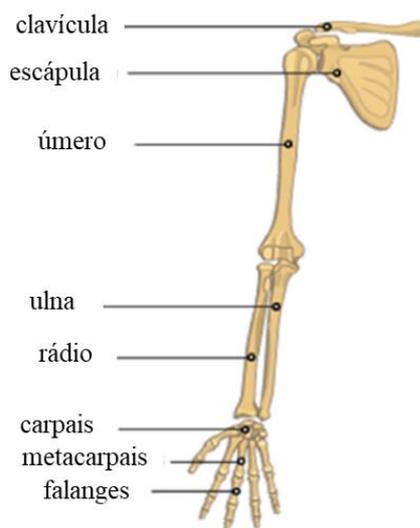


Figura 1: Ossos dos membros superiores
Adaptado de [5].

A mão está localizada na região distal do membro superior, o que lhe garante a possibilidade de executar atividades que demandem o alcance de pontos distantes e, devido às articulações do braço, como o cotovelo e o ombro, essa movimentação ocorre em diversas posições e orientações. De forma complementar, os cinco dedos que a compõe também exercem movimentos, sendo estes de flexão e extensão, assim como adução e abdução [19]. As funcionalidades e maleabilidade observados nas mãos devem-se aos seus 23 graus de liberdade,

que decorrem dos 27 ossos, 17 articulações e 19 músculos que à constituem, além de alguns tendões situados no antebraço [19–21].

Outra característica observada nas mãos humanas está relacionada à sua capacidade de adaptar-se à diferentes formas, as quais dependem dos objetos que serão manuseados [19]. A **Figura 2** apresenta exemplos de adaptações à objetos da mão humana dos tipos garra e pinça. Além disso, a textura da pele e componentes como as unhas e as impressões digitais, encontrados nas pontas dos dedos, também são características importantes deste membro [9].

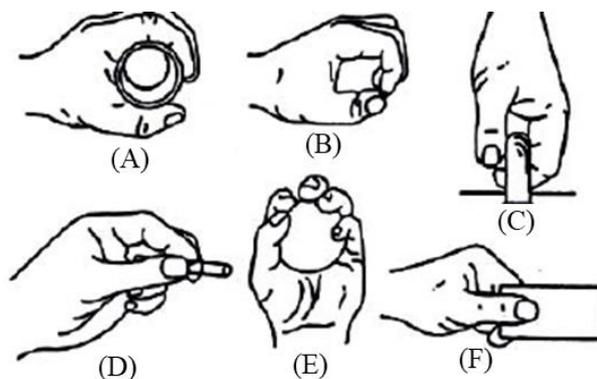


Figura 2: Exemplos de tipos de pinças e garras.
Adaptado de [22].

2.2 AMPUTAÇÃO DE MEMBRO SUPERIOR

A amputação é definida como a retirada de uma extremidade do corpo como resultado de alguma doença, infecções ou trauma, sendo realizada em membros que não possuem mais funcionalidade ou como medida para evitar o comprometimento das demais regiões do corpo humano [23,24]. Entre os motivos mais comuns está a diabetes, doenças vasculares periféricas e lesões traumáticas, estas últimas correspondendo à aproximadamente 90% das amputações [24].

De acordo com estudos, a amputação de membros é um dos procedimentos cirúrgicos mais antigos da humanidade, tendo relatos deste procedimento sendo feito há mais de 2500 anos [23]. Com o envelhecimento da população e o aumento das taxas de doenças cardiovasculares relacionadas à obesidade e diabetes, especula-se que o número de pessoas que irão viver com perda de membros dobre até 2050 [24].

De acordo com a Organização das Nações Unidas, mais de 1 bilhão de pessoas, a nível mundial, necessitam atualmente de tecnologia assistiva e as estimativas indicam que este número deve dobrar na próxima década, em decorrência do envelhecimento da população [25]. Além disso, segundo dados do Ministério da Saúde - Sistema de Informações Hospitalares do Sistema Único de Saúde (SUS), no ano de 2020, pelo menos 28 mil amputações de membros superior foram realizadas através do SUS [2].

A partir das interconexões e das funções dos ossos, sete seções de amputação cirúrgica são possíveis: transcarpal, desarticulação do punho, transradial, desarticulação do cotovelo, transumeral e desarticulação do ombro, conforme ilustrado na **Figura 3** [5].

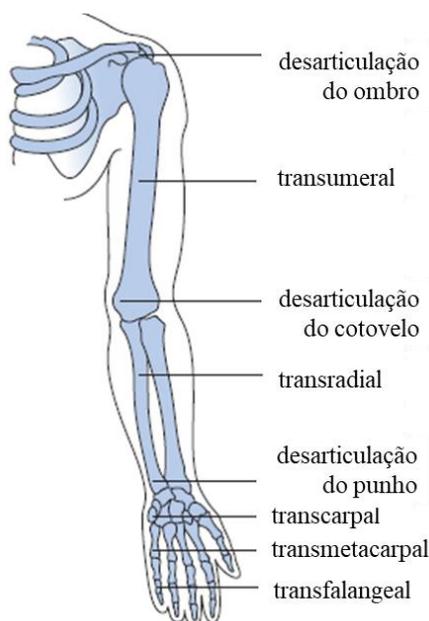


Figura 3: Tipos de amputações das extremidades superiores.

Adaptado de [5,24].

Em resumo, as amputações são um grande desafio em todo mundo e sua causa pode ser bastante variada. Devido ao grande número de casos, observa-se uma necessidade crescente de desenvolvimento de tecnologias protéticas [23]. Visto que a função da mão é vital em nossa sociedade competitiva e industrializada, muitas técnicas são utilizadas para sua reconstrução. Porém, o bem-estar do paciente deve sempre ser prioridade, assim como a ausência de dor no membro remanescente [24].

2.3 PRÓTESES DE MEMBROS SUPERIORES

Próteses são dispositivos médicos artificiais que substituem parte do corpo ausente, seja esta ausência causada por traumas, doenças ou devido a condições congênitas [5,23]. O uso de dispositivos protéticos promove aos amputados a capacidade de realizar, ao menos parcialmente, as funções que seriam desempenhadas pelo membro faltante. Dessa forma, as próteses são vistas pelos seus usuários como fundamentais para restaurar a normalidade das atividades cotidianas e, como consequência, promover qualidade de vida [5].

O uso de próteses para reposição de membros faltantes é antigo e apresentou diversos avanços ao longo dos anos. De acordo com registros, a primeira mão protética foi produzida com ferro, inspirada nas armaduras corporais usadas nas batalhas [23]. No entanto, os maiores desenvolvimentos foram observados nos séculos XV e XVI, onde os principais nomes foram Ambroise Paré (**Figura 4**) e Leonardo da Vinci, que projetaram diversas próteses, tanto para membros superiores como inferiores, com certa engenhosidade e funcionalidade [19].

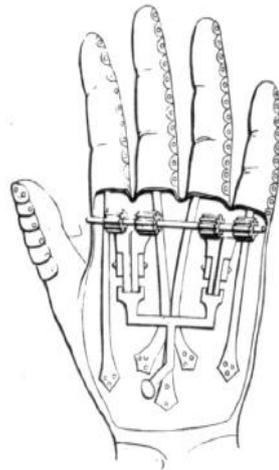


Figura 4: Prótese de mão projetada por Ambroise Paré.
Adaptado de [23].

O desenvolvimento das próteses de membros superiores percorreu um longo caminho desde as primitivas, que possuíam apenas funções relacionadas à aparência [9], passando pelas próteses movidas pelo corpo e chegando às mioelétricas ou até mesmo às com interface cérebro-computador, baseadas em neurociência [23]. Estes aprimoramentos visam, principalmente, a adequação das próteses às necessidades de cada indivíduo [5], sejam elas relacionadas à funcionalidade ou ao aspecto semelhante ao membro ausente [9].

2.3.1 Dados de uso de próteses

A falta de um membro superior promove consequências não apenas nas habilidades físicas, mas também interfere na saúde mental dos indivíduos [5]. O uso de uma prótese visa melhorar esses fatores e promover autonomia em diversas situações do cotidiano, sejam elas mais complexas ou apenas tarefas simples, como comer e escovar os dentes, que promovem maior independência aos usuários de próteses. Dessa forma, o uso desses dispositivos não se trata apenas de conforto, mas também de qualidade de vida. Entretanto, para a satisfação dos usuários, as próteses precisam cumprir três principais requisitos: conforto, controle de

movimento e aparência antropomórfica [1]. Pesquisas demonstram que muitos usuários ficam insatisfeitos com suas próteses e, dessa forma, há uma elevada taxa de abandono das mesmas, taxa essa que, de acordo com estudos, varia de 20 a 40% [1,5], dependendo da gravidade do caso. Entre as principais causas deste abandono são relatados o elevado custo de manutenção, treinamento inadequado, lesões por uso excessivo do membro remanescente e falta de movimentos e aspectos semelhantes à mão humana [1,5,24]. Dessa forma, muitos usuários optam por fazer uso de dispositivos apenas com funções cosméticas [1].

Visando o aprimoramento das próteses e a satisfação em usá-las, as inovações nos materiais permitiu a produção de dispositivos com maior durabilidade, versatilidade e facilidade para vestir [24]. No entanto, apesar do desenvolvimento em laboratório de diversas mãos protéticas, poucas foram realmente aplicadas aos amputados de membros superiores, seja por motivos funcionais, como o limitado grau de interação com o ambiente, ou por excesso de tamanho e massa [4].

As próteses de membros superiores podem ser divididas em três principais categorias: sistemas passivos, sistemas ativos ou sistemas híbridos. Dentre as próteses ativas, existem duas subcategorias, as próteses movidas pelo corpo e as movidas por energia externa, como as mioelétricas. A seleção entre os diferentes sistemas é influenciada não somente pela vontade de cada indivíduo, mas pelas suas necessidades do cotidiano, tipos de ambientes que as próteses serão expostas e recursos financeiros disponíveis [24,26].

2.3.2 Próteses passivas

Os dispositivos protéticos passivos são empregados quando as prioridades são o conforto e a aparência física [27]. A **Figura 5** apresenta os componentes principais de uma prótese passiva de braço. A aparência natural é evidente.



Figura 5: Componentes que podem ser encontrados em próteses passivas.

Adaptado de [5].

Apesar de suas limitações funcionais, próteses passivas são uma opção popular entre os usuários, visto que, têm um custo reduzido e possuem aparência semelhante à uma mão humana. As próteses passivas costumam ser utilizadas em situações sociais [26], visando uma maior confiança do amputado. A capacidade de executar funções é bastante reduzida nestas próteses, limitando-se a ações primitivas como puxar, empurrar e apoiar objetos [5,26].

2.3.3 Próteses ativas

A mão humana é um órgão operante e receptivo, ou seja, permite não apenas mover e agarrar objetos, mas também se relacionar com o espaço circundante. Essas características a tornam extremamente complexa e, conseqüentemente, sua reprodução artificial é desafiadora. Na prática, para os projetos de mãos protéticas poliarticuladas, faz-se necessário conciliar aspectos antagônicos, como agilidade e robustez estrutural, potência e volume reduzido, assim como confiabilidade e fácil manutenção [28].

As próteses ativas podem ser classificadas em dispositivos movidos pelo corpo ou mioelétricos. Cada um apresenta certas vantagens e desvantagens [5] .

2.3.3.1 Dispositivos movidos a corpo

As próteses acionadas pelo corpo são controladas através de tirantes conectados à uma parte do corpo do paciente, como o ombro. O membro remanescente ao qual os tirantes são ligados realiza movimentos específicos para permitir a movimentação da prótese. Como não necessitam de fontes de energias externa, como baterias, estas próteses são mais duráveis [24] e adequadas para atividades mais pesadas, visto que são pouco suscetíveis a danos, sejam mecânicos ou relacionado a ambientes úmidos [5]. Um exemplo de prótese movida pelo corpo é apresentado na **Figura 6**.



Figura 6: Prótese de membro superior movida pelo corpo.
Adaptado de [5].

Apesar desses aspectos positivos, as próteses acionadas pelo corpo apresentam vários inconvenientes, como as elevadas forças de ativação necessárias (60-130 N), as quais podem levar a problemas de desconforto e fadiga ao paciente [3,5].

2.3.3.2 Dispositivos mioelétricos

O controle mioelétrico é, por definição, o domínio de uma prótese ou outro sistema por meio do uso de eletricidade muscular. O termo “mio” vem da palavra grega *mys*, que significa

músculo [23]. Nas próteses mioelétricas de membros superiores, o movimento das articulações é controlado através da atividade muscular do membro remanescente [5,9,23,24]. Os sinais eletromiográficos, ou seja, provenientes das contrações e relaxamentos musculares do membro, são detectados por eletrodos de superfície, amplificados e depois processados por um controlador para acionar os motores da prótese [5,10,24]. A energia necessária para o funcionamento da prótese provem de motores elétricos com fonte de alimentação externa, eliminando, assim, os cabos e tirantes, característicos das próteses movidas pelo corpo [5,24].

As próteses mioelétricas são mais confortáveis aos usuários, possuem aparência e movimentos mais naturais e proporcionam funções manuais mais precisas e com muito menos esforço, quando comparadas com as próteses corporais [24]. Visto o quão traumático pode ser a perda de um membro, fatores psicossociais são de elevada importância e, neste sentido, as próteses mioelétricas costumam atender às pretensões dos pacientes. Como resultado disso, as próteses mioelétricas são o principal dispositivo ativo utilizado nos países ocidentais, com cerca de 90% dos pacientes usando-as como dispositivo principal [5].

A principal desvantagem das próteses mioelétricas costuma ser o seu elevado custo, o qual torna-se uma barreira que limita o acesso dos pacientes. Em países como os Estados Unidos, uma prótese mioelétrica para membros superiores com um dispositivo terminal funcional pode custar cerca de US\$ 100.000, restringindo o acesso das mesmas aos usuários de renda mais baixa. A fim de reduzir tal disparidade, várias tecnologias estão sendo investigadas para produção de próteses acessíveis a um maior número de pessoas [5].

2.3.4 Dispositivos híbridos

Devido à natureza complementar das próteses passivas e ativas, para atender às necessidades dos amputados, uma combinação destes mecanismos é recomendada,

principalmente em níveis de amputações mais próximas ao ombro. Os dispositivos híbridos, são aqueles que fazem uso de ambas as tecnologias. Como exemplo, nas amputações de desarticulação do ombro, os pacientes podem fazer uso de uma articulação passiva do ombro, um cotovelo, punho e mão mioelétricos [5].

2.3.5 Materiais para produção das próteses de membro superior

A biocompatibilidade é uma característica importante ao se tratar de materiais utilizados na produção de próteses, uma vez que é necessário garantir que o mesmo não cause danos aos tecidos vivos. Complementarmente, uma ampla gama de propriedades mecânicas é considerada na seleção de materiais adequados para uso protético, incluindo resistência à tração, resistência ao desgaste, resistência ao escoamento e ductilidade [5].

Os materiais utilizados para construir próteses de membros superiores evoluíram ao longo do tempo. As primeiras próteses eram confeccionadas a partir de madeira, porém, com o avanço da tecnologia, materiais mais eficazes passaram a ser adotados. Entre os metais mais comuns para a produção dos componentes estruturais das próteses de mãos está o titânio, o alumínio e o aço inoxidável AISI 314 [1,5]. As próteses também podem ser produzidas a partir de alguns polímeros, tais como poliuretanos e poliamidas, que apresentam menor densidade, elevada rigidez e alta resistência mecânica e térmica [5].

2.4 LUVAS COSMÉTICAS

Como descrito, a funcionalidade das próteses de mãos é um aspecto bastante estudado, visando sua adequação às reais necessidades dos amputados. Porém, características que promovam a semelhança dessa prótese a uma mão humana também é um campo que demanda

pesquisas e desenvolvimento. Dessa forma, o equilíbrio entre funcionalidade e aparência antropomórfica é o objetivo dos projetistas [4].

Luva cosmética é a definição dada à cobertura que pode ser adicionada sobre uma mão protética. Historicamente, essas luvas apresentaram três funções principais: estética, proteção da prótese e para aumentar o atrito com os objetos. A função de fornecer à prótese uma cobertura com aparência semelhante à uma mão humana tem como principal objetivo o restabelecimento da autoestima do usuário, sentindo-se mais confortável em ambientes sociais [4,6,7]. A luva cosmética é o último componente a ser colocado em uma prótese de mão, mas é o primeiro componente com o qual outras pessoas interagem, seja visualmente ou por contato [7]. Exemplos de luvas cosméticas estão apresentados na **Figura 7**.



Figura 7: Exemplo de luvas cosméticas.

Adaptado de [7].

A melhora da superfície de preensão das mãos protéticas pode ser obtida por meio do uso de luvas cosméticas, uma vez que os materiais utilizados na sua produção apresentam maior coeficiente de atrito, evitando o deslizamento dos objetos agarrados [7].

No âmbito do desenvolvimento, os principais requisitos exigidos em uma luva cosmética são a aparência natural, durabilidade, flexibilidade, resistência mecânica e facilidade durante a colocação e na fabricação, além de apresentarem baixos custos [7,9,10]. O não

cumprimento desses requisitos reduz a probabilidade de um paciente usá-la, possivelmente privando o paciente de interações sociais de forma mais confortável a ele [7].

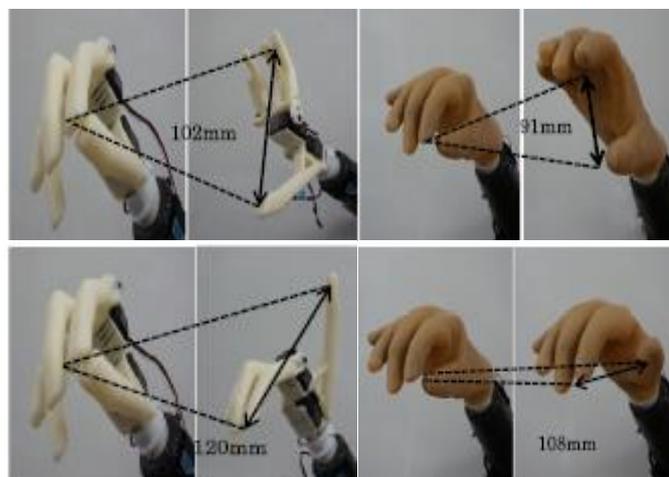
Os parâmetros para a avaliação da aparência semelhante à mão perdida são o tamanho, a textura, a coloração e as saliências naturais, como rugas, impressões digitais e unhas [7,9,10]. Os materiais podem ser coloridos tanto intrinsecamente quanto extrinsecamente, para simular a aparência da pele humana.

A aparência das luvas cosméticas pode ser adaptada a cada usuário por meio do trabalho de um artesão, o qual corrigirá a coloração e irá inserir a textura característica de cada região da mão. Porém, este trabalho detalhista agrega valor ao produto, tornando-o inacessível à um maior número de pessoas. Com forma de contornar tal aumento de custo, certos métodos de moldagem para produção das luvas podem ser empregados. Estudos demonstram que a moldagem por injeção é utilizada para obter peças com maior precisão de detalhes, como a textura dos dedos, as impressões digitais e as rugas nas articulações dos dedos [9,10]. Porém, o custo deste processo também se torna elevado quando se considera que os moldes (**Figura 8**) que receberão o material fundido precisam ser personalizados. Dessa forma, a moldagem por imersão, apesar de imprimir um menor número de detalhes e características pessoais, torna-se viável para produção das luvas [9].



Figura 8: Exemplo de molde metálico para produção de luvas por moldagem por injeção.
Adaptado de [9].

Os principais prejuízos ao sistema protético causados pelo uso das luvas cosméticas são o aumento da força necessária para a movimentação da prótese e a redução da velocidade e amplitude do movimento [3,28], visto que, devido à viscoelasticidade do seu material, a luva atua como uma barreira ao movimento, ou seja, o uso das luvas adiciona rigidez [6] e histerese ao sistema, podendo gerar alguns problemas de funcionamento do dispositivo [1,29]. A **Figura 9** apresenta exemplos de restrições da amplitude de movimento causadas pela utilização de luvas cosméticas de PVC.



(A) Sem luvas (B) Com luvas de PVC

Figura 9: Diferença de amplitude de movimento entre uma prótese sem luva cosmética (A) com uma luva cosmética de PVC (B).

Adaptado de [9].

Portanto, a luva cosmética deve ser projetada para minimizar a perda de potência do motor [9]. Como a luva cosmética costuma ser indispensável, uma forma de reduzir a histerese e a limitação ao movimento causado pelo uso das luvas é com o desenvolvimento de materiais alternativos, os quais tenham propriedades que, sem prejudicar a resistência mecânica e estética, possam reduzir os gastos energéticos extras causados pelo seu uso [1]. As luvas, portanto, devem ser suficientemente flexíveis para não prejudicar a movimentação da prótese, ao mesmo tempo que são robustas para resistir a rasgos ou perfurações.

Os materiais para a produção de luvas cosméticas são selecionados com base em seu desempenho mecânico, durabilidade, flexibilidade, viscosidade e textura (toque semelhante ao humano), além de serem atóxicos e inodoros [6,9]. Na década de 1960, o policloreto de vinila foi usado pela primeira vez na fabricação de luvas cosméticas, concedendo às mesmas uma aparência mais realista, tanto em forma, como em textura. Em seguida, a cor da pele artificial foi melhorada a partir do uso de materiais à base de silicone, estabelecendo técnicas de pintura com precisão [9,10]. Trabalhos recentes como o de Kyberd *et al.* (2022) mostram que luvas de silicone são flexíveis e de fácil higienização, porém, a adição de nanoargilas se faz necessária para promover um aumento na resistência mecânica do material [8].

Outro requisito importante no material de confecção das luvas cosméticas é a menor massa possível, também com o objetivo de reduzir o gasto de alimentação energética. A massa de uma luva não deve ultrapassar 150 g, visto que a massa de uma mão protética padrão é de aproximadamente 500 g [29], porém, em luvas mais extensas, como as de um braço completo, a massa da luva pode chegar aos 350 g [3].

Na seleção dos materiais adequados para a produção das luvas cosméticas, além das propriedades mecânicas (superiores à 5,9 MPa) e estéticas, avaliações em termos de adaptabilidade para a vida diária também deve ser realizadas, como a resistência ao rasgamento (superior a $23 \text{ kN}\cdot\text{m}^{-1}$) durante a retirada e recolocação da luva sobre a prótese e resistência a temperaturas (superior à 100 °C) e impactos do cotidiano. Assim, o material precisa ser capaz de resistir a manchas ou danos de atividades como comer, beber, escrever com uma caneta permanente ou ler o jornal [7,9].

2.5 LÁTEX DE BORRACHA NATURAL

O látex da borracha natural é um polímero extraído de mais de 2000 plantas, sendo a *Hevea brasiliensis*, popularmente conhecida como seringueira ou seringueira do Pará, a principal fonte de biomassa de borracha natural do mundo [11,30–32]. A *Hevea brasiliensis* pertence à família *Euphorbiaceae* [32], é uma árvore nativa do Brasil, com tronco reto, casca acinzentada e madeira macia, que atinge cerca de 30 metros de altura [11,33]. Apesar de possuir o monopólio da produção de borracha natural no início do século XX, o Brasil, responde hoje por apenas cerca de 1% da produção mundial, sendo o estado de São Paulo, o estado com maior produção do país. A atual produção de borracha natural do Brasil é insuficiente para atender a todo o mercado interno (somente 35%), tornando o país um grande importador do produto desde a década de 50 [30].

Historicamente, apesar da América do Sul e Central serem as principais fontes de borracha natural no final do século XIX, a oferta limitada de borracha nativa tornou o seu cultivo no sudeste da Ásia uma alternativa viável, visto que o clima quente e úmido era semelhante ao da região Amazônica. O solo argiloso, bem drenado e com pH entre 4,5 e 6,0 também é um requisito importante para o cultivo [11]. A natureza do solo, índice de chuvas e a forma como o látex é extraído são todos fatores que influenciam na composição química final da borracha natural [30].

Atualmente, as plantações de seringueira são encontradas em diversos países tropicais do sudeste asiático, como a Tailândia, Indonésia, Malásia, Índia, China, Vietnã e em algumas partes da África, sendo os dois primeiros os maiores produtores mundiais, respondendo juntos por quase 60% da produção [30–32]. Em 2018, a produção mundial de borracha natural atingiu 14 milhões de toneladas [34].

Existem aplicações da borracha natural datadas de 1500 a.C. por civilizações que a utilizavam como roupas, impermeabilizantes para sapatos e até como medicamentos. Porém, a alavancagem do seu uso ocorreu em 1839, após Charles Goodyear descobrir o processo de vulcanização do látex com enxofre. A descoberta deste processo ampliou a gama de aplicações da borracha, tornando-se um marco para a indústria da borracha, refletindo também na história econômica e social do Brasil. O primeiro Ciclo da Borracha ocorreu no final do século XIX, impulsionado pelo grande crescimento econômico, industrial e tecnológico da Europa. Sendo o Brasil o principal produtor desta matéria-prima, o Ciclo da Borracha teve seu auge de 1879 a 1912 e levou significativa riqueza e desenvolvimento para capitais como Manaus, Porto Velho e Belém, além da apropriação do Acre, pelo Brasil [11,30,31].

Atualmente, o látex de borracha natural é amplamente utilizado para fabricação de pneus, vestuários, sapatos, adesivos, itens para vedações [11], para transporte controlado de fármacos [35], luvas, preservativos, brinquedos e materiais cirúrgicos, como seringas, tubos intravenosos, cateretês, entre outros [30,36]. Apesar de as borrachas sintéticas de isopreno serem amplamente desenvolvidas e aplicadas, seu comportamento e propriedades diferem da natural, confirmando a importância do polímero obtido das seringueiras [11,32,37].

O látex de borracha natural é uma dispersão coloidal, onde as micelas de borracha estão cercadas por proteínas, lipídios e extensas cadeias de ácidos graxos, conferindo assim uma carga negativa e a consequente estabilidade coloidal do meio [11,12,30,31]. Sais inorgânicos e carboidratos, como quebrachitol, sacarose e glicose, também estão presentes na composição do látex [11,31,34]. Dentre os minerais presentes no látex, o potássio é o mais abundante, seguido pelo sódio, magnésio, fósforo, cálcio, ferro, rubídio e cobre. Vestígios de manganês, zinco e chumbo também são detectados [34].

A extração de látex ocorre a partir de uma pequena incisão na casca da seringueira, da qual podem ser extraídas algumas centenas de mililitros de cada árvore, ilustrada na **Figura 10**.

Como as coletas de látex e consequentes incisões nas seringueiras acontecem com frequência controlada, quase todos os dias, observou-se que tais árvores devem possuir componentes que promovam propriedades antibacterianas intrínsecas à mesma. As proteínas presentes no látex, como quitinase, β -1,3-glucanase, hevaminas, heveína, glucosidase, são tidas com as responsáveis pelas propriedades antibacterianas. Propriedades antifúngicas também já foram observadas no látex [12,32,33].



Figura 10: Extração e coleta de látex de seringueiras [34].

O processo de extração do látex ocorre por meio de um ferimento controlado da casca conhecido como “sangria”, na qual uma fina lasca da casca, de cerca de 0,5 mm de espessura e 1 cm de profundidade [12], é retirada com uma faca curva, em intervalos previamente definidos [31,36]. A fina camada de casca removida das extremidades já cortadas permite um fluxo suave de látex, assim como a regeneração da casca [31]. O corte é realizado com um ângulo de aproximadamente 30° com a horizontal, partindo da esquerda para a direita. Este ângulo é utilizado visando atingir diversos vasos laticíferos, os quais encontram-se em espiral pelo tronco, em um ângulo de 2 a 7°. A coleta do látex costuma ser realizada no início da manhã, visto que a pressão hidrostática nos vasos de látex é mais elevada neste período, aumentando

assim o rendimento da extração. Existem produtos químicos que podem estimular o fluxo de látex e inibir o entupimento dos vasos, sendo o ácido 2-cloroetilfosfônico o mais utilizado [11].

Poucas horas após a coleta, o látex de borracha natural sofre um processo de coagulação, a qual se deve à liberação de ânions de ácidos graxos que são adsorvidos na superfície das micelas de borracha e interagem com cátions metálicos bivalentes presentes no látex [12]. A fim de permitir o transporte do látex sem que haja coagulação, uma solução de hidróxido de amônio é adicionada a ele [36]. O aumento do pH causado pela adição do hidróxido de amônio promove uma maior densidade de carga elétrica na interface entre as micelas de borracha e o meio aquoso, promovendo assim um aumento na estabilidade coloidal do látex [12]. O hidróxido de amônio também tem a função de conservar o látex, sendo usado em concentrações que variam 0,7 a 1,0% em peso de látex. Teores inferiores também podem ser utilizados, mas, como consequência, faz-se necessário a utilização de conservantes secundários [11].

A composição química do látex recém coletado, como a maioria dos produtos de origem natural, é complexa [30]. O látex de borracha natural contém entre 50 e 60% de água, 5% de partículas não borrachosas (como proteínas e lipídios) e 30 a 45% de micelas de borracha poli(*cis*-1,4-isopreno), estas apresentadas na **Figura 11** [34,38].

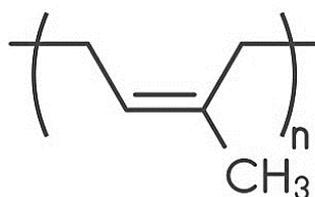


Figura 11: Estrutura do mero do poli(*cis*-1,4-isopreno).

A molécula do látex de borracha natural é um hidrocarboneto alifático e insaturado [11], onde sua cadeia principal contém milhares de unidades poli(*cis*-1,4-isopreno), duas unidades poli(*trans*-1,4-isopreno) e dois grupos terminais de cadeia, sendo um deles uma proteína e outro um fosfolipídio [12]. As principais proteínas terminais da cadeia são a Hev b1 e Hev b3 [12],

que são dois fortes alergênicos [34]. Os fosfolipídios têm carga positiva e as proteínas têm carga negativa, levando à associação iônica entre dois tipos de moléculas [68]. A massa molar do látex varia de 100.000 a 1.000.000 g/mol [36] e, como consequência da elevada massa molar, a borracha natural apresenta alta viscosidade [11,36]. A presença de partículas diferentes de isoprenos é tida como um dos responsáveis pela estabilização das micelas do látex, sendo esta uma das principais diferenças entre as borrachas naturais e sintéticas, também chamadas de poli-isopreno [12,30,34].

O processo de centrifugação do látex é utilizado com o intuito de separar a dispersão coloidal em três frações: micelas de borracha, soro C e substâncias não-borrachosas, ilustradas na **Figura 12**.

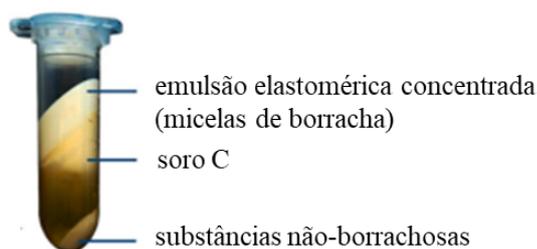


Figura 12: Frações do látex após a centrifugação.
Adaptado de [12,13].

Após a centrifugação, a fração que contém micelas de borracha encontra-se na parte superior, é de cor branca e representa cerca de 30 a 45% do peso do látex fresco [12,31,32,38]. As micelas borrachosas de poli(*cis*-1,4-isopreno) são esféricas, com diâmetro de até 3 μm [11,30]. O soro citoplasmático (soro C) é a fração intermediária formada por proteínas relacionadas ao metabolismo celular, carboidratos, ácidos orgânicos e sais inorgânicos. Apesar de possuir alguns componentes alergênicos, estudos mostraram que o soro C foi capaz de impedir a proliferação de células cancerígenas do fígado [12,34]. Na fração inferior encontram-se as substâncias não-borrachosas, como os lutóides (10 a 20% do volume do látex) e os

chamados complexos de *Frey-Wyssling* (1 a 3% do volume do látex) [32]. No interior das organelas de lutóides são encontrados alguns cátions, como cálcio, potássio, magnésio, cobre, e proteínas catiônicas, que atuam como flocculantes das micelas de borracha, promovendo assim uma carga positiva no interior da membrana dos lutóides e uma carga negativa no lado externo [32]. Os complexos de Frey-Wyssling são constituído por carotenoides e lipídios, responsáveis por certas atividades bioquímicas, atuando como sítios para biossíntese da borracha e pela sua coloração amarelada [12,31].

2.5.1 Vulcanização do látex

No processamento do látex, uma variada gama de substâncias é adicionada, entre as mais comuns estão os que compõem o sistema de vulcanização e alguns componentes com atividades antioxidantes, que visam a proteção da borracha contra agentes deteriorantes, como oxigênio, ozônio e luz solar. O processo de vulcanização da borracha natural promove o aumento das ligações cruzadas entre as cadeias de poli(*cis*-1,4-isopreno), aumentando a resistência mecânica, a resiliência e a elasticidade do material e, como consequência, dificultando a sua degradação [39]. Entre essas técnicas de vulcanização, a vulcanização por enxofre fornece produtos com resistência à tração superior em comparação com a vulcanização por radiação/peróxido [40].

Os sistemas de vulcanização são compostos por agentes de vulcanização, como o enxofre, que, sob aquecimento, quebram as ligações duplas do poli-isopreno e ligam as cadeias do elastômero promovendo aumento da resistência mecânica e da dureza. Os aceleradores também compõem o sistema de vulcanização, os quais comportam-se como doadores de enxofre e, como o nome sugere, atuam acelerando o processo. Alguns exemplos de aceleradores são o dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD), dietilditiocarbamato de zinco (ZDEC) e o etil

fenil ditiocarbamato de zinco (ZEPC), sendo os dois últimos ditiocarbamatos que caracterizam-se como aceleradores extremamente rápidos [39,41]. A **Figura 13** apresenta a estrutura molecular do acelerador ZEPC, onde pode ser observada a presença de quatro átomos de enxofre. Por fim, os ativadores da vulcanização têm como objetivo estimular o sistema de aceleração e aumentar sua eficácia, sendo os óxidos metálicos, principalmente o de zinco, o mais utilizado. O sistema de vulcanização recebe uma classificação baseada na relação acelerador/enxofre (A/S). A vulcanização é classificada como convencional quando a relação A/S está entre 0,1 e 0,6, formando assim, mais ligações polisulfetos. Quando A/S encontra-se entre 1,2 e 2,5 a vulcanização é classificada como semieiciente, sendo encontradas ligações moni-, di- e polisulfeto entre as cadeias poliméricas. A vulcanização é dita eficiente quando A/S é maior que 2,5 e há maior quantidade de ligações mono e dissulfeto. Os sistemas convencionais geralmente apresentam maior resistência à tração, enquanto os eficientes apresentam envelhecimento mais lento [39].

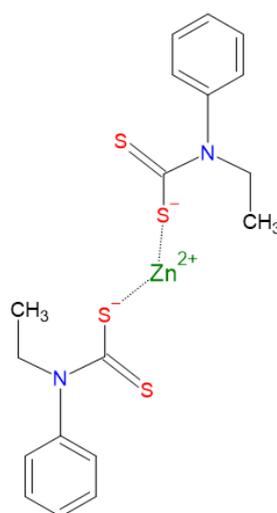


Figura 13: Molécula do acelerador ultrarrápido ZEPC.

Adaptado de [41].

2.5.2 Processamento e aplicações do látex de borracha natural

Os métodos de processamento do látex de borracha natural variam de acordo com o produto desejado. Se tratando de luvas, balões e preservativos, o método utilizado é a moldagem por imersão. Esse processo se resume na limpeza dos moldes e posterior secagem dos mesmos, imersão do molde em uma solução que facilite a coagulação do látex e secagem da mesma, seguida pela imersão na formulação de látex e sua secagem, lixiviação dos produtos adicionados ao látex que não foram incorporados à ele e posterior cura e desmolde [41,42].

A moldagem por vazamento consiste no enchimento dos moldes com o material na forma líquida e a secagem do mesmo no interior do molde. Uma adaptação desse processo pode ser avaliada para a produção de luvas, mantendo o látex no interior do molde por tempo pré-determinado e, em seguida, vertendo o material não coagulado, permitindo assim o vazio no interior da luva.

Uma grande variedade de produtos pode ser produzida com látex a partir da moldagem por imersão, como é o caso de balões, preservativos e luvas domésticas, cirúrgicas ou industriais. Após a conformação, a borracha é submetida à uma técnica de vulcanização apropriada [11].

O látex da borracha natural tem demonstrado grande potencial para a área de biomateriais. Além das já usuais aplicações, como luvas e cateteres, o látex também pode ser utilizado para fabricação de curativos que estimulam a angiogênese e atuam como barreira física contra agentes infecciosos ou como sistemas de liberação controlada de fármacos [12,38,43,44]. No trabalho de Herculano *et al.* (2023) o látex de borracha natural foi utilizado para a produção de curativos oclusivos, com a incorporação de *aloe vera*, para promover a cicatrização de feridas, estimulando a proliferação celular e a angiogênese nos tratamentos de sintomas da psoríase de forma simples e econômica [45]. Curativos de látex de borracha natural

enriquecidos com hidroxiapatita e nanopartículas de prata foram desenvolvidos por Maddalozzo *et al.* (2022) e apresentaram propriedades como molhabilidade, rugosidade e atividade bacteriostática apropriadas para evitar a adesão celular e permitir a regeneração tecidual sem contaminação por microrganismos [46].

No âmbito da liberação controlada de fármacos, Herculano *et al.* (2011) produziram uma membrana de látex de borracha natural para fornecer metronidazol, um poderoso agente antiprotozoário, aumentando seu tempo de liberação em até 8 h para comprimidos orais devido à difusão lenta do medicamento através da matriz [35]. Modificações com plastificantes do látex de borracha natural para incorporação de medicamentos também foi investigada e demonstrou que um controle ainda maior da liberação de fármacos pode ser obtido [47]. O látex de borracha natural concentrado misturado com diferentes quantidades de hidroxipropilmetilcelulose ou etilcelulose também foi estudado para o revestimento de comprimidos de ingestão oral e perfis cinéticos de liberação do fármaco de até 9 h foram encontrados [48].

O desenvolvimento de luvas cosméticas, ou até mesmo luvas de proteção de trabalhadores das mais diversas áreas, com maior resistência, flexibilidade e durabilidade é essencial para diminuir a frequência de troca das mesmas. Dessa forma, formulações de compostos à base de látex de borracha natural mostram-se uma alternativa eficiente e de baixo custo [14]. Mussagy *et al.* (2023) promoveram a incorporação de um corante natural biocompatível ao látex de borracha natural para produção de luvas e demonstraram a capacidade de processamento, propriedades mecânicas e viabilidade celular apropriadas para a comercialização das mesmas [49]. Herkins e Cornish (2023) realizaram a avaliação da durabilidade de diversos elastômeros comerciais e, a partir de testes mecânicos, como os de relaxamento de tensão, tração e rasgamento, perceberam que as luvas de látex natural superaram em muito as feitas de elastômeros sintéticos [50]. Ainda sobre a possibilidade de aplicação do

látex de borracha natural na produção de luvas, Wiroonpochit *et al.* (2023) produziram luvas com propriedades antiestáticas, para aplicações na indústria de semicondutores e em procedimentos médicos, a partir da incorporação de nanotubos de carbonos em borracha natural [51].

Complementarmente, o uso de látex de borracha natural vem sendo priorizado não somente pelas suas propriedades mecânicas e químicas atraentes para uma ampla gama de aplicações, mas também devido à sua origem renovável [52]. Há décadas observa-se a tentativa de pesquisadores e empresas de substituir matérias primas que agridam o meio ambiente, seja na sua produção ou após o seu descarte, por materiais de fonte renovável, como é o caso do látex de borracha natural [53].

2.6 PROPRIEDADES ANTIMICROBIANAS

2.6.1 Bactérias patogênicas aos seres humanos

Dentre os microrganismos patogênicos, algumas bactérias, como a *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) e a *Escherichia coli* (*E. coli*), são encontradas nos organismos humanos saudáveis, porém, em algumas circunstâncias, devido à sua elevada capacidade de desenvolvimento de colônias e formação de biofilmes, podem ser a origem de infecções graves [54]. Dessa forma, o estudo das suas características e do seu desenvolvimento pode auxiliar no seu combate.

As espécies bacterianas são classificadas em dois grupos: bactérias Gram-positivas e Gram-negativas. Essa distinção ocorre devido às diferentes composições e estruturas das membranas celulares das bactérias [55]. De forma simplificada, a parede celular das bactérias Gram-positivas é constituída por uma única membrana citoplasmática e possui uma região de

multicamadas de peptidoglicanos, enquanto as células de bactérias Gram-negativas apresentam uma camada menos espessa de peptidoglicanos, cercada por duas membranas citoplasmáticas [54], conforme ilustrado na **Figura 14**. A parede celular das bactérias está relacionada aos mecanismos de adesão celular em diversas superfícies e apresenta um importante papel na proteção celular contra fatores externos físicos, químicos e biológicos, controlando também o formato característico das células [54].

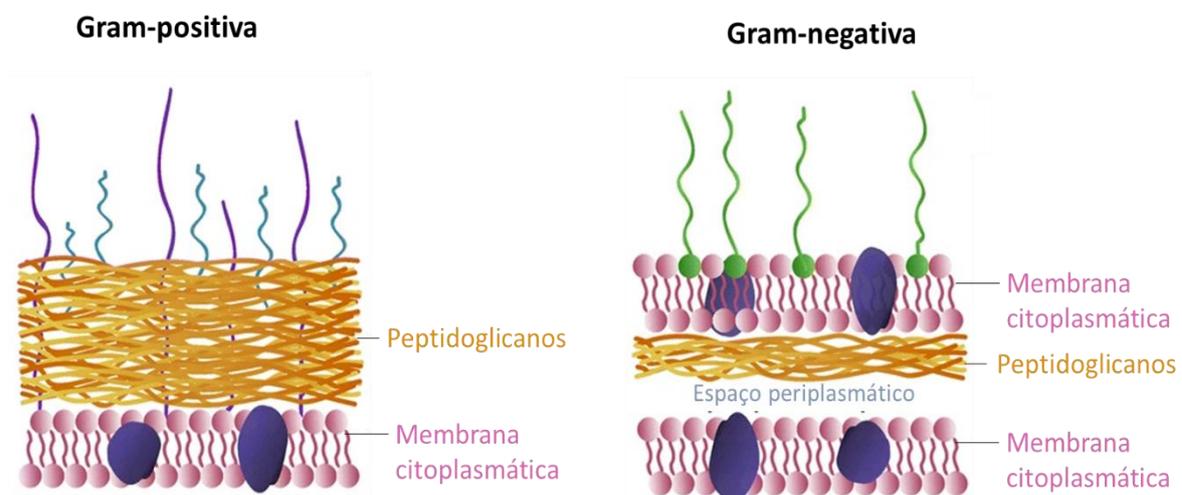


Figura 14: Diferenças entre as paredes celulares de bactérias Gram-positivas e Gram-negativas.

Adaptado de [54].

A *E. coli* é uma bactéria Gram-negativa encontrada no intestino e em todo o trato gastrointestinal dos seres humanos, sendo comumente observada em infecções urinárias [56]. Essa bactéria apresenta forma de bacilo, com dimensões aproximadas de 0,5 μm de largura por 2 μm de comprimento [55].

A *S. aureus* é uma bactéria Gram-positiva, com formato esférico [57], coloração amarelada, com diâmetro aproximado de 1 μm e seu agrupamento possui aspecto de cachos [55]. Assim como a *E. coli*, a *S. aureus* é uma das espécies patogênicas mais comuns e, ainda, é altamente danosa à saúde humana, visto que é a espécie do seu gênero com maior capacidade de produção de exotoxinas [55]. *S. aureus* é a principal bactéria encontrada em casos de

osteomielite, que é um tipo de infecção nos ossos, causada pela disseminação de bactérias da corrente sanguínea [58]. Também, de acordo com estudos de Bessa *et al.* (2015) que avaliaram feridas cutâneas infectadas por uma ou mais espécies microbianas, a *S. aureus* foi a bactéria mais comum, sendo encontrada em quase 40% dos casos [59].

Há alguns anos observa-se um aumento da resistência de microrganismos patógenos aos antibióticos e, ainda, restrições de alguns pacientes quanto ao seu uso são relatadas, sendo necessária a utilização de outros métodos de proteção [60]. Os antissépticos tópicos, como a prata (Ag), diferem dos antibióticos pois possuem múltiplos sítios de ação antimicrobiana nas células-alvo e, portanto, baixo risco de resistência bacteriana [61]. A incorporação de compostos que promovam propriedades antimicrobianas às luvas cosméticas torna-se uma alternativa à ausência de tato para percepção de sujidades sobre a luva cosmética e à dificuldade de limpeza com água.

2.6.2 Nanopartículas de prata (AgNPs)

Ao longo dos anos, a prata tem sido largamente utilizada como agente antibacteriano com elevada atividade [15,61,62]. As nanopartículas de prata (AgNPs) vêm sendo utilizadas em uma ampla gama de produtos comerciais, seja na indústria alimentícia, na forma de curativos, revestimentos de próteses ou de instrumentos cirúrgicos, devido às suas propriedades não apenas antibacterianas, mas também contra certos protozoários, fungos e vírus [16,63].

O efeito antibacteriano das AgNPs é mediado pela sua oxidação parcial e liberação de íons de prata [64]. Os mecanismos de ação antibacteriana das AgNPs ainda não são completamente elucidados, entretanto, alguns aspectos são reconhecidos, tais como sua capacidade de atuar em diferentes estruturas celulares das bactérias, principalmente aderindo-se à parede celular e à membrana citoplasmática através da atração eletrostática com proteínas

contendo enxofre, permitindo a permeabilidade da membrana e levando ao rompimento dessas estruturas [65]. Entre as hipóteses de mecanismos de ação tem-se: (i) a ligação da prata à átomos de enxofre e nitrogênio de aminoácidos, em proteínas e enzimas, comprometendo a síntese proteica; (ii) ligação dos íons Ag^+ a ácidos nucleicos e fosfatos em DNA ou RNA, impedindo sua replicação; (iii) íons Ag^+ que se ligam às membranas celulares bacterianas, causando ruptura da parede e vazamento celular [61]; e (iv) pela ocorrência de oxidação celular catalisada pela prata [65–67]. A **Figura 15** apresenta alguns dos mecanismos de ação dos íons de prata. A atividade antibacteriana multifacetada é a chave para as baixas taxas de resistência bacteriana observadas para Ag e AgNPs [64].

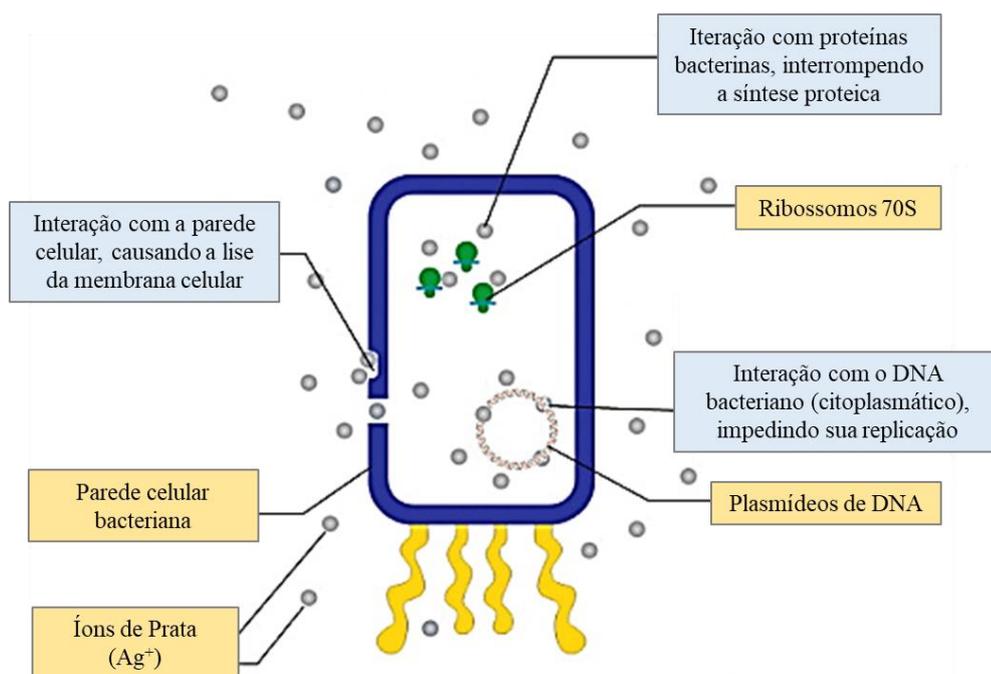


Figura 15: Mecanismos de ação em células bacterianas dos íons de prata que são liberados das AgNPs.

Adaptado de [64].

A **Figura 16** apresenta imagens de microscopia eletrônica de transmissão que demonstram que a interação das AgNPs com os peptidoglicanos, provocou a destruição da parede celular das bactérias *S. aureus* [57].

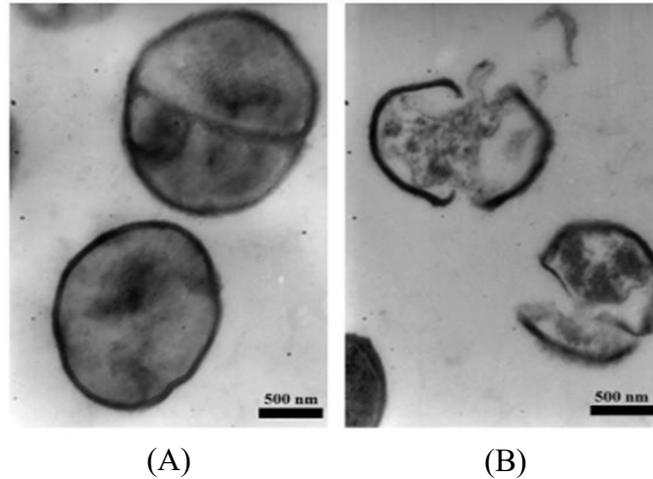


Figura 16: Microscopia eletrônica de transmissão das bactérias *S. aureus* antes (A) e depois (B) de um tratamento de 24 h com AgNPs.
Adaptado de [57].

Os estudos demonstram que partículas de prata apresentam atividade antibacteriana contra as bactérias Gram-negativas, assim como contra as Gram-positivas [62], porém, as AgNPs apresentam certa citotoxicidade e sua lixiviação em ambientes aquáticos podem causar danos ambientais e retornar para o ser humano através da alimentação. O efeito prolongado da prata nos seres humanos ainda não é bem definido, mas diversos testes *in vitro* observaram que as mesmas se acumulam em órgãos como o fígado, baço e pulmões, e apresentam certa toxicidade em células destes órgãos [68]. Sabe-se, no entanto, que a sua toxicidade está diretamente relacionada à sua concentração [60].

A prata nanométrica possui propriedades antibacterianas acentuadas devido aos mecanismos físicos, químicos e biológicos em nanoescala e à elevada área superficial por unidade de massa, aumentando os pontos de contato com bactérias e outros microrganismos [67,69]. Considerando a ação antimicrobiana da prata e a sua maior eficácia em tamanho nanométrico, é possível promover propriedades contra bactérias utilizando apenas pequenas quantidades do metal [69]. Kim *et al.* (2007) estudaram os efeitos antimicrobianos de nanopartículas de prata e demonstraram que o tamanho nanométrico permitiu o aumento da superfície de contato da Ag com os microrganismos, sugerindo que as nanopartículas possuem

aplicabilidade em dispositivos médicos como agentes de revestimento superficial [70]. Sabendo que as AgNPs se decompõem rapidamente em meio aquoso ou biológico e liberam íons Ag^+ , a incorporação dessas nanopartículas em uma matriz elastomérica, como a borracha natural, promove a dissolução parcial e liberação dos íons de prata mais lentamente [67].

2.6.3 Óxido de Zinco (ZnO)

Semelhante às partículas de Ag, os óxidos metálicos também são reconhecidos como agentes antimicrobianos [16]. Dentre os principais óxidos metálicos conhecidos, o óxido de zinco (ZnO) é um dos mais atrativos, pois ao mesmo tempo em que atua danificando a superfície de células bacterianas, como *S. aureus* e *E. coli* [18,71], possui baixa toxicidade para humanos, sendo comumente empregado em dispositivos médicos [31]. O ZnO também pode atuar danificando a superfície das células bacterianas, devido à geração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em sua superfície [17,71], causando vazamento de substâncias intracelulares e morte celular bacteriana. A incorporação do ZnO em polímeros naturais, como a borracha natural, já é realizada em seu processo de vulcanização, mas também pode atuar contra bactérias como *S. aureus* e *E. coli* [18].

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

O látex de borracha natural centrifugado com concentração de 60% em massa, em solução de hidróxido de amônio, foi adquirido com a empresa RubberSul (Estância Velha-RS). Os componentes para a formulação do látex ZnO (Votorantim S/A), ZEPC (Yasho Industries, Índia), enxofre (Basile Química) e o antioxidante fenol-estirenado (PROQUITEC Indústria de produtos químicos) foram cedidos pela empresa Borrachas Vipal (Nova Prata, RS). O hidróxido de potássio P.A. foi adquirido da Dinâmica Química Contemporânea Ltda. e o corante para látex na cor marrom foi fabricado pela Salisil Química. O lauril sulfato de sódio ($C_{12}H_{25}NaO_4S$) utilizado foi fabricado pela CRQ Química, o poli(ácido acrílico) foi produzido pela empresa Polysciences, Inc. e o surfactante Tween 80 (monolaurato de polioxietileno sorbitano) foi obtido da Sigma Aldrich. O aditivo à base de óxido metálico e nanopartículas de prata (MICROBAC) foi adquirido com a empresa S³nano (Florianópolis-SC). Entre os reagentes utilizados na dispersão coagulante estão o etanol (álcool etílico) comercializado pela empresa Dinâmica Química Contemporânea Ltda., o cloreto de cálcio dihidratado da fabricante Merck e o carbonato de cálcio também da Dinâmica Química Contemporânea Ltda. Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau analítico.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Caracterizações do aditivo antimicrobiano

O aditivo antimicrobiano utilizado neste trabalho é composto por AgNPs suportadas em óxidos metálicos, majoritariamente ZnO, e foi avaliado quanto a sua dispersão de prata, morfologia, composição química e tamanho de partícula das AgNPs.

3.2.1.1 Quantificação de prata do aditivo antimicrobiano por ICP-OES

O aditivo antibacteriano teve seu teor de prata quantificado pela técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), utilizando um espectrômetro ICP-OES ICAP 7000 da Thermo Scientific. As análises foram realizadas no Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais da Universidade de Caxias do Sul, de acordo com o método 3120-B descrito no Standard Methods for Examination of Water and Waste Water (2017). O limite de quantificação é de 0,0093 % (m/m).

3.2.1.2 Morfologia e composição química do aditivo antimicrobiano (MEV-EDS)

Para analisar a morfologia da superfície do aditivo antibacteriano, foi utilizado um microscópio eletrônico Tescon, MIRA 3 LMH. A tensão da fonte utilizada foi de 15 kV. A composição química do aditivo foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS). As microscopias foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMIC) na Universidade e Caxias do Sul.

3.2.1.3 Difração de raio X do aditivo antimicrobiano (DRX)

O padrão de DRX do aditivo foi obtido utilizando um difratômetro de pó (Shimadzu, modelo XRD-6000) equipado com um ânodo de Cu ($K\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$) na faixa de 2θ de 5° a

90°, com tempo de aquisição de 5s. O difratograma foi gerado com o auxílio do *software* QualX [72].

3.2.1.4 Tamanho de partícula e dispersão das AgNPs no aditivo antimicrobiano (TEM)

Para avaliar a distribuição de tamanho das AgNPs presentes no aditivo antibacteriano, foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão (TEM) modelo JEM 1011 JEOL, com tensão máxima de aceleração de 100 kV e faixa de ampliação entre 800x e 600.000x. As imagens foram obtidas na Universidade Federal de Santa Catarina. As medidas do tamanho das AgNPs foram realizadas em aproximadamente 110 nanopartículas.

3.2.2 Avaliação de formulações de látex de borracha natural

Com base em dados obtidos na literatura [14,18,73,74], algumas formulações à base de látex de borracha natural foram avaliadas. Para a determinação de uma formulação adequada para a produção de luvas cosméticas com propriedades antibacterianas, três etapas foram necessárias e estão resumidas no fluxograma da **Figura 17**. Em testes preliminares, observou-se que a dispersão dos reagentes na forma sólida não ocorreu de forma satisfatória. Em vista disso, duas rotas poderiam ser utilizadas para solucionar esse problema: emulsificar os reagentes antes da sua adição ao látex ou utilizar surfactantes para promover uma melhor compatibilidade entre os reagentes e a matriz de látex. Visando a praticidade e redução de custos, a fim de evitar a necessidade de preparar e armazenar os reagentes na forma de líquidos, optou-se pela utilização de um surfactante. Dessa forma, na Etapa 1 de testes, três diferentes surfactantes foram avaliados, tendo as formulações utilizadas descritas na **Tabela 1**. Após a determinação do surfactante apropriado para o processo, diferentes concentrações dos reagentes foram avaliadas

(Etapa 2) e as formulações estão descritas na **Tabela 2** (Látex puro, L1, L2, L3 e L4). Por fim, a avaliação da concentração de aditivo antimicrobiano foi realizada (Etapa 3) e as formulações avaliadas também estão descritas na **Tabela 2** (L4, L5 e Látex vulcanizado).

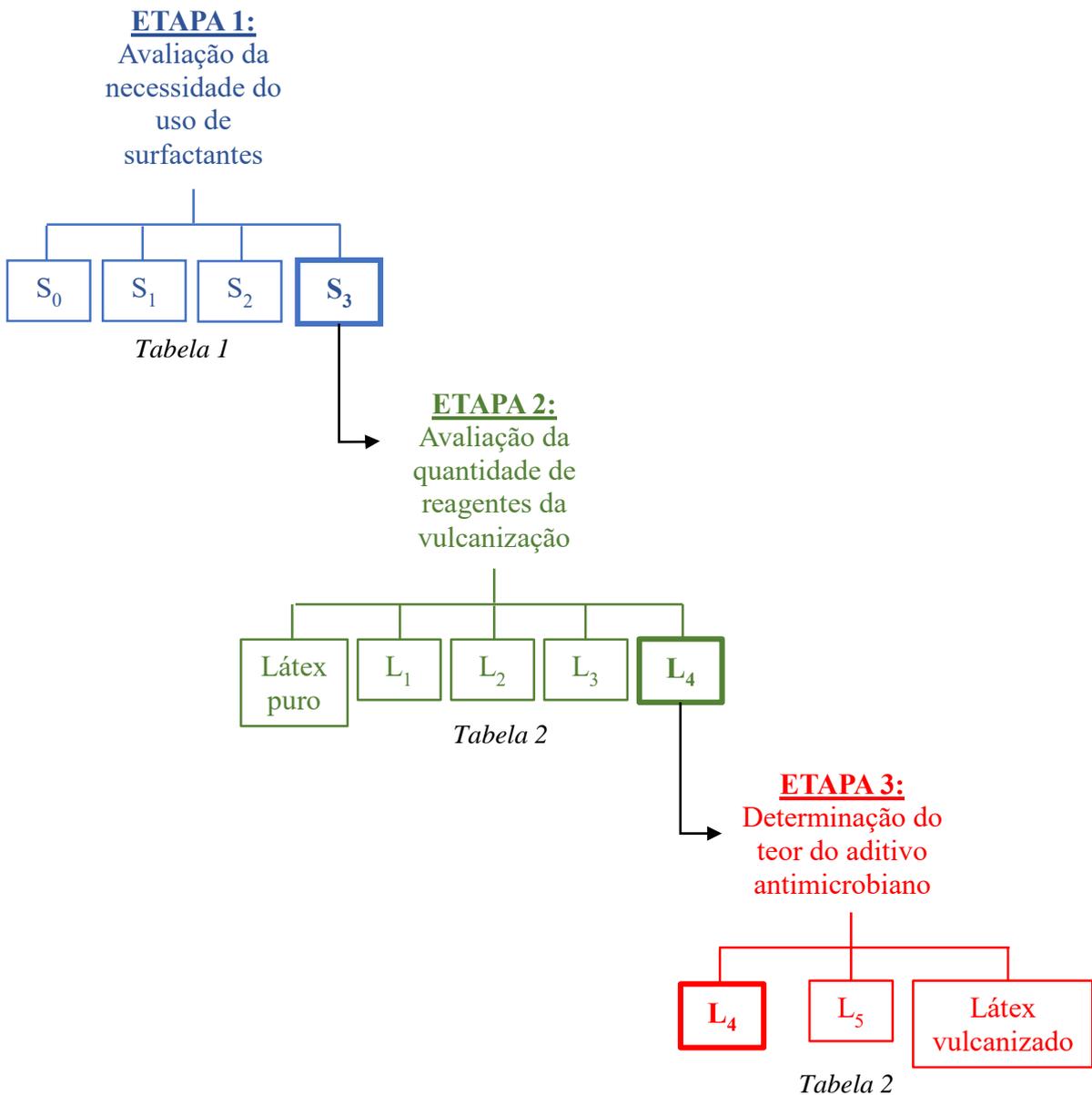


Figura 17: Etapas executadas para a determinação da formulação adequada para produção das luvas cosméticas.

Alguns parâmetros de processamento também foram avaliados com o objetivo de encontrar as condições experimentais mais adequadas para a produção do material que seria aplicado na fabricação das luvas, tais como o tipo de agitação (mecânica ou magnética), a velocidade de agitação (1000 ou 2000 rpm) e a forma de secagem (em temperatura ambiente ou em estufa, a 60 °C). A **Figura 18** resume que a forma mais adequada de realizar a mistura dos reagentes à matriz de látex é fazendo uso de um agitador mecânico com hélice, a uma velocidade de 1000 rpm, em temperatura ambiente. Ainda, a secagem das amostras foi realizada em estufa a 60 °C, por um período de 12 h. Essas condições foram utilizadas para a produção dos filmes de todas as formulações avaliadas nas Etapas 1, 2 e 3.

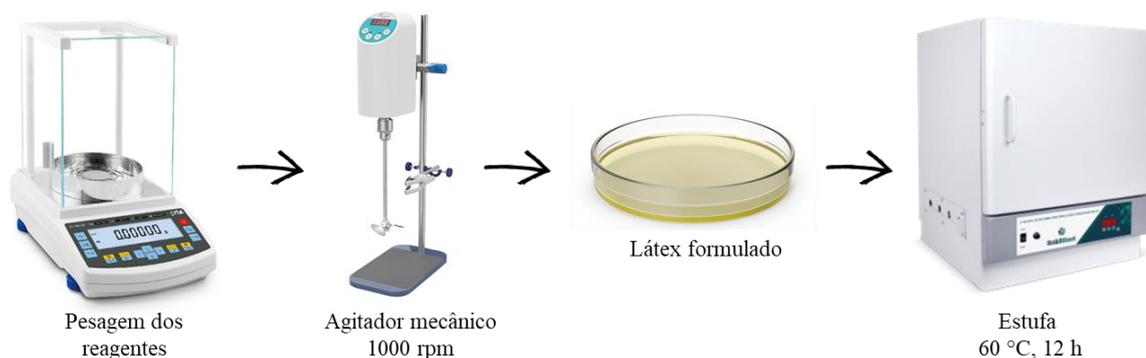


Figura 18: Condições experimentais utilizadas para fabricação das formulações à base de látex de borracha natural.

Para a realização das caracterizações das formulações avaliadas, após a mistura dos componentes, as formulações foram vertidas em placas de Petri de vidro com 140 mm de diâmetro, para posterior secagem dos filmes em estufa a 60 °C.

Como relatado no referencial teórico deste trabalho, a etapa de vulcanização é fundamental para garantir a cura do elastômero e, como consequência, promover as propriedades térmicas e mecânicas necessárias para a aplicação desejada. Dessa forma, a temperatura de vulcanização utilizada foi de 110 °C e, diferentes tempos foram avaliados. A

determinação do tempo ótimo de vulcanização para filmes foi realizada a partir da obtenção de dureza Shore A constante do material. Assim, para todos os filmes com espessura entre 1,5 e 2,0 mm o tempo de vulcanização de 45 minutos foi adotado.

Como citado, na Etapa 1, com o objetivo de auxiliar nas dispersões dos componentes das formulações do látex, três diferentes surfactantes comerciais foram avaliados: Tween 80 (monolaurato de polioxietileno sorbitano - Sigma Aldrich), poli(ácido acrílico) (25%, massa molar ~345 g/mol - Polysciences, Inc.) e lauril sulfato de sódio (dodecilsulfato de sódio P.A., CRQ Produtos químicos), como apresentado nos Ensaios S0, S1, S2 e S3.

Tabela 1: Formulações de látex para determinação do uso de surfactante.

	Ensaio S0 (phr)	Ensaio S1 (phr)	Ensaio S2 (phr)	Ensaio S3 (phr)
NRL ¹	100,00	100,00	100,00	100,00
Aditivo antibacteriano	0,50	0,50	0,50	0,50
KOH ²	0,20	0,20	0,20	0,20
surfactante A ³	-	0,50	-	-
surfactante B ⁴	-	-	0,50	-
surfactante C ⁵	-	-	-	0,50
antioxidante ⁶	0,50	0,50	0,50	0,50
ZnO ⁷	0,25	0,25	0,25	0,25
ZEPC ⁸	0,50	0,50	0,50	0,50
S ⁹	0,75	0,75	0,75	0,75

¹látex de borracha natural, ²hidróxido de potássio, ³Tween 80, ⁴poli(ácido acrílico), ⁵lauril sulfato de sódio, ⁶antioxidante fenol-estireno, ⁷ativador óxido de zinco, ⁸acelerador etil fenil ditiocarbamato de zinco (C₁₈H₂₀N₂S₄Zn), ⁹enxofre.

A avaliação da formulação da **Tabela 1** e das condições experimentais mais apropriadas baseou-se no aspecto do látex após a secagem e na quantidade de material residual de fundo não incorporado ao látex.

Como será descrito no capítulo de Resultados e Discussões, o uso de surfactante auxiliou significativamente na redução dos níveis de reagentes da vulcanização não incorporados à matriz de látex. Entretanto, uma fração residual ainda pode ser observada. Dessa forma, novas formulações, descritas na **Tabela 2**, foram propostas, para avaliar se as quantidades destes reagentes era necessária ou se reduções poderiam ser propostas.

Tabela 2: Formulações de látex com diferentes teores dos reagentes da vulcanização.

	Látex						Látex
	puro	L1	L2	L3	L4	L5	Vulcanizado
	phr	phr	phr	phr	phr	phr	phr
NRL ¹	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Aditivo antibacteriano	-	0,07	0,13	0,25	0,50	1,50	-
KOH ²	-	0,03	0,05	0,10	0,20	0,20	0,20
Surfactante ³	-	0,07	0,13	0,25	0,50	0,50	0,50
Antioxidante ⁴	-	0,07	0,13	0,25	0,50	0,50	0,50
ZnO ⁵	-	0,02	0,05	0,10	0,25	0,00	0,75
ZEPC ⁶	-	0,07	0,13	0,25	0,50	0,50	0,50
S ⁷	-	0,09	0,18	0,35	0,75	0,75	0,75

¹látex de borracha natural, ²hidróxido de potássio, ³lauril sulfato de sódio, ⁴antioxidante fenol-estireno, ⁵ativador óxido de zinco, ⁶acelerador etil fenil ditiocarbamato de zinco (C₁₈H₂₀N₂S₄Zn), ⁷enxofre.

Assim, para a determinação da formulação adequada para a produção de luvas cosméticas, reduções de 1/2, 1/4 e 1/8 da formulação inicialmente proposta foram avaliadas. Na **Tabela 2** estão relatadas as quantidades dos reagentes utilizadas, sendo a amostra denominada “Látex puro” a simples secagem do látex comercial, sem a adição de nenhum

reagente de vulcanização. As amostras L1, L2, L3, e L4 são a redução das quantidades em 1/8, 1/4 e 1/2 e a formulação inicialmente proposta, respectivamente.

Nas formulações L4, L5 e Látex Vulcanizado foram avaliados diferentes teores do aditivo antimicrobiano. Como o aditivo é à base de ZnO, na formulação L5 não foi adicionado o ZnO puro (ativador de vulcanização) e na formulação Látex Vulcanizado o teor de ZnO adicionado corresponde à soma da massa do aditivo e do ZnO puro adicionados na formulação L4. Essas alterações foram feitas com o objetivo de avaliar a atividade antibacteriana apenas das AgNPs, evitando que o excesso de ZnO (que também possui propriedades antimicrobianas) cause interferência no resultado.

Para que os reagentes adicionados ao látex possam interagir com as micelas de borracha que se encontram protegidas por uma camada de proteínas e lipídios, o tempo de mistura desses reagentes precisa ser avaliado. Após a realização de testes prévios, a **Tabela 3** apresenta os tempos de agitação utilizados após a adição de cada reagente, totalizando um tempo total de mistura de 2 h e 20 min. Devido à elevada volatilidade do hidróxido de amônio presente no NRL, uma cobertura com plástico filme foi aplicada durante o tempo de mistura.

Tabela 3: Tempos de mistura após a adição de cada reagente da vulcanização.

Reagentes adicionado	Tempo de mistura (min)
NRL ¹	10
Aditivo antibacteriano	30
KOH ²	10
Surfactante ³	10
Antioxidante ⁴	20
ZnO ⁵ e ZEPC ⁶	30
S ⁷	30

¹látex de borracha natural, ²hidróxido de potássio, ³lauril sulfato de sódio, ⁴antioxidante fenol-estireno, ⁵ativador óxido de zinco, ⁶acelerador etil fenil ditiocarbamato de zinco (C₁₈H₂₀N₂S₄Zn), ⁷enxofre.

3.2.3 Caracterização das formulações de látex de borracha natural

3.2.3.1 Resistência à tração

O ensaio de resistência à tração consiste na aplicação de uma força de tração axial no corpo de prova, causando a deformação do material na direção do esforço. Os filmes (secos em placas de Petri) foram cortados na forma de alteres, nas dimensões reportadas na **Figura 19** e o ensaio de resistência à tração foi realizado de acordo com a ISO 37:2017(E), utilizando uma máquina universal de ensaios EMIC, com capacidade máxima de 30 kN e com uma velocidade de 500 mm/min, onde uma carga uniaxial crescente é aplicada à amostra. O resultado foi obtido a partir de uma média de cinco medições realizadas no Laboratório de Materiais (LAMAT) da Universidade de Caxias do Sul.

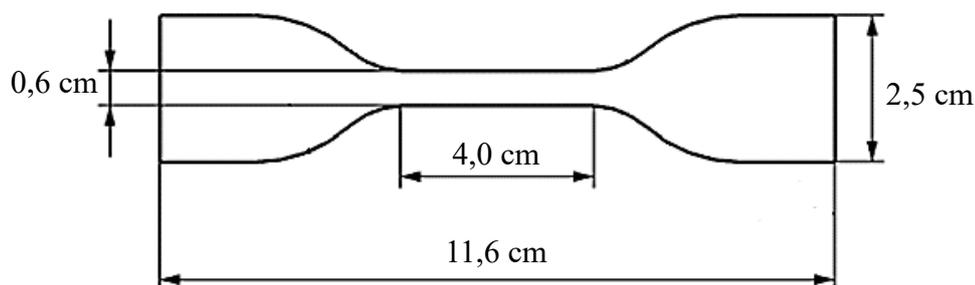


Figura 19: Dimensões do corpo de provas utilizado para o ensaio de resistência à tração.

3.2.3.2 Resistência ao Rasgamento

As amostras foram avaliadas quanto à sua resistência ao rasgamento de acordo com a norma ASTM D624-00, onde cinco corpos de prova (secos em placas e Petri) foram avaliados quanto à aplicação de uma força longitudinal até o seu rasgamento em uma máquina universal de ensaios EMIC, no Laboratório de Materiais (LAMAT) da Universidade de Caxias do Sul.

3.2.3.3 Dureza

A dureza Shore A dos compósitos foi medida com um durômetro Shore A (Mainard, modelo M-709), no Laboratório de Materiais (LAMAT) da Universidade de Caxias do Sul, de acordo com a ASTM - D2240. O resultado foi obtido a partir da média de cinco medições. A espessura do material exigida pela norma foi obtida utilizando recipientes com menor diâmetro para a secagem das amostras.

3.2.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a análise da morfologia da superfície dos aditivos antimicrobianos, assim como dos filmes produzidos foi utilizado um microscópio eletrônico Tescon, MIRA 3 LMH. A tensão da fonte utilizada foi de 15 kV. A dispersão dos aditivos antimicrobianos na matriz elastomérica foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS). As microscopias foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMIC) na Universidade e Caxias do Sul.

3.2.3.5 Ângulo de contato

A molhabilidade dos filmes de látex produzidos pode ser avaliada a partir das medições do ângulo de contato. A **Figura 20** apresenta como são realizadas as medições do ângulo de contato, onde uma reta tangente é traçada no ponto de intersecção entre a amostras sólida e o líquido. A molhabilidade é definida como o contato contínuo, resultado de interações físicas, de um líquido com uma superfície sólida. A avaliação dessa característica é importante uma vez que o crescimento e adesão microbiana são favorecidos em superfícies hidrofóbicas, já que

as mesmas não interagem com a água do ambiente, absorvendo-a, permitindo que a umidade seja utilizada para o crescimentos de colônias de bactérias [55,75].

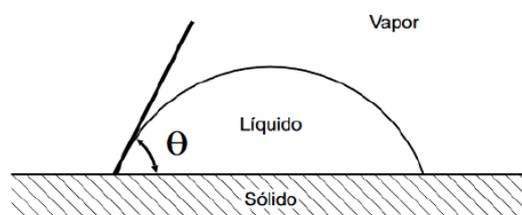


Figura 20: Representação esquemática da medição do ângulo de contato [75].

A hidrofilicidade dos filmes de látex com a incorporação de dois diferentes teores dos aditivos com Ag também foi investigada por meio da avaliação do ângulo de contato. Para tal, uma gota de água destilada foi inserida sobre a superfície dos filmes em três pontos distintos da amostra. Foram realizadas dez medições do ângulo de contato para cada gota inserida com o auxílio de um equipamento da marca Phoenix, modelo 150, localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCMAT) da Universidade de Caxias do Sul.

3.2.3.6 Densidade de ligações cruzadas

A densidade de ligações cruzadas de um composto vulcanizado é a soma das ligações mono, di e polissulfídicas, sendo a razão entre as quantidades de acelerador e de enxofre (A/S) de uma formulação elastomérica um fator de influência no tipo de ligações cruzadas formadas [76].

Inicialmente três corpos de prova de 20x20x1 mm, de cada amostra, foram cortados e pesados (m_1) para posterior imersão em tolueno por 5 dias. A densidade de ligações cruzadas (X_c , em $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$) foi calculada a partir da equação de Flory-Rehner (Equação 1) [77]:

$$X_c = - \frac{[\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi \cdot v_2^2]}{v_t \cdot (v_2^{1/3} - v_2/2)}$$

(Eq. 1)

onde χ é o parâmetro de interação polímero-solvente (0,413), v_t é o volume molar do solvente (106,3 cm³/mol) e v_2 é a fração volumétrica da borracha inchada, calculada pela Equação 2.

$$v_2 = \frac{\frac{m_1}{\rho_1}}{\frac{m_1}{\rho_1} + \frac{(m_2 - m_3)}{\rho_t}}$$

(Eq. 2)

onde ρ_t é a densidade do solvente e ρ_1 é a densidade da borracha, m_1 é a massa inicial da borracha, m_2 é a massa da borracha inchada (pesada logo após a sua retirada do solvente) e m_3 é a massa da borracha seca (60 °C, 24 h) após o inchamento.

3.2.3.7 Inchamento em solventes

Para determinar a resistência das formulações dos filmes de látex de borracha natural produzidos em contato com solventes habitualmente utilizados para higiene, foram realizados testes de índice de inchamento baseados em adaptações da norma ASTM D3616-95. Os solventes utilizados nesta análise foram etanol 70% (v/v) e água com detergente neutro com concentração de 2,5% (m/v). Tempos de contato das amostras nos solventes foram de 18 h, como determinado na norma, bem como uma extrapolação para 40 h. Os resultados foram obtidos a partir da média de três corpos de prova para cada formulação avaliada.

3.2.3.8 Envelhecimento acelerado

Visando a produção de luvas com elevada durabilidade, o envelhecimento acelerado em estufa foi realizado para algumas formulações para posterior avaliação das propriedades mecânicas. A determinação dos parâmetros foi realizada com o auxílio de uma calculadora de envelhecimento acelerado online, disponível no site do Packaging Compliance Labs [78]. Os parâmetros utilizados foram a temperatura da estufa (55 °C), a temperatura ambiente da prateleira que as amostras seriam armazenadas em tempo real (23 °C) e Q10 igual a 2,0. Três diferentes prazos de validade foram escolhidos e seus respectivos tempos em dias em estufa estão reportados na **Tabela 4**.

Tabela 4: Tempos de condicionamento na estufa utilizados para o envelhecimento acelerado das amostras.

Prazo de validade	Tempo de condicionamento em estufa (dias)
6 meses	20
1 ano	40
2 anos	80

Alguns rodízios da localização das amostras no interior da estufa foram realizados com o objetivo de garantir uma distribuição de calor uniforme durante a realização do envelhecimento.

3.2.3.9 Citotoxicidade indireta (MTT)

Antes dos ensaios, as amostras foram submetidas à desinfecção com radiação ultravioleta por 4 h com um dos lados do filme voltados para cima e, posteriormente, mais 4 h

com o outro lado do filme voltado para cima, totalizando 8 h de desinfecção com radiação ultravioleta. Para a análise de citotoxicidade indireta com brometo de 3-(4,5-dimetil-2-tiazolil)-2,5-difenil-2H-tetrazólio (MTT), o meio de cultura DMEM suplementado com 10% de soro fetal bovino (SFB) e 1% de penicilina/estreptomicina (P/S) foi adicionado às amostras em concentração de 0,1 g de amostra/mL de meio durante 24 h, em temperatura de 37 °C e em 5% de CO₂. Posteriormente, a citotoxicidade foi avaliada pelo método indireto do ensaio de MTT conforme ISO 10993-12. As células L929 foram semeadas a uma densidade de 5x10⁴ células/mL em 100 µL de meio de cultura DMEM suplementado. Após obtenção de confluência 70-80%, as células foram tratadas com a solução de extração obtida pela imersão das amostras durante 1, 2 e 7 dias. O controle negativo foi realizado com o meio DMEM (10% de SFB e 1% P/S) e para o controle positivo foi utilizado DMSO 5% (dimetilsulfóxido). A leitura foi realizada em espectrofotômetro a 570 nm e os resultados, em triplicata, foram expressos em porcentagem de viabilidade. A absorbância do controle negativo representou 100% de viabilidade e os valores das células tratadas foram calculadas como porcentagem do controle.

3.2.3.10 Atividade antibacteriana

Para os ensaios bacterianos foram utilizados os microrganismos *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Para cada um dos microrganismos foram avaliados dois meios de cultura distintos: o teste de difusão em ágar com caldo Müeller-Hinton (meio semissólido) e o caldo Müeller-Hinton (meio líquido). Todas as amostras foram submetidas à desinfecção com radiação ultravioleta por 4 h viradas com um dos lados do filme para cima e, após, mais 4 h com a outra face do filme voltada para cima, totalizando 8 h de desinfecção com radiação ultravioleta.

As culturas bacterianas foram inoculadas em solução salina tamponada (PBS) e ajustada a turbidez com a escala 0,5 de McFarland, seguida de leitura em espectrofotômetro de absorvância entre 0,1 e 0,5, em comprimento de onda de 600 nm (indicando uma concentração aproximada de $1,0 \times 10^8$ UFC/mL). Posteriormente, a suspensão foi diluída para proporção de 1:100 para obtenção da concentração de $1,0 \times 10^6$ UFC/mL para utilização no meio de cultura do teste de difusão em ágar e novamente diluída na proporção 1:100 para uma concentração de $1,0 \times 10^4$ UFC/mL para o cultivo em caldo Müeller-Hinton (MH).

No teste de difusão em ágar, as placas foram separadamente inoculadas com *E. coli* e *S. aureus*. Em seguida, as amostras dos filmes de látex produzidos foram colocadas sobre o meio de cultura e mantidas em estufa de inoculação por 24 h a 37 ± 1 °C.

Para a análise em meio líquido, em cada poço de inoculação foi adicionado 1 mL do caldo Müeller-Hinton e 50 µL da solução contendo $1,0 \times 10^4$ UFC/mL. Os filmes foram adicionados aos poços e mantidos em estufa a 37 ± 1 °C por 24 h. Após este período, foram adicionados 60 µL de Resazurina 0,01% em cada poço com caldo MH e acomodados em agitador do tipo Shaker sob agitação de 15 rpm e temperatura de 37 °C por 1 h. Por fim, os meios com coloração azulada, ou seja, semelhante ao controle negativo, foram novamente inoculados em meio semissólido a 37 ± 1 °C por 24 h. Esta avaliação em meio líquido e posterior inoculação em ágar tem como objetivo avaliar se as amostras possuem comportamento bacteriostáticos, ou seja, impedem que as bactérias cresçam e se reproduzam ou se os filmes são bactericidas e matam bactérias [61].

3.2.4 Fabricação das luvas cosméticas

3.2.4.1 Processo de moldagem por imersão e vazamento

O desenvolvimento dos diferentes materiais com as características adequadas para a produção das luvas cosméticas com propriedades antimicrobianas é o objetivo principal deste trabalho. Entretanto, visando a aplicação das luvas, tais materiais precisam ser facilmente processados e moldados. Diferentes formas de moldagem podem ser aplicadas, dependendo, principalmente, da forma do objeto a ser produzido e da matéria-prima utilizada. O látex de borracha natural possui ampla gama de formas de moldagem, no entanto, para a produção de luvas, a moldagem por imersão é a mais utilizada [11].

Após a determinação da formulação mais adequada, a processabilidade do material foi avaliada. A produção das luvas cosméticas foi realizada a partir da moldagem por imersão ou vazamento, tendo diferentes tipos de moldes e tempos de imersão como variáveis principais do processo.

3.2.4.2 Produção das luvas cosméticas

Para a produção das luvas pelo processo de imersão, moldes de gesso dentário e ABS (acrilonitrila butadieno estireno) foram utilizados. Como apresentado pelo fluxograma da **Figura 21**, os moldes foram inicialmente higienizados com detergente neutro e água e posteriormente secos em estufa. Em seguida, os moldes foram imersos por 1 min e 30 s em uma dispersão coagulante (**Tabela 5**) e retornaram à estufa, a 60 °C, até a secagem completa.

Diferentes tempos de imersão na formulação de látex foram avaliados – 1, 2, 5 e 10 min. Realizou-se a secagem do látex também em estufa (60 °C), por 6 h. Após a secagem, as luvas foram retiradas dos moldes com o auxílio de uma solução desmoldante (carbonato de cálcio 10% (m/v)). As luvas foram então lixiviadas por 3 min em água destilada (60 ± 2 °C) para remoção do excesso de reagentes químicos da sua superfície. A vulcanização foi realizada com temperatura de 110 °C, por 45 min.

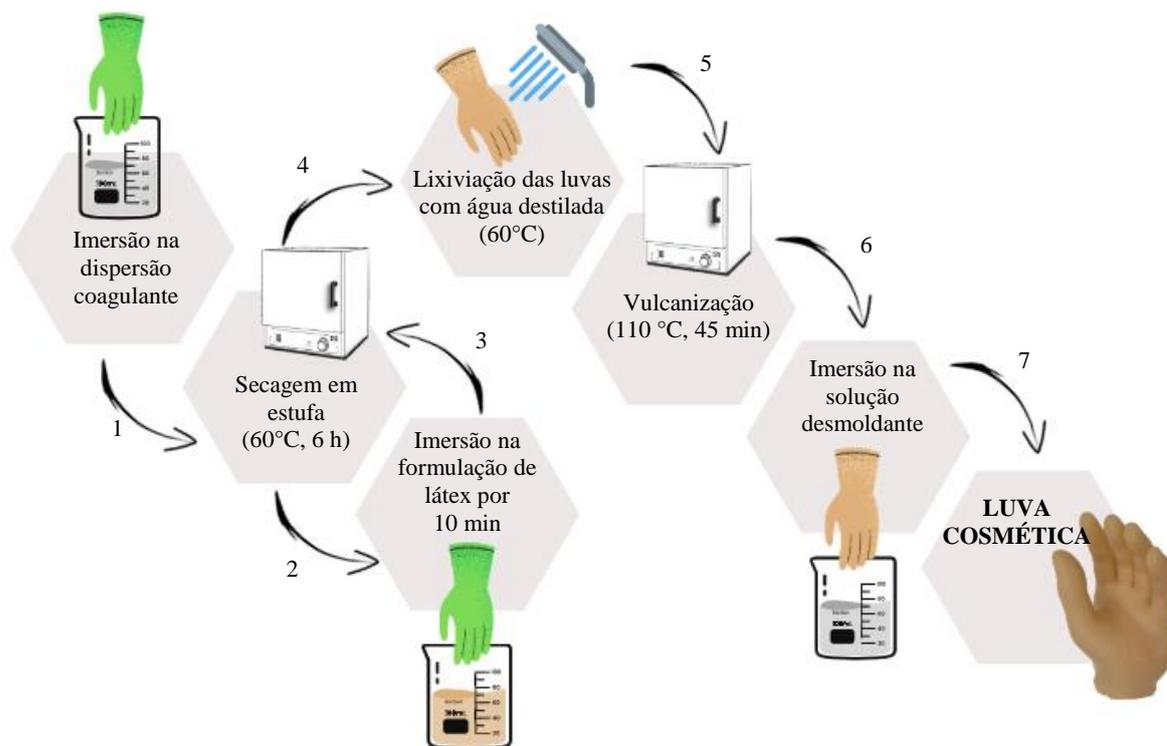


Figura 21: Etapas do processo de produção das luvas de látex por moldagem por imersão.

Tabela 5: Composição da dispersão coagulante.

Reagentes	Concentração (%(m/m))
Água destilada	32,5
Etanol 70%	32,5
CaCl ₂	32,6
CaCO ₃	1,3
Bentonita	1,1

CaCl₂ (cloreto de cálcio), CaCO₃ (carbonato de cálcio)

Após a avaliação do processo de moldagem por imersão, também foram realizados testes de moldagem por vazamento, onde um molde negativo de ABS foi utilizado. O molde

negativo foi preenchido com o látex formulado e, após o período definido como o mais apropriado pela moldagem por imersão, o látex não coagulado foi removido do interior do molde. As demais etapas foram realizadas da mesma forma que para a moldagem por imersão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÕES DO ADITIVO ANTIMICROBIANO

4.1.1 Quantificação de prata por ICP-OES

Os resultados da quantificação da prata no aditivo antimicrobiano indicaram um teor de 0,024% (m/m) para a prata. A concentração de prata está adequada para aplicações no látex de borracha natural com o objetivo de promover propriedades antibacterianas, visto que, conforme relatado na literatura, concentrações muito baixas deste elemento, cerca de 1 ppm (ou 0,0001%) podem ser consideradas eficazes contra bactérias [46,61].

4.1.2 Morfologia e composição química

4.1.2.1 Morfologia e composição química por MEV-EDS

A **Figura 22** apresenta a morfologia e o espectro de elementos químicos presentes no aditivo de AgNPs e ZnO. Na **Figura 22(A)** e **(B)** podem ser observadas estruturas hexagonais características do óxido de zinco [17,79], bem como outras estruturas com características esféricas compostas por óxidos de outros metais. A morfologia hexagonal do ZnO, com tamanho de partículas na faixa de 0,04 a 0,20 μm , foi relatada no trabalho de Gujel *et al.* (2018), que avaliaram as propriedades de diferentes óxidos de zinco [80]. A composição química apresentada na **Figura 22(C)** corrobora as imagens morfológicas, indicando a presença de grande quantidade de oxigênio e zinco.

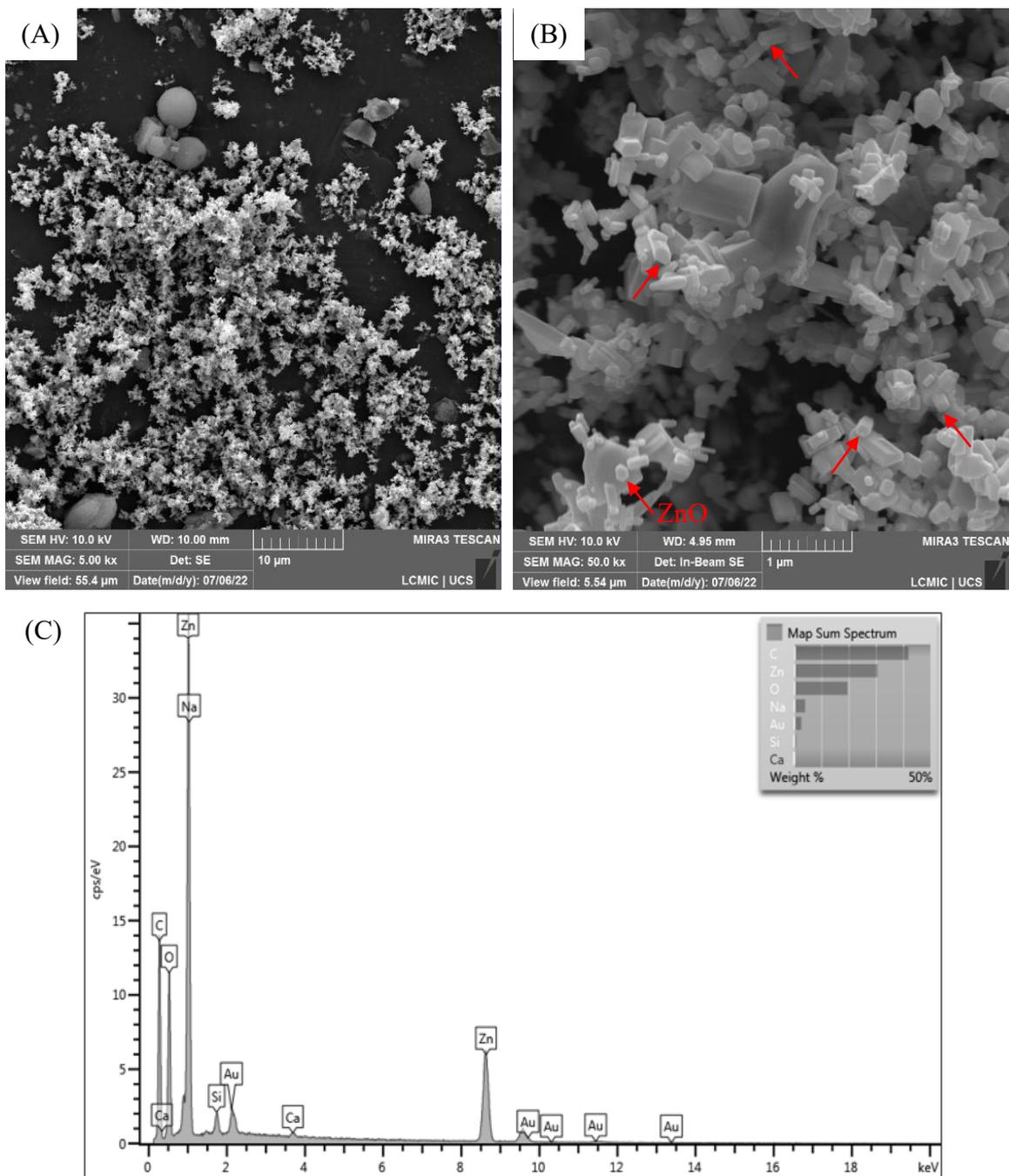


Figura 22: Morfologia das partículas do aditivo antimicrobiano à base de prata e óxidos metálicos (em sua maioria ZnO) sob aumento de 5.000x (A) e 50.000x (B). Composição química obtida por MEV-EDS (C).

O aditivo antimicrobiano utilizado neste trabalho é composto por AgNPs suportadas em óxidos metálicos, principalmente o ZnO. A escolha deste aditivo é baseada na necessidade de uma dispersão adequada do mesmo na matriz de látex, visto que aglomerações prejudicam as propriedades em nanoescala [81] e geram possíveis pontos de fratura mecânica do material.

Dessa forma, como o ZnO possui boa dispersão em látex de borracha natural, o mesmo carrega as AgNPs e promove a eficiente dispersão das mesmas. Em seu trabalho, Blachard *et al.* (2020) mostraram que a má dispersão de reagentes, como cargas de reforço e ZnO, promove reduções significativas na densidade de ligações cruzadas e, como consequência, as propriedades mecânicas, como resistência à tração, são prejudicadas [82].

A redução da atividade antibacteriana em nanopartículas agregadas está baseada na diminuição da superfície de contato, quando comparada às AgNPs isoladas. O mecanismo de ação antimicrobiana das AgNPs agregadas deixa de ser baseado em suas propriedades nanométricas [65].

4.1.2.2 Difração de raio X do aditivo antimicrobiano (DRX)

O padrão de DRX do aditivo antimicrobiano utilizado neste trabalho é mostrado na

Figura 23.

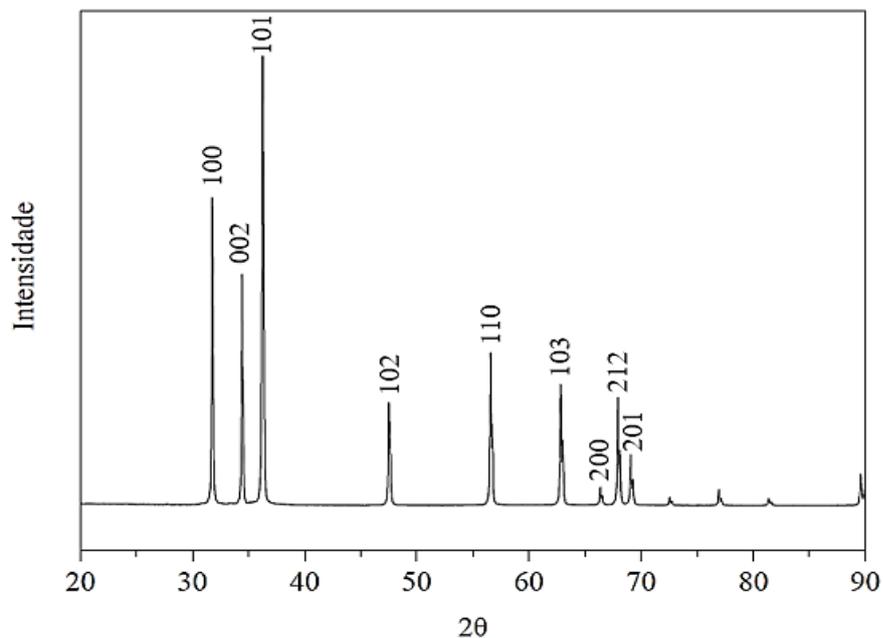


Figura 23: Padrão de DRX gerado a partir do aditivo antimicrobiano.

Todos os picos observados correspondem à fase zincita (carta nº 00-900-8877), uma forma hexagonal de ZnO, confirmando a formação deste óxido [83]. Não foram observados padrões de outras estruturas cristalinas, sugerindo que o ZnO possui alta pureza e que as AgNPs se encontram em concentrações abaixo do limite de detecção desta técnica.

4.1.2.3 Tamanho de partícula e dispersão das AgNPs em ZnO por TEM

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi utilizada para observar a dispersão e o tamanho das AgNPs no aditivo antimicrobiano utilizado. A **Figura 24(A)** e **(B)** apresenta as AgNPs suportadas em ZnO, a **Figura 24(C)** possui as partículas de ZnO em destaque, enquanto a **Figura 24(D)** mostra algumas nanopartículas de prata. As dimensões das AgNPs foram medidas a partir de imagens TEM e sua distribuição de tamanhos é mostrada na **Figura 24(E)**. As imagens de TEM mostram que as nanopartículas de prata estavam na faixa nanométrica e o tamanho médio da maioria das partículas varia entre 4 e 15 nm. As formas das AgNPs podem ser identificadas como esféricas, oval, hexagonais e arbitrárias, conforme já relatado por outros autores [84–87].

As partículas de prata em tamanho nanométrico são importantes não apenas pela maior superfície de contato, mas também para sua atividade antibacteriana. Estudos demonstram que a interação da prata com a parede celular das bactérias é favorecida em dimensões nanométricas, visto que, no caso das bactérias Gram-positivas, a espessa camada de peptidoglicanos dificulta a penetração de partículas maiores [67].

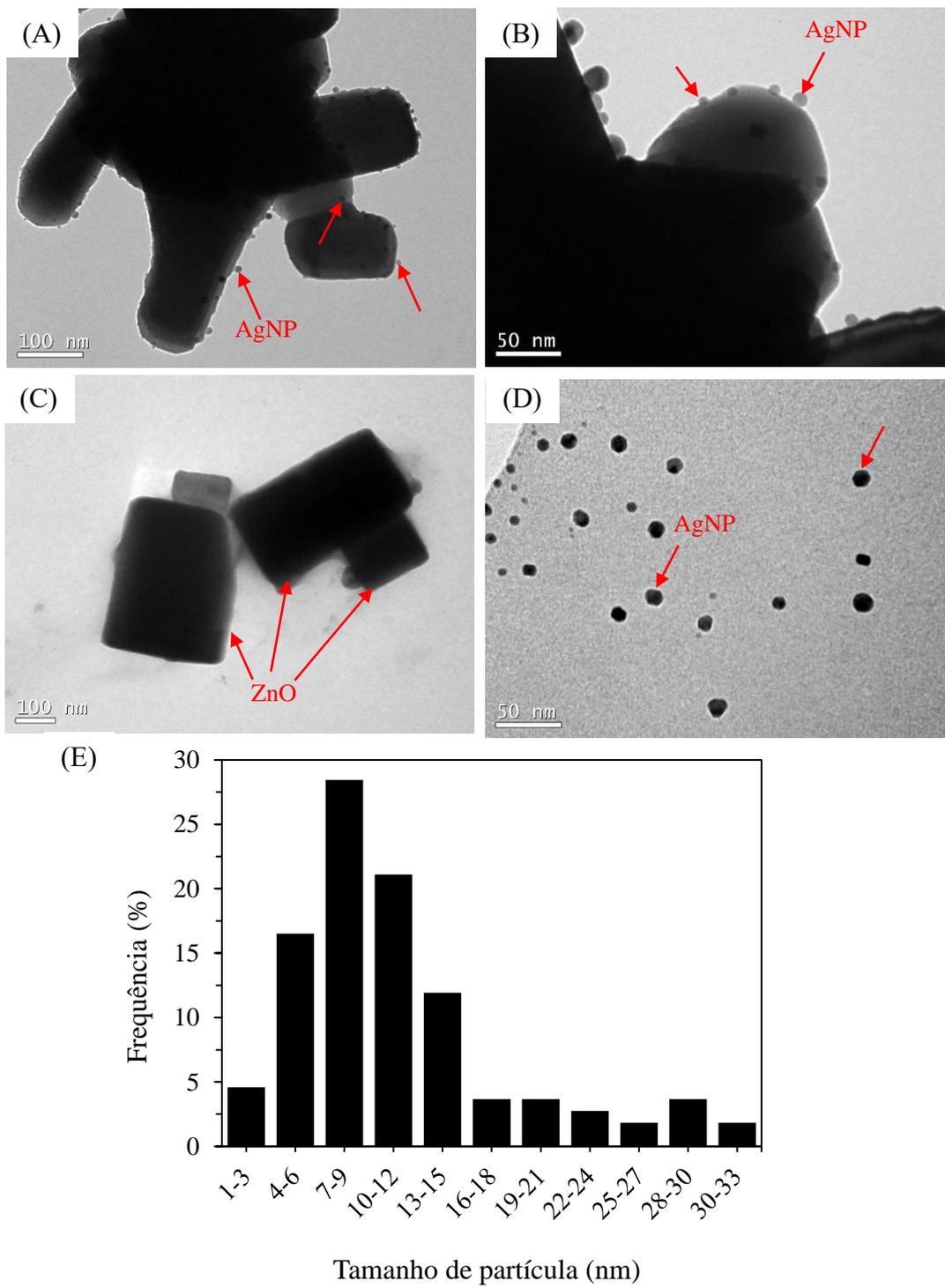


Figura 24: Micrografias TEM do aditivo antimicrobiano composto por ZnO e AgNPs (A), (B), (C) e (D); gráfico da distribuição de tamanho de partícula das AgNPs (E).

4.2 FORMULAÇÕES DE LÁTEX DE BORRACHA NATURAL

4.2.1 Uso de surfactantes

Avaliando os filmes produzidos nos ensaios com e sem surfactantes observa-se que a fração residual apresentou uma significativa redução de volume com o uso dos surfactantes avaliados (Formulações S1, S2 e S3), como demonstrado na **Figura 25**, indicando a necessidade do uso.

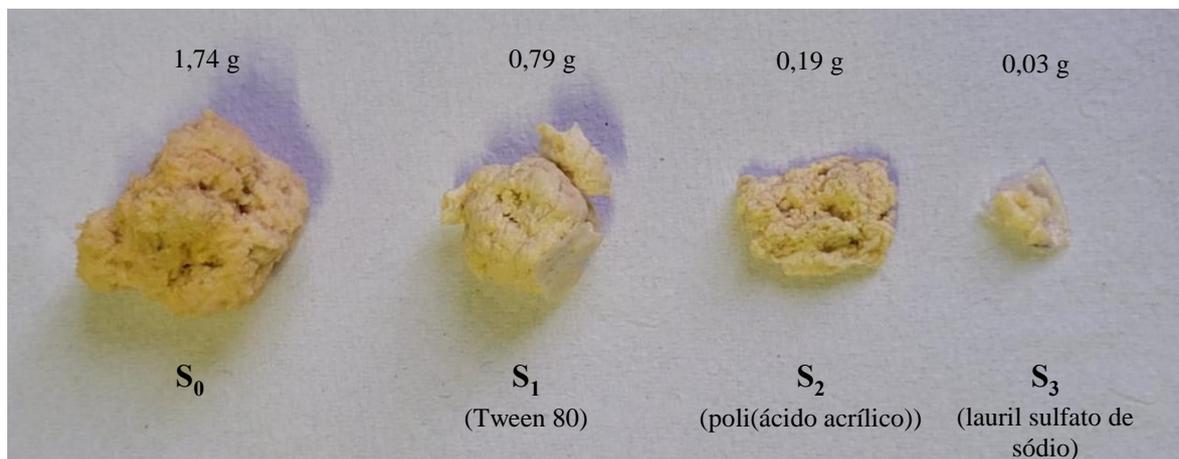


Figura 25: Frações residuais dos reagentes não incorporados ao látex dos ensaios sem e com surfactantes e suas respectivas massas.

A amostra proveniente do ensaio que fez uso do surfactante Tween 80 apresentou aspecto superficial oleoso, o que não é de interesse para a aplicação desejada, visto que a fácil aderência de sujidades à luva deve ser evitada. O Tween 80, ou também polissorbato 80, apresenta em sua estrutura molecular uma grande cadeia hidrofóbica, quando comparado a outros polissorbatos, como o 20 ou 60 [88], característica essa que pode auxiliar no aspecto mais oleoso formado na superfície do filme de látex.

Como apresentado na **Figura 26**, o poli(ácido acrílico) e o lauril sulfato de sódio apresentaram aspecto superficial semelhante ao ensaio sem surfactante, sem a característica de

oleosidade observada no ensaio com Tween 80, demonstrando serem ambos adequados para a aplicação. Porém, o poli(ácido acrílico) foi utilizado na forma líquida, enquanto o lauril sulfato de sódio é um sólido, assim como os demais reagentes adicionados ao látex. Dessa forma, a escolha pelo uso do lauril deu-se não apenas pela incorporação mais eficiente dos reagentes ao látex, mas também pela sua manipulação facilitada.

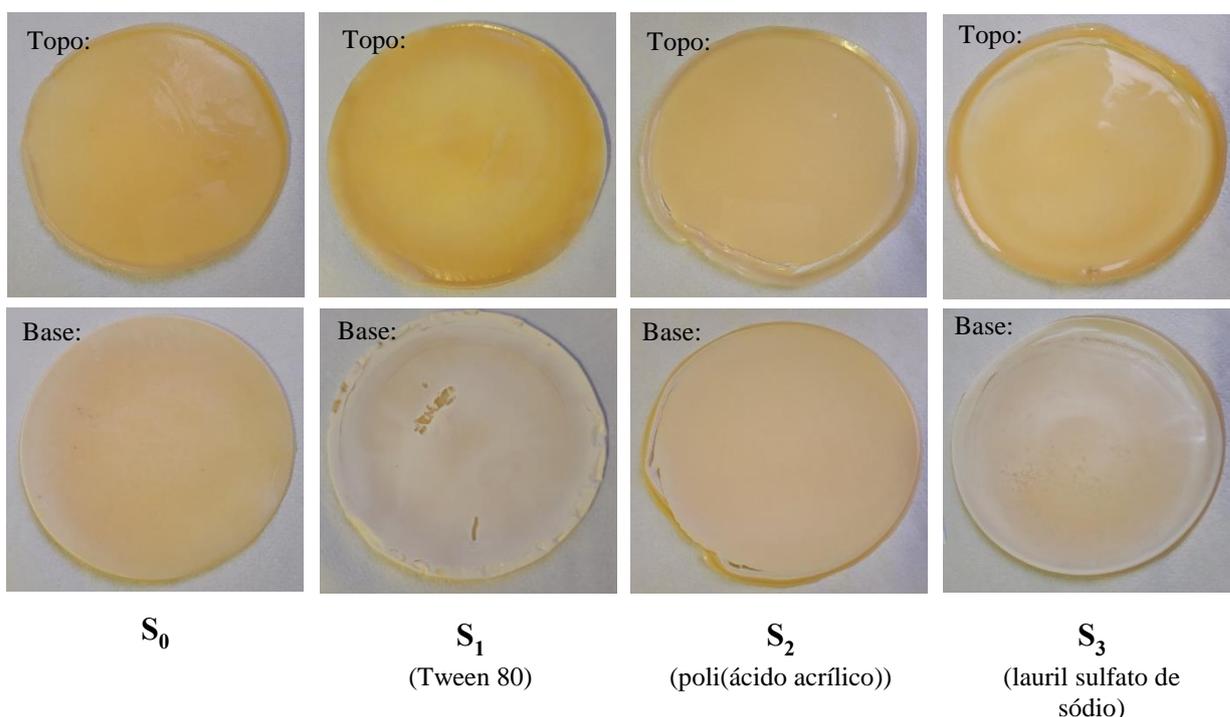


Figura 26: Filmes de látex de borracha natural produzidos sem e com diferentes surfactantes comerciais.

4.2.2 Quantidade de reagentes da vulcanização

Após a seleção do lauril sulfato de sódio para ser utilizado como surfactante na composição do látex, ainda foi observada certa fração residual, ou seja, parte dos reagentes adicionados não foi efetivamente dispersa. Dessa forma, visando a possibilidade da extinção de reagentes não incorporados à matriz de látex, novos ensaios com os mesmos reagentes da

Formulação L4 foram realizados, no entanto a quantidade dos mesmos foi proporcionalmente reduzida a 1/2, 1/4 e 1/8, sendo as mesmas reportadas na **Tabela 2** como Formulações L3, L2 e L1, respectivamente.

4.2.2.1 Resistência à tração

A fim de verificar a viabilidade da utilização de menores quantidade de reagentes do que as reportadas nas literaturas consultadas, alguns ensaios mecânicos, como resistência à tração e ao rasgamento foram realizados. Visando a aplicação das formulações de látex na produção de luvas cosméticas, é de suma importância prever o comportamento do material durante não somente o uso da luva recobrando a prótese, mas também nos momentos de colocação e retirada da mesma e de higienização.

A **Figura 27** apresentam os resultados dos testes de resistência à tração das amostras com diferentes quantidades de reagentes da formulação do látex vulcanizado, reportadas na **Tabela 2**. De acordo com os resultados observados, com a diminuição da concentração dos reagentes, ocorre uma redução gradativa na tensão máxima. A diminuição em 1/2, 1/4 e 1/8 da quantidade de reagentes provocou a redução, respectivamente, de 55,1%, 88,4% e 96,1% da tensão na força máxima. Este comportamento é esperado, uma vez que os reagentes utilizados atuam, em maior parte, no sistema de vulcanização do látex e, uma cura que resulta em uma menor quantidade de ligações cruzadas, reduz a capacidade do material de resistir à esforços mecânicos. A vulcanização confere excelentes propriedades físicas e mecânicas à borracha, promovendo a ampliação do leque de aplicações deste material. A eficiência dos reagentes de vulcanização e sua compatibilidade com matrizes são essenciais para melhorar as propriedades dos compósitos de borracha [77].

Materiais antimicrobianos com matriz de borracha natural com adição de prata e óxido de grafeno para a produção de luvas foram desenvolvidos por Li *et al.* (2022) que obtiveram formulações com resistência à tração de até 21,2 MPa [62]. A formulação L4 deste trabalho apresentou resistência à tração de 20,7 MPa, mostrando-se uma alternativa adequada.

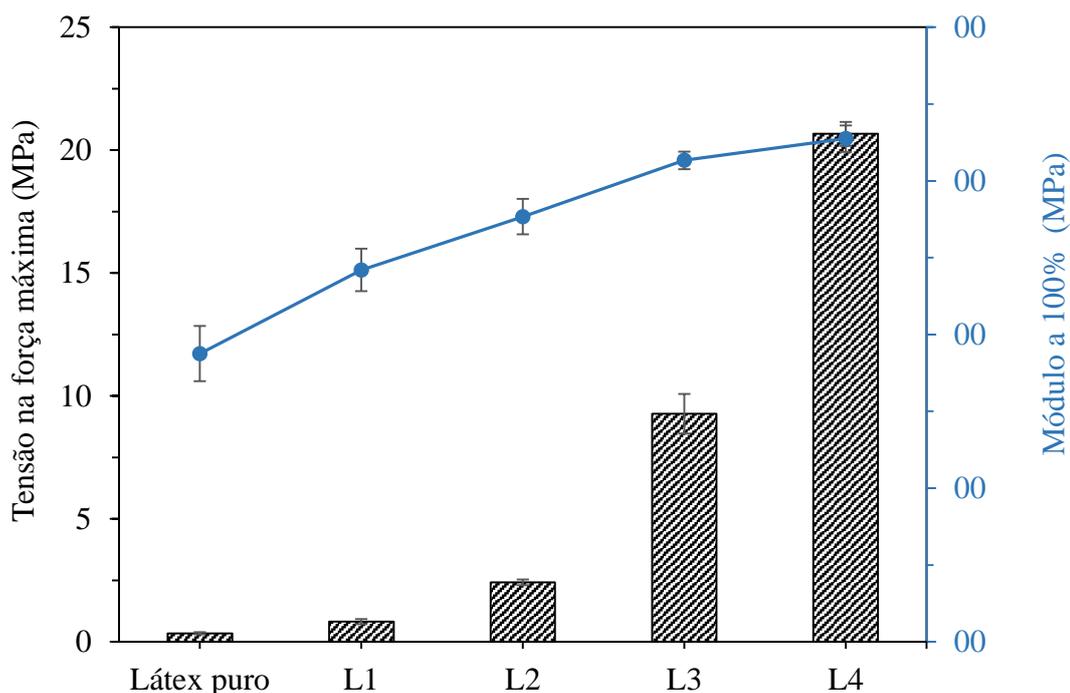


Figura 27: Análise de resistência à tração dos filmes de látex com diferentes concentrações de reagentes.

A **Figura 27** reporta o módulo a 100% do alongamento, que está associado à tensão necessária para submeter o material à pequenas deformações. Para todas as formulações avaliadas, o módulo a 100% é baixo, variando entre 0,24 e 0,33 MPa. Resultado inferior ao encontrado por Li *et al.* (2022) que obtiveram em suas formulações módulos a 100% entre 0,3 e 0,5 MPa [62]. Essas baixas tensões são uma propriedade importante visto que a luva cosmética será submetida a pequenas deformações com elevada frequência, tanto na retirada, como na recolocação da luva sobre a prótese.

Os resultados das análises de alongamento na ruptura estão apresentados na **Figura 28**. Assim como nos ensaios de resistência à tração, a diminuição da concentração dos reagentes provoca reduções significativas na capacidade do material alongar antes do rompimento. A amostra referente à Formulação L4 não possui a média dos seus resultados de alongamento máximo na ruptura reportados na **Figura 28** uma vez que a trilha do equipamento de testes universais (trilha de aproximadamente 120 cm) se encerrou antes que os corpos de prova dessa formulação fossem rompidos.

Adicionalmente, os corpos de prova da Formulação L4 retornaram para um tamanho próximo ao que possuíam antes da realização do ensaio de tração. O comprimento total do corpo de prova antes do ensaio de tração é de 11,6 cm, e após, é de aproximadamente 11,8 cm, indicando um aumento de 1,72% deste comprimento. Esse comportamento demonstra que a sua deformação permanente é baixa, indicando que o material está curado.

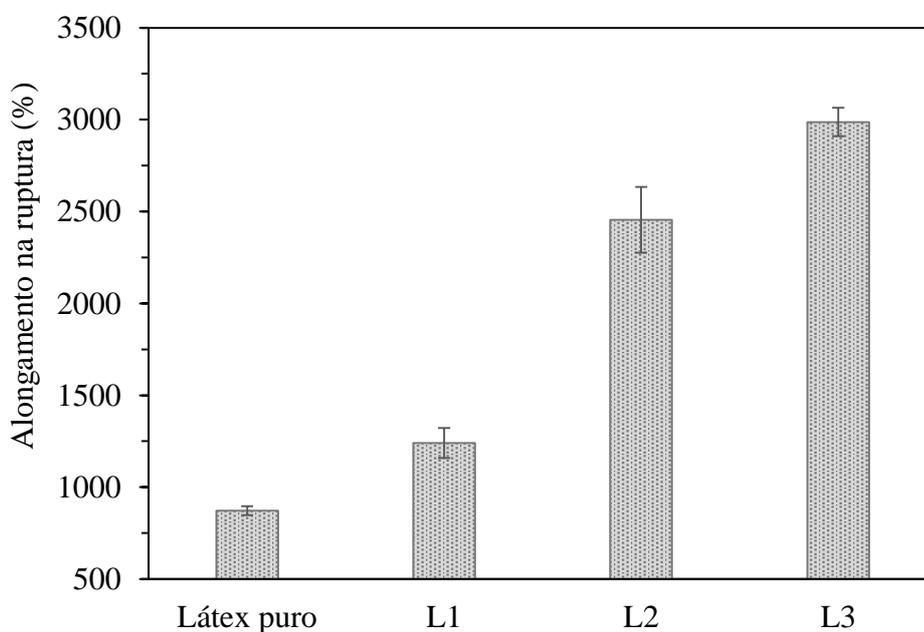


Figura 28: Análise de alongamento máximo na ruptura dos filmes de látex com diferentes concentrações de reagentes.

Outras pesquisas de desenvolvimento de materiais para produção de luvas também avaliaram o alongamento na ruptura, entre elas a de Yabuki, Tanahashi e Hoshikawa (2017) que avaliaram um elastômero termoplástico que obteve alongamento máximo de 1300% e Li *et al.* (2022) que desenvolveu luvas com matriz de látex com alongamentos inferiores a 600% [10,62]. Comparativamente, os resultados de alongamento máximo na ruptura deste trabalho, que ficaram próximos de 3000%, indicam que o material desenvolvido é promissor para a fabricação de luvas cosméticas.

Os resultados reportados acima demonstram que apesar do objetivo de diminuir a fração de reagente não incorporado ao látex ter sido atingido, tais reduções não são apropriadas no ponto de vista de propriedades mecânicas, sendo a utilização das concentrações reportadas na Formulação L4 as mais indicadas para as demais caracterizações e consequente produção das luvas cosméticas.

4.2.2.2 Resistência ao rasgamento

A fim de corroborar os resultados das análises de resistência à tração, testes de resistência ao rasgamento também foram realizados nas amostras com teores reduzidos dos reagentes e os resultados obtidos estão reportados na **Figura 29**.

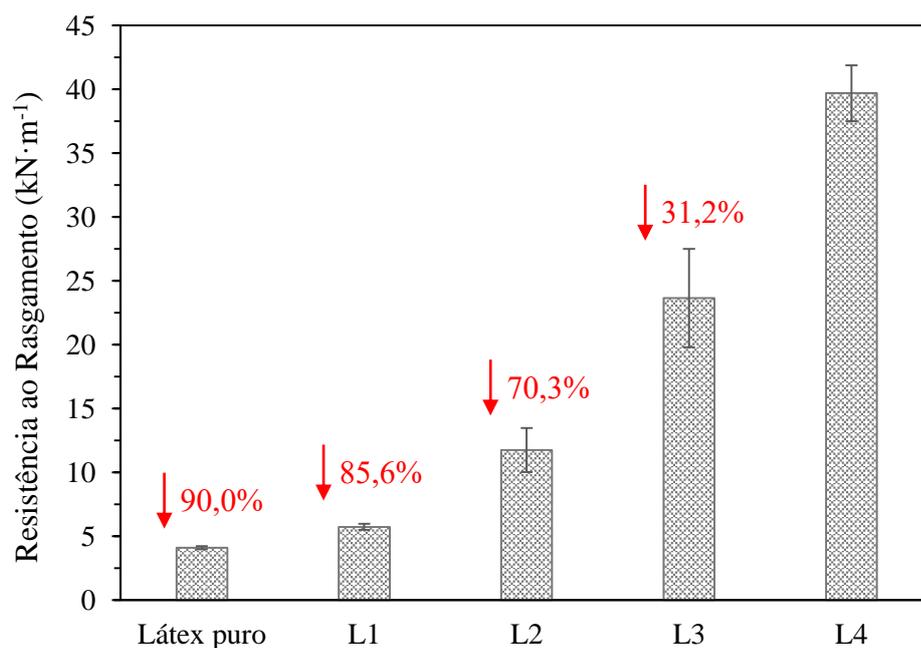


Figura 29: Análise de resistência ao rasgamento dos filmes de látex com diferentes concentrações de reagentes.

Da mesma forma, observa-se uma significativa redução, aproximadamente 31,2% na resistência ao rasgamento quando a quantidade de reagentes da Formulação L4 é reduzida pela metade (Formulação L3), de 70,3% quando é reduzida em um quarto (Formulação L2) e de 85,6% quando é reduzida em um oitavo (Formulação L1), indicando que tais diminuições das quantidades de reagentes não são adequadas para a produção das luvas.

A formulação L4 apresentou resistência ao rasgamento próxima a 40 kN·m⁻¹, resultado superior ao encontrado por Yabuki, Tanahashi e Hoshikawa (2017) que produziu luvas cosméticas com um elastômero termoplástico e borracha de silicone [10]. Resultados semelhantes, entre 23 e 37 kN·m⁻¹ também foram alcançados por Hu *et al.* (2023) após a incorporação de nanocristais de celulose modificados em uma matriz de borracha natural vulcanizada, indicando que o material desenvolvido para a produção de luvas cosméticas neste trabalho possui propriedades mecânicas adequadas, mesmo sem a incorporação de cargas de reforço [77].

4.2.2.3 Dureza Shore A

A presença dos reagentes utilizados na vulcanização do látex demonstrou uma influência superior na dureza, quando comparado à resistência à tração e ao rasgamento, dos filmes produzidos. Conforme ilustrado na **Figura 30**, mesmo utilizando uma baixa concentração dos reagentes, como na Formulação L1, a cura do látex demonstrou um salto de 16,5% da sua resistência à penetração, quando comparado ao látex puro. Para a formulação L4, o aumento da dureza foi de 34,6%, quando comparado ao látex puro. Resultados semelhantes da formulação L4 foram encontrados por Hu *et al.* (2023) que produziram borracha vulcanizada com reforço de nanocelulose que apresentava dureza Shore A entre 35 e 45 [77]. Assim como nas propriedades mecânicas, o aumento do teor dos reagentes provoca o aumento da dureza do material desenvolvido, corroborando a conclusão de que teores semelhantes aos da Formulação L4 são os mais apropriados para a produção do material desejado.

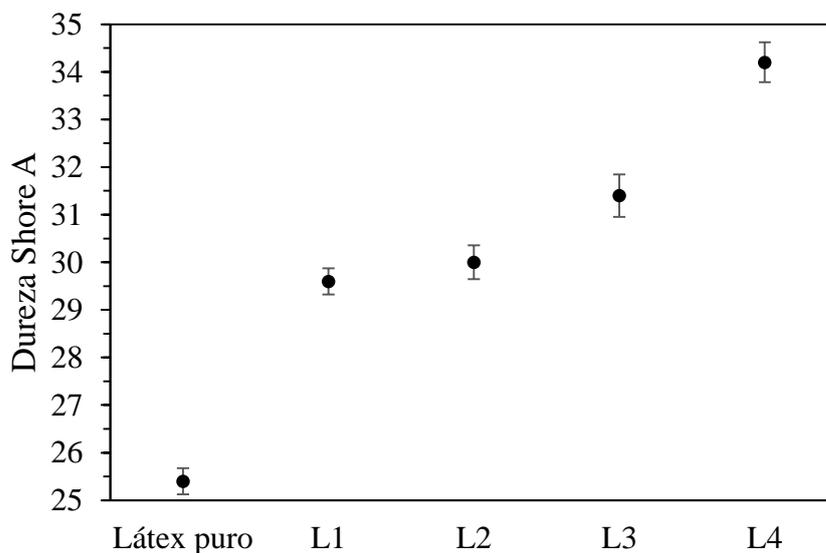


Figura 30: Análise de dureza Shore A dos filmes de látex com diferentes concentrações de reagentes.

4.2.2.4 Densidade de ligações cruzadas

A **Figura 31** mostra a densidade de reticulação das composições elastoméricas. De modo geral, os resultados demonstram que um maior número de ligações cruzadas é observado quando maiores quantidades dos reagentes da vulcanização (ZnO, ZEPC e enxofre) são utilizados. Estes resultados corroboram a maior resistência à tração e ao rasgamento, assim como com alongamento na ruptura, das formulações avaliadas. A densidade de ligações cruzadas deve ser suficiente para manter a integridade mecânica da borracha, a fim de que ela suporte carga e possua recuperação elástica após a deformação, sem que seja demasiada elevada, causando a imobilização das cadeias poliméricas e consequente produção de artefatos rígidos e facilmente quebráveis [76].

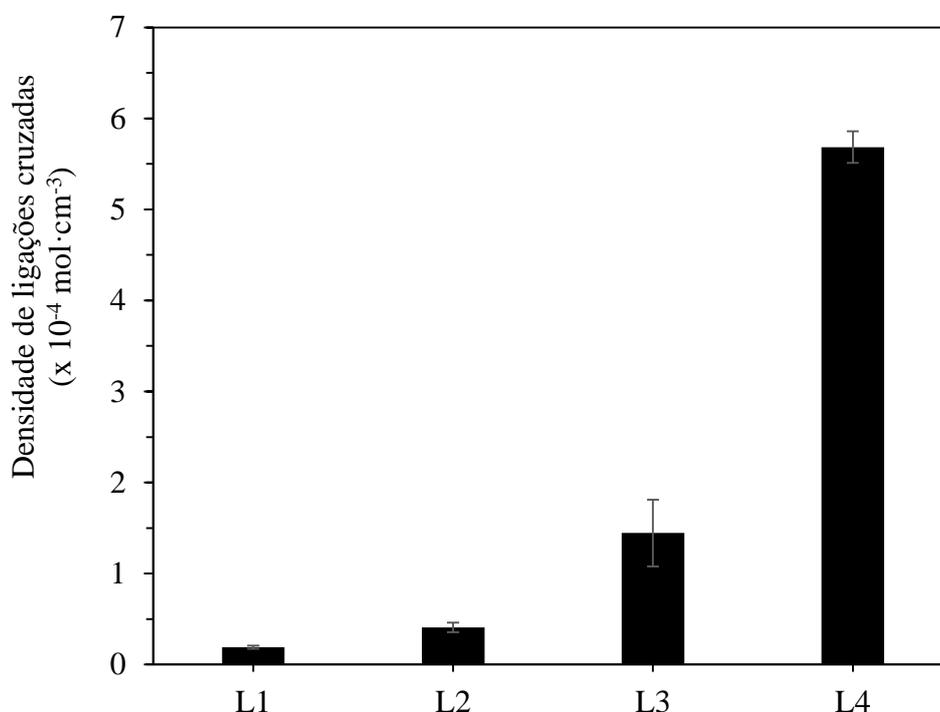


Figura 31: Densidade de ligações cruzadas das formulações de látex de borracha natural com diferentes teores dos reagentes para vulcanização.

4.2.2.5 Índice de Inchamento em Solventes

Como este trabalho tem como objetivo a fabricação de luvas cosméticas para cobertura de próteses de membros superiores, alguns testes de adaptação às atividades cotidianas dos pacientes são importantes. A análise da resistência aos solventes frequentemente utilizados na higienização diária, como etanol e água com detergente neutro, mostrou que os materiais produzidos podem ser efetivamente utilizados como barreira contra água e umidade, uma vez que o inchamento após 18 e 40 horas foi inferior à 5% (m/m) para todas as amostras e em ambos os solventes (**Figura 32**).

Além disso, esse baixo índice de inchamento demonstra que a resistência mecânica do material não será reduzida significativamente após o contato com os solventes, uma vez que os estudos realizados mostraram que as reticulações no interior do látex foram eficazes, evitando a entrada de solventes.

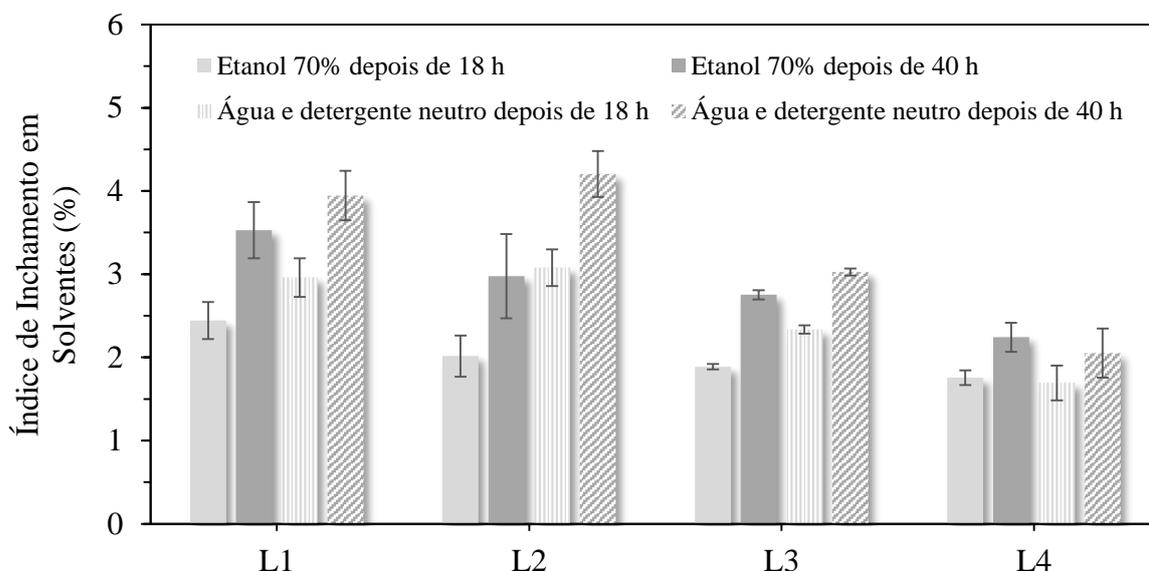


Figura 32: Índice de inchamento em solventes para higienização.

A partir dos resultados dos ensaios mecânicos, físicos e químicos acima reportados, definiu-se a Formulação L4 como a mais adequada para a produção das luvas dentre as avaliadas (Formulações L1, L2, L3 e L4 – **Tabela 2**). Complementarmente, um teor maior do aditivo antimicrobiano (Formulação L5) foi avaliado, visando, principalmente, um aumento na eficácia antibacteriana.

4.2.3 Determinação do teor do aditivo antimicrobiano

Para a caracterização da morfologia, composição química, ângulo de contato e análises de crescimento bacteriano foi comparada a formulação sem aditivo antimicrobiano (Látex vulcanizado) com dois diferentes teores do referido aditivo (0,5 phr – Formulação L4 e 1,5 phr – Formulação L5).

4.2.3.1 Morfologia e composição química

As propriedades de um elastômero dependem em grande parte da sua microestrutura, assim, a microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para estudar a morfologia dos filmes de látex com diferentes teores de aditivo antimicrobiano (Formulações L4, L5 e Látex vulcanizado). A avaliação da composição química por MEV-EDS dos filmes sem adição do aditivo antimicrobiano (Látex Vulcanizado) demonstrou que além do carbono, presente em grande quantidade devido à matriz de látex, o enxofre, utilizado como agente da vulcanização, esteve presente homogeneamente na estrutura do filme, conforme demonstra a **Figura 33**.

Outros elementos químicos como o potássio, o sódio e o fósforo também foram detectados pela técnica, porém, em concentrações muito baixas. Estes componentes estão

presentes em pequenas quantidades no próprio látex da borracha natural, estas dependentes de fatores climáticos e de características do solo [34].

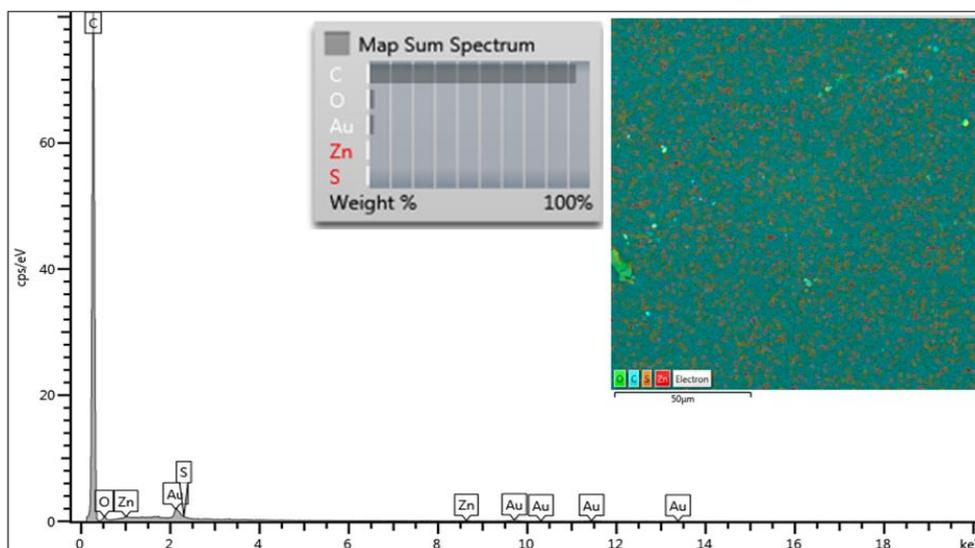


Figura 33: Mapa de composição química do filme de látex vulcanizado sem o aditivo antimicrobiano obtido por MEV EDS.

O ZnO, ou seja, os elementos oxigênio e zinco, além de serem utilizados como agentes de vulcanização, também estão presentes em grande concentração no aditivo antimicrobiano e apresentaram-se dispersos por toda a superfície dos filmes produzidos com as formulações que fizeram uso do aditivo (L4 e L5), como mostrado na **Figura 34**. A distribuição da prata, presente no aditivo antimicrobiano, não pode ser observada através desta técnica devido à sua concentração ser inferior ao limite de detecção do equipamento. Dessa forma, o mapeamento da dispersão de Zn nos filmes de borracha natural pode ser utilizado para determinar a qualidade da dispersão do ativador da vulcanização, ZnO [82], e do aditivo antimicrobiano. Como a presença de aglomerados de Zn nas microscopias não foi identificada, pode-se confirmar a boa dispersão de ambos os reagentes das formulações.

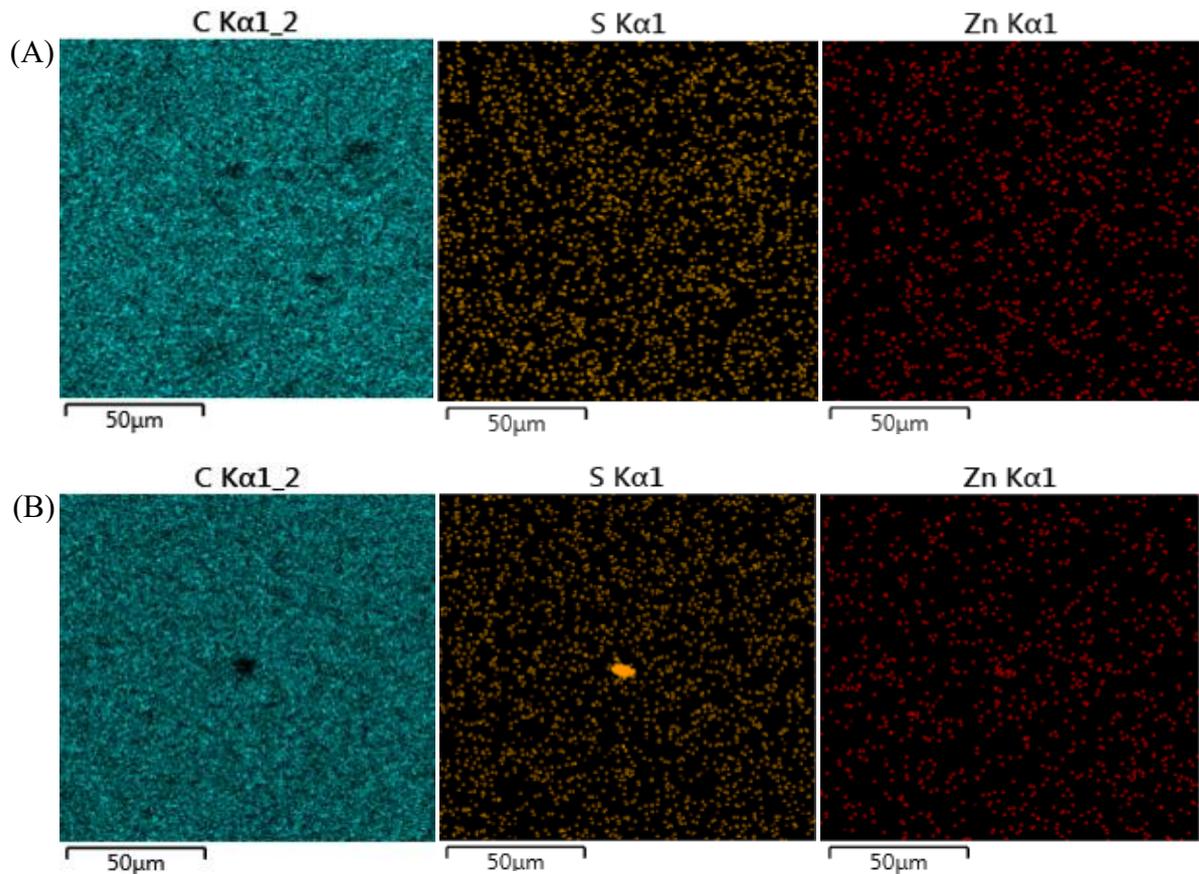


Figura 34: Mapa de composição química dos filmes de látex com (A) 0,5 phr (Formulação L4) e (B) 1,5 phr (Formulação L5) do aditivo antimicrobiano obtidos por MEV-EDS.

Na **Figura 34** observa-se uma dispersão satisfatória de enxofre (S) e zinco (Zn), encontrada no ZnO (ativador de vulcanização) e ZEPC (acelerador de vulcanização), indicando, conforme relatado nos estudos de Berthelot, Peruch e Lecomte (2016) que a boa dispersão de agentes de vulcanização ajuda a aumentar a reticulação e conseqüentemente melhorar as propriedades mecânicas [33].

4.2.3.2 Ângulo de contato

A hidrofobicidade é uma característica desejada para o desenvolvimento de um material com aplicação no recobrimento de próteses mioelétricas, visto que o mesmo deve atuar também

como barreira para agentes ambientais, como a umidade, ou até mesmo a água que eventualmente possa cair sobre a prótese.

Embora seja desejado o caráter quase hidrofóbico para evitar o contato da água e da umidade com a prótese, há relatos de que superfícies hidrofílicas são responsáveis pela redução da incrustação de microrganismos, o que é uma característica importante para luvas cosméticas. A redução da proliferação de microrganismos em superfícies hidrofílicas é observada devido à interação da água com o material da superfície, não deixando-a disponível para o desenvolvimento das colônias [46,75].

A hidrofobicidade dos filmes de látex com a incorporação de dois diferentes teores do aditivo com Ag foi investigada por meio da avaliação dos ângulos de contato, reportados na **Figura 35**.

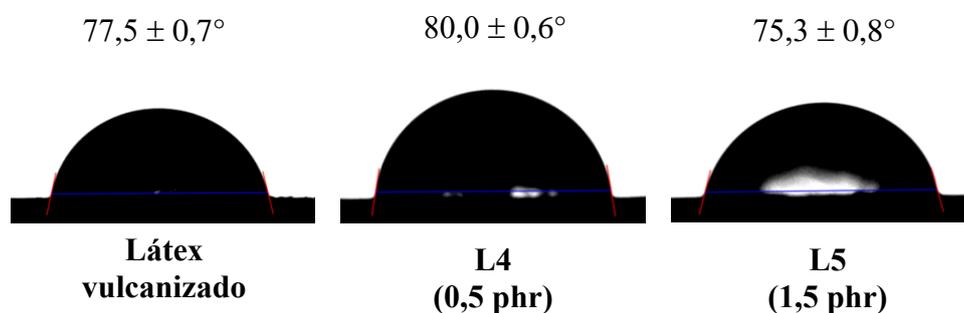


Figura 35: Ângulo de contato do látex vulcanizado e das amostras contendo 0,5 e 1,5 phr de aditivo com Ag.

A amostra de Látex vulcanizado possui um ângulo de contato de $77,5 \pm 0,7^\circ$, o qual caracteriza-se como hidrofílico, entretanto já próximo ao caráter hidrofóbico (ângulos de contato superiores a 90°) [89–91]. Com a adição de 0,5 phr de aditivo antibacteriano, à base de Ag e ZnO, observou-se um ângulo de contato de $80,0 \pm 0,6^\circ$, ou seja, uma leve elevação do caráter hidrofóbico. Entretanto, com teores maiores, como 1,5 phr deste aditivo, a hidrofobicidade do material diminuiu ($75,3 \pm 0,8^\circ$), possivelmente devido ao excesso do óxido

metálico, uma vez que as estruturas do ZnO possuem terminações polares, que devem interagir facilmente com as moléculas de água, diminuindo o ângulo de contato [92].

4.2.3.3 Propriedades mecânicas após o envelhecimento acelerado

Após o envelhecimento acelerado das amostras, com diferentes teores do aditivo antimicrobiano, foram realizadas análises de avaliação de propriedades mecânicas.

Após a avaliação da resistência à tração dos filmes envelhecidos, reportados na **Figura 36**, diferentes observações podem ser feitas. Inicialmente observa-se que para todas as formulações, um decréscimo na tensão na força máxima é observado com o aumento do tempo de envelhecimento. Entretanto, para cada formulação, essa redução não é tão acentuada, indicando que a reticulação das cadeiras do látex ocorreu de forma eficiente, visto que a degradação do material se demonstra lenta.

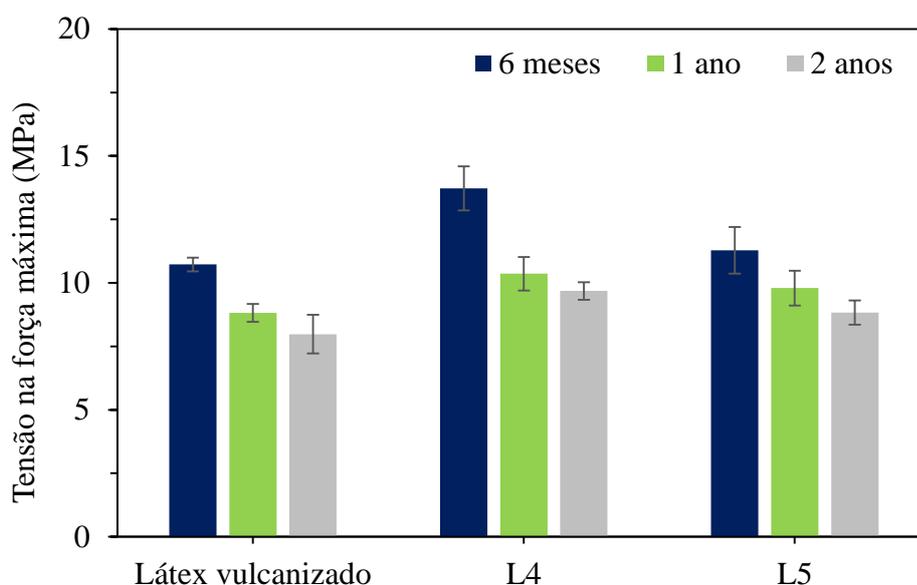


Figura 36: Análise de resistência à tração dos filmes de látex com diferentes concentrações do aditivo antibacteriano após envelhecimento acelerado.

Como relatado por Rattanawongkhae *et al.* (2023), a presença de AgNPs poderia atrapalhar o desempenho do material em relação às propriedades mecânicas, visto que, em seus estudos, foi observada menor resistência em todas as formulações que fizeram uso da prata, quando comparadas ao compósito de látex de borracha natural sem a adição da mesma. De acordo com os autores, este desempenho pode estar relacionado às nanopartículas atuarem como início de uma fratura no material, caso as mesmas não apresentem boa interação com a matriz de látex [93]. Entretanto, este comportamento não foi observado neste estudo, uma vez que, em ambas as formulações que fizeram uso do aditivo antimicrobiano (L4 e L5), a resistência à tração foi superior quando comparada à formulação sem a aditivação. Este comportamento pode estar associado à presença do ZnO do aditivo que possui partículas menores, entre 300 e 500 nm, que as do ZnO puro comercial. Conforme reportado por Gujel *et al.* (2018), ZnO em tamanhos nanométricos têm a interação com o acelerador da vulcanização favorecida, tornando o processo mais eficiente [80]. Na comparação entre as duas formulações que fizeram uso do aditivo, a L5 (1,5 phr) apresenta menor resistência a tração, possivelmente causada pelo excesso do aditivo não incorporado à matriz, que se observou depositado no fundo das placas de Petri após a secagem dos filmes.

Comparando os resultados da Formulação L4 reportados na **Figura 36** com a tensão na força máxima da mesma formulação antes do envelhecimento acelerado **Figura 27**, observou-se uma redução da tensão na força máxima de 43,8% após 6 meses, 50,0% após 1 ano e 53,2% no final de 2 anos. Estudos de Biermann (2011) relatam a tensão na força máxima mínima para luvas cosméticas é de 850 psi, aproximadamente 5,9 MPa [7]. Sendo assim, apesar da significativa redução, a resistência à tração do material ainda é elevada, do ponto de vista da aplicação do mesmo na produção de luvas cosméticas.

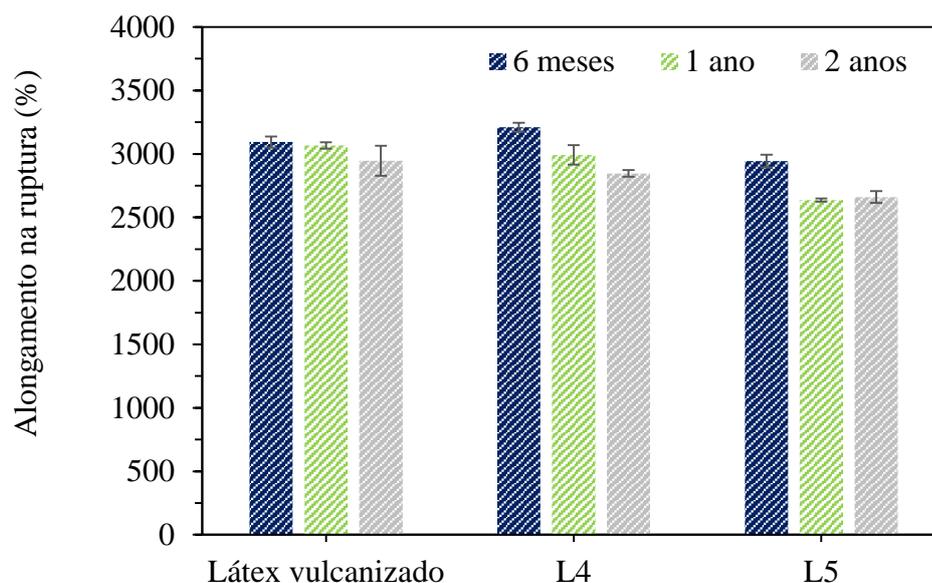


Figura 37: Análise de alongamento máximo na ruptura dos filmes de látex com diferentes concentrações do aditivo antibacteriano após envelhecimento acelerado.

Diferentemente da resistência à tração, não há dados de alongamento máximo para a formulação L4 antes do envelhecimento acelerado, visto que a trilha do equipamento chegou ao fim sem que os corpos de prova dessa formulação fossem rompidos. Dessa forma, apenas comparações entre os diferentes tempos de envelhecimento podem ser realizadas. Nesse sentido, observa-se, na **Figura 37**, que para todas as formulações avaliadas, mesmo após o envelhecimento referente ao período de 2 anos, elevada flexibilidade pode ser mantida nas luvas cosméticas, permitindo que trocas menos frequentes da mesma possam ser realizadas. Ainda, de acordo com Biermann (2011), alongamentos mínimos de 850% são exigidos para os materiais de produção de luvas cosméticas, indicando que todas as formulações da **Figura 37** atendem à essa demanda [7].

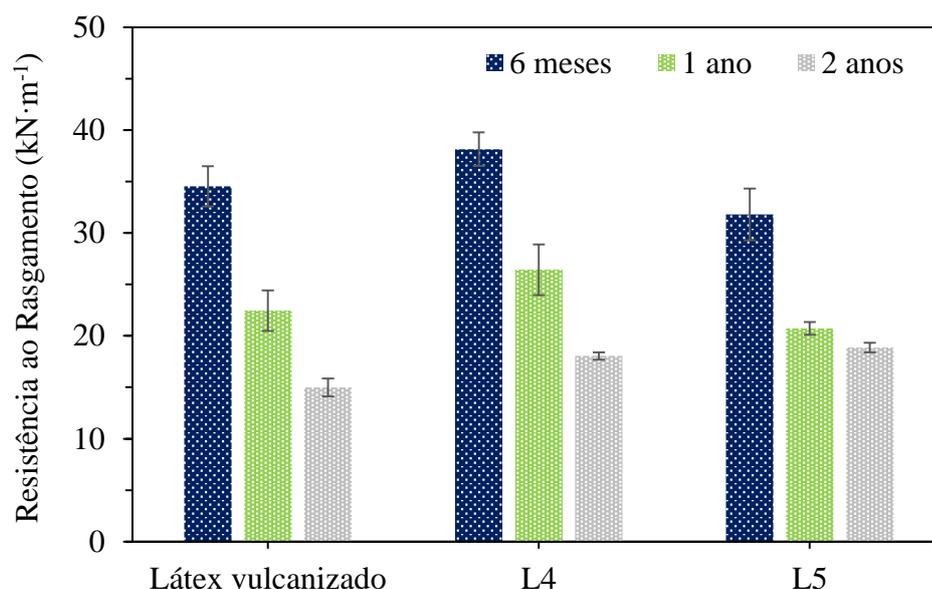


Figura 38: Análise de resistência ao rasgamento dos filmes de látex com diferentes concentrações do aditivo antibacteriano após envelhecimento acelerado.

Dentre as propriedades mecânicas estudadas, a resistência ao rasgamento foi a que sofreu maior influência do tempo de envelhecimento, como apresentado na **Figura 38**. Comparativamente, após 6 meses, a formulação L4 apresentou uma redução de apenas 4,5% em relação ao seu resultado antes do envelhecimento acelerado (**Figura 29**). Após 1 ano, essa mesma formulação apresentou uma redução de 44,0% e de 55,0% ao final de 2 anos. Ou seja, as luvas tornam-se significativamente mais suscetíveis à rasgos com o tempo de uso. No entanto, mesmo após 2 anos, a resistência ao rasgamento é satisfatória, visto que a mesma é de aproximadamente 18 kN·m⁻¹.

Yabuki *et al.* (2019) descreveram que registros japoneses indicam que as luvas cosméticas costumam ser substituídas a cada dois anos; portanto, o material deve ser suficientemente resistente e durar pelo menos este período [9]. Dessa forma, após os resultados das caracterizações realizadas após o envelhecimento acelerado das amostras, pode-se concluir que as formulações avaliadas possuem a durabilidade necessária para serem utilizadas na fabricação de luvas cosméticas com elevada durabilidade, de até 2 anos.

4.2.3.4 Citotoxicidade indireta (MTT)

Os filmes de látex com diferentes teores do aditivo antimicrobiano foram avaliados quanto a sua citotoxicidade indireta com MTT. Os resultados de viabilidade celular foram avaliados após 1, 2 e 7 dias, em triplicata, e encontram-se repostados na **Figura 39**.

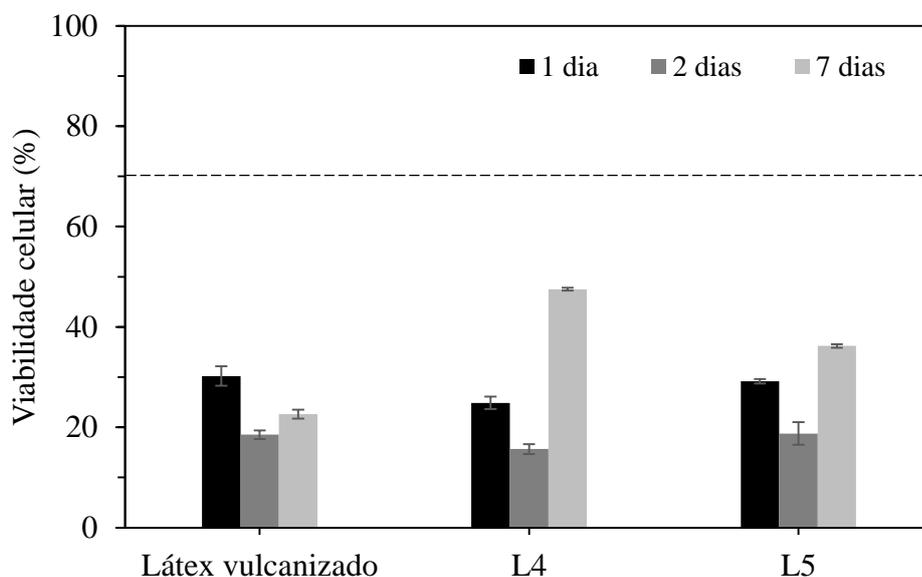


Figura 39: Viabilidade celular pelo teste com MTT nas amostras com diferentes teores do aditivo antimicrobiano. A linha pontilhada representa a viabilidade de 70%, valor mínimo pela norma ISO 10993-12.

O material é considerado citotóxico quando a viabilidade celular é inferior a 70% da viabilidade do controle positivo (100%) após 24 h. Dessa forma, observa-se que após 1 dia, todas as amostras, com e sem o aditivo antimicrobiano, apresentam citotoxicidade evidente. No segundo dia, todas as amostras apresentam viabilidade celular ainda menores, as quais, para as amostras com o aditivo aumentam ao final do sétimo dia. Essa maior sobrevivência celular após 7 dias é relatada por outros autores e deve-se a adaptação das células ao material [46,81].

As AgNPs e o ZnO são conhecidos agentes antimicrobianos e, como consequência, também apresentam citotoxicidade. Além disso, como avaliado por Gujel *et al.* (2018), os

aceleradores da vulcanização também possuem elevada citotoxicidade [80]. Dessa forma, as formulações avaliadas para a produção das luvas cosméticas, possuem o inconveniente de serem compostas por reagentes citotóxicos, o que explica os resultados apresentados na **Figura 39**.

Complementarmente, apesar da presença de AgNPs, observa-se uma menor citotoxicidade das amostras com o aditivo antimicrobiano (L4 e L5), quando comparadas ao Látex vulcanizado, após 7 dias. Este efeito pode estar relacionado ao tamanho das partículas de ZnO. Como apresentado anteriormente, as partículas do ZnO presente no aditivo possuem tamanhos menores (próximo a 400 nm) quando comparado ao comercial. Também como reportado por Gujel *et al.* (2018), o mecanismo de interação do ativador da vulcanização (ZnO) com o acelerador (neste trabalho, ZEPC) é favorecido com ZnO nanométricos, fazendo com que uma maior quantidade de acelerador seja consumido na vulcanização, tornando-o indisponível para promover citotoxicidade às células [80].

Dessa forma, apesar da baixa viabilidade celular das formulações avaliadas, principalmente nos dois primeiros dias, este resultado não inviabiliza a sua aplicação como luvas cosméticas, uma vez que, para as amostras L4 e L5, pode ser observado um aumento da proliferação celular, indicando a adaptação das células ao material. Ainda, as luvas que recobrem as próteses ficam minimamente em contato com a pele humana, visto que apenas os seus centímetros finais recobrem o membro remanescente. Além disso, a região de contato da luva não se encontra próxima à área de cicatrização da amputação do membro, que possui maior sensibilidade e demanda maiores cuidados. Dessa forma, os materiais diretamente em contato com as regiões com cicatrizes são os que necessitam possuir baixa citotoxicidade. Outro aspecto importante baseia-se na diferença dos testes *in vitro* em *in vivo*, uma vez que o corpo humano possui outros sistemas de defesa, o que irá auxiliar ainda mais na recuperação das células.

4.2.3.5 Atividade antibacteriana

Foram realizados ensaios para avaliar a inibição do crescimento de bactérias Gram-positivas e Gram-negativas (**Figura 40**). Para realizar a avaliação de efetividade do aditivo antimicrobiano à base de AgNPs e ZnO, dois teores do aditivo foram utilizados (Formulações L4 e L5), assim como uma amostra com todos os reagentes da vulcanização, exceto o aditivo (Formulação Látex vulcanizado). Para os testes de difusão em ágar, amostras de 1,8 mm de diâmetro foram utilizadas.

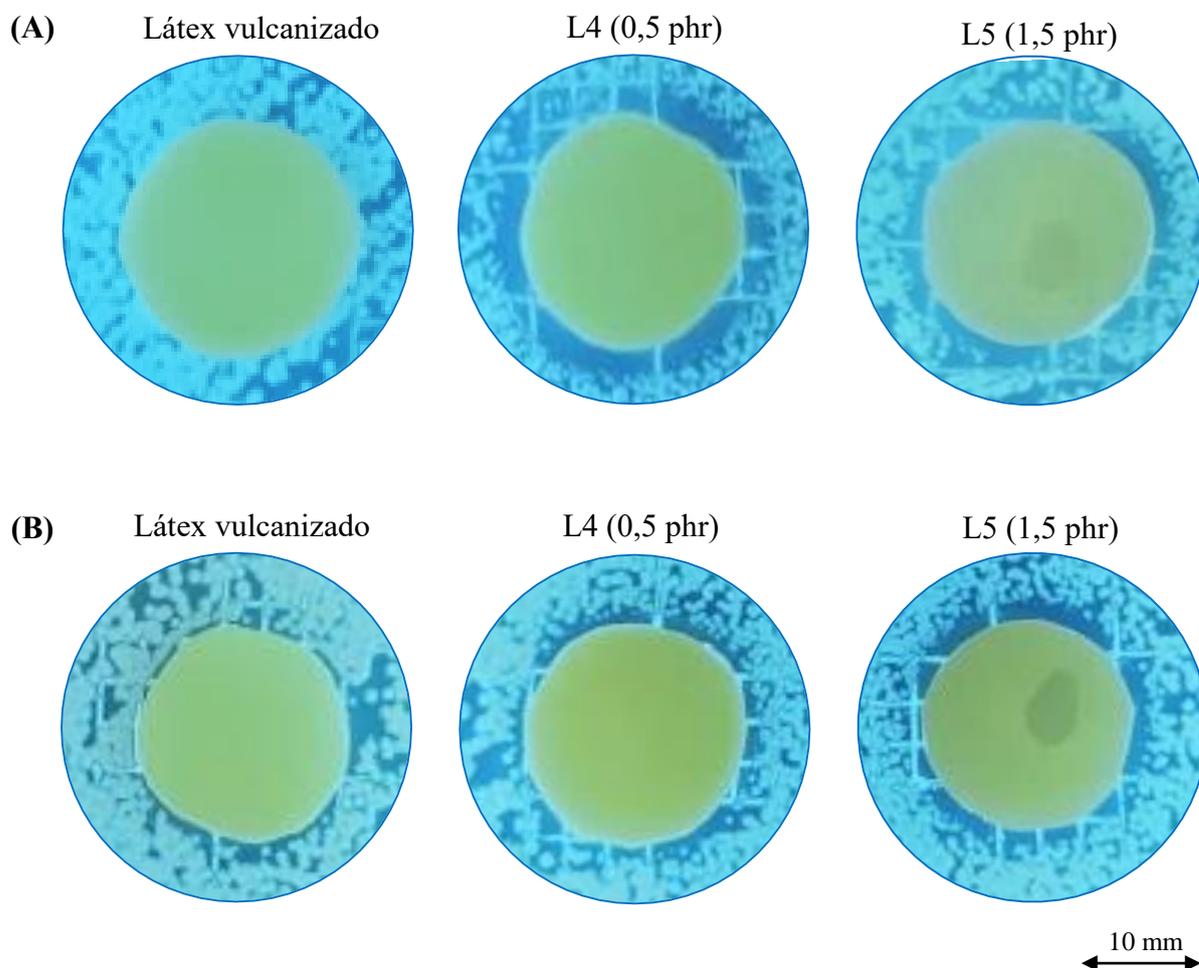


Figura 40: Halos de inibição do crescimento da bactéria *E. coli*(A) e *S. aureus*(B) formados por filmes de látex com diferentes concentrações de aditivo com Ag em ensaios de difusão em ágar.

Os resultados da inibição do crescimento bacteriano em meio semissólido (ágar + MH) estão apresentadas na **Figura 40(A)** para a bactéria *E. coli* e na **Figura 40(B)** para a bactéria *S. aureus*.

Em ambas, as cepas (**Figura 40**), não foi observado a formação de halo em torno da amostra de Látex vulcanizado, entretanto, não houve o crescimento bacteriano sobre as amostras, indicando que os reagentes utilizados na vulcanização, principalmente o ZnO, atuaram inibindo o crescimento das colônias [18,84]. O efeito antibacteriano do ZnO é amplamente relatado na literatura, como nas pesquisas de Muhamad Sarih, Gwee, e Rashid (2022), onde, além de ativar o processo de vulcanização do látex, o ZnO também possui atividade antibacteriana contra bactérias Gram-positivas, como *S. aureus* [94]. Ainda, Mam e Dangtungee (2019) também relataram o efeito antibacteriano de ZnO quando utilizaram AgNPs para promover propriedades antibacterianas em espumas de látex de borracha natural e observaram que mesmo nas amostras sem AgNPs, um pequeno halo de inibição do crescimento bacteriano foi formado tanto para *E. coli*, como *S. aureus* [87].

Muitos estudos demonstram que as partículas de prata têm atividade antibacteriana contra bactérias Gram-negativas, bem como contra bactérias Gram-positivas [62,84]. Como relatado na metodologia, para avaliar o efeito somente das AgNPs, as quantidades de ZnO puro foram ajustadas quando o aditivo antimicrobiano foi utilizado. Assim, as diferenças de inibição do crescimento das colônias bacterianas entre as amostras L4 e L5, quando comparada à da amostra de Látex vulcanizado deve-se apenas à presença das AgNPs.

As zonas mais escuras ao redor das amostras arredondadas, na **Figura 40**, representam os halos de inibição. Nos testes de difusão da bactéria *E. coli* **Figura 40(A)**, em ambas as amostras com este aditivo, 0,5 e 1,5 phr, um halo de inibição foi formado, indicando a atividade antibacteriana das formulações de látex quando a elas adicionou-se a aditivação com prata. Esse efeito contra bactérias Gram-negativas pode ser devido às interações eletrostáticas que

ocorrem entre as paredes celulares das bactérias e as nanopartículas [81]. Os diâmetros dos halos formados com as duas concentrações do aditivo antibacteriano foram semelhantes, indicando que não há necessidade de utilização de grandes quantidades do aditivo para que seja observada a ação contra bactérias como a *E. coli*.

Quando a avaliação da difusão bacteriana em ágar foi realizada com a *S. aureus* **Figura 40(B)**, halos de inibição do seu crescimento também foram observados. Os diâmetros dos halos formados com as duas concentrações do aditivo antibacteriano foram semelhantes, no entanto, quando uma maior quantidade do aditivo foi utilizada (1,5 phr), observa-se um pequeno aumento do diâmetro do halo de inibição. Esse efeito pode estar relacionado não somente com a maior quantidade de prata, mas com a maior hidrofiliçidade dessa amostra quando comparada à amostra com menor teor do aditivo, como apresentado na **Figura 35**, na avaliação do ângulo de contato das amostras. Para a maior parte dos microrganismos, a adesão superficial e a formação de biofilmes são influenciadas pela quantidade de água disponível para o seu crescimento, assim, superfícies mais hidrofílicas dificultam a adesão de bactérias [55,95,96]. Nos estudos de Mirzajani *et al.* (2011), os autores também observaram, através da microscopia eletrônica de transmissão, que as AgNPs provocaram danos na parede celular das bactérias *S. aureus* [57].

Bactérias Gram-positivas e Gram-negativas apresentam diferenças na estrutura de sua membrana celular, sendo a espessura da camada de peptidoglicanos uma das principais [70]. Alguns estudos demonstram que maiores halos de inibição bacteriana são observados em bactérias Gram-positivas, efeito que está relacionado ao contato das AgNPs com mais camadas de peptidoglicanos dessas bactérias, facilitando a danificação celular [84,97]. Entretanto, esse efeito não foi observado nas amostras produzidas neste trabalho, visto que os resultados demonstraram que as AgNPs inibiram um pouco mais o crescimento bacteriano contra *E. coli* em comparação com *S. aureus*. Este resultado é semelhante ao encontrado por Mam e

Dangtungee (2019) e Kim *et al.* (2007) e provavelmente deve-se à atração eletrostática entre a membrana celular de bactérias com carga negativa e os íons de prata (Ag^+) [70,87]. O maior efeito biocida contra *E. coli* também é atribuído à possibilidade das multicamadas de peptidoglicanos estarem atuando, pelo menos em parte, como tampões no efeito bactericida da prata em bactérias Gram-positivas [66].

A fim de verificar se os filmes produzidos apresentavam propriedades bactericidas ou bacteriostáticas, foram realizados os ensaios em meio líquido (caldo Mueller-Hinton) e posterior inoculação deste meio em placas de Petri com ágar.

Na avaliação com a bactéria *E. coli*, **Figura 41(A)**, os filmes com a adição da prata mostraram ser bactericidas, ou seja, além de apresentarem coloração azulada, semelhante ao controle negativo, na avaliação com o corante resazurina, ao inocular o meio em ágar, quase não se observou o crescimento de colônias provenientes do filme com concentração de 0,5 phr do aditivo com prata e nenhum crescimento de colônias foi identificado nos filmes com 1,5 phr do mesmo aditivo.

Por outro lado, apesar de apresentar coloração com certo tom violeta no teste com resazurina, quando a avaliação da difusão em ágar do meio foi realizada com a bactéria Gram-positiva, *S. aureus*, os filmes mostraram-se apenas bacteriostáticos, visto que na inoculação dos meios líquidos ocorreu o desenvolvimento dos microrganismos, conforme apresentado na **Figura 41(B)**.

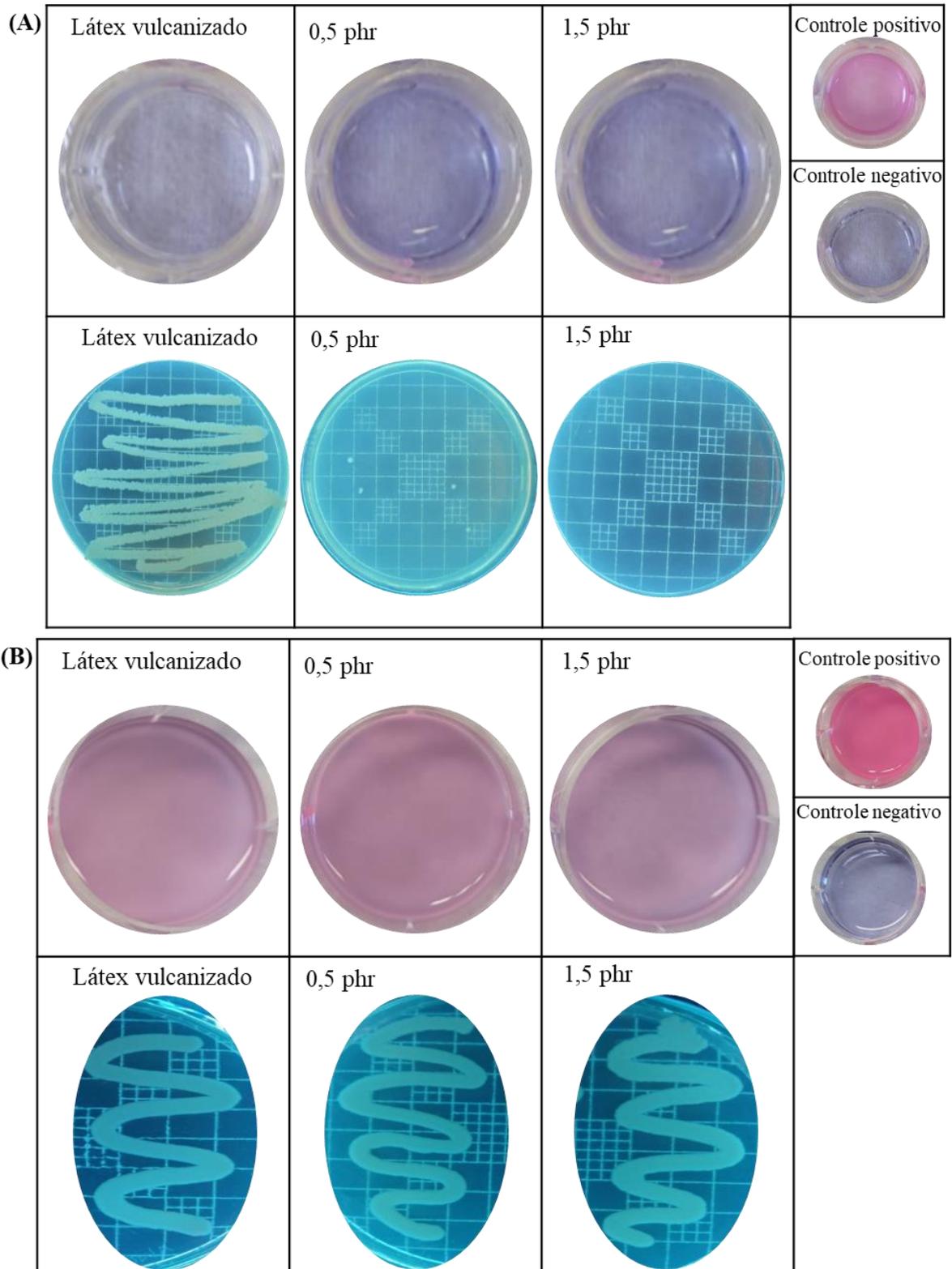


Figura 41: Inibição do crescimento das bactérias (A) *E. coli* e (B) *S. aureus* promovida pelos filmes de látex com diferentes concentrações de aditivo com Ag em ensaios em meio líquido e plaqueamentos em ensaios de difusão em ágar dos meios líquidos.

Por fim, através dos resultados obtidos em meio líquidos e posteriores difusão em ágar, também foi possível verificar que os filmes de látex contendo AgNPs apresentaram maior atividade antimicrobiana contra a bactéria *E. coli*. Da mesma forma, Mam e Dangtungee (2019) avaliaram a atividade antimicrobiana de espumas de látex contendo AgNPs e verificaram que este material é mais eficaz contra a cepa Gram-negativa (43%) do que contra a cepa Gram-positiva (25%). Os autores também explicam que esse comportamento pode estar relacionado à maior atração eletrostática que ocorre entre as membranas celulares de bactérias com carga negativa e AgNPs com carga positiva [98].

A partir dos resultados dos testes antibacterianos, pode-se afirmar que o látex vulcanizado com o aditivo à base de ZnO e AgNPs pode ser utilizado para produzir luvas cosméticas de forma eficiente em termos de prevenção do crescimento de colônias bacterianas, quando os métodos convencionais de higiene das mãos, como o uso de sabão e água, não estão disponíveis.

4.3 PREPARAÇÃO DAS LUVAS COSMÉTICAS

4.3.1 Processos de moldagem por imersão e vazamento

O desenvolvimento de luvas cosméticas precisa ser individualizado. As características pessoais dos pacientes amputados como idade, cor e tamanho da mão influenciam nas características da luva que será produzida. Existe a necessidade de desenvolver métodos de produção de luvas que possam ser facilmente ajustados por um protesista qualificado. Neste trabalho, alguns diferentes moldes foram testados para a produção das luvas a partir de moldagem por imersão ou vazamento. O primeiro foi confeccionado à base de gesso dentário

(Figura 42(A)) e recoberto com uma luva nitrílica, visto que sem esta cobertura, a elevada porosidade do gesso impedia a deposição da solução coagulante, necessária neste processo.

A fim de obter uma luva mais adequada ao formato das próteses de membro superior do tipo garra, foi avaliada a utilização de um novo molde, apresentado na Figura 42(B), sendo produzido com ABS por meio de impressão 3D. Devido a menor porosidade do ABS, a cobertura com a luva nitrílica foi dispensável. Anteriormente a esse molde, outros à base de PLA e ABS, produzidos em impressora 3D, foram utilizados, no entanto, moldes com paredes muito finas sofriam grande deformação na hora da secagem em estufa a 60 °C e, de forma ainda mais intensa, no momento da vulcanização, a 110 °C.

Por fim, um novo molde de ABS foi utilizado, este sendo um molde negativo da luva, como mostrado na Figura 42(C). A intenção foi reduzir o volume de látex necessário para fabricação de cada unidade da luva, uma vez que um volume significativamente menor é suficiente para recobrir as paredes internas do molde e realizar a moldagem por vazamento.

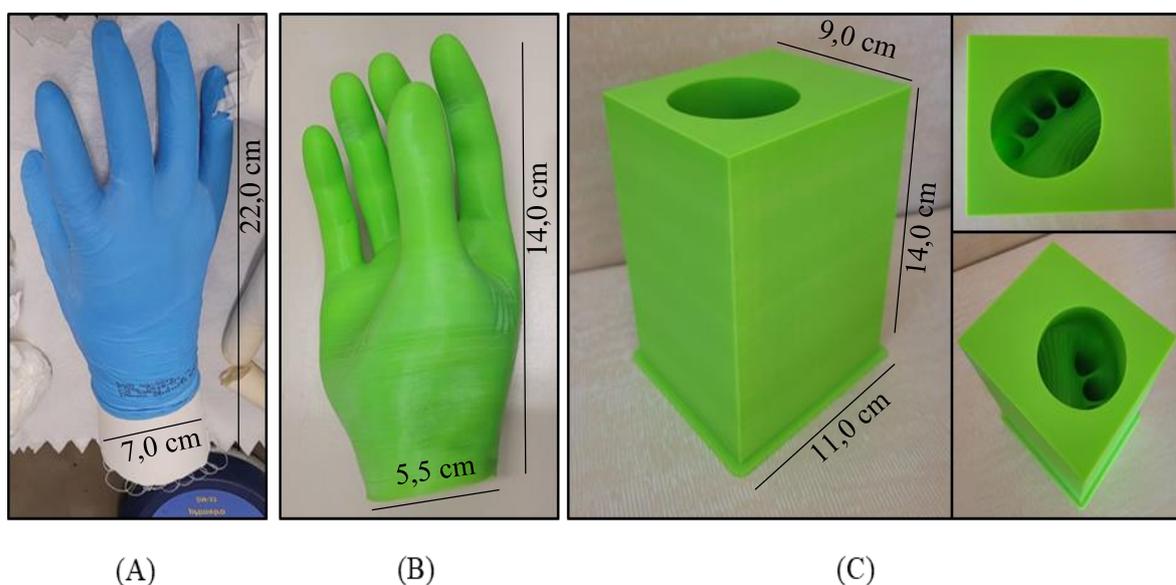


Figura 42: Moldes com diferentes materiais e formatos avaliados para a produção de luvas. (A) molde positivo de gesso recoberto com luva nitrílica; (B) molde positivo de ABS; (C) molde negativo de ABS.

O **Quadro 1** resume algumas vantagens e desvantagem observadas em cada um dos tipos de moldes testados.

Quadro 1: Avaliação comparativa entre os diferentes moldes utilizados.

Tipos de moldes	Vantagens	Desvantagens
Gesso recoberto com luva nitrílica (moldagem por imersão)	Fácil desmoldagem Massa adequado para a estabilidade do molde no momento da imersão	Material quebradiço A elevada porosidade do gesso impede seu uso sem a luva nitrílica Posição do polegar torna o aspecto da luva sobre a prótese pouco antropomórfico
ABS positivo (moldagem por imersão)	De fácil produção e modificação de detalhes Posição do polegar mais antropomórfica De fácil desmoldagem	Devido aos vazios internos, o molde não fica submerso, dificultando a estabilidade da imersão Baixa espessura de parede causa deformações que inviabilizam seu próximo uso
ABS negativo (moldagem por vazamento)	Menor quantidade de látex necessária para o preenchimento do molde quando comparado ao ABS positivo Impressão de detalhes na parte externa da luva	De difícil desmoldagem Menor uniformidade da espessura Bolhas de ar ficam retidas entre o molde e o látex, danificando o aspecto da luva

Observando a forma dos moldes, é importante destacar que esse molde de ABS positivo produz luvas com aspectos mais antropomórficos, pois a posição do polegar do molde de gesso gera na luva um acúmulo de material durante os movimentos da prótese, o que tem um aspecto pouco natural.

Após este estudo, verificou-se que a utilização do molde positivo de ABS é o mais adequado, uma vez que é de fácil confecção e manuseio.

Uma alternativa encontrada para aumentar a estabilidade no molde no momento da imersão foi preenchê-lo com um material com maior densidade, como concreto ou argamassa.

4.3.2 Produção das luvas cosméticas de látex vulcanizado com propriedades antibacterianas

A avaliação da viabilidade de utilizar a moldagem por imersão para conformação das luvas de látex foi realizada por meio de um teste com a Formulação L4. O resultado do processo de moldagem é mostrado na **Figura 43**.

As luvas de látex são geralmente produzidas para aplicações hospitalares ou de proteção geral e são descartáveis, portanto sua espessura não precisa ser elevada, como é o caso das luvas de látex com diferentes teores de nanocelulose produzidas por Blanchard *et al.* (2020) que apresentam espessura entre 0,18 e 0,36 mm, após 40 s de imersão do molde na formulação de látex [82]. Neste trabalho foram avaliados diferentes tempos de imersão do molde na formulação de látex – 1, 2, 5 e 10 minutos – e a espessura das luvas produzidas está relatada na **Tabela 6**.

Tabela 6: Espessuras das luvas produzidas com diferentes tempos de imersão usando a Formulação L4.

Tempo de imersão	Espessura média
(min)	(mm)
1	0,01
2	0,12
5	0,74
10	1,60

A espessura obtida com 10 minutos de imersão foi adequada, visto que a luva apresentou espessura média de aproximadamente 1,60 mm. Em seu trabalho, Yabuki, Tanahashi e Hoshikawa (2017) produziram luvas cosméticas a partir de um elastômero termoplástico e silicone a partir de moldagem por injeção e concluíram que a espessura adequada deveria variar entre 1,5 e 5 mm [10]. Conforme relatado em outros estudos, a densidade de reticulação das luvas látex aumentou com o aumento do tempo de permanência e, conseqüentemente, há um aumento na resistência mecânica das luvas [99]. Tempos inferiores produziram luvas sem estabilidade estrutural, sendo inadequadas para a aplicação desejada.

A massa das luvas também é uma característica que deve ser analisada. De acordo com Smit, Plettenburg e Van der Helm (2014), as luvas cosméticas não devem ultrapassar a massa de 150 g, evitando, assim, o desconforto dos usuários [29].

As luvas produzidas com 10 minutos de imersão, como a apresentada na **Figura 43(A)**, possuem aproximadamente 45 g. No entanto, o comprimento da luva na região do antebraço pode variar de acordo com a necessidade de cada usuário. Na produção de luvas com um acréscimo de 8 cm de antebraço, as massas não ultrapassaram 60 g.

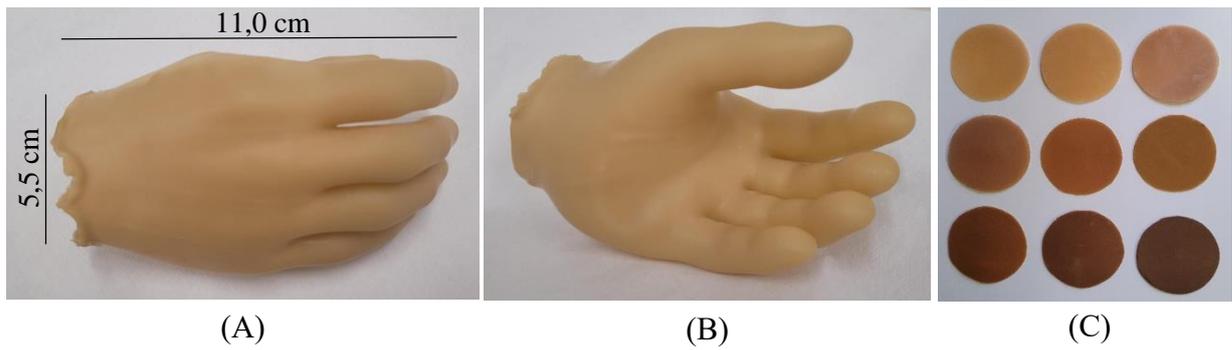


Figura 43: Luvas cosméticas de látex de borracha natural vulcanizado e com propriedades antibacterianas (Formulação L4) conformadas pelo processo de moldagem por imersão (A) e (B); alguns tons de coloração possíveis de serem aplicados às luvas.

A fim de ampliar os tons de coloração das luvas, alguns testes de cor foram realizados fazendo uso de misturas de corantes para tintas à base de látex da cor amarelo ocre e marrom. A **Figura 43(C)** apresenta uma breve paleta de cores para serem aplicadas na produção das luvas cosméticas por protesistas qualificados.

5 CONCLUSÕES

Visando a produção das luvas cosméticas, o material à base de látex de borracha natural demonstrou-se adequado para a aplicação desejada. As formulações desenvolvidas apresentaram excelentes propriedades de resistência à tração (até 20,7 MPa) e ao rasgamento ($40 \text{ kN}\cdot\text{m}^{-1}$), assim como elevado alongamento (superior a 3000%), indicando que este material possui propriedades mecânicas adequadas para suportar ações do cotidiano, assim como a retirada e recolocação da luva cosmética sobre a prótese.

A avaliação da densidade de ligações cruzadas (a partir do inchamento com tolueno), da hidrofobicidade (a partir do ângulo de contato) e do inchamento em solventes cotidianos (etanol 70% e água com detergente neutro (2,5%)) demonstram que a adequada quantidade de reagentes e a correta temperatura e tempo de vulcanização são de suma importância para atingir tais propriedades.

Após os testes de difusão bacteriana em ágar e em meio líquido, observou-se que as formulações propostas impedem o crescimento das bactérias *E. coli* e *S. aureus* na sua superfície, ou seja, são bacteriostáticas e, para a *E. coli*, ainda tem efeitos bactericidas. Tais características são importantes para o material, visto que a limpeza e higienização da luva pelos meios convencionais, como água e sabão, é dificultada pelo risco de danos aos mecanismos da prótese. Além disso, a ausência do tato também dificulta a percepção de incrustações na superfície da luva.

Haja visto que a durabilidade das luvas cosméticas é necessária para evitar substituições frequentes e custos aos usuários, a avaliação do comportamento mecânico após o envelhecimento acelerado do material, após o período de 2 anos, demonstrou que as amostras resistiram a cargas de tração de até 9,7 MPa. Além disso, a resistência ao rasgamento e o

alongamento do material após este período também se demonstraram satisfatórios, $18,1 \text{ kN}\cdot\text{m}^{-1}$ e 2850%, respectivamente.

A manufatura das luvas cosméticas também foi objeto de pesquisa deste trabalho. Para tanto, dentre as diversas metodologias de processamento dos elastômeros, observou-se que a moldagem por imersão é a mais adequada para a produção das luvas cosméticas. Dessa forma, percebeu-se a importância da utilização prévia de uma dispersão coagulante e concluiu-se que tempos de imersão nas formulações de látex próximos a 10 min são adequados para a produção das luvas com integridade estrutural.

Conclui-se, portanto, que a produção das luvas cosméticas, visando reduzir o desconforto dos pacientes com amputações no convívio social, minimizando, assim, alguns danos psicológicos, pode ser realizada a partir de formulações e processamento adequados do látex de borracha natural. De forma complementar, a promoção de propriedades antibacterianas pode ser realizada a partir da incorporação de aditivos à base de AgNPs e ZnO, visto que tal óxido possui elevada interação com a matriz elastomérica. Por fim, a produção e personalização, como cores e tamanhos, das luvas cosméticas podem ser adequadamente realizadas a partir da moldagem por imersão.

REFERÊNCIAS

- [1] R.A. Bos, D.H. Plettenburg, Design of a cosmetic glove stiffness compensation mechanism for toddler-sized hand prostheses, *PLoS One*. 12 (2017) e0183233. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0183233>.
- [2] Ministério da Saúde do Brasil, (n.d.). <http://tabnet.datasus.gov.br/cgi/tabcgi.exe?sih/cnv/qiuf.def%0A> (accessed August 1, 2021).
- [3] G. Smit, D.H. Plettenburg, Comparison of mechanical properties of silicone and PVC (polyvinylchloride) cosmetic gloves for articulating hand prostheses, (2013). <https://doi.org/10.1682/JRRD.2011.12.0238>.
- [4] B. Zeng, S. Fan, L. Jiang, H. Liu, Design and experiment of a modular multisensory hand for prosthetic applications, *Ind. Robot An Int. J.* 44 (2017) 104–113. <https://doi.org/10.1108/IR-04-2016-0115>.
- [5] R. Brack, E.H. Amalu, A review of technology, materials and R&D challenges of upper limb prosthesis for improved user suitability, *J. Orthop.* 23 (2021) 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.jor.2020.12.009>.
- [6] A. Eshraghi, J. Yoo, J. Klein, I. Mckenzie, G. Sebaldt, M. Leineweber, L. Artero, S. Ramdial, J. Andrysek, A custom, functional and lifelike passive prosthetic hand for infants and small toddlers, *Prosthetics Orthot. Int.* 44 (2020) 180–184. <https://doi.org/10.1177/0309364620909276>.
- [7] P.J. Biermann, *The Cosmesis : A Social and Functional Interface*, 30 (2011) 250–255. <https://secwww.jhuapl.edu/techdigest>.
- [8] P.J. Kyberd, D. Findlayson, M. Jayasuriya, F. Chibante, A Strengthened and Sensorised Custom Silicone Glove for use with an Intelligent Prosthetic Hand, *Med. Eng. Phys.* 107 (2022) 103845. <https://doi.org/10.1016/j.medengphy.2022.103845>.
- [9] Y. Yabuki, K. Tanahashi, Y. Mouri, Y. Murai, S. Togo, R. Kato, Y. Jiang, H. Yokoi, Development of new cosmetic gloves for myoelectric prosthetic hand using superelastic rubber, *Rob. Auton. Syst.* 111 (2019) 31–43. <https://doi.org/10.1016/j.robot.2018.09.004>.
- [10] Y. Yabuki, K. Tanahashi, S. Hoshikawa, *Intelligent Autonomous Systems 14*, Springer International Publishing, Cham, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-48036-7>.

- [11] T. Kurian, N.M. Mathew, Natural Rubber: Production, Properties and Applications, in: Biopolymers, Wiley, 2011: pp. 403–436. <https://doi.org/10.1002/9781118164792.ch14>.
- [12] N.B. Guerra, G. Sant’Ana Pegorin, M.H. Boratto, N.R. de Barros, C.F. de Oliveira Graeff, R.D. Herculano, Biomedical applications of natural rubber latex from the rubber tree *Hevea brasiliensis*, *Mater. Sci. Eng. C.* 126 (2021) 112126. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.112126>.
- [13] N.B. Guerra, J. Bortoluz, A.R. Bystronski, A.E.D. Maddalozzo, D. Restelatto, M. Roesch-Ely, D.M. Devine, M. Giovanela, J.S. Crespo, Recent Progress on Natural Rubber-Based Materials Containing Metallic and Metal Oxide Nanoparticles: State of the Art and Biomedical Applications, *Compounds.* 3 (2023) 310–333. <https://doi.org/10.3390/compounds3020023>.
- [14] J. Supramaniam, D.Y.S. Low, S.K. Wong, B.F. Leo, B.H. Goh, S.Y. Tang, Nano-engineered ZnO/CNF-based epoxidized natural rubber with enhanced strength for novel Self-healing glove fabrication, *Chem. Eng. J.* 437 (2022) 135440. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135440>.
- [15] K.S. Siddiqi, A. Husen, R.A.K. Rao, A review on biosynthesis of silver nanoparticles and their biocidal properties, *J. Nanobiotechnology.* 16 (2018) 14. <https://doi.org/10.1186/s12951-018-0334-5>.
- [16] S. Fernando, T. Gunasekara, J. Holton, Antimicrobial Nanoparticles: applications and mechanisms of action, *Sri Lankan J. Infect. Dis.* 8 (2018) 2. <https://doi.org/10.4038/sljid.v8i1.8167>.
- [17] R.K. Saha, M.K. Debanath, B. Paul, S. Medhi, E. Saikia, Antibacterial and nonlinear dynamical analysis of flower and hexagon-shaped ZnO microstructures, *Sci. Rep.* 10 (2020) 2598. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-59534-x>.
- [18] A. Krainoi, K. Poomputsa, E. Kalkornsurapranee, J. Johns, L. Songtipya, R.L. Nip, Y. Nakaramontri, Disinfectant natural rubber films filled with modified zinc oxide nanoparticles : Synergetic effect of mechanical and antibacterial properties, 15 (2021) 1081–1100.
- [19] J.E. Polis, Projeto e Construção de Parte Estrutural de Prótese de Mão Humana com Movimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2009.
- [20] V. de O. Del Cura, Acionamento e controle de dedo de uma prótese para membro superior com realinhamento proprioceptiva de força de temperatura, Universidade de São Paulo, 2005.

- [21] F.L. da Cunha, Mão de São Carlos, uma prótese multifunção para membros superiores, Universidade de São Paulo, 2002.
- [22] K. Andrianesis, A. Tzes, Design of an anthropomorphic prosthetic hand driven by shape memory alloy actuators, Proc. 2nd Bienn. IEEE/RAS-EMBS Int. Conf. Biomed. Robot. Biomechatronics, BioRob 2008. (2008) 517–522. <https://doi.org/10.1109/BIOROB.2008.4762907>.
- [23] N. Das, N. Nagpal, S.S. Bankura, A review on the advancements in the field of upper limb prosthesis, J. Med. Eng. Technol. 42 (2018) 532–545. <https://doi.org/10.1080/03091902.2019.1576793>.
- [24] David X. Cifu, Braddom’s Physical Medicine and Rehabilitation, 5th ed., Elsevier, Philadelphia, 2021. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-03586-3>.
- [25] ONU News, Mais 1 Bilhão Pessoas Precisam Apoio Tecnol. Em Sua Vida Diária. (2021). <https://news.un.org/pt/story/2021/03/1745282> (accessed August 1, 2021).
- [26] S. Nayak, P.K. Lenka, A. Equebal, A. Biswas, Custom-made silicone hand prosthesis: A case study, Hand Surg. Rehabil. 35 (2016) 299–303. <https://doi.org/10.1016/j.hansur.2016.05.004>.
- [27] M. Atzori, H. Müller, Control capabilities of myoelectric robotic prostheses by hand amputees: A scientific research and market overview, Front. Syst. Neurosci. 9 (2015) 1–7. <https://doi.org/10.3389/fnsys.2015.00162>.
- [28] A.G. Cutti, F. Cordella, G. D’Amico, R. Sacchetti, A. Davalli, E. Guglielmelli, L. Zollo, A Motion Analysis Protocol for Kinematic Assessment of Poly-Articulated Prosthetic Hands With Cosmetic Gloves, Artif. Organs. 41 (2017). <https://doi.org/10.1111/aor.13006>.
- [29] G. Smit, D. Plettenburg, F. Van der Helm, A mechanism to compensate undesired stiffness in joints of prosthetic hands, Prosthetics Orthot. Int. 38 (2014) 96–102. <https://doi.org/10.1177/0309364613488620>.
- [30] C.F. Matos, F. Galembeck, A.J.G. Zarbin, Multifunctional nanocomposites of natural rubber latex and carbon nanostructures, Rev. Virtual Quim. 9 (2017) 73–96. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170008>.
- [31] K.P. Nair, Tree Crops, Springer International Publishing, Cham, 2021. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-62140-7>.
- [32] K. Kanokwiroon, R. Teanpaisan, D. Wititsuwannakul, A.B. Hooper, R. Wititsuwannakul, Antimicrobial activity of a protein purified from the latex of Hevea

- brasiliensis on oral microorganisms, *Mycoses*. 51 (2008) 301–307. <https://doi.org/10.1111/j.1439-0507.2008.01490.x>.
- [33] K. Berthelot, F. Peruch, S. Lecomte, Highlights on *Hevea brasiliensis* (pro)hevein proteins, *Biochimie*. 127 (2016) 258–270. <https://doi.org/10.1016/j.biochi.2016.06.006>.
- [34] C. Bottier, Biochemical composition of *Hevea brasiliensis* latex: A focus on the protein, lipid, carbohydrate and mineral contents, in: *Adv. Bot. Res.*, Elsevier Ltd, 2020: pp. 201–237. <https://doi.org/10.1016/bs.abr.2019.11.003>.
- [35] R.D. Herculano, A.A. Alencar de Queiroz, A. Kinoshita, O.N. Oliveira, C.F.O. Graeff, On the release of metronidazole from natural rubber latex membranes, *Mater. Sci. Eng. C*. 31 (2011) 272–275. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2010.09.007>.
- [36] J.E. Joseph, V.G. Krishnaswamy, Isolation of Natural Rubber Latex Degrading Bacterial Consortium from Rubber Plantation Area, *Eur. J. Exp. Biol.* 10 (2020) 1–9. <https://doi.org/10.36648/2248-9215.10.3.106>.
- [37] R.M. do Nascimento, A.J. de Paula, N.C. Oliveira, A.C. Alves, Y.M.L. de Oliveira Aquino, A.G.S. Filho, J.E.F.S. Rodrigues, A.C. Hernandez, Towards the production of natural rubber-calcium phosphate hybrid for applications as bioactive coatings, *Mater. Sci. Eng. C*. 94 (2019) 417–425. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.09.048>.
- [38] M.C.R. Miranda, F.A. Borges, N.R. Barros, N.A. Santos Filho, R.J. Mendonça, R.D. Herculano, E.M. Cilli, Evaluation of peptides release using a natural rubber latex biomembrane as a carrier, *Amino Acids*. 50 (2018) 503–511. <https://doi.org/10.1007/s00726-017-2534-y>.
- [39] D.R. de Lima, I.R.S. Vieira, E.B. Dutra da Rocha, A.M. Furtado de Sousa, A.C. Augusto da Costa, C.R.G. Furtado, Biodegradation of natural rubber latex films by highlighting the crosslinked bond, *Ind. Crops Prod.* 204 (2023) 117290. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117290>.
- [40] N. Varghese, S. Varghese, S. Thomas, Radiation Processing of Natural Rubber Latex, in: 2023: pp. 279–315. https://doi.org/10.1007/978-981-19-9048-9_9.
- [41] M.J.L. Caetano, CTB - Ciência e Tecnologia da Borracha, (n.d.). <https://www.ctborracha.com/> (accessed August 3, 2023).
- [42] E. Yip, P. Cacioli, The manufacture of gloves from natural rubber latex, *J. Allergy Clin. Immunol.* 110 (2002) S3–S14. <https://doi.org/10.1067/mai.2002.124499>.
- [43] R.D. Herculano, C.P. Silva, C. Ereno, S.A.C. Guimaraes, A. Kinoshita, C.F. de O. Graeff, Natural rubber latex used as drug delivery system in guided bone regeneration

- (GBR), *Mater. Res.* 12 (2009) 253–256. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392009000200023>.
- [44] R.D. Herculano, L.C. Tzu, C.P. Silva, C.A. Brunello, Á.A.A. de Queiroz, A. Kinoshita, C.F. de O. Graeff, Nitric oxide release using natural rubber latex as matrix, *Mater. Res.* 14 (2011) 355–359. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392011005000055>.
- [45] R.D. Herculano, T.O. dos Santos, N.R. de Barros, G.S. Pegorin Brasil, M. Scontri, B.G. Carvalho, M. Mecwan, N. Farhadi, S. Kawakita, C.H. Perego, F.A. Carvalho, A.G. dos Santos, N.B. Guerra, J.F. Floriano, C.U. Mussagy, Z. Tirpáková, D. Khorsandi, A. Peirsman, H.T. Nguyen, A. Gomez, K. Mandal, R.J. de Mendonça, B. Li, M.R. Dokmeci, V. Jucaud, Aloe vera-loaded natural rubber latex dressing as a potential complementary treatment for psoriasis, *Int. J. Biol. Macromol.* 242 (2023) 124779. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124779>.
- [46] A.E.D. Maddalozzo, R. Frassini, C.P. Fontoura, M.M. Rodrigues, C.O. da Silva Frozza, C.A. Figueroa, M. Giovanela, C. Aguzzoli, M. Roesch-Ely, J. da Silva Crespo, Development and characterization of natural rubber latex wound dressings enriched with hydroxyapatite and silver nanoparticles for biomedical uses, *React. Funct. Polym.* 177 (2022) 105316. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105316>.
- [47] J. Jayadevan, M. Manathanath, M.M. Mathew, U.G. Panicker, Effect of glycerol and dibutyl phthalate on modified natural rubber latex based drug delivery systems, *Int. J. Biol. Macromol.* 231 (2023) 123286. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123286>.
- [48] W. Pichayakorn, K. Panrat, J. Suksaeree, W. Taweepreda, Propranolol Hydrochloride Film Coated Tablets Using Natural Rubber Latex Blends as Film Former, *J. Polym. Environ.* 30 (2022) 925–937. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02250-y>.
- [49] C.U. Mussagy, A.A. Oshiro, C.A. Lima, C.F. Amantino, F.L. Primo, V.C. Santos-Ebinuma, R.D. Herculano, Natural fluorescent red colorants produced by *Talaromyces amestolkiae* as promising coloring agents for custom-made latex gloves, *J. Ind. Eng. Chem.* 119 (2023) 357–366. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.11.056>.
- [50] A. Herkins, K. Cornish, Durability Variation Among Medical Gloves Made from Existing and New Elastomers Poses a Risk to Public Health, *Glob. Challenges.* 7 (2023) 1–9. <https://doi.org/10.1002/gch2.202300100>.
- [51] P. Wiroonpochit, S. Keawmaungkom, Y. Chisti, N. Hansupalak, A novel preparation of natural rubber films with a conducting nanocarbon network for antistatic applications, *Mater. Today Commun.* 34 (2023) 105349.

- <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105349>.
- [52] Q. Tushar, J. Santos, G. Zhang, M.A. Bhuiyan, F. Giustozzi, Recycling waste vehicle tyres into crumb rubber and the transition to renewable energy sources: A comprehensive life cycle assessment, *J. Environ. Manage.* 323 (2022) 116289. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116289>.
- [53] A. Hazoor, F. Mohd, R. Muniandy, S. Hassim, Z. Elahi, Natural rubber as a renewable and sustainable bio-modifier for pavement applications: A review, *J. Clean. Prod.* 289 (2021) 125727. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125727>.
- [54] W. Pajerski, D. Ochonska, M. Brzywczy-Wloch, P. Indyka, M. Jarosz, M. Golda-Cepa, Z. Sojka, A. Kotarba, Attachment efficiency of gold nanoparticles by Gram-positive and Gram-negative bacterial strains governed by surface charges, *J. Nanoparticle Res.* 21 (2019) 186. <https://doi.org/10.1007/s11051-019-4617-z>.
- [55] T.P.S. Zamboni, Estudo da ação bactericida em regiões próximas à superfície de titânio e AISI 304 pela incorporação de prata, Universidade de Caxias do Sul, 2017.
- [56] Y.H. An, R.J. Friedman, Handbook of bacterial adhesion: principles, methods, and applications, Springer Science+Business Media, New York, 2000. <https://doi.org/10.1007/978-1-59259-224-1>.
- [57] F. Mirzajani, A. Ghassempour, A. Aliahmadi, M.A. Esmaili, Antibacterial effect of silver nanoparticles on *Staphylococcus aureus*, *Res. Microbiol.* 162 (2011) 542–549. <https://doi.org/10.1016/j.resmic.2011.04.009>.
- [58] R.A. Brady, J.G. Leid, J.H. Calhoun, J.W. Costerton, M.E. Shirtliff, Osteomyelitis and the role of biofilms in chronic infection, *FEMS Immunol. Med. Microbiol.* 52 (2008) 13–22. <https://doi.org/10.1111/j.1574-695X.2007.00357.x>.
- [59] L.J. Bessa, P. Fazii, M. Di Giulio, L. Cellini, Bacterial isolates from infected wounds and their antibiotic susceptibility pattern: some remarks about wound infection, *Int. Wound J.* 12 (2015) 47–52. <https://doi.org/10.1111/iwj.12049>.
- [60] D.R. Monteiro, L.F. Gorup, A.S. Takamiya, A.C. Ruvollo-Filho, E.R. de Camargo, D.B. Barbosa, The growing importance of materials that prevent microbial adhesion: antimicrobial effect of medical devices containing silver, *Int. J. Antimicrob. Agents.* 34 (2009) 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2009.01.017>.
- [61] D. Leaper, Appropriate use of silver dressings in wounds: International consensus document, *Int. Wound J.* 9 (2012) 461–464. <https://doi.org/10.1111/j.1742-481X.2012.01091.x>.

- [62] T. Li, Y. Su, D. Wang, Y. Mao, W. Wang, L. Liu, S. Wen, High antibacterial and barrier properties of natural rubber comprising of silver-loaded graphene oxide, *Int. J. Biol. Macromol.* 195 (2022) 449–455. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.12.029>.
- [63] M.A. Islam, M. V Jacob, E. Antunes, A critical review on silver nanoparticles: From synthesis and applications to its mitigation through low-cost adsorption by biochar, *J. Environ. Manage.* 281 (2021) 111918. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111918>.
- [64] K. Chaloupka, Y. Malam, A.M. Seifalian, Nanosilver as a new generation of nanoparticle in biomedical applications, *Trends Biotechnol.* 28 (2010) 580–588. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2010.07.006>.
- [65] V.T. Noronha, A.J. Paula, G. Durán, A. Galembeck, K. Cogo-Müller, M. Franz-Montan, N. Durán, Silver nanoparticles in dentistry, *Dent. Mater.* 33 (2017) 1110–1126. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.07.002>.
- [66] G.L. Bovenkamp, U. Zanzen, K.S. Krishna, J. Hormes, A. Prange, X-Ray Absorption Near-Edge Structure (XANES) Spectroscopy Study of the Interaction of Silver Ions with *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes*, and *Escherichia coli*, *Appl. Environ. Microbiol.* 79 (2013) 6385–6390. <https://doi.org/10.1128/AEM.01688-13>.
- [67] A. Zille, M.M. Fernandes, A. Francesko, T. Tzanov, M. Fernandes, F.R. Oliveira, L. Almeida, T. Amorim, N. Carneiro, M.F. Esteves, A.P. Souto, Size and Aging Effects on Antimicrobial Efficiency of Silver Nanoparticles Coated on Polyamide Fabrics Activated by Atmospheric DBD Plasma, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 13731–13744. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b04340>.
- [68] C. Liao, Y. Li, S. Tjong, Bactericidal and Cytotoxic Properties of Silver Nanoparticles, *Int. J. Mol. Sci.* 20 (2019) 449. <https://doi.org/10.3390/ijms20020449>.
- [69] M.V.D. Garcia, Síntese , caracterização e estabilização de nanopartículas de prata para aplicações bactericidas em têxteis, Universidade Estadual de Campinas, 2011.
- [70] J.S. Kim, E. Kuk, K.N. Yu, J.-H. Kim, S.J. Park, H.J. Lee, S.H. Kim, Y.K. Park, Y.H. Park, C. Hwang, Y. Kim, Y. Lee, D.H. Jeong, M. Cho, Antimicrobial effects of silver nanoparticles, *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* 3 (2007) 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2006.12.001>.
- [71] O. Yamamoto, Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide, *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 643–646. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(01\)00197-0](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00197-0).
- [72] R. Altomare, A., Corriero, N., Cuocci, C., Falcicchio, A., Moliterni, A., Rizzi, QUALX2.0: a qualitative phase analysis software using the freely available database

- POW_COD, (2015) 598–603. <https://www.ba.ic.cnr.it/softwareic/qualx/>.
- [73] S. Boonrasri, P. Sae-Oui, P. Rachtanapun, Chitosan and Natural Rubber Latex Biocomposite Prepared by Incorporating Negatively Charged Chitosan Dispersion, *Molecules*. 25 (2020) 2777. <https://doi.org/10.3390/molecules25122777>.
- [74] P. Rojruthai, N. Payungwong, J.T. Sakdapipanich, A model study on the impact of metal ions on pre-vulcanization of concentrated natural rubber latex and dipped-products, *Prog. Rubber, Plast. Recycl. Technol.* 38 (2022) 125–138. <https://doi.org/10.1177/14777606211062909>.
- [75] A.E.D. Maddalozzo, Obtenção e caracterização de curativos de látex de Borracha natural com adição de hidroxiapatita e Nanopartículas de prata para usos biomédicos, Universidade de Caxias do Sul, 2021. <https://repositorio.ucs.br>.
- [76] S. Moresco, Desenvolvimento de bandas de rodagem com menor resistência ao rolamento e menor impacto ambiental, universidade de Caxias do Sul, 2016. [https://repositorio.ucs.br/xmlui/bitstream/handle/11338/1406/Tese Suelen Moresco.pdf?sequence=2&isAllowed=y](https://repositorio.ucs.br/xmlui/bitstream/handle/11338/1406/Tese%20Suelen%20Moresco.pdf?sequence=2&isAllowed=y).
- [77] J. Hu, H. Wu, S. Liang, X. Tian, K. Liu, M. Jiang, C.D.M. Dominic, H. Zhao, Y. Duan, J. Zhang, Effects of the surface chemical groups of cellulose nanocrystals on the vulcanization and mechanical properties of natural rubber/cellulose nanocrystals nanocomposites, *Int. J. Biol. Macromol.* 230 (2023) 123168. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123168>.
- [78] Packaging Compliance Labs, Accelerated Aging Calculator, (n.d.). <https://pkgcompliance.com/resource/accelerated-aging-calculator/> (accessed April 16, 2023).
- [79] Y.Q. Fu, J.K. Luo, X.Y. Du, A.J. Flewitt, Y. Li, G.H. Markx, A.J. Walton, W.I. Milne, Recent developments on ZnO films for acoustic wave based bio-sensing and microfluidic applications: a review, *Sensors Actuators B Chem.* 143 (2010) 606–619. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.10.010>.
- [80] A.A. Gujel, M. Bandeira, C. Menti, D. Perondi, R. Guégan, M. Roesch-Ely, M. Giovanela, J.S. Crespo, Evaluation of vulcanization nanoactivators with low zinc content: characterization of zinc oxides, cure, physico-mechanical properties, Zn²⁺ release in water and cytotoxic effect of EPDM compositions, *Polym. Eng. Sci.* 58 (2018) 1800–1809. <https://doi.org/10.1002/pen.24781>.
- [81] J. Wu, Y. Zheng, W. Song, J. Luan, X. Wen, Z. Wu, X. Chen, Q. Wang, S. Guo, In situ

- synthesis of silver-nanoparticles/bacterial cellulose composites for slow-released antimicrobial wound dressing, *Carbohydr. Polym.* 102 (2014) 762–771. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.093>.
- [82] R. Blanchard, E.O. Ogunsona, S. Hojabr, R. Berry, T.H. Mekonnen, Synergistic Cross-linking and Reinforcing Enhancement of Rubber Latex with Cellulose Nanocrystals for Glove Applications, *ACS Appl. Polym. Mater.* 2 (2020) 887–898. <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b01117>.
- [83] M. Bandeira, Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Ilex paraguariensis* leaves for application in antimicrobial polyelectrolyte biomaterials, Universidade de Caxias do Sul em associação ampla com Athlone Institute of Technology, 2021. [https://repositorio.ucs.br/xmlui/bitstream/handle/11338/8773/Tese Marina Bandeira.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repositorio.ucs.br/xmlui/bitstream/handle/11338/8773/Tese%20Marina%20Bandeira.pdf?sequence=1&isAllowed=y).
- [84] W.G.I.U. Rathnayake, H. Ismail, A. Baharin, A.G.N.D. Darsanasiri, S. Rajapakse, Synthesis and characterization of nano silver based natural rubber latex foam for imparting antibacterial and anti-fungal properties, *Polym. Test.* 31 (2012) 586–592. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.01.010>.
- [85] J.R. Morones, J.L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J.B. Kouri, J.T. Ramírez, M.J. Yacaman, The bactericidal effect of silver nanoparticles, *Nanotechnology.* 16 (2005) 2346–2353. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/10/059>.
- [86] R.M. Mourad, O.M. Darwesh, A. Abdel-Hakim, Enhancing physico-mechanical and antibacterial properties of natural rubber using synthesized Ag-SiO₂ nanoparticles, *Int. J. Biol. Macromol.* 164 (2020) 3243–3249. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.063>.
- [87] K. Mam, R. Dangtungee, Effects of silver nanoparticles on physical and antibacterial properties of natural rubber latex foam, *Mater. Today Proc.* 17 (2019) 1914–1920. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.230>.
- [88] A. Maccelli, L. Vitanza, A. Imbriano, C. Frascetti, A. Filippi, P. Goldoni, L. Maurizi, M.G. Ammendolia, M.E. Crestoni, S. Fornarini, L. Menghini, M. Carafa, C. Marianecchi, C. Longhi, F. Rinaldi, *Satureja montana* L. Essential Oils: Chemical Profiles / Phytochemical Screening, Antimicrobial Activity and O / W NanoEmulsion Formulations, (n.d.) 1–22. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics12010007>.
- [89] M.R. da S. Oliveira, Superfícies Super-hidrofóbicas obtidas através de Microestruturas Litografadas, Universidade de São Paulo, 2011.

- [90] F. Rupp, R.A. Gittens, L. Scheideler, A. Marmur, B.D. Boyan, Z. Schwartz, J. Geis-Gerstorfer, A review on the wettability of dental implant surfaces I: Theoretical and experimental aspects, *Acta Biomater.* 10 (2014) 2894–2906. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.02.040>.
- [91] C.S.C. Garcia, A.E.D. Maddalozzo, P.M.C. Garcia, C.P. Fontoura, M.M. Rodrigues, M. Giovanela, J.A.P. Henriques, C. Aguzzoli, J. da Silva Crespo, M. Roesch-Ely, Natural Rubber Films Incorporated with Red Propolis and Silver Nanoparticles Aimed for Occlusive Dressing Application, *Mater. Res.* 24 (2021). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2020-0415>.
- [92] D. Mora-Fonz, T. Lazauskas, M.R. Farrow, C.R.A. Catlow, S.M. Woodley, A.A. Sokol, Why Are Polar Surfaces of ZnO Stable?, *Chem. Mater.* 29 (2017) 5306–5320. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01487>.
- [93] S. Rattanawongkhae, P. Sunintaboon, P. Sa-nguanthammarong, S. Wirasate, Influence of poly(butyl acrylate-co-methacrylic acid) stabilized silver nanoparticles on mechanical and antibacterial properties of peroxide prevulcanized natural rubber, *React. Funct. Polym.* 192 (2023) 105705. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2023.105705>.
- [94] N. Muhamad Sarih, K. Gwee, A. A. Rashid, Antimicrobial natural rubber (NR) latex films for stethoscope diaphragm cover application, *Mater. Today Proc.* 66 (2022) 3097–3100. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.08.010>.
- [95] M. Simões, L.C. Simões, M.J. Vieira, A review of current and emergent biofilm control strategies, *LWT - Food Sci. Technol.* 43 (2010) 573–583. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2009.12.008>.
- [96] A.E. Zeraik, M. Nitschke, Biosurfactants as Agents to Reduce Adhesion of Pathogenic Bacteria to Polystyrene Surfaces: Effect of Temperature and Hydrophobicity, *Curr. Microbiol.* 61 (2010) 554–559. <https://doi.org/10.1007/s00284-010-9652-z>.
- [97] Y. Zhang, X. Xue, Z. Zhang, Y. Liu, G. Li, Morphology and antibacterial properties of natural rubber composites based on biosynthesized nanosilver, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014) 9111–9119. <https://doi.org/10.1002/app.40746>.
- [98] K. Mam, R. Dangtungee, Effects of silver nanoparticles on physical and antibacterial properties of natural rubber latex foam, *Mater. Today Proc.* 17 (2019) 1914–1920. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.230>.
- [99] M.F.A. Rahman, A. Rusli, M.T. Kuwn, A.R. Azura, Effect of Latex Compound Dwell Time for the Production of Prototyped Biodegradable Natural Rubber Latex Gloves, *IOP*

Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 548 (2019) 012017. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/548/1/012017>.