



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PESCA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA DE RECURSOS**  
**NATURAIS**

**ANA CECILIA ALVES**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES A BASE DE**  
**NANOCOMPÓSITOS BORRACHA NATURAL-AgNPs**

**FORTALEZA**

**2018**

ANA CECILIA ALVES

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES A BASE DE NANOCOMPÓSITOS  
BORRACHA NATURAL-AgNPs

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia de Recursos Naturais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Biotecnologia de Recursos Naturais. Área de concentração: Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Amauri Jardim de Paula.

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

A477p Alves, Ana Cecilia.  
Preparação e caracterização de filmes a base de nanocompósitos borracha natural-AgNPs / Ana Cecilia Alves. – 2018.  
111 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia de Recursos Naturais, Fortaleza, 2018.  
Orientação: Prof. Dr. Amauri Jardim de Paula.

1. Borracha natural. 2. Nanopartículas de prata. 3. Nanocompósitos. I. Título.

CDD 660.6

---

ANA CECILIA ALVES

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES A BASE DE NANOCOMPÓSITOS  
BORRACHA NATURAL-AgNPs

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia de Recursos Naturais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Biotecnologia de Recursos Naturais. Área de concentração: Biotecnologia.

Aprovada em: 28/11/2018.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Amauri Jardim de Paula (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fachine  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Rogério (*in memoriam*) e Fátima. Por vocês eu transformei dor em coragem para chegar até aqui. Amor eterno.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força a mim concedida para que eu pudesse superar todos os obstáculos e concluir esse trabalho.

Aos meus pais, Rogério (*in memoriam*) e Fátima, por sempre me apoiarem, acreditarem em mim e pela dedicação infinita e amor incondicional para comigo. Todas as minhas conquistas foram e sempre serão por vocês e com vocês.

Às minhas irmãs e aos meus sobrinhos por serem meu refúgio emocional, e aos meus cunhados e ao Tio Valdo por todo apoio e carinho.

Ao meu orientador, Professor Dr. Amauri Jardim de Paula, pela dedicação, paciência, compreensão e por destinar seu tempo a inspirar os seus alunos a serem pessoas e profissionais melhores.

Ao Professor Dr. Odair Pastor Ferreira por toda ajuda, disponibilidade e amizade durante todo o curso de mestrado e também por aceitar contribuir com esse trabalho fazendo parte da banca examinadora.

Ao Professor Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine por aceitar participar da banca examinadora e contribuir com esse trabalho.

Ao Dr. Rodney Nascimento pelas valiosas contribuições acerca do látex da borracha natural.

Aos meus amigos Victor e Yasmine pela amizade incondicional, suporte e compreensão mesmo nos momentos mais difíceis. Vocês foram fundamentais.

A todos os membros do LaMFA e SolBIn (Rafael, Laís, Carla, Letícia, Pâmella, Camila, Roberta, Thaiz, Janaína, César, Naiara, Romana, Maria Clara) pela cooperatividade e amizade, em especial à Marcella, pela grande ajuda durante o fechamento desse trabalho.

Aos meus amigos Marcus Rafael, Danilo, Isabel, Ana, Mayara, Adolph, Vinicius, Vanir, Artur, Anette, William, Bárbara, Naomi por tornar os dias mais leves.

À equipe da Central Analítica da UFC pelo auxílio e ensinamentos, em especial ao Emílio e ao Marlos.

A todo o corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia de Recursos Naturais pelo aprendizado e compreensão, em especial ao Coordenador Professor Dr. Bartolomeu de Souza e ao secretário do programa, Renato.

A Universidade Federal do Ceará e todo o corpo docente que participou da minha formação.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.” (José de Alencar)



## RESUMO

A borracha natural (BN) extraída do látex da seringueira (*Hevea brasiliensis*) é componente em uma infinidade de produtos e possui uma grande importância econômica em todo o mundo. Apesar do Brasil não ser um dos maiores produtores mundiais, ele representa uma parcela dessa produção já que possui características adequadas para o plantio, além de tradição histórica no cultivo. Na escala nano a BN ainda é pouco estudada, mesmo com o potencial de aplicação sendo enorme. As nanopartículas de prata (AgNPs) também possuem grande potencial de aplicações, especialmente como agente antimicrobiano. Com base nas características dessas duas nanopartículas, esse trabalho buscou desenvolver e caracterizar filmes de nanocompósitos a base de AgNPs e BN, formados sobre superfícies de vidro e de policloreto de vinila (PVC). As nanopartículas de borracha foram isoladas do látex da seringueira pelo processo de centrifugação e as melhores condições de estabilização dessas nanopartículas foram avaliadas. As AgNPs foram obtidas a partir de duas sínteses: utilizando borohidreto de sódio e glicose como agentes redutores respectivamente. A mistura das partículas de BN e de prata, e os filmes de nanocompósitos produzidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) e espalhamento dinâmico de luz (DLS), assim como as nanopartículas utilizadas nesse trabalho. Seis variedades de filmes de nanocompósitos foram obtidos, e eles mostraram boa homogeneidade quando analisados por MEV. Além disso, os filmes de nanocompósitos de BN e AgNPs apresentaram boa adesividade e estabilidade físico-química quando imersos em soluções salinas. A produção desses filmes abre possibilidades de aplicação em sensores, recobrimentos antimicrobianos, catalisadores, entre outros, inseridos em contextos que vão da indústria química à medicina.

**Palavras-chave:** Borracha natural. Nanopartículas de prata. Nanocompósitos.

## ABSTRACT

Natural rubber extracted from rubber tree (*Hevea brasiliensis*) is a component in many products and it has a great economic importance throughout the world. Although Brazil is not the largest producer in the world, it represents a portion of this production since it has adequate characteristics for planting, as well as a historical tradition in cultivation. At the nanoscale the natural rubber is still poorly studied, even with a large potential for application. Silver nanoparticles (AgNPs) also have potential for various applications, especially as antimicrobial. Based on the characteristics of these two nanoparticles, this work aimed to develop and characterize nanocomposites films based on silver nanoparticles and rubber nanoparticles, formed on surfaces of glass and vinyl polychloride. The rubber nanoparticles were isolated from the latex of the rubber tree by centrifugation and the best stabilization conditions for these nanoparticles were evaluated. Silver nanoparticles were obtained from two synthesis method: using sodium borohydride and glucose as reducing agents respectively. The mixture of the particle dispersions and films obtained from these nanocomposites were synthesized and characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and dynamic light scattering (DLS). Six nanocomposites films were obtained and they showed excellent homogeneity when analyzed by SEM. In addition, the nanocomposites films of BN and AgNPs present good adhesion properties and physicochemical stability when immersed in saline solution. The production of these films open possibilities of applications in sensor, antimicrobial coatings, catalysts, and others, which can be inserted in different context that range from chemical industry to medicine.

**Keywords:** Natural rubber. Silver nanoparticles. Nanocomposites.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração e classificação botânica da espécie <i>Hevea brasiliensis</i> .....	15
Figura 2 – Seringais localizados na cidade de Barretos, São Paulo, Brasil .....	15
Figura 3 – Exemplos de produtos que contém borracha natural em sua composição .....	17
Figura 4 – Representação do destino da borracha natural no Brasil .....	20
Figura 5 – Imagem mostrando a membrana de látex incorporada de própolis e a sua atividade antifúngica .....	21
Figura 6 – Esquema das principais etapas da biossíntese do cis-1,4-poliisopreno .....	23
Figura 7 – Extração do látex natural da <i>Hevea brasiliensis</i> (seringueira) .....	23
Figura 8 – Fases do látex após o processo de centrifugação .....	25
Figura 9 – Estrutura química da borracha (cis-1,4-poliisopreno) .....	26
Figura 10 – Modelo de uma partícula de borracha encontrada no látex proposto por Blackley .....	28
Figura 11 – Modelo de partículas de borracha encontradas no látex proposto por Berthelot <i>et al</i> .....	28
Figura 12 – Modelo de partículas de borracha encontradas no látex proposto por Nawamawat <i>et al</i> .....	29
Figura 13 – Modelo bifuncional de interação entre poliisopreno, proteínas e fosfolipídios na partícula de borracha .....	29
Figura 14 – Exemplos da estrutura química de alguns homopolímeros .....	30
Figura 15 – Tipos e exemplos da estrutura química de alguns copolímeros .....	31
Figura 16 – Estrutura química de um poloxâmero .....	32
Figura 17 – Modelo proposto de interação do Pluronic com nanopartículas .....	32
Figura 18 – Nanocompósito de borracha natural e celulose proposto pela EMBRAPA ....	37
Figura 19 – Ilustração do processo de síntese de nanocompósitos de látex de BN e	37

nanoestruturas de carbono .....	
Figura 20 – Metodologia de higienização dos substratos (vidro, PVC e silício) .....	40
Figura 21 – Extração e coleta do látex da seringueira de <i>Hevea brasiliensis</i> .....	41
Figura 22 – Armazenamento do látex pós-coleta .....	42
Figura 23 – Esquema do estudo da centrifugação do látex realizado nesse trabalho .....	43
Figura 24 – Esquema da adição do Pluronic® F127 para estabilização do látex da <i>Hevea brasiliensis</i> .....	44
Figura 25 – Esquema da redispersão das nanopartículas de borracha natural (BNNPs) em água .....	45
Figura 26 – Esquema da preparação das amostras para o teste de caracterização das redispersões de BNNPs por espalhamento de luz dinâmico .....	46
Figura 27 – Preparo dos filmes de BNNPs para caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva de raios X (EDS).....	47
Figura 28 – Preparo das amostras das diferentes frações de borracha natural obtidas para caracterização por espectroscopia de infravermelho (FTIR) .....	48
Figura 29 – Representação esquemática da síntese das AgNPs a partir do borohidreto de sódio (NaBH <sub>4</sub> ) (Síntese P63) .....	49
Figura 30 – Representação esquemática da síntese das AgNPs a partir da glicose (Síntese P65) .....	50
Figura 31 – Esquema da preparação das amostras de AgNPs para o teste de caracterização por espalhamento de luz dinâmico .....	51
Figura 32 – Preparo das dispersões de AgNPs para caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva de raios X (EDS) .....	52
Figura 33 – Representação esquemática da preparação das misturas de dispersões de nanopartículas de borracha natural e nanopartículas de prata (misturas BN-Ag).....	54
Figura 34 – Esquema da preparação das misturas BN-Ag para o teste de caracterização por	55

espalhamento de luz dinâmico.....	
Figura 35 – Preparo dos filmes de nanocompósitos para caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva de raios X (EDS).....	56
Figura 36 – Representação esquemática do experimento de medida do ângulo de contato dos filmes de nanocompósitos .....	57
Figura 37 – Representação esquemática do experimento de medida do ângulo de contato dos filmes de nanocompósitos – 2 .....	57
Figura 38 – Representação esquemática do experimento de imersão dos filmes de nanocompósitos em PBS .....	58
Figura 39 – Látex centrifugado .....	59
Figura 40 – Estudo da centrifugação do látex de <i>Hevea brasiliensis</i> sob diferentes velocidades .....	60
Figura 41 – Processos de agregação e coagulação .....	62
Figura 42 – Interações iônicas entre partículas de borracha .....	62
Figura 43 – Amostras de borracha após centrifugação .....	64
Figura 44 – Redispersão das diferentes amostras de partículas de borracha em água .....	65
Figura 45 – Hipótese sugerida da ação do Pluronic®F127 na estabilidade de partículas de borracha .....	66
Figura 46 – Ilustração do modelo de forças repulsivas e atrativas causada por polímeros em sistemas coloidais .....	66
Figura 47 – Imagens dos filmes de partículas de borracha depositados sobre substrato de vidro .....	69
Figura 48 – Micrografias dos filmes de borracha natural obtidas por MEV .....	70
Figura 49 – EDS das partículas de borracha .....	72
Figura 50 – Fenômeno de coalescência observado na secagem de um filme de borracha .....	73
Figura 51 – Micrografia mostrando a morfologia das partículas de borracha em filmes após evaporação do solvente.....	74

Figura 52 – Espectros de FTIR para diferentes amostras de borracha .....	75
Figura 53 – Espectro de FTIR do Pluronic®F127 .....	76
Figura 54 – Dispersões em água das AgNPs P63 e P65 .....	77
Figura 55 – Micrografias das AgNPs P63 e P65 obtidas por MEV e EDS.....	79
Figura 56 – Misturas BN-Ag.....	81
Figura 57 – Filmes de nanocompósitos depositados em vidro e PVC (3 camadas de filmes).....	82
Figura 58 – Micrografias dos filmes de nanocompósitos pipetados 3 vezes sobre o vidro obtidas por MEV.....	83
Figura 59 – EDS dos filmes de nanocompósitos contendo três camadas depositadas.....	84
Figura 60 – Ilustração da medida de ângulo de contato.....	85
Figura 61 – Fotografia dos filmes de nanocompósitos não imersos e imersos em tampão PBS .....	87
Figura 62 – Esquema de funcionamento de um equipamento que mede DLS .....	101
Figura 63 – Equação de Stokes-Einstein .....	102
Figura 64 – Diâmetro hidrodinâmico .....	102
Figura 65 – Modelo de dupla camada elétrica .....	103
Figura 66 – Ilustração dos componentes do microscópio eletrônico de varredura .....	105
Figura 67 – Esquema de funcionamento de um FTIR .....	107

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Produção de borracha natural (em mil toneladas) no Brasil e nos estados de SP, BA, MG, MT e GO em 2016 .....	19
Gráfico 2 – Projeção dos valores de mercado dos nanocompósitos na América do Norte em milhões de dólares (2012-2022) .....	38
Gráfico 3 – Distribuição de tamanho das partículas de borracha em diferentes amostras com base no diâmetro hidrodinâmico .....	67
Gráfico 4 – Distribuição de tamanho das AgNPs P63 e P65 .....	78
Gráfico 5 – Medidas dos ângulos de contato .....	86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção mundial de borracha natural e borracha sintética em mil toneladas.....	18
Tabela 2 – Consumo mundial de borracha natural e borracha sintética em mil toneladas .....	19
Tabela 3 – Constituintes do látex recém-coletado e do látex adicionado de amônia e centrifugado .....	27
Tabela 4 – Composição de AgNPs e BNNPs em cada mistura BN-Ag.....	53
Tabela 5 – Caracterização por DLS das partículas de borracha .....	68
Tabela 6 – Caracterização das AgNPs por DLS.....	78



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AgNPs	Nanopartículas de prata
AVC	Acidente vascular cerebral
BN	Borracha Natural
BNNPs	Nanopartículas de borracha natural
BSE	Elétrons retroespalhados
CNT	Nanotubos de carbono
DLS	Espalhamento de luz dinâmico
EDS	Espectroscopia dispersiva de raios X
EMBRAPA	Empresa brasileira de pesquisa agropecuária
EROs	Espécies reativas de oxigênio
FPP	Pirofosfato de famesil
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
GGPP	Pirofosfato alílico
GPP	Pirofosfato de geranil
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
OMS	Organização mundial de saúde
PBS	Tampão fosfato salino
PDI	Índice de polidispersividade
PEG	Polietilenoglicol
PVP	Polivinilpirrolidona
SE	Elétrons secundários
UV	Ultravioleta

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>1.1</b>	<i>Hevea brasiliensis</i> (Seringueira) .....	15
<b>1.1.1</b>	<i>Importância econômica da Borracha natural</i> .....	17
<b>1.2</b>	<b>Látex de borracha natural</b> .....	22
<b>1.2.1</b>	<i>Composição do látex</i> .....	25
<b>1.2.2</b>	<i>Partículas de borracha presentes no látex</i> .....	27
<b>1.3</b>	<b>Polímeros</b> .....	30
<b>1.4</b>	<b>Nanopartículas de prata</b> .....	33
<b>1.4.1</b>	<i>Nanopartículas de prata e o efeito antimicrobiano</i> .....	34
<b>1.5</b>	<b>Nanocompósitos</b> .....	36
<b>1.5.1</b>	<i>Aplicações de nanocompósitos</i> .....	36
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	39
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral</b> .....	39
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	39
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	40
<b>3.1</b>	<b>Materiais</b> .....	40
<b>3.1.1</b>	<i>Higienização dos substratos</i> .....	40
<b>3.2</b>	<i>Coleta do látex extraído da <i>Hevea brasiliensis</i></i> .....	41
<b>3.3</b>	<b>Estudo da centrifugação do látex extraído da <i>Hevea brasiliensis</i> sob diferentes velocidades</b> .....	42
<b>3.4</b>	<b>Adição de polímeros para estabilização do látex da <i>Hevea brasiliensis</i></b> .....	43
<b>3.5</b>	<b>Redispersão das nanopartículas de borracha natural (BNNPs) em água</b> ....	44
<b>3.6</b>	<b>Caracterização das redispersões de BNNPs por espalhamento de luz dinâmico</b> .....	45
<b>3.7</b>	<b>Caracterização dos filmes de BNNPs por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva de raios X (EDS)</b> .....	46
<b>3.8</b>	<b>Caracterização por espectroscopia de infravermelho (FTIR) das diferentes frações de BN obtidas</b> .....	48
<b>3.9</b>	<b>Síntese de nanopartículas de pratas (AgNPs)</b> .....	49
<b>3.9.1</b>	<i>Síntese das AgNPs a partir do borohidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>) (Síntese P63)</i> .....	49
<b>3.9.2</b>	<i>Síntese das AgNPs a partir da glicose (P65)</i> .....	50

3.10	Caracterização das nanopartículas de prata por espalhamento de luz dinâmico (DLS).....	51
3.11	Caracterização das nanopartículas de prata por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva de raios X (EDS) .....	51
3.12	Preparação das misturas de dispersões contendo nanopartículas de borracha natural e nanopartículas de prata (Misturas BN-Ag).....	52
3.13	Caracterização das misturas BN-Ag por espalhamento de luz dinâmico (DLS).....	54
3.14	Caracterização dos filmes de nanocompósitos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva de raios X .....	55
3.15	Ângulo de contato.....	56
3.16	Ensaio de imersão em tampão fosfato salino (PBS).....	58
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	59
4.1	Estudo da centrifugação do látex da <i>Hevea brasiliensis</i> sob diferentes velocidades .....	59
4.2	Adição de polímeros para estabilização do látex da <i>Hevea brasiliensis</i> e redispersão das BNNPs em água .....	63
4.3	Caracterização das redispersões de BNNPs por espalhamento de luz dinâmico .....	67
4.4	Caracterização dos filmes de BNNPs por MEV e EDS .....	69
4.5	Caracterização da fase borracha das amostras por FTIR .....	74
4.6	Caracterização por DLS das nanopartículas de prata .....	77
4.7	Caracterização das AgNPs por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia dispersiva de raios X .....	79
4.8	Misturas BN-Ag.....	80
4.9	Caracterização dos filmes de nanocompósitos por MEV e EDS .....	81
4.10	Ângulo de contato .....	85
4.11	Ensaio de imersão em PBS .....	86
5	<b>CONCLUSÃO</b> .....	89
6	<b>PERSPECTIVAS</b> .....	90
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	91
	<b>APÊNDICE A- TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS</b> .....	100

## 1 INTRODUÇÃO

O presente trabalho visa apresentar uma proposta para o desenvolvimento de um nanocompósito constituído por nanopartículas de borracha natural (BNNPs) extraída do látex da *Hevea brasiliensis* (Seringueira) e nanopartículas de prata. Enquanto a prata tem efeitos antimicrobianos conhecidos e extensamente estudados (CHAHAR *et al.*2018; FRANCIS *et al.*2018; KUBO *et al.*2018), a BN possui outras propriedades relevantes como resistência, elasticidade, viscosidade e resiliência (DAVIES1986; YOKSAN2008), que a tornam interessante para aplicações nos mais diversos produtos. Outro ponto a ser considerado é que há, na literatura, vários métodos de síntese de nanopartículas de prata, o que permite uma escolha ajustada de acordo com o produto final que se deseja. A BN também é um produto relevante para pesquisas, pois é obtida a partir de uma planta nativa brasileira e o Brasil tem tradição de manter plantios e mão de obra especializada na extração do látex. Além disso, a BN poderia ter aplicações mais rentáveis se usada na “indústria fina”, o que possibilitaria mais desenvolvimento econômico e social para o país.

Utilizando a plataforma online de busca de produção científica e tecnológica “Web of Science” para pesquisar a palavra chave “natural rubber” em todas as bases de dados, foram encontrados, desde 1945 até 2018, 14.982 resultados dos quais 8.697 são patentes e 5.589 são artigos. A produção científica é crescente ao longo dos anos, mostrando o quanto estudos acerca da BN são relevantes e, embora o Brasil seja um dos maiores produtores de BN, está apenas em 11º lugar na lista, ficando atrás de países europeus que não têm tradição na produção de BN, o que mostra que há muito o que ser estudado sobre o tema aqui no Brasil. A mesma pesquisa utilizando o termo “silver nanoparticles” apresentou 13.489 resultados, dos quais 1.097 são patentes e 11.709 são artigos, mostrando o quanto as nanopartículas de pratas são importantes, principalmente em estudos de atividade antimicrobiana. Quando a busca relacionou os termos “natural rubber” e “silver nanoparticles” juntos foram encontrados apenas 8 resultados, todos artigos, com 3 artigos brasileiros. Entretanto, nenhum apresentava uma proposta similar a que será apresentada nesse trabalho.

Há muitos estudos sendo feitos e o interesse econômico é extenso tanto para o uso de nanopartículas de prata como para o uso da BN nos mais variados setores industriais. Contudo, o estudo da BN na escala nanométrica para fins de desenvolvimento de produtos ainda é escasso, e esse é o diferencial desse trabalho. Aqui se apresenta uma nova abordagem para o uso da BN na escala nano por meio do processamento do látex e obtenção da fração de

BNNPs para formulação de um novo nanocompósito a ser utilizado, experimentalmente, em revestimentos de superfícies.

### 1.1 *Hevea brasiliensis* (Seringueira)

A *Hevea brasiliensis* (FIGURA 1), conhecida popularmente como seringueira ou árvore-da-borracha (FIGURA 2) é uma planta nativa da região Amazônica e a espécie mais importante da família das Euphorbiaceae do ponto de vista comercial, por ser a principal fonte de BN do mundo.

Figura 1 – Ilustração e classificação botânica da espécie *Hevea brasiliensis*.



Fonte: Adaptado do Wikipédia (2018).

A imagem ilustra a espécie *Hevea brasiliensis*, mostrando suas folhas, sementes e caule.

Figura 2 – Seringais localizados na cidade de Barretos, São Paulo, Brasil.



Fonte: Autoria própria (2017).

A figura 2 mostra plantações de seringueiras em São Paulo, maior produtor de látex do Brasil.

É uma planta típica de regiões tropicais úmidas, cultivada e utilizada para a produção de BN por meio da extração e processamento do seu látex. A produção do látex pela planta ocorre após 6-7 anos do seu plantio, quando propagada por enxertia, e ela pode

produzir látex economicamente viável por 20 a 30 anos se seguido um programa correto de adubação e manutenção do cultivo. A biotecnologia tem proporcionado o uso de técnicas de melhoramento da espécie cujo objetivo é aumentar a produtividade por meio da alta produção de látex nas sangrias e resistência a patógenos (COSTA, R.B.DA RESENDE, M.D.V.DE ARAÚJO, A.J.DE GONÇALVES, P.S.DE BORTOLETTO2000; PIELLA *et al.*2017; PUJADE-RENAUD *et al.*1994; ZHU; ZHANG2009).

Embora o látex da Seringueira seja o produto mais rentável economicamente, outros componentes da planta, como as sementes, também são utilizados como matéria prima para produtos como vernizes, resinas, tintas e suplementos alimentares (ARAVIND *et al.*2015; EKA *et al.*2010; OBAZEE; OKIEIMEN2014; ONOJI *et al.*2016; PIELLA *et al.*2017).

No Brasil a Seringueira teve uma participação histórica e importante no desenvolvimento da região norte, mais precisamente na região amazônica, durante os dois ciclos da borracha (1879-1912 e 1942-1945). A demanda por borracha aumentou bastante após Charles Goodyear inventar o processo de vulcanização (1840), dando início à produção de pneus. Em resposta a essa demanda, pessoas migraram para a região amazônica em busca de oportunidades e o crescimento demográfico da região aumentou consideravelmente, assim como investimentos em infraestrutura na região, impulsionando a economia local e realizando transformações culturais e sociais principalmente em Manaus e Belém. Anos mais tarde, sementes da *Hevea brasiliensis* foram levadas para as colônias britânicas na Ásia onde o cultivo deu certo e a produção superava a do Brasil. Iniciou-se então o declínio do ciclo, o qual teve uma leve melhorada durante a segunda guerra mundial em decorrência da ocupação dos seringais asiáticos pelos japoneses, e em seguida declinou novamente.

Atualmente países asiáticos como Tailândia, Malásia, Indonésia e Vietnã detêm três quartos do mercado de produção e o Brasil é o décimo maior produtor de BN do mundo, sendo São Paulo o estado brasileiro que possui a maior quantidade de Seringais sob extrativismo (57,8%), seguido pelos estados da Bahia (12,7%), Minas gerais (8,1%), Mato Grosso (7,5 %) e Goiás (6,0 %), segundo dados do IBGE de 2017. Embora a planta seja nativa brasileira, o Brasil só produz 30-40% da demanda de mercado interno, sendo necessário importar os outros 60-70% gerando um gasto de cerca de 500 milhões de dólares e deixando o país vulnerável às variações de preço do mercado internacional (NOGUEIRA, R. F; CORDEIRAO *et al.*2015).

O Brasil possui clima e topografia adequados para a heveicultura (cultivo de seringueiras)e, segundo Colombo (2009), essa atividade é lucrativa (possui um grande valor

de mercado e a produção ocorre o ano todo, além do elevado interesse de empresários por contratos de parcerias) e sustentável (o cultivo ajuda a evitar processos erosivos, estoca carbono e é uma fonte renovável de produção de borracha) para o país, o que traz boas perspectivas para o crescimento da produção. Assim, em um futuro próximo, e com o interesse no mercado cada vez mais crescente por empresários que querem investir em novas tecnologias de cultivo da seringueira e processamento do látex, o Brasil pode se tornar autossuficiente na produção de BN, suprimindo a demanda interna, e gerando milhares de empregos diretos no campo (OMINE; MORAES2005).

### **1.1.1 Importância econômica da Borracha natural (BN)**

A borracha natural (BN) é o produto primário obtido a partir da coagulação do látex extraído da *Hevea brasiliensis* e possui uma grande importância econômica em todo o mundo, já que é matéria prima de uma infinidade de produtos como brinquedos, luvas, materiais cirúrgicos, preservativos, pisos e revestimentos, pneumáticos e produtos da indústria automobilística etc. (FIGURA 3). Esse uso da borracha na composição de produtos se deve ao fato de a BN possuir características intrínsecas relevantes como resistência, elasticidade, viscosidade e resiliência (DAVIES1986; YOKSAN2008).

Figura 3 – Exemplos de produtos que contém BN em sua composição.



Fonte: Adaptado de Google imagens (2018).

A figura 3 mostra vários produtos existentes hoje no mercado que utiliza a BN como matéria-prima.

A concorrente da BN é a borracha sintética produzida a partir de derivados do petróleo, fonte não renovável de matéria prima. A borracha sintética apresenta características superiores em alguns quesitos em relação à BN (HRDLICKA *et al.*2011; WOO; PARK2015), e sua síntese não depende de fatores ambientais ou necessita de mão de obra ampla (seringueiros) e capacitada como ocorre com a heveicultura. Em razão disso, hoje no mundo a

borracha sintética é mais produzida e consumida do que a BN (TABELAS 1 e 2). Contudo, além de não ser ecologicamente sustentável, a borracha sintética fica a mercê da flutuação de valores dos barris de petróleo e pode, em um futuro próximo, necessitar ser substituída pela BN.

As Tabelas 1 e 2 mostram a produção e o consumo de BN e sintética (em mil toneladas) no mundo do ano de 2002 até o ano de 2015. Embora a produção e o consumo de BN sejam menores do que o de borracha sintética, a demanda por BN é ainda muito elevada, e em alguns anos o consumo superou a produção, diferentemente do que ocorre com a borracha sintética, onde a produção sempre foi maior que o consumo, mostrando a importância da BN.

Tabela 1 – Produção mundial de BN e borracha sintética em mil toneladas.

<b>Ano</b>	<b>Produção</b>		<b>Total</b>
	<b>Borracha Natural</b>	<b>Borracha Sintética</b>	
2002	7.317	10.906	18.223
2003	7.986	11.414	19.400
2004	8.726	11.979	20.705
2005	8.921	12.025	20.946
2006	9.850	12.700	22.550
2007	10.057	12.829	22.886
2008	10.098	12.285	22.383
2009	9.723	11.488	21.210
2010	10.403	13.277	23.680
2011	11.239	14.091	25.330
2012	11.658	14.042	25.700
2013	12.281	14.199	26.480
2014	12.115	14.179	26.294
2015	12.314	14.460	26.774

Fonte: Stella Tosta Leal adaptado de Malaysian Rubber Statistics (2016).



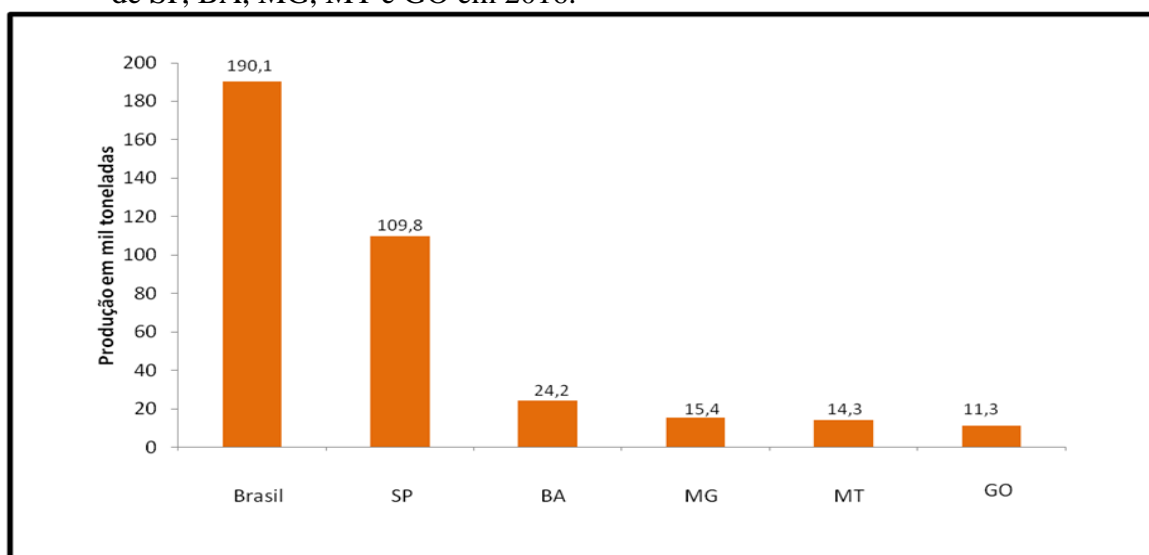
Tabela 2 – Consumo mundial de BN e borracha sintética em mil toneladas.

<b>Consumo</b>			
<b>Ano</b>	<b>Borracha Natural</b>	<b>Borracha Sintética</b>	<b>Total</b>
2002	7.515	10.679	18.194
2003	7.797	11.177	18.973
2004	8.562	11.693	20.255
2005	9.049	11.731	20.780
2006	9.513	12.434	21.947
2007	10.138	12.576	22.714
2008	10.187	12.173	22.360
2009	9.289	11.228	20.517
2010	10.759	13.225	23.984
2011	11.034	13.856	24.890
2012	11.046	13.964	25,009
2013	11.370	14.164	25.534
2014	12.137	14.267	26.403
2015	12.167	14.564	26.731

Fonte: Stella Tosta Leal adaptado de Malaysian Rubber Statistics (2016).

O gráfico 1 mostra a produção de BN (em mil toneladas) no Brasil e nos estados de SP, BA, MG, MT e GO em 2016.

Gráfico 1 – Produção de BN (em mil toneladas) no Brasil e nos estados de SP, BA, MG, MT e GO em 2016.

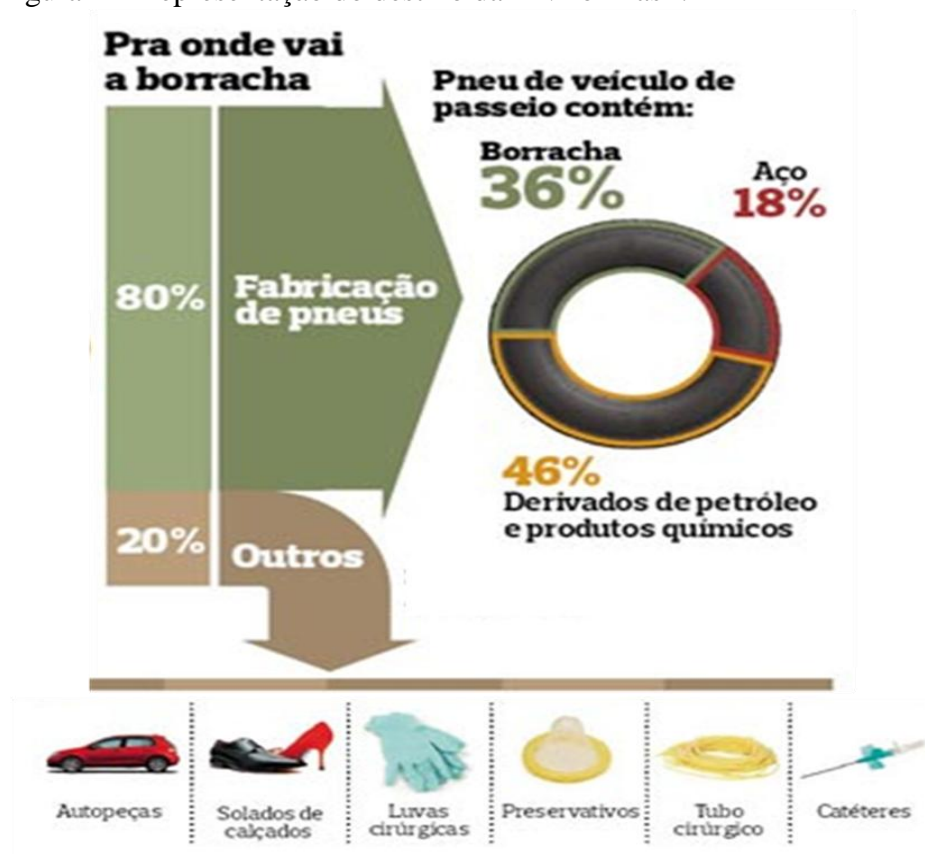


Fonte: Adaptado do Site BN (2017)

O Brasil produziu cerca de 190 mil toneladas de BN em 2016, sendo que aproximadamente 58% desse total corresponde a produção pelo estado de SP, maior produtor de BN do Brasil. Os estados da Bahia, Minas Gerais, Mato Grosso e Goiás aparecem como os

outros quatro maiores produtores de BN, respectivamente. Contudo, os maiores produtores não são necessariamente os que possuem maiores produtividades em termos de kg/ha/ano. Em 2016 a produtividade média de BN no Brasil foi de 1293 kg(BN seca)/ha/ano, e São Paulo foi o estado com a maior produtividade (1893 kg/ha/ano). Porém a segunda maior produtividade é apresentada pelo estado do Mato Grosso do Sul com 1725 kg/ha/ano. O estado do MS vem investindo no cultivo de seringais e é o produtor que apresenta a maior taxa média de crescimento em área plantada dos últimos cinco anos, enquanto os estados da Bahia e do Espírito Santo apresentaram as maiores perdas de produtividade devido a fatores ambientais, como escassez de chuvas (BA) e incidência de patógenos (ES), segundo o portal Borracha Natural (2017). A maior parte da BN produzida no Brasil vai para a fabricação de pneus, cerca de 80%, enquanto os outros 20% de BN são destinados às indústrias de autopeças, solados de calçados, luvas, preservativos, tubo cirúrgico e cateteres, como mostrado no esquema da figura 4.

Figura 4 – Representação do destino da BN no Brasil.



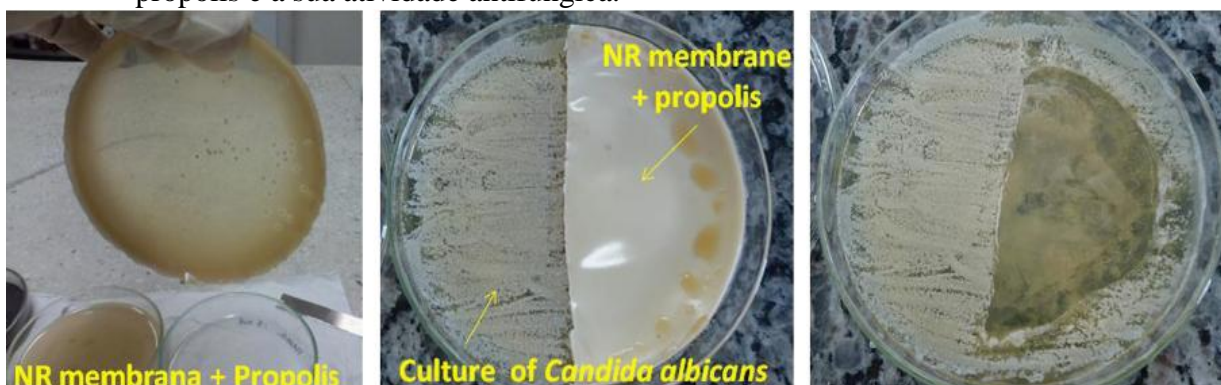
Fonte: Adaptado de revista globo rural (2010).

Esquema mostrando o destino da BN no Brasil, enquanto 80% é destinado a indústria pneumática, 20% é destinado a outras indústrias.

O destino da BN para a indústria fina no Brasil e no mundo ainda é bastante limitado. A maioria dos produtos utiliza o látex coagulado (beneficiado ou não) como matéria prima para a produção de materiais, enquanto outros componentes do látex, como as nanopartículas de borracha isoladas e redispersas, por exemplo, são pouco explorados. Porém, essa realidade está se modificando, pois a BN vem atraindo crescente interesse científico e há vários trabalhos sendo feitos com aplicação do látex natural em produtos de escala micro e nano que possuem propriedades para gerar materiais de alto valor agregado(SILVA *et al.*2014; VO; PLANK2018).

O trabalho desenvolvido por Silva *et al* (2014) ilustra bem o potencial da BN em aplicações de produtos inovadores. Neste trabalho eles desenvolveram uma membrana feita de látex de BN e própolis, um conhecido agente com propriedades antimicrobianas(BANSKOTA *et al.*2001). O própolis foi incorporado a membrana de látex e estudos de morfologia de superfície, molhabilidade e atividade antimicrobiana utilizando fungos foram realizados. Os resultados mostraram que essas membranas obtidas são flexíveis, não adesivas e apresentaram atividade antimicrobiana, mostrando efetividade e baixa toxicidade para aplicações biomédicas (FIGURA 5).

Figura 5 – Imagem mostrando a membrana de látex incorporada de própolis e a sua atividade antifúngica.



Fonte: SILVA *et al* (2014).

A imagem mostra no primeiro quadrante a membrana de BN incorporada de própolis. No segundo quadrante é mostrado a membrana submetida a um teste antimicrobiano com o fungo *C. albicans*. No terceiro quadrante é possível observar a membrana resistente à proliferação do fungo.

Em 2018, Vo *et al* também desenvolveu um trabalho inovador utilizando as propriedades da BN. Nesse estudo ele direcionou a aplicação da BN à composição de materiais da indústria de construção civil. Eles propuseram adicionar BN à argamassa de cimento de forma a permitir uma maior resistência e força de tensão desse material. Amostras

de argamassa contendo 2% de látex de BN ou látex de borracha sintética (EVA) foram analisadas quanto à força de compressão e força de tensão, e os resultados mostraram que as amostras contendo látex de BN aumentaram a resistência à tensão da argamassa muito mais do que amostras contendo EVA, tornando viável o uso de BN na composição de argamassa.

Existem outros trabalhos, em diversas áreas, mostrando o potencial de aplicação da BN em diferentes produtos, o que torna interessante o estudo das características fundamentais do látex e da BN visando ao entendimento e melhor aplicação das suas propriedades.

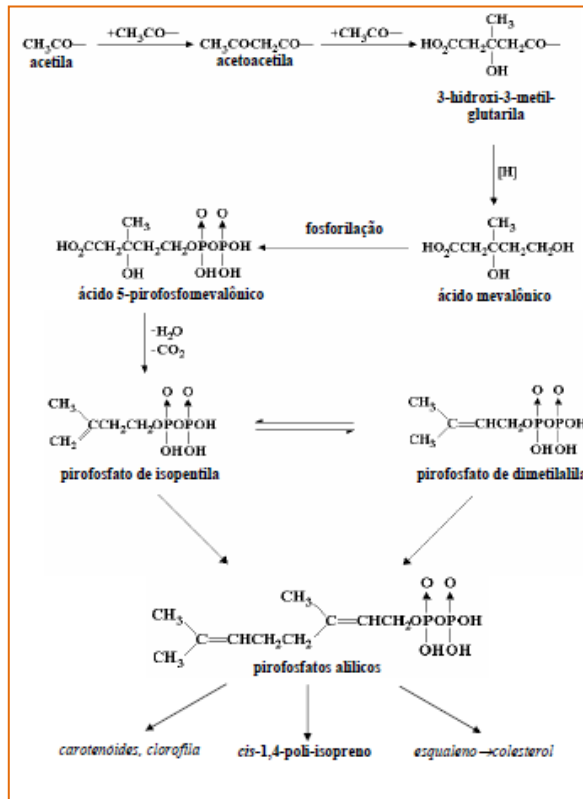
## 1.2 Látex de borracha natural (BN)

O látex de BN é extraído da *Hevea brasiliensis* e é o principal fornecedor mundial de BN. O látex é uma dispersão coloidal que contém partículas de borracha dispersas em uma fase aquosa chamada de soro, e possui uma coloração esbranquiçada, raramente amarelada.

A biossíntese do látex é catalisada pela enzima *rubber transferase* que requer cátions divalentes como  $Mn^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  para manter a atividade, e ocorre em três etapas: iniciação, alongamento e terminação. Na etapa de iniciação são requeridas uma molécula de pirofosfato alílico (GGPP), pirofosfato de farnesil (FPP) e pirofosfato de geranil (GPP). Na fase de alongamento a *rubber transferase* catalisa uma reação polimerização em *cis*-1,4 dos isoprenos a partir dos pirofosfatos alílicos da etapa de iniciação. Na fase de terminação ocorre a liberação do polímero da *rubber transferase* (CORNISH; SILER1998). Rippel (2005) esquematizou como ocorre a biossíntese do poliisopreno que pode ser observado na figura 6.

De acordo com a ilustração da Figura 6, o ânion acetato é utilizado na forma de um complexo acetil coenzima sendo o precursor dos poli-isoprenos. A combinação de três grupos acetila gera um grupo 3-hidroxi-3-metilglutaril utilizando um grupo acetoacetila como intermediário. Na etapa seguinte ocorre uma redução que leva a formação do ácido mevalônico que então é fosforilado a ácido 5-pirofosfomevalônico. O 5-pirofosfomevalônico é desidratado e descarboxilado o que leva a formação do pirofosfato de isopentila. Então ocorre polimerização através de condensação do pirofosfato de isopentila e o *cis*-1,4-poliisopreno é formado (RIPPEL2005).

Figura 6 – Esquema das principais etapas da biossíntese do cis-1,4-poliisopreno.



Fonte: Adaptado de RIPPEL (2005).

A extração do látex ocorre através de um processo denominado de sangria ou talhamento realizado pelos seringueiros (FIGURA 7).

Figura 7 – Extração do látex natural da *hevea brasiliensis* (seringueira).



Fonte: Adaptado de Google imagens (2018).

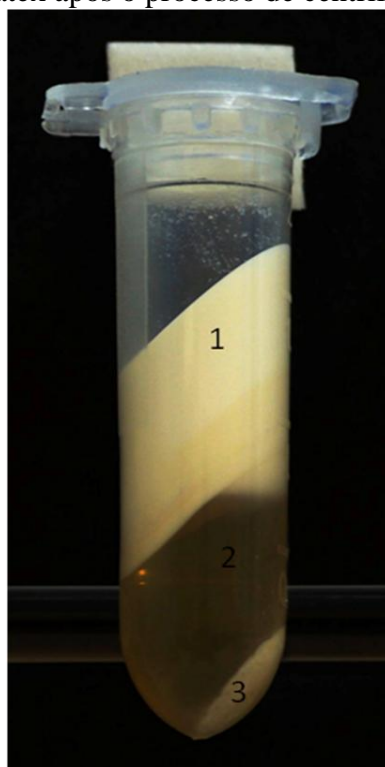
Extração e coleta do látex: O seringueiro (profissional que extrai o látex) utiliza uma faca especial para fazer cortes no tronco das seringueiras. Em seguida, o látex é coletado por meio de um vasilhame.

No processo de sangria, o seringueiro utiliza uma faca especial que faz cortes na casca do tronco da *H. brasiliensis*. O corte é feito a uma profundidade de aproximadamente 1 mm da camada de tecido vegetal, da esquerda para a direita, em um ângulo de 30° em meia circunferência ao redor do tronco. Uma cânula de metal é então inserida para que o látex possa escorrer para os recipientes onde são coletados (CYR1991).

O látex coletado, caso não seja imediatamente processado, requer aditivos para evitar que ocorra a coagulação espontânea da borracha. O principal agente preservativo do látex é a amônia em uma concentração de 0,7% m/m, porque ela consegue aumentar o pH do látex e evitar a proliferação de bactérias. Embora a amônia seja o preservativo mais utilizado, alguns látices são estabilizados com outros compostos, alguns apresentando baixa toxicidade como ditiocarbamatos de zinco, sulfetos de tiuram, aminofenóis e ácido bórico. Outra forma de evitar a coagulação do látex é resfriando (5 °C) o látex imediatamente após a coleta (RIPPEL2005).

Após a coleta, o látex possui uma concentração de borracha de cerca de 30-40% e o restante é constituído do soro e partículas não-borracha. Alguns processos são necessários para concentrar a borracha (60%), aumentando assim a logística do transporte de borracha do campo para a indústria. Alguns processos utilizados são: evaporação, *creaming*, eletrodecantação e centrifugação. No processo de evaporação toda a água é removida e a concentração de sólidos atinge valores de 75%, mas esse é um processo caro e não muito utilizado. A concentração por *creaming* ocorre por meio da adição de alginato de amônio (0,25%) e oleato de amônio (0,5%) ao látex, e após alguns dias o látex é separado em duas fases, sendo que uma delas formada de borracha que pode ser removida. Na eletrodecantação é aplicada uma diferença de potencial entre dois eletrodos e as partículas de borracha, que são carregadas negativamente, se movem em direção ao anodo. Durante esse trajeto, as partículas são filtradas por meio de uma membrana semipermeável e posteriormente removidas. Esse é um processo caro e pouco utilizado. O método mais comum para concentração de borracha utilizado em indústrias que necessitam de uma matéria-prima com maior pureza (luvas, preservativos, instrumentos médicos etc..) é a centrifugação, método utilizado nesse trabalho, pois é um processo relativamente econômico e viável quando se observa o valor agregado dos produtos finais. Na centrifugação, a borracha que é menos densa que o soro vai para a parte de cima e outros constituintes não-borracha descem no tubo, ocorrendo assim a separação (FIGURA 8).

Figura 8 – Fases do látex após o processo de centrifugação.



Fonte: Autoria própria (2017).

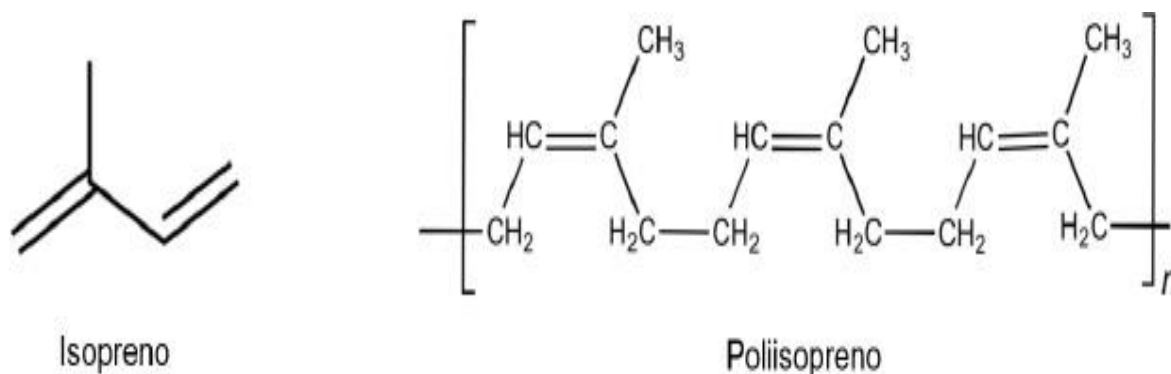
Látex centrifugado onde 1 corresponde a fase borracha ou creme, 2 corresponde ao soro e 3 corresponde aos lutóides.

### ***1.2.1 Composição do látex***

A composição química do látex pode variar de acordo com o local da coleta, período da coleta ou outros fatores ambientais, mas em geral segue um padrão onde predominam três tipos de partículas: partículas de borracha (30-45%), lutóides (10-20%) e os complexos de Frey-Wyssling (FW) dispersos no Soro C (WEBSTER; BAULKWILL1989).

As partículas de borracha correspondem à fase borracha que é formada por 96% em massa de borracha (FIGURA 9), 1% em massa de proteínas e 3% em massa de lipídios (CYR1991). Segundo Wisniewski e Cockbain (COCKBAIN; PHILPOTT1963; WISNIEWSKI1983) as partículas de borracha podem variar em tamanho de 5 nm até 3000 nm, e podem apresentar forma esférica ou em formato de pera (HAUSER1997). Elas são envolvidas por uma capa que contém proteínas associadas aos fosfolipídios que garantem carga negativa às partículas e confere estabilidade ao sistema coloidal. As partículas de borracha serão melhor detalhadas na próxima seção.

Figura 9 – Estrutura química da borracha (cis-1,4-poliisopreno)



Fonte: Google imagens (2018).

Estrutura química da molécula cis-1,4-poliisopreno formadora da borracha encontrada no látex.

Os lutóides são partículas que podem apresentar tamanho de 2000 a 5000 nm de diâmetro e são constituídos de proteínas, fosfolipídios e sais minerais. Um das proteínas mais importantes presentes nos lutóides é a heveína, uma lectina que já foi amplamente estudada, caracterizada e é responsável por ser um dos alergênicos principais do látex (BERTHELOT *et al.*2014; PARIJS *et al.*1991; RADAUER *et al.*2011).

Os complexos de Frey-Wyssling contêm carotenoides e lipídios que fornece coloração levemente amarelada à borracha, especialmente quando ela está armazenada há bastante tempo. Eles são esféricos e possuem um tamanho que varia de 3000 nm a 6000 nm e, assim como os lutóides, eles dissolvem quando o látex é estabilizado com amônia (CYR1991).

O principal componente do soro C é água, mas ele também é formado por carboidratos, eletrólitos, proteínas, aminoácidos e sais minerais. A alfa-globulina é uma proteína encontrada no soro C, assim como a heveína. A heveína é solúvel e acredita-se que ela não tenha participação nas propriedades coloidais do látex (BLACKLEY1997).

Logo após ser coletado, o látex tem pH na faixa de 6,0 a 7,0, valores condizentes com o pH ótimo da maioria dos sistemas bioquímicos estáveis. A adição de amônia aumenta esse pH e tem importância na preservação do látex, como foi discutido acima. A tabela 3 apresenta os componentes do látex recém-coletado e faz uma comparação com os componentes do látex adicionado de amônia e centrifugado.



Tabela 3 – Constituintes do látex recém-coletado e do látex adicionado de amônia e centrifugado.

Constituinte	Látex recém coletado (proporção/ % em massa no látex)	Látex centrifugado e estabilizado com amônia(proporção/ % em massa no látex)
Borracha	25-45	59,7
Proteínas	1-1,8	1,0
Carboidratos	1-2	0,2
Lipídios neutros	0,4-1,1	-----
Lipídios polares	0,5-0,6	-----
Inorgânicos	0,4-0,6	0,4
Lipídios e sabões	-----	2,0
Aminoácidos, amins etc.	0,4	-----
Água	49-71	36
Amônia	-----	0,7

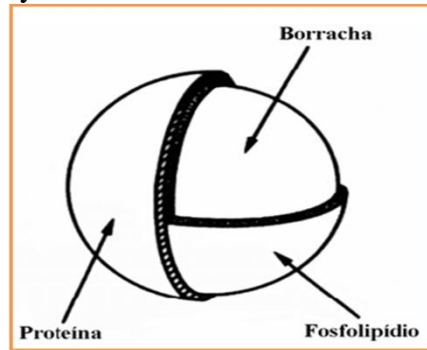
Fonte: Adaptado de RIPPEL (2005).

A adição de amônia e a centrifugação promovem uma alteração nos constituintes do látex, como pode ser observado na tabela acima. A proporção do conteúdo de borracha aumenta, assim como o conteúdo de lipídios e sabões. O teor de carboidratos diminui e os sais inorgânicos e as proteínas permanecem praticamente com os mesmos valores. Isso mostra que, no látex centrifugado, boa parte das proteínas e sais inorgânicos permanecem no soro.

### ***1.2.2 Partículas de borracha presentes no látex***

Como mencionado anteriormente, a estrutura das partículas de borracha tem um papel fundamental nas características da suspensão coloidal. Elas são envolvidas por uma cobertura contendo proteínas e lipídios que conferem carga negativa a partícula e estabilidade ao sistema. Acredita-se que 27% do total de proteínas presentes no látex estão adsorvidos na superfície das partículas de borracha e parte dessas proteínas encontra-se no interior dessas partículas (SETHURAJ; MATHEW1992). Segundo Rippel (2005), os fosfolipídios presentes na superfície das partículas de borracha estão fortemente adsorvidos, e como estes têm carga positiva e as proteínas carga negativa, ocorre uma associação iônica entre esses dois grupos de moléculas. A figura 10 ilustra um modelo proposto por Blackley (1997) de como seria uma partícula de borracha encontrada no látex.

Figura 10 – Modelo de uma partícula de borracha encontrada no látex proposto por Blackley.

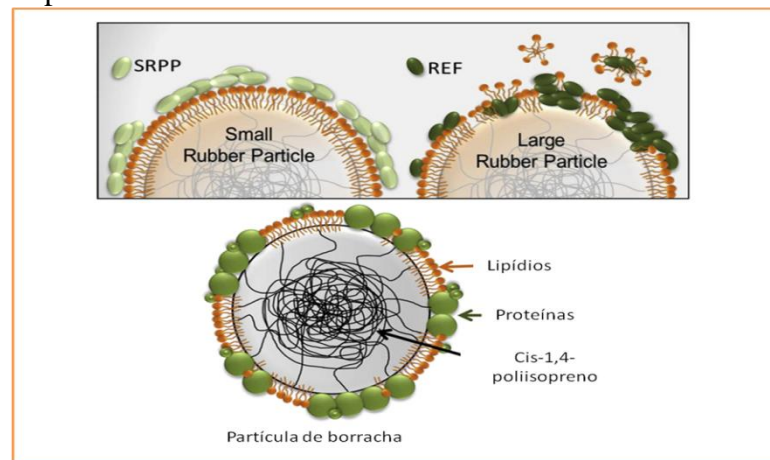


Fonte: Adaptado de Rippel (2005).

Modelo de partícula de borracha proposto por Blackley (1997). A partícula de borracha é envolta por uma camada de fosfolipídios e uma camada mais externa de proteínas.

Berthelot *et al* (2014), em seu estudo sobre proteínas encontradas no látex, propuseram um novo modelo de como seriam as partículas de borracha presentes no látex (FIGURA 11).

Figura 11 – Modelo de partículas de borracha encontradas no látex proposto por Berthelot *et al*.



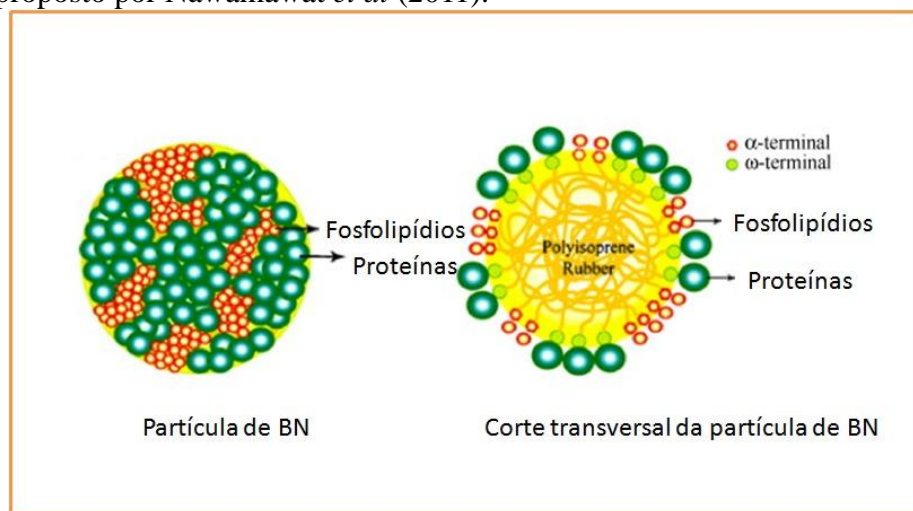
Fonte: Adaptado de Berthelot *et al* (2014).

Modelo de partícula de borracha proposto por Berthelot *et al* (2014). Na parte de cima da figura estão as duas partículas presentes no látex, as partículas menores e as partículas maiores. As SRPP (small rubber particle protein) são proteínas presentes na superfície das partículas menores. As REF (rubber elongation factor) são proteínas presentes na superfície das partículas maiores de borracha.

Na figura acima, é mostrado o modelo de partículas de borracha encontradas no látex segundo Berthelot *et al* (2014). As partículas menores estão associadas com as proteínas SRPP (small rubber particle protein), i.e., proteínas pequenas da partícula de borracha, enquanto as partículas maiores de borracha contêm em sua estrutura as REF (rubber

elongation factor), i.e., fator de alongação da borracha. Nas partículas de borracha menores, as proteínas SRPP estão adsorvidas na superfície em contato com a cadeia apolar dos lipídios, semelhante ao modelo proposto por Blackley. Já nas partículas maiores, as REF podem estar adsorvidas tanto na parte apolar dos lipídios, como podem estar em contato direto com a partícula de poliisopreno. Nawamawat *et al* (NAWAMAWAT *et al.*2011) também propôs um modelo semelhante ao modelo proposto por Berthelot e colaboradores como pode ser observado na figura 12.

Figura 12 – Modelo de partículas de borracha encontradas no látex proposto por Nawamawat *et al* (2011).

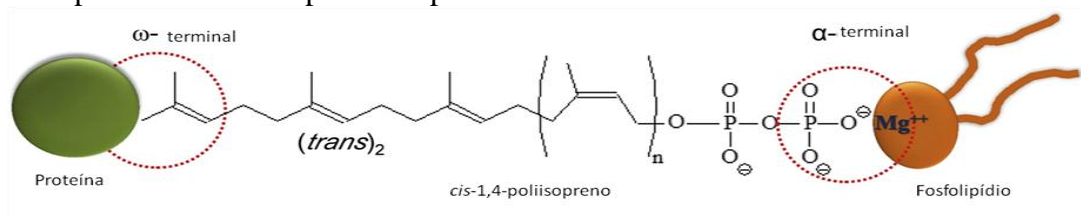


Fonte: Adaptado de Nawamawat *et al* (2011).

Modelo de partícula de borracha proposto por Nawamawat *et al* semelhante ao modelo proposto por Berthelot *et al* (2014).

Segundo Tanaka (TANAKA2001), a estrutura das cadeias de interação entre o poliisopreno, as proteínas e os fosfolipídios presentes nas partículas de borracha, ocorre de acordo com a figura 13.

Figura 13 – Modelo bifuncional de interação entre poliisopreno, proteínas e fosfolipídios na partícula de borracha.



Fonte: Adaptado de Berthelott *et al* (2014).

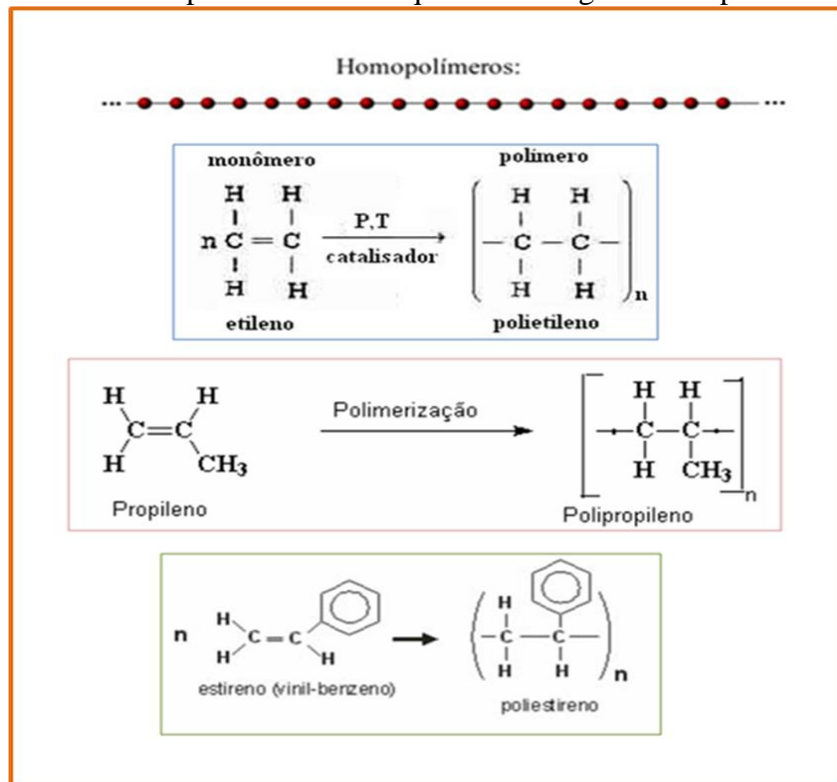
Modelo bifuncional de interação das cadeias de poliisopreno com as cadeias de proteínas e fosfolipídios presentes na partícula de borracha.

De acordo com o modelo proposto acima, a cadeia de poliisopreno seria composta de muitas unidades de cis-1,4-poliisopreno, duas unidades de trans-1,4-poliisopreno e dois grupos terminais de cadeia, um ligado à proteína e o outro ligado ao fosfolipídio.

### 1.3 Polímeros

O termo polímero deriva do grego: *polys* = muitos e *meros* = partes, o qual representa unidades de repetição. Em outras palavras, polímeros são macromoléculas constituídas de várias unidades menores, os monômeros. Os polímeros apresentam alto peso molecular e podem ser do tipo homopolímeros ou copolímeros. Homopolímeros são polímeros constituídos de um único tipo de monômero, ou seja, repetições de monômeros semelhantes. (FIGURA 14).

Figura 14 – Exemplos da estrutura química de alguns homopolímeros

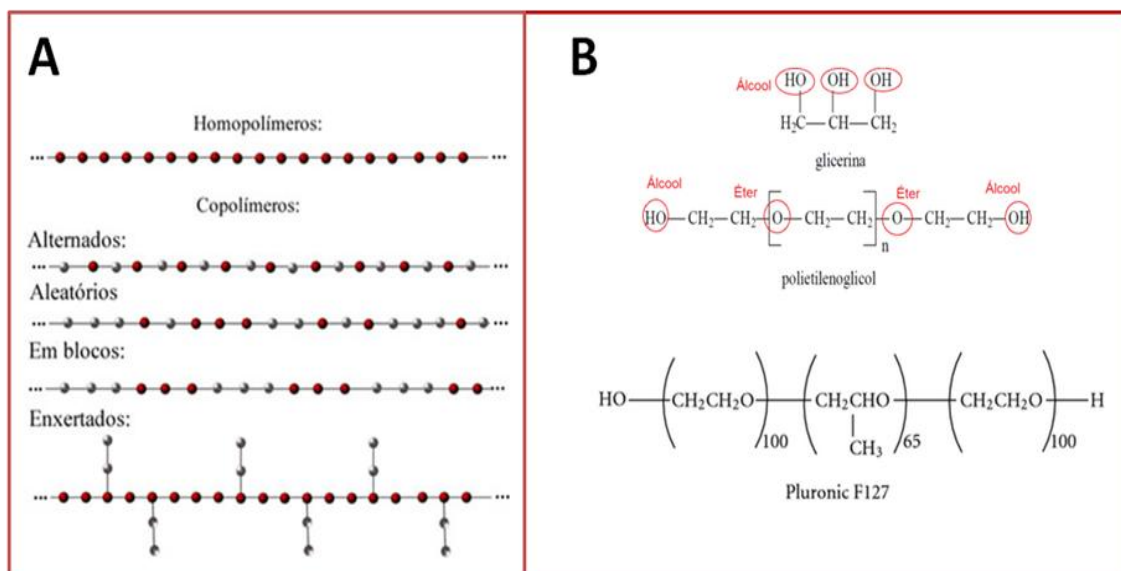


Fonte: Adaptado de Google imagens (2018).

A figura mostra uma ilustração do modelo dos homopolímeros onde cada bola vermelha representa uma unidade monomérica e apresenta também os monômeros formadores de três homopolímeros diferentes por meio de reação de polimerização. O polietileno, o polipropileno e o poliestireno são constituintes de muitos materiais encontrados nas mais diversas indústrias: brinquedos, móveis, material de escritório, decoração, construção civil etc..

Copolímeros ou heteropolímeros são polímeros constituídos de monômeros diferentes na sua estrutura (FIGURA 15).

Figura 15 – Tipos e exemplos da estrutura química de alguns copolímeros.



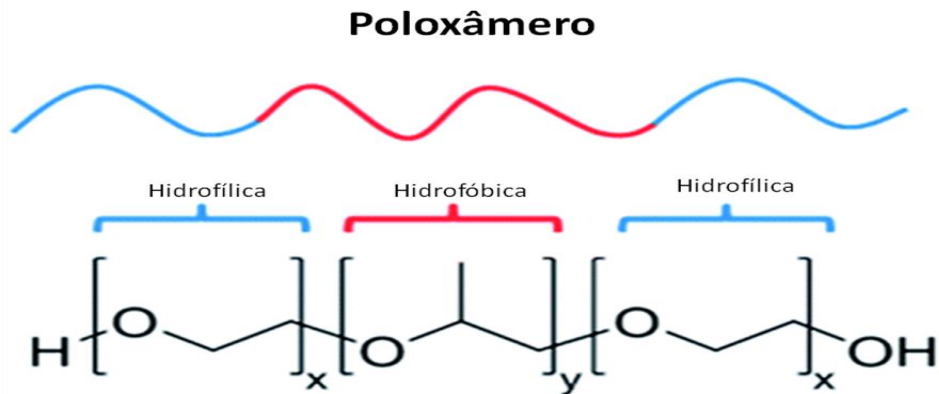
Fonte: Adaptado de Google imagens (2018).

A figura mostra em: (A) Os tipos de copolímeros existentes levando em conta seu arranjo de monômeros, onde cada bola vermelha corresponde a um monômero e cada bola preta corresponde a outro monômero. Nesse exemplo foram usados apenas dois monômeros distintos, mas nos copolímeros podem existir mais de dois monômeros diferentes. (B) Exemplos da estrutura química de copolímeros Pluronic® F127 e PEG.

Os copolímeros como PEG e Pluronic®, por possuírem estruturas que agregam propriedades de mais de um composto, são bastante utilizados nas mais diversas indústrias. Eles podem ser utilizados como surfactantes, agentes dispersantes, excipientes na indústria farmacêutica etc. (ALEXANDRIDIS; HATTON1995; PETKOVA-OLSSON *et al.*2016; PITTO-BARRY; BARRY2014; SARKAR *et al.*2013). Outra boa aplicação dos copolímeros é como agente estabilizador de coloides, uma área que abrange indústrias de alto interesse econômico como cosmética, farmacêutica e química aplicada (BODRATTI *et al.*2017; CHOI *et al.*2010; JOKSIMOVIC *et al.*2013).

O Pluronic® é o nome comercial da empresa BASF para um poloxâmero que é um copolímero não-iônico composto por três blocos. O bloco do meio é formado por uma cadeia de polioxipropileno, que é hidrofóbico, e os blocos laterais são compostos por duas cadeias de polioxietileno, que são hidrofílicos (FIGURA 16).

Figura 16 – Estrutura química de um poloxâmero.

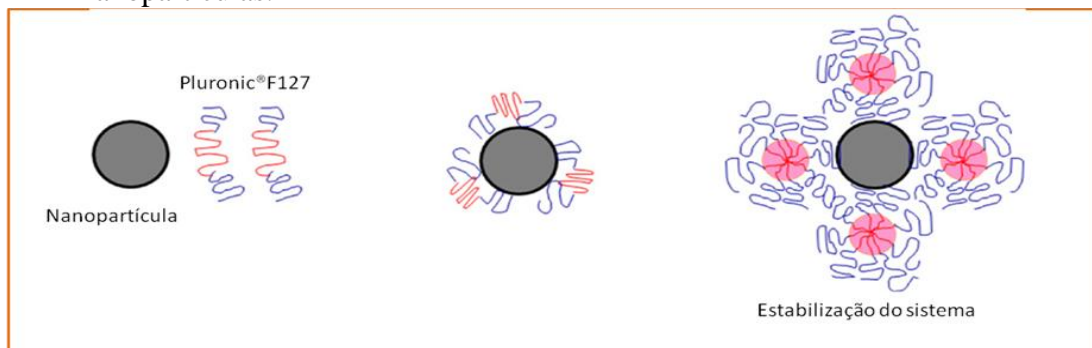


Fonte: Adaptado de Barry *et al* (2014).

A figura mostra a estrutura de um poloxâmero formado por três blocos, onde o bloco do meio corresponde a uma cadeia de polioxipropileno hidrofóbica e os blocos laterais são cadeias de polioxietileno hidrofílicas.

Em solução aquosa, o Pluronic® pode se rearranjar em micelas com tamanho variado de 10 a 100 nm. Essas micelas geralmente apresentam uma estrutura onde o núcleo é envolto pela parte hidrofóbica, e a extremidade hidrofílica fica exposta. Isso permite que o núcleo possa carrear substâncias pouco solúveis, como drogas específicas. Essas características têm tornado o Pluronic® amplamente estudado em aplicações biomédicas como entrega de drogas (ALAKHOV *et al.*2004; BATRAKOVA; KABANOV2008; KABANOV *et al.*2002; LI *et al.*2013). Outra característica do Pluronic® é a capacidade de adsorver sobre nanopartículas e conferir uma maior estabilidade a sistemas coloidais (SARKAR *et al.*2013) (FIGURA 17).

Figura 17 – Modelo proposto de interação do Pluronic® com nanopartículas.



Fonte: Sarkar *et al* (2013).

A figura propõe a interação de uma nanopartícula com Pluronic e como consequência a estabilização do sistema. A cadeia em rosa é a parte hidrofóbica do polímero enquanto as partes roxas são as cadeias hidrofílicas.

Nesse contexto, o Pluronic® se torna um polímero importante nesse trabalho, pois, como já citado, o látex é um sistema coloidal e trabalhar com as partículas de borracha isoladas desse látex requer uma adaptação do sistema para que melhor se estabilize e evite processos de coagulação ou aglomeração, como será discutido mais adiante.

#### 1.4 Nanopartículas de prata

A prata vem sendo utilizada pela humanidade há milhares de anos na confecção de diversos produtos: joias, moedas, ferramentas, materiais fotográficos, explosivos, agente antimicrobiano etc.. Os primeiros relatos da história da prata na medicina data dos séculos XVII e XVIII, quando o nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) teve utilização no tratamento de úlcera (FERNANDA; OLIVEIRA2014). Posteriormente, no século XIX, sua atividade antimicrobiana foi estabelecida e a prata foi bastante utilizada em tratamentos com queimaduras, até o surgimento dos antibióticos em 1940, quando o uso da prata na medicina foi reduzido(ŠILEIKAITE *et al.*2009). Mais recentemente, com o advento da nanotecnologia, a prata passou a ser utilizada sob outra ótica, em uma escala menor, os nanômetros ( $10^{-9}\text{m}$ ). Nessa escala, os materiais podem ser modulados e apresentar novas propriedades físicas, químicas e ópticas, superiores àsquelas de materiais em sua estrutura micrométrica e macroscópicas(DURÁN *et al.*2016; KELLY *et al.*2003).

As nanopartículas de prata (AgNPs) podem ser sintetizadas de várias formas e através de diferentes métodos físicos, químicos ou biológicos, de acordo com o produto final de interesse e qual o destino da sua aplicação. Os métodos biológicos ou biossínteses, vêm sendo utilizados como alternativa sustentável aos métodos químicos e físicos, pois já se sabe que bactérias, plantas e fungos possuem a capacidade de reduzir sais de prata, produzindo nanopartículas de prata (RAJA *et al.*2014; SARAVANAN *et al.*2017). Em geral as sínteses de nanopartículas de prata requerem um precursor metálico, um agente redutor e um agente estabilizante. Os componentes da síntese são importantes a fim da obtenção de partículas com baixo índice de polidispersão e alto rendimento reacional, além da obtenção de uma suspensão estável. Isso muitas vezes é difícil, pois as nanopartículas possuem alta energia superficial e, de acordo com a termodinâmica, favorece a agregação instantânea por ligações metal-metal (KLABUNDE; RICHARDS2009). O nitrato de prata é o precursor mais utilizado, porém os agentes redutores e estabilizadores variam bastante. Como agentes redutores podemos citar: ácido ascórbico (QIN *et al.*2010), glicose (A. SADEGHIAN MARYAN2016) e o borohidreto de sódio(JUNIOR *et al.*2012). Já como agentes

estabilizadores podemos destacar o brometo de cetiltrimetilamônio (KHAN *et al.*2018), a polivinilpirrolidona (MIRZAEI *et al.*2017), o citrato de sódio (BASTÚS *et al.*2014), dentre outros. Nas sínteses biológicas, extratos vegetais, bacterianos ou fúngicos são capazes de reduzir os sais de pratas por meio da atuação de componentes como: enzimas, proteínas, aminoácidos, flavonoides etc. A estabilidade das nanopartículas é garantida pelos próprios componentes presentes nos extratos (RAJA *et al.*2014; SARAVANAN *et al.*2017).

As AgNPs têm diversas possíveis aplicações em setores industriais diversos como: cosméticos, embalagens, sensores, biossensores, indústria têxtil, indústria biomédica, bioengenharia etc. (THAMILSELVI; RADHA2017). Na medicina, as AgNPs são usadas especialmente como agentes antimicrobianos e podem entrar no campo da nanomedicina, ramo bastante importante e de elevado interesse, que pode ser interpretado como o uso de nanoestruturas para atingir benefícios e melhorias nos tratamentos médicos.

#### ***1.4.1 Nanopartículas de prata e o efeito antimicrobiano***

Uma grande preocupação da medicina hoje é a elevada incidência de cepas bacterianas resistentes aos antibióticos. Esse é um problema global e seu combate tem alta prioridade frente à Organização Mundial de Saúde (OMS). As infecções hospitalares causadas por cepas resistentes aos antibióticos de largo espectro (superbactérias) causam uma grande quantidade de óbitos em todo o mundo, especialmente em países subdesenvolvidos. No Brasil, a infecção hospitalar (sepse) é a doença que mais mata em unidades de terapia intensiva (UTI), chegando a 55,7% dos óbitos segundo pesquisadores da Universidade Federal de São Paulo (Unifesp). Isso corresponde a cerca de cem mil pessoas mortas em média por ano, superando até mesmo mortes por acidente vascular cerebral (AVC) e infarto. Uma das formas de resistência bacteriana mais comum e que afeta não somente a área médica, é a formação de biofilmes, estrutura bastante complexa e dinâmica, onde há a formação de colônias bacterianas bastante aderidas nas mais diversas superfícies e altamente resistentes aos antimicrobianos de largo espectro (FREIRE *et al.*2018). Devido a esse cenário preocupante, novas formas de combater essas superbactérias são necessárias. Dentre elas, faz-se necessário a síntese de novos antibióticos, mais eficazes e soluções alternativas como o uso de bacteriófagos ou nanopartículas de pratas. As nanopartículas de prata possuem alta eficácia contra uma ampla gama de espectros microbianos e apresentam baixa toxicidade quando utilizada em doses baixas (DURÁN *et al.*2016).



O mecanismo exato que explica a atividade antimicrobiana inerente às nanopartículas de prata ainda não foi totalmente elucidado, mas há algumas hipóteses que tentam explicar esse efeito: interação das nanopartículas de prata com a membrana da célula da bactéria, formação de íons  $\text{Ag}^+$ , interação das AgNPs com compostos que contêm enxofre ou fósforo, como proteínas e DNA, e formação de *pits* (pequenas depressões) na membrana celular (FERNANDA; OLIVEIRA2014). Alguns estudos também mostram que a carga superficial das AgNPs é muito importante para a atividade antimicrobiana (KIM *et al.*2007).

A interação das nanopartículas de prata com a membrana da célula da bactéria, levando à desnaturação das proteínas e consequente morte celular se explicaria devido às interações eletrostáticas, já que a membrana da célula é carregada negativamente e as partículas são carregadas positivamente. Contudo, isso não explicaria no caso em que as partículas fossem carregadas negativamente. Assim, outro mecanismo foi proposto onde sítios preferenciais existentes na membrana da célula se ligam às AgNPs e, nesses sítios encontram-se proteínas que contêm enxofre (MARAMBIO-JONES; HOEK2010; SONDI *et al.*2003).

Outro possível mecanismo envolve as espécies reativas de oxigênio, pois vários estudos observaram que células expostas a AgNPs mostraram um elevado nível de estresse oxidativo, consequentemente levando a formação de espécies reativas de oxigênio (EROs), que são subprodutos naturais do metabolismo de organismos aeróbios, mostrando que essa é uma resposta primária no papel citotóxico das AgNPs (OUAY, LE; STELLACCI2015). Excesso de EROs pode gerar radicais livres que podem atacar os lipídios de membrana e levar ao rompimento da mesma ou ainda causar danos ao DNA. Acredita-se que a interação da prata com enzimas e DNA leva a inativação enzimática ou perda da atividade de replicação, respectivamente. Sondi *et al.*, 2002 mostrou que as AgNPs são capazes de formar pequenas depressões, *pits*, na parede celular das bactérias.

As AgNPs liberam constantemente íons  $\text{Ag}^+$ , por isso acredita-se que esses íons exercem a ação antibacteriana enquanto as AgNPs se mantêm como reservatórios de íons. Os íons  $\text{Ag}^+$  podem aglutinar de forma irreversível moléculas como DNA, peptídeos ou cofatores, causando a inativação de sistemas biológicos (NORONHA2017).

O mecanismo de ação antimicrobiana das AgNPs é bastante complexo e essa atividade está ligada a diversos fatores como: formato, tamanho, cristalinidade, química de superfície, e agentes protetores. Contabiliza-se ainda características do meio dispersante como pH, força iônica, ligantes, cátions divalentes e macromoléculas, e há ainda muitos estudos nessa área a serem realizados para que se possa elucidar todos esses processos.

## 1.5 Nanocompósitos

O avanço da nanotecnologia permitiu determinar que a dimensão possui um papel chave nas características dos materiais, ou seja, um material na sua forma nanoestruturada pode apresentar propriedades particulares e de grande interesse para o desenvolvimento de novos produtos. A partir desse conhecimento, buscou-se cada vez mais explorar as características dos materiais na escala nanométrica e agregar diferentes materiais com propriedades diversas que, quando juntos, pudessem viabilizar o desenvolvimento de um produto com características bastante atrativas e únicas.

Os nanocompósitos são materiais que possuem uma estrutura em nanoescala capaz de melhorar as propriedades macroscópicas de produtos devido a uma maior interação na interface matriz/reforço na escala nanométrica. Eles são formados por um ou mais elementos que possuem diferentes características de interesse e, geralmente, esses elementos formadores do nanocompósito consistem em uma matriz polimérica preenchida com nanopartículas (OKPALA2013). Contudo, a matriz dos nanocompósitos também pode ser de outros materiais, como cerâmica ou metal. A definição de nanocompósitos segundo Kamigaito (1994) é que nanocompósitos são materiais sólidos compostos por mais de uma fase onde uma delas apresenta dimensões menores que 100 nm, e as propriedades mecânicas, elétricas, térmicas, ópticas, eletroquímicas e catalíticas desse novo material podem diferir de cada componente formador desse nanocompósito.

Diversos métodos são utilizados para a síntese de nanocompósitos poliméricos e dentre eles podemos citar: polimerização intercalativa *in situ*, intercalação do polímero a partir da solução, mistura direta do polímero e das partículas e processo sol-gel. A mistura direta do polímero e das partículas é uma técnica bastante simples, econômica e rápida o que a torna uma interessante escolha para a síntese de nanocompósitos.

### 1.5.1 Aplicações de nanocompósitos

Os nanocompósitos podem ser aplicados às mais diversas indústrias, e o desenvolvimento de estudos para viabilizar novos produtos está em ascensão. A indústria automobilística já utiliza nanocompósitos na composição de carros há bastante tempo, em pneus, cinto de segurança, faróis etc. A área da construção civil possui largo interesse em produtos formados por nanocompósitos que possam melhorar as propriedades mecânicas e

térmicas. Outras indústrias como a de materiais esportivos, aeroespacial e embalagem de produtos já possuem produtos no mercado (SILVESTRE; BRITO2015).

Existem várias pesquisas atualmente com nanocompósitos, nos mais diversos setores, e dentre elas podemos citar um estudo que a EMBRAPA vem desenvolvendo de incorporar fibras de celulose ao látex natural visando o uso em artefatos de borracha (FIGURA 18).

Figura 18 – Nanocompósito de BN e celulose proposto pela EMBRAPA.



Fonte: EMBRAPA (2018).

A figura ilustra um novo nanocompósito proposto pela EMBRAPA onde nanofibras de celulose são incorporadas ao látex de BN.

A EMBRAPA destaca que o produto é renovável e uma alternativa aos produtos que contêm borracha sintética e à BN vulcanizada. Matos e colaboradores (2016) realizaram outro trabalho envolvendo a síntese de nanocompósitos compostos por látex de BN e nanoestruturas de carbono (FIGURA 19).

Figura 19 – Ilustração do processo de síntese de nanocompósitos de látex de BN e nanoestruturas de carbono.



Fonte: Matos *et al* (2016).

A figura ilustra um esquema geral usado na reparação dos nanocompósitos de látex de BN e nanoestruturas de carbono realizado por Matos e colaboradores (2016).

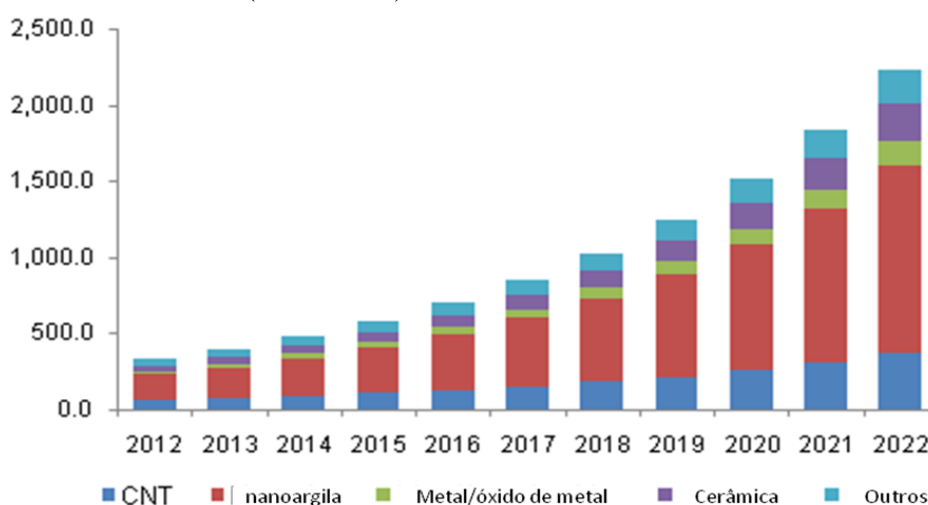
O grupo concluiu, após experimentos de caracterização, que os nanocompósitos foram obtidos com sucesso através da mistura do látex de BN e quatro diferentes dispersões:

nanotubos de carbono, nanografite, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido. Os nanocompósitos apresentaram propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e químicas interessantes, e foi observado que essas propriedades estavam relacionadas com as características estruturais de cada nanoestrutura de carbono, possibilitando assim a síntese de nanocompósitos com propriedades específicas de acordo com o produto final que se deseja.

Esses estudos mostram que a BN extraída do látex é um elemento versátil que pode ser combinado com vários materiais com diferentes propriedades visando ao desenvolvimento de nanocompósitos de alto interesse no mercado principalmente quando essa BN é purificada e separada dos outros componentes do látex.

Existe uma projeção que mostra que o mercado de nanocompósitos apenas na América do Norte vai alcançar o patamar de mais de dois bilhões de dólares até 2022 (GRÁFICO 2).

Gráfico 2 – Projeção dos valores de mercado dos nanocompósitos na América do Norte em milhões de dólares (2012-2022)



Fonte: Adaptado de Grand View Research (2015).

A figura mostra as projeções de valores de mercado dos nanocompósitos na América do Norte até 2022. Os valores estão em milhões de dólares e os nanocompósitos estão divididos por tipo: CNT (Nanotubos de carbono), nanoargila, metal/óxido de metal, cerâmica e outros.

O gráfico mostra um aumento considerável dos valores de mercado dos nanocompósitos na América do Norte. Os compósitos com nanoargila continuam sendo os mais utilizados comercialmente, porém todos os principais componentes de nanocompósitos estão em franca ascensão, mostrando o quão importante é a demanda por novos nanocompósitos no mercado.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

- Sintetizar e caracterizar filmes de nanocompósitos constituídos por BNNPs encontradas no látex da *Hevea brasiliensis* conjugadas com nanopartículas de prata (AgNPs).

### 2.2 Objetivos específicos

- Isolar e caracterizar por FTIR, DLS e MEV frações estáveis de BNNPs extraídas do látex da *Hevea Brasiliensis*;
- Sintetizar e caracterizar por DLS e MEV nanopartículas de prata;
- Preparar misturas formadas por dispersões de (BNNPs) e nanopartículas de prata (AgNPs);
- Preparar filmes de nanocompósitos à base de BNNPs e AgNPs;
- Avaliar por MEV a morfologia dos filmes desses nanocompósitos depositados sobre duas diferentes superfícies;
- Avaliar o ângulo de contato dos filmes dos nanocompósitos em diferentes superfícies;
- Realizar ensaio de imersão desses filmes em tampão fosfato salino para avaliação de aderência e estabilidade em diferentes superfícies.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

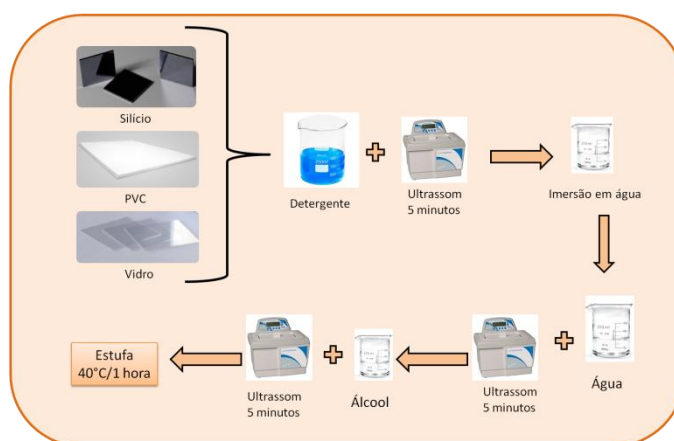
#### 3.1 Materiais

Os substratos de vidro foram adquiridos da Cover Glass (China), os substratos de PVC foram adquiridos na Oficina Mecânica do departamento de Física da Universidade Federal do Ceará e os substratos de silício foram adquiridos da TedPella (EUA). Hidróxido de amônio e polivinilpirrolidona (PVP) foram adquiridos da Vetec. Glicose foi comprada da Dinâmica (Brasil). Pluronic® F127 foi obtido da Sigma Life Science. Tampão fosfato salino (PBS) em tabletes e borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (EUA). Nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) foi adquirido da Merck (Brasil).

##### 3.1.1 Higienização dos substratos

Todos os substratos utilizados nesse trabalho (vidro, PVC, silício) passaram pelo seguinte processo de higienização: os substratos foram primeiramente imersos em solução aquosa contendo 10% de detergente comercial e essa solução foi sonicada em um ultrassom Cole-Parmer modelo EW-08895-81 por 5 minutos. Em seguida, os substratos foram imersos em água deionizada e transferidos para outro béquer contendo água deionizada onde foi sonicado por mais 5 minutos. Após esse procedimento, os substratos foram imersos em uma solução contendo álcool P.A que foi sonicada por 5 minutos. Depois dessa etapa, os substratos foram secados em estufa por 1 hora a  $40^\circ\text{C}$  (FIGURA 20).

Figura 20 – Metodologia de higienização dos substratos (vidro, PVC e silício).



Fonte: Autoria própria (2018).

A figura mostra as etapas de higienização dos substratos utilizados nesse trabalho.

A coleta dos látices foi feita por um processo onde foi utilizada uma faca especial para talhar a seringueira (clone RRIM 600). No ponto mais baixo do corte foi inserida uma cânula de metal por onde o látex escorreu para

### 3.2 Coleta do látex extraído da *Hevea Brasiliensis*

Os látices foram coletados na Fazenda Estância Regina em Barretos, São Paulo, Brasil no mês de agosto de 2016 (FIGURA 21).

Figura 21 – Extração e coleta do látex da seringueira de *Hevea brasiliensis*.

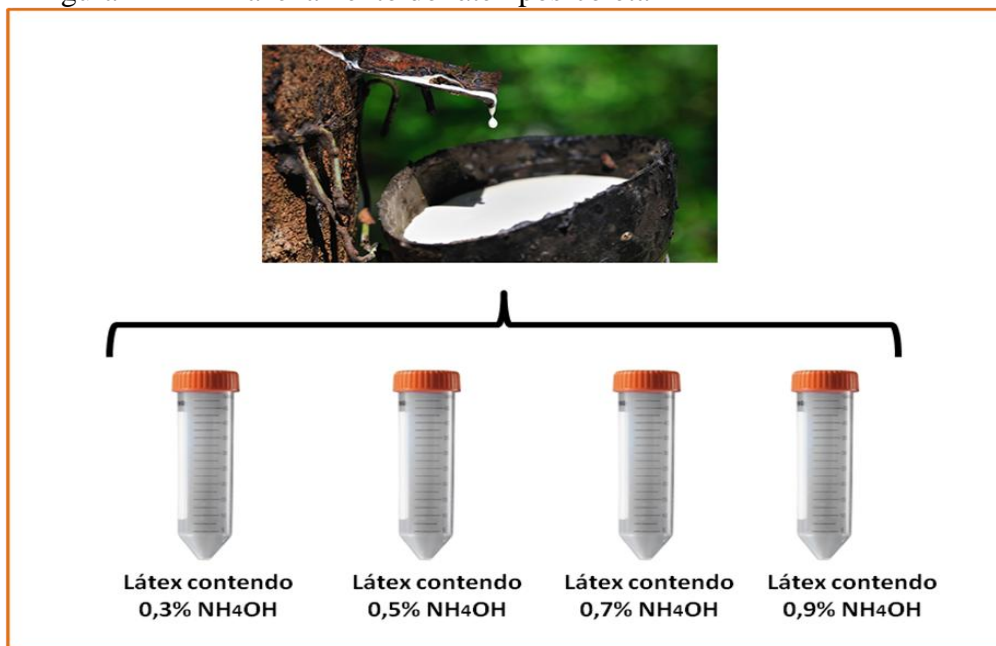


Fonte: Autoria própria (2016).

A figura mostra em: (a) vista lateral da coleta e (b) vista frontal da coleta.

A coleta dos látices foi feita por um processo onde foi utilizada uma faca especial para talhar a seringueira (clone RRIM 600). No ponto mais baixo do corte foi inserida uma cânula de metal por onde o látex escorreu para dentro de um vasilhame. Em seguida, o látex coletado foi dividido em quatro tubos para centrífuga do tipo Falcon de 50 mL cada. Em cada tubo Falcon foi adicionado previamente uma quantidade de hidróxido de amônio de forma que o volume final da solução de 50 mL de látex em cada tubo contivesse um valor de 0,3%, 0,5%, 0,7% e 0,9% (m/m) respectivamente de amônia (FIGURA 22). Após armazenagem em tubos Falcon, os látices foram mantidos sob refrigeração (6-10°C).

Figura 22 – Armazenamento do látex pós-coleta



Fonte: Autoria própria (2018).

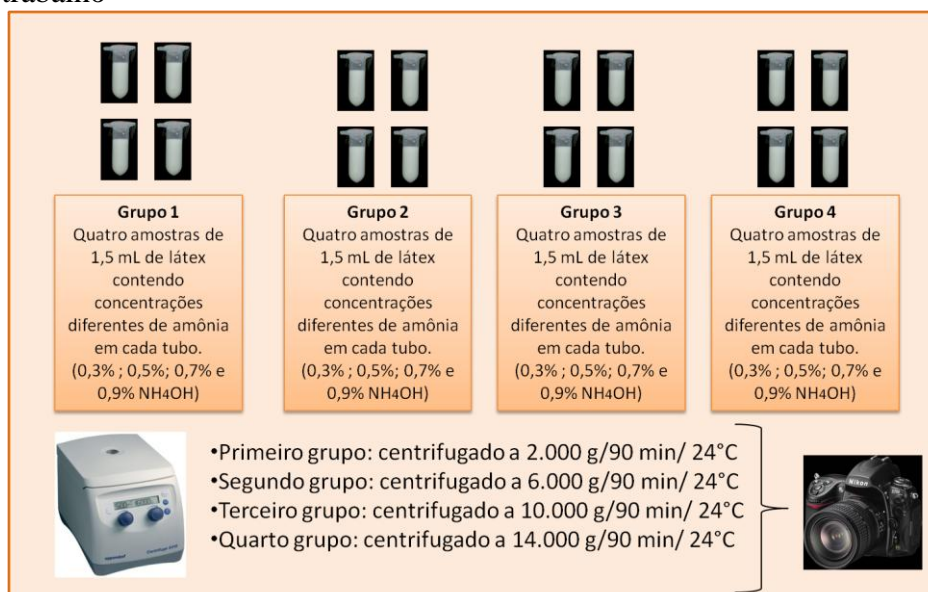
Depois de extraído, o látex foi dividido em 4 tubos tipo Falcon de 50 mL contendo cada um uma diferente concentração de amônia visando a preservação do látex.

### 3.3 Estudo da centrifugação do látex extraído da *Hevea Brasiliensis* sob diferentes velocidades.

O estudo da centrifugação do látex foi realizado da seguinte forma: foi adicionado a quatro microtubos de centrífuga do tipo Eppendorf 1,5 mL látex de cada amostra contendo diferentes concentrações de amônia (0,3%, 0,5%, 0,7% e 0,9%). Em seguida esse mesmo procedimento foi realizado mais três vezes de forma que se pudesse obter amostras para testar em quatro velocidades de centrifugação diferentes (2.000 g, 6.000 g, 10.000 g e 14.000 g). Cada grupo de quatro amostras (0,3%, 0,5%, 0,7% e 0,9%) foi centrifugado por 90 minutos sob temperatura de 24 °C em diferentes velocidades (2.000 g, 6.000 g, 10.000 g e 14.000 g) em uma centrífuga modelo 5418 R da marca Eppendorf. Em seguida as amostras foram fotografadas utilizando uma câmera Nikon D3200 (Nikon, Japão) e, após, a fração referente à parte borracha foi coletada (FIGURA 23).



Figura 23 – Esquema do estudo da centrifugação do látex realizado nesse trabalho



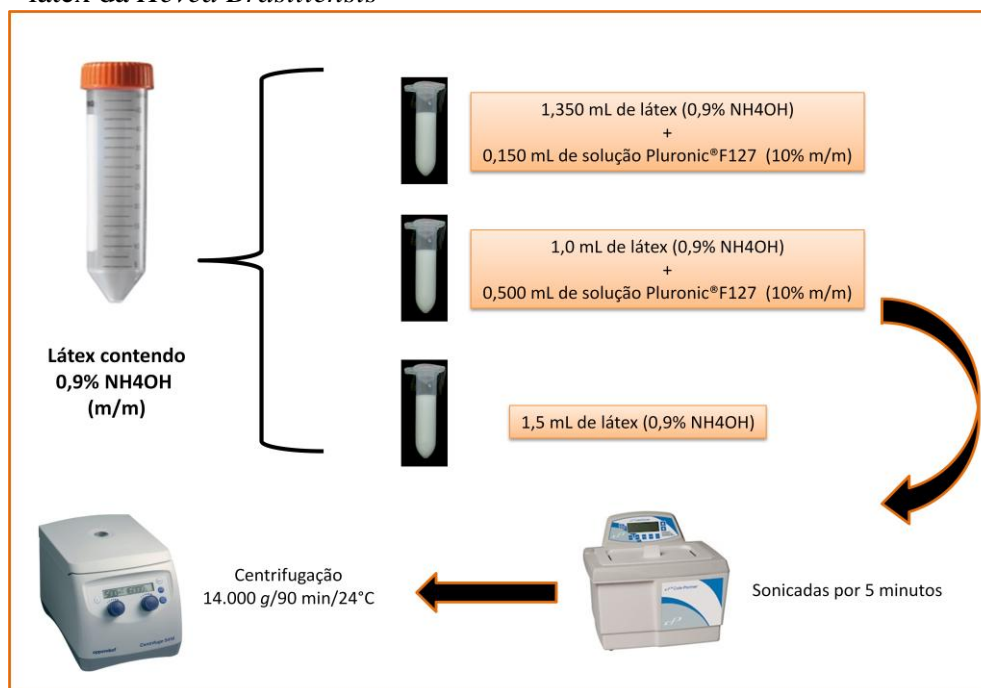
Fonte: Autoria própria (2018).

A figura ilustra as etapas do experimento realizado nesse trabalho para o estudo da centrifugação do látex sob diferentes velocidades.

### 3.4 Adição de polímeros para estabilização do látex da *Hevea Brasiliensis*

A partir desse teste foi utilizado apenas o látex contendo uma concentração 0,9% de amônia (m/m). Visando à estabilização da fração borracha durante a centrifugação em altas velocidades, alguns polímeros foram adicionados separadamente ao látex (PEG 12.000, PEG 35.000 e Pluronic® F127) na concentração final de 1% (m/v). Em seguida esse látex foi centrifugado a 14.000 g por 90 minutos em temperatura de 24°C e, após a centrifugação, o Pluronic® F127 mostrou melhores resultados e foi utilizado para os testes posteriores. O Pluronic® F127 foi testado nas concentrações de 1% (m/v) e 3% (m/v), adicionado ao látex. Em um microtubo usado para centrifugação foi adicionado 1,350 mL de látex e 0,150 mL de Pluronic® F127 10% (m/m) previamente preparado. Em outro microtubo foram adicionados 1 mL de Látex e 0,5 mL de Pluronic® F127 10% (m/m). Essas amostras foram homogêneas e sonicadas em um ultrassom da Cole-Parmer modelo EW-08895-81 por 5 minutos, em seguida, foram centrifugadas por 90 minutos sob temperatura de 24 °C e velocidade de 14.000 g. Uma amostra controle contendo apenas 1,5 mL de látex sem Pluronic® F127 foi centrifugada nas mesmas condições (FIGURA 24).

Figura 24 – Esquema da adição do Pluronic® F127 para estabilização do látex da *Hevea Brasiliensis*



Fonte: Autoria própria (2018).

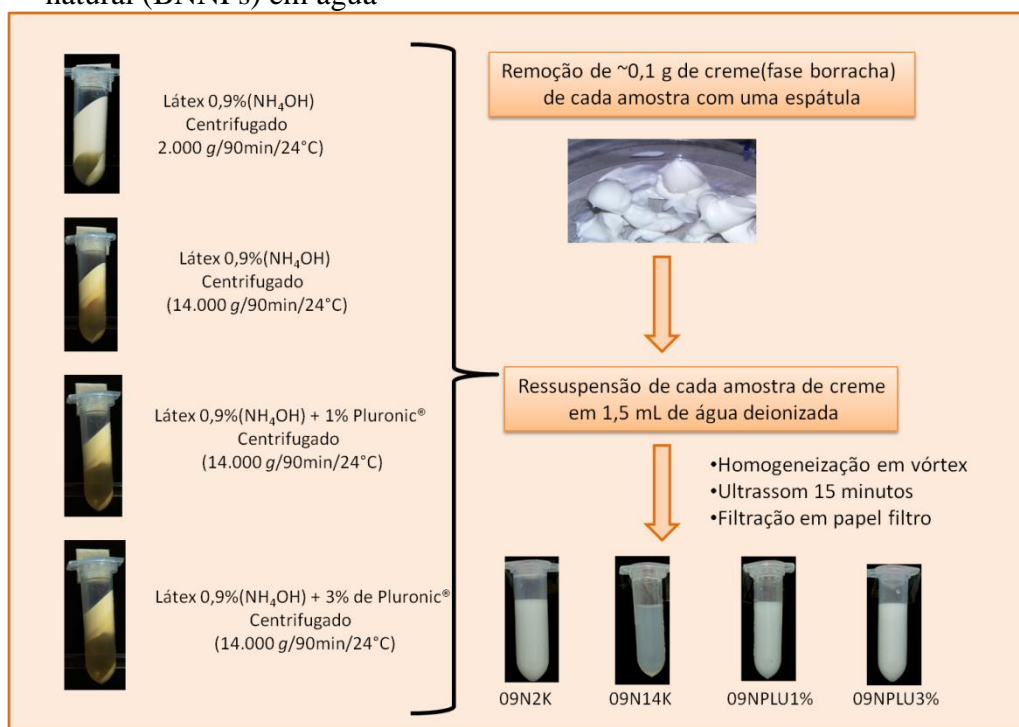
A figura ilustra as etapas da adição do polímero Pluronic®F127 ao látex visando sua estabilização durante a centrifugação. Foram testados concentrações de 1% e 3% de polímero adicionado ao látex.

### 3.5 Redispersão das nanopartículas de borracha natural (BNNPs) em água

Após as centrifugações, as amostras de látex 0,9% (NH<sub>4</sub>OH) sem Pluronic® F127 centrifugadas nas velocidades 2.000 g e 14.000 g e as amostras contendo Pluronic® F127 1% e 3% (m/v) centrifugadas em 14.000 g foram selecionadas. A fase borracha (FIGURA 8) de cada amostra foi redispersa em água da seguinte forma: aproximadamente 0,1 g de creme (fase borracha) foi removido por uma espátula e adicionado a um microtubo tipo Eppendorf contendo 1,5 mL de água deionizada produzida por um sistema Direct-Q®3 UV (Millipore, EUA). As amostras foram então homogeneizadas em um vórtex 1 da IKA, sonicadas em um ultrassom da Cole-Parmer modelo EW-08895-81 por 15 minutos e depois filtradas em papel filtro para remoção dos eventuais aglomerados de partículas. As redispersões em água passaram a ser nomeadas da seguinte forma: 09N2K (redispersão em água do creme obtido da centrifugação do látex contendo 0,9% de amônia centrifugado à velocidade de 2.000 g), 09N14K (redispersão em água do creme obtido da centrifugação do látex contendo 0,9% de amônia centrifugado à velocidade de 14.000 g), 09NPLU1% (redispersão em água do creme

obtido da centrifugação do látex contendo 0,9% de amônia e 1% de Pluronic® F127 centrifugado à velocidade de 14.000 g) e 09NPLU3% (redispersão em água do creme obtido da centrifugação do látex contendo 0,9% de amônia e 3% de Pluronic® F127 centrifugado à velocidade de 14.000 g) (FIGURA 25).

Figura 25 – Esquema da redispersão das nanopartículas de borracha natural (BNNPs) em água



Fonte: Autoria própria (2018).

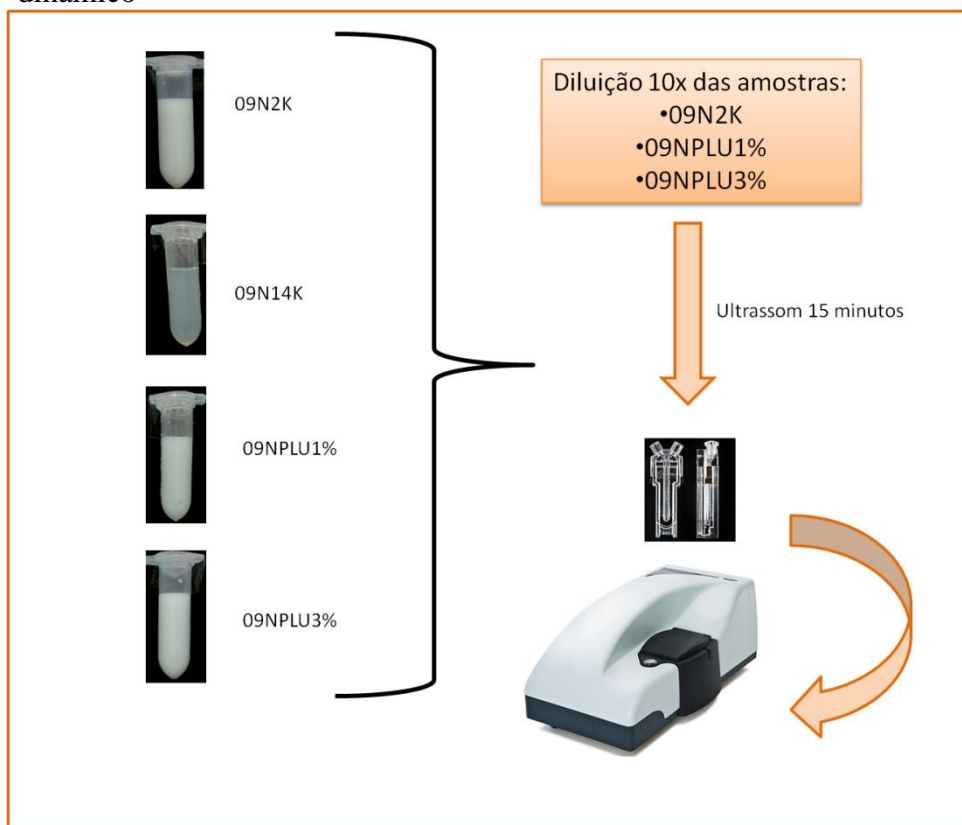
A figura retrata a redispersão em água do creme (fase borracha) extraído de quatro amostras. As redispersões das amostras em água passaram a ser nomeadas como 09N2K (redispersão em água do creme obtido da centrifugação do látex contendo 0,9% de amônia centrifugado à velocidade de 2.000 g), 09N14K (redispersão em água do creme obtido da centrifugação do látex contendo 0,9% de amônia centrifugado à velocidade de 14.000 g) 09NPLU1% (redispersão em água do creme obtido da centrifugação do látex contendo 0,9% de amônia e 1% de Pluronic® F127 centrifugado à velocidade de 14.000 g) e 09NPLU3% (redispersão em água do creme obtido da centrifugação do látex contendo 0,9% de amônia e 3% de Pluronic® F127 centrifugado à velocidade de 14.000 g).

### 3.6 Caracterização das redispersões de BNNPs por espalhamento de luz dinâmico

As distribuições de tamanho e o potencial zeta das partículas de borracha foram medidos utilizando a técnica de espalhamento dinâmico de luz por meio de um equipamento Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Reino Unido) que utilizou os coeficientes de difusão medidos das partículas nas equações (para tamanho e mobilidade eletroforética)

derivadas da relação Einstein-Smoluchowski. Nesse teste foram utilizadas as seguintes amostras: 09N2K (redispersão em água do creme obtido da centrifugação do látex contendo 0,9% de amônia centrifugado à velocidade de 2.000 g), 09N14K (redispersão em água do creme obtido da centrifugação do látex contendo 0,9% de amônia centrifugado à velocidade de 14.000 g) 09NPLU1% (redispersão em água do creme obtido da centrifugação do látex contendo 0,9% de amônia e 1% de Pluronic® F127 centrifugado à velocidade de 14.000 g) e 09NPLU3% (redispersão em água do creme obtido da centrifugação do látex contendo 0,9% de amônia e 3% de Pluronic® F127 centrifugado à velocidade de 14.000 g). Para as análises, as amostras 09N2K, 09NPLU1% e 09NPLU3% foram diluídas cem vezes em água deionizada (0,990 mL de água deionizada + 0,010 mL de amostra) e a amostra 09N14K não foi diluída, pois a sua redispersão em água foi baixa. Em seguida as suspensões foram sonicadas por 15 minutos em um ultrassom Cole-Parmer modelo EW-08895-81 e depois foram inseridas em um capilar DST 1060 da Malvern e colocadas no equipamento para que as medidas pudessem ser feitas (FIGURA 26).

Figura 26 – Esquema da preparação das amostras para o teste de caracterização das redispersões de BNNPs por espalhamento de luz dinâmico



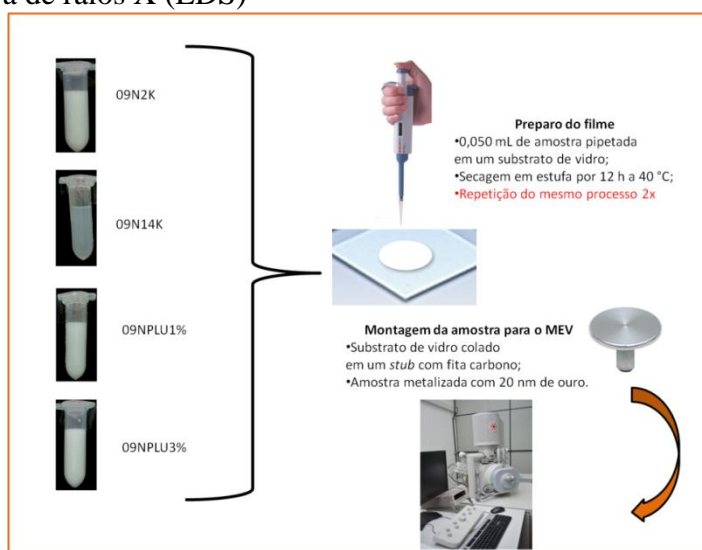
Fonte: Autoria própria (2018).

As amostras acima foram caracterizadas quando ao tamanho e potencial zeta de acordo com o esquema acima. Algumas amostras foram diluídas.

### 3.7 Caracterização dos filmes de BNNPs por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva de raios x (EDS)

Foram preparados quatro filmes a partir das amostras 09N2K, 09N14K, 09NPLU1% e 09NPLU3%. Para cada filme foi pipetado 0,050 mL da amostra correspondente em substratos de vidro previamente limpos. Em seguida, esses filmes foram secados em uma estufa Tecnal (modelo TE-394/1) por 12 horas sob temperatura de 40°C. Esse mesmo procedimento foi repetido mais duas vezes, de forma que cada amostra foi pipetada três vezes sobre o substrato. Após a secagem as amostras foram preparadas para serem analisadas no MEV e foram metalizadas com uma camada de 20 nm de ouro, já que polímeros são materiais isolantes. Os filmes foram analisados em um MEV modelo Quanta 450 da FEI com canhão de emissão de campo (FEG), estágio de 10 cm e contendo um sistema de detecção de raios X modelo 150 (Oxford Instruments), utilizado na análise da espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) (FIGURA 27). As análises foram feitas em alto vácuo, com pressão na câmara de  $10^{-3}$ Pa, com aceleração do feixe de 10 kV e detecção de elétrons secundários (SE). A distância de trabalho (*working distance*) utilizada foi de aproximadamente 10 mm.

Figura 27 – Preparo dos filmes de BNNPs para caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)



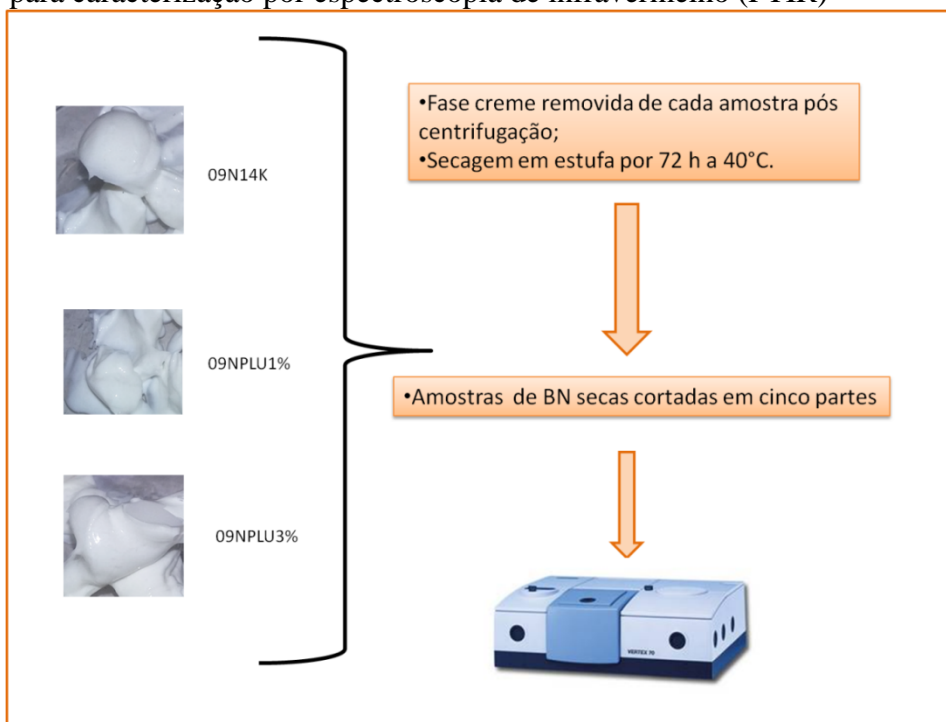
Fonte: Autoria própria (2018).

Para as análises de MEV e EDS dos filmes de BNNPs, as amostras de redispersões de partículas de BN observadas na figura foram pipetadas sobre um substrato de vidro na quantidade de 0,050 mL e secadas em estufa. Esse procedimento foi repetido mais 2 vezes de forma que cada filme formado contivesse 0,150 mL de redispersão da amostra. Em seguida, o vidro foi colado em um *stub* por meio de fita carbono e as amostras foram metalizadas para depois serem analisadas no microscópio.

### 3.8 Caracterização por espectroscopia de infravermelho (FTIR) das diferentes frações de BN obtidas

Para as análises de infravermelho foram utilizados os cremes (fase borracha) das seguintes amostras: látices centrifugados a 14.000 g contendo 0,9% de amônia e 1% e 3% de Pluronic® F127 (09NPLU1% e 09NPLU3%), respectivamente, e o látex sem Pluronic® F127 (09N14K) na mesma concentração de amônia e centrifugado a mesma velocidade. Os cremes foram removidos com uma espátula após a centrifugação e foram secados em uma estufa Tecnal (modelo TE-394/1) por 72 horas a 40°C. Em seguida cada amostra de creme foi dividida em cinco partes e cada uma dessas partes foi analisada por infravermelho (FIGURA 28). O espectrômetro utilizado foi um FTIR modelo VERTEX 70V à vácuo (Bruker). Foi utilizada na análise uma fonte de Global para a região do infravermelho médio equipada com um detector DLaTGS. A região analisada foi de 1400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$  e 256 varreduras.

Figura 28 – Preparo das amostras das diferentes frações de BN obtidas para caracterização por espectroscopia de infravermelho (FTIR)



Fonte: Autoria própria (2018).

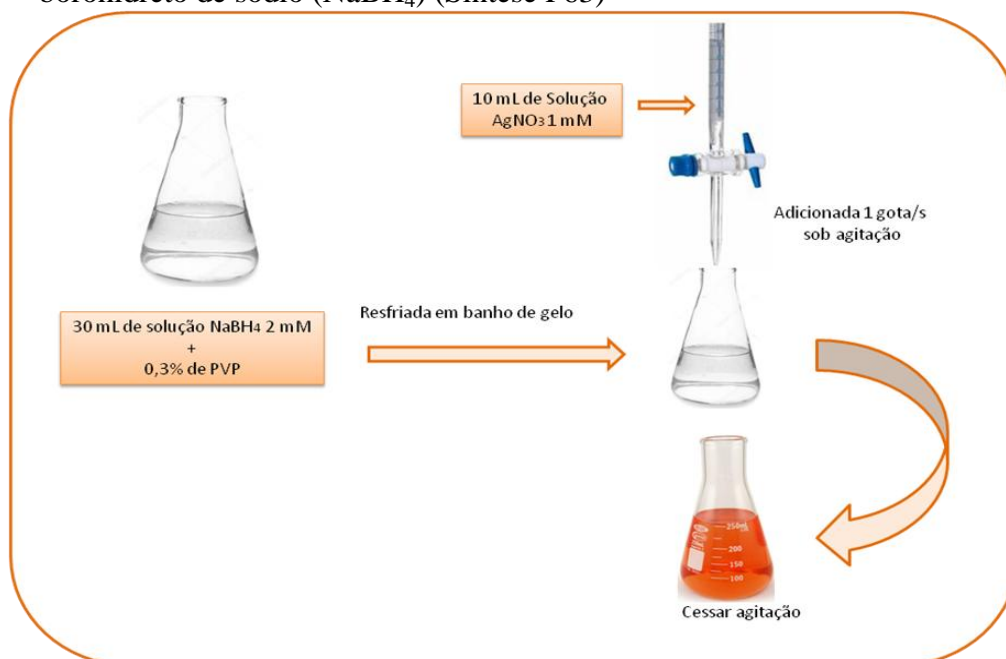
A fase creme (borracha) removida de cada amostra acima foi secada em estufa por 72 h a 40°C. As amostras foram cortadas em 5 pontos distintos para que se pudesse fazer a análise em várias regiões da mesma amostra para a comparação ser mais precisa.

### 3.9 Síntese de nanopartículas de pratas (AgNPs)

#### 3.9.1 Síntese das AgNPs a partir do borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) (Síntese P63)

Nanopartículas de prata foram produzidas utilizando o borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) como agente redutor e estabilizadas com polivinilpirrolidona (PVP) (MULFINGER et al., 2007; TEJAMAYA et al., 2012). Inicialmente foi preparada uma solução contendo 30 mL de borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) na concentração de 0,002 mol/L (agente redutor) e 0,3% de PVP (agente estabilizador). Para essa solução foram pesados 0,00227 g de  $\text{NaBH}_4$  e 2,7 g de PVP que foram em seguida solubilizados em 30 mL de água deionizada. Essa solução foi resfriada em banho de gelo. Em seguida foi preparada uma solução de Nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ )  $1 \times 10^{-3}$  mol/L a partir da dissolução de  $1,7 \times 10^{-4}$  g de  $\text{AgNO}_3$  em 10 mL de água deionizada. A solução de nitrato de prata foi então adicionada na razão de uma gota por segundo à solução contendo o borohidreto e o PVP sob agitação. Após finalizada a solução de nitrato de prata, a agitação foi cessada e a solução final adquiriu um aspecto amarelado devido à formação das AgNPs. A concentração das AgNPs em suspensão foi estimada baseada no cálculo da concentração inicial de íons  $\text{Ag}^+$  (FIGURA 29).

Figura 29 – Representação esquemática da síntese das AgNPs a partir do borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) (Síntese P63)



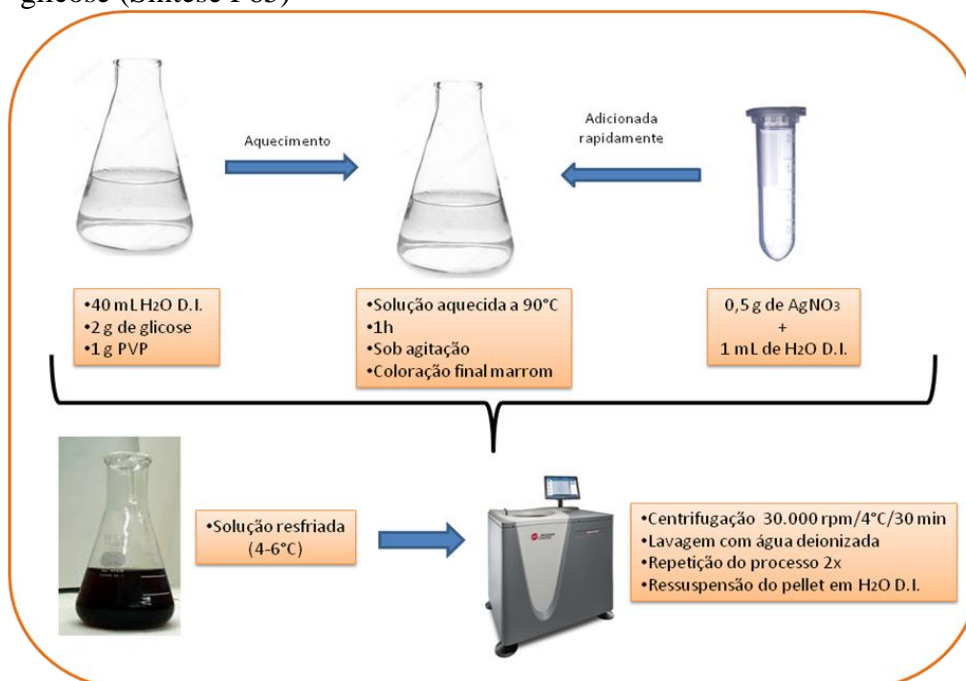
Fonte: Autoria própria (2018).

A ilustração mostra as etapas do processo da síntese das nanopartículas de prata a partir do  $\text{NaBH}_4$  realizada nesse trabalho.

### 3.9.2 Síntese das AgNPs a partir da glicose (P65)

Também foram produzidas AgNPs utilizando a glicose como agente redutor e o PVP como agente estabilizante (SHARON et al., 2016). Nesse experimento 2 g de glicose e 1 g de PVP foram dissolvidos em 40 mL de água. Em seguida essa solução foi aquecida até 90°C. Um solução de AgNO<sub>3</sub> (3 mol/L) foi preparada por meio da adição de 0,5 g de AgNO<sub>3</sub> em 1 mL de água. A solução de AgNO<sub>3</sub> foi então adicionada rapidamente a solução com glicose e PVP sob agitação. A solução final foi mantida a 90°C por 1 hora e adquiriu coloração escura amarronzada devido à síntese de nanopartículas de prata. Em seguida, a solução com as AgNPs foi resfriada (4-6 °C) para depois ser centrifugada a 30.000 rpm por 30 minutos à 4°C em uma ultracentrífuga Optima XE series (Beckman Coulter) e lavada com água deionizada. Esse processo se repetiu mais duas vezes. Após as centrifugações, os pellets de nanopartículas foram ressuspensos novamente em água deionizada (FIGURA 30). A concentração das AgNPs em suspensão foi estimada baseado no cálculo da concentração inicial de íons Ag<sup>+</sup>.

Figura 30 – Representação esquemática da síntese das AgNPs a partir da glicose (Síntese P65)



Fonte: Autoria própria (2018).

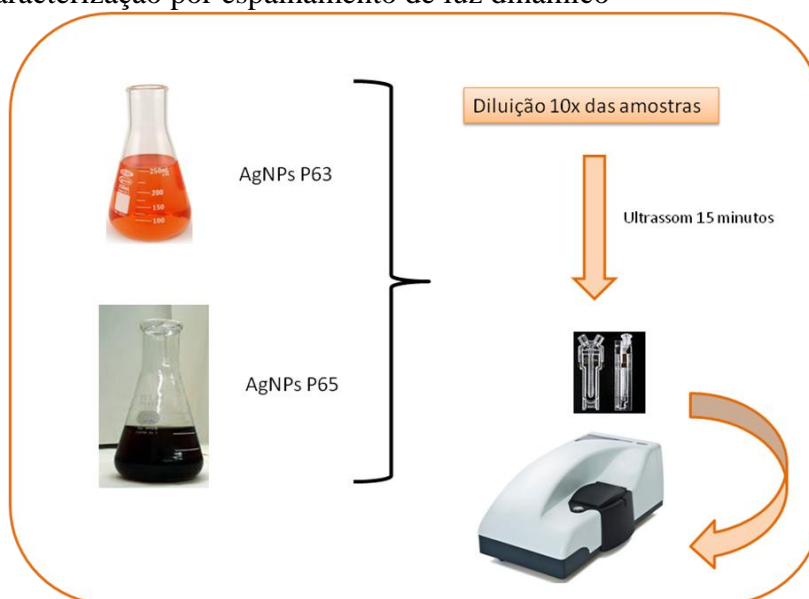
A ilustração mostra as etapas do processo da síntese das nanopartículas de prata a partir da glicose realizada nesse trabalho.



### 3.10 Caracterização das nanopartículas de prata por espalhamento de luz dinâmico (DLS)

As Distribuições de tamanho e o potencial zeta das nanopartículas de prata foram medidos utilizando a técnica de espalhamento dinâmico de luz por meio de um equipamento Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Reino Unido) que utilizou os coeficientes de difusão medidos das partículas nas equações (para tamanho e mobilidade eletroforética) derivadas da relação Einstein-Smoluchowski. Nesse teste foram utilizadas as nanopartículas de prata das duas sínteses, P63 e P65, ressuspensas em água deionizada. Em seguida as soluções foram sonicadas em um ultrassom da Cole-Parmer modelo EW-08895-81 e depois inseridas em um capilar DST 1060 da Malvern e colocadas no equipamento para que as medidas pudessem ser feitas (FIGURA 31).

Figura 31 – Esquema da preparação das amostras de AgNPs para o teste de caracterização por espalhamento de luz dinâmico



Fonte: Autoria própria (2018).

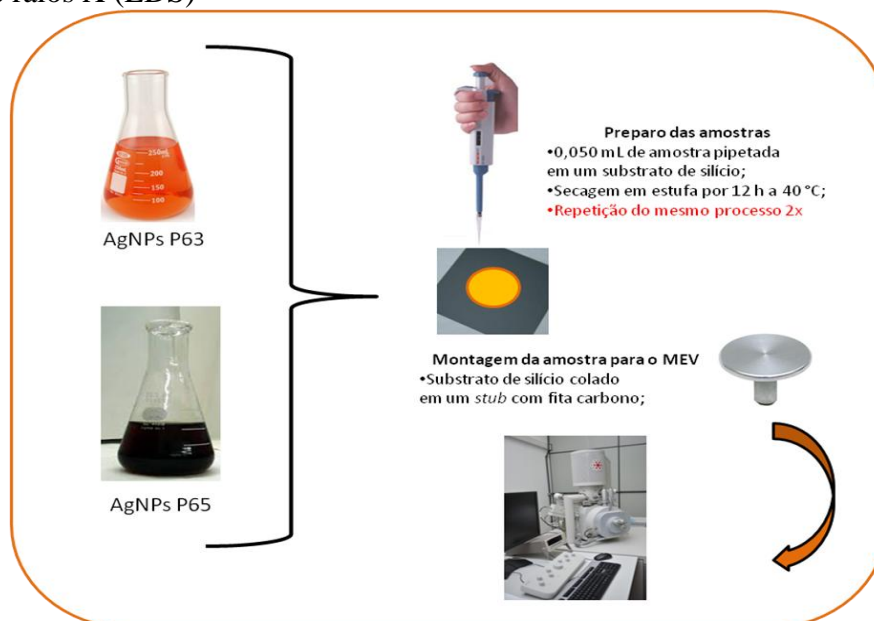
As nanopartículas de prata das sínteses P63 e P65 foram caracterizadas por DLS de acordo com o esquema acima.

### 3.11 Caracterização das nanopartículas de prata por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva de raios X

As dispersões das nanopartículas de prata foram pipetadas sobre o silício previamente higienizado. Foi pipetado 0,050 mL da amostra de prata no silício. Em seguida, essas dispersões foram secadas em uma estufa Tecnal (modelo TE-394/1) por 12 horas sob

temperatura de 40°C. Esse mesmo procedimento foi repetido mais duas vezes, de forma que cada amostra foi pipetada três vezes sobre o substrato. Após a secagem as amostras foram preparadas para serem analisadas no MEV (FIGURA 32). As amostras foram analisadas em um MEV modelo Quanta 450 da FEI com canhão de emissão de campo (FEG), estágio de 10 cm e contendo um sistema de detecção de raios X modelo 150 (Oxford Instruments) utilizado na análise da espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As análises foram feitas em alto vácuo com pressão na câmara de  $10^{-3}$ Pa, com aceleração do feixe de 10 kV e detecção de elétrons secundários (SE). A distância de trabalho (*working distance*) utilizada foi de aproximadamente 10 mm.

Figura 32 – Preparo das dispersões de AgNPs para caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva de raios X (EDS)



Fonte: Autoria própria (2018).

Para as análises de MEV e EDS das AgNPs das sínteses P63 e P65, as dispersões de partículas foram pipetadas sobre um substrato de silício na quantidade de 0,050 mL e secadas em estufa. Esse procedimento foi repetido mais 2 vezes de forma que cada filme formado contivesse 0,150 mL de dispersão da amostra. Em seguida, o silício foi colado em um stub por meio de fita carbono e as amostras foram analisadas no microscópio.

### 3.12 Preparação das misturas de dispersões contendo BNNPs e nanopartículas de prata (Misturas BN-Ag)

Foram sintetizadas seis tipos de misturas de dispersões contendo nanopartículas de borracha natural (BNNPs) e nanopartículas de prata (AgNPs) nesse trabalho. As

nanopartículas de borracha utilizadas para a síntese das misturas foram as oriundas da centrifugação do látex contendo 0,9% de amônia, centrifugado a 14.000 g e contendo 3% de Pluronic®F127 (09NPLU3%). A concentração inicial de nanopartículas de borracha utilizada nas misturas é de aproximadamente 0,32 mg/mL e a concentração inicial de íons prata é de  $2 \times 10^{-4}$  mol/L para a síntese P63 e de  $7,17 \times 10^{-2}$  mol/L para a síntese P65. A tabela 4 mostra a proporção de nanopartículas de borracha e nanopartículas de prata em cada mistura.

Tabela 4 – Composição de AgNPs e BNNPs em cada mistura BN-Ag

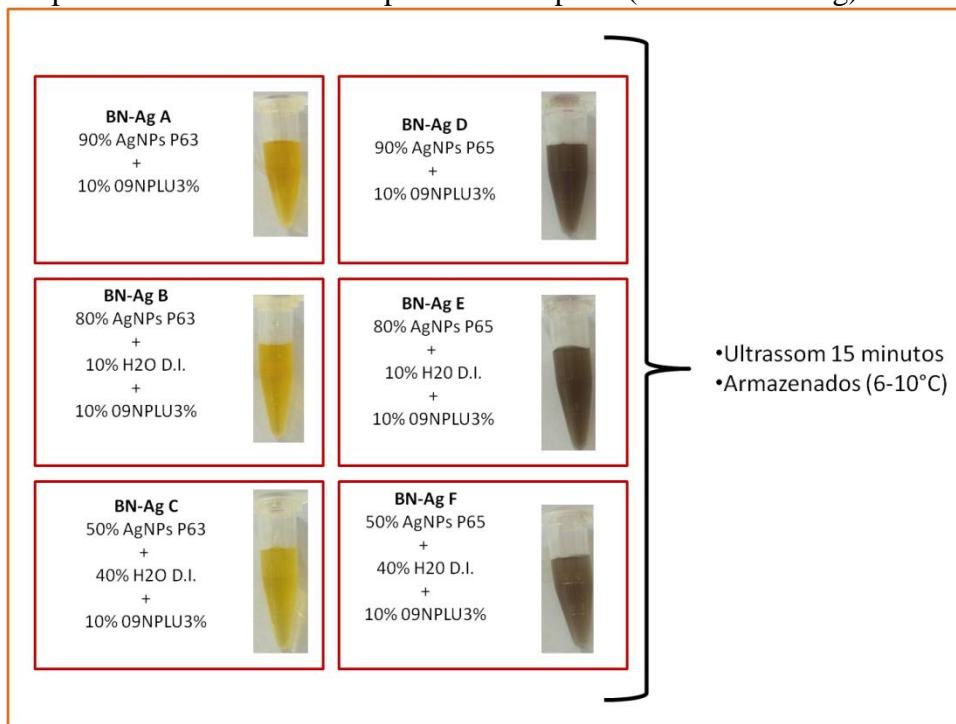
MISTURA	AgNPs	BNNPs	Água
BN-Ag A	P63 – 90%	09NPLU3% – 10%	-----
BN-Ag B	P63 – 80%	09NPLU3% – 10%	10%
BN-Ag C	P63 – 50%	09NPLU3% – 10%	40%
BN-Ag D	P65 – 90%	09NPLU3% – 10%	-----
BN-Ag E	P65 – 80%	09NPLU3% – 10%	10%
BN-Ag F	P65 – 50%	09NPLU3% – 10%	40%

Fonte: Autoria própria (2018).

A tabela mostra as diferentes composições de cada mistura BN-Ag. A mistura A é formada por 90% de AgNPs tipo P63 e 10% de BNNPs do tipo 09NPLU3%; a mistura B é formada por 80% de AgNPs tipo P63, 10% de BNNPs do tipo 09NPLU3% e 10% de H<sub>2</sub>O D.I.; a mistura C é formada por 50% de AgNPs tipo P63, 10% de BNNPs do tipo 09NPLU3% e 40% de H<sub>2</sub>O D.I.; a mistura D é formada por 90% de AgNPs tipo P65 e 10% de BNNPs do tipo 09NPLU3%; a mistura E é formada por 80% de AgNPs tipo P65, 10% de BNNPs do tipo 09NPLU3% e 10% de H<sub>2</sub>O; a mistura F é formada por 50% de AgNPs tipo P65, 10% de BNNPs do tipo 09NPLU3% e 40% de H<sub>2</sub>O.

As misturas BN-Ag foram preparadas da seguinte forma: as respectivas concentrações de nanopartículas de prata e nanopartículas de borracha foram adicionadas em um béquer de vidro e então sonicadas em um ultrassom da Cole-Parmer modelo EW-08895-81 por 15 minutos. As misturas foram armazenadas sob refrigeração (6-10°C) (FIGURA 33).

Figura 33 – Representação esquemática da preparação das misturas de dispersões de BNNPs e nanopartículas de prata (misturas BN-Ag)



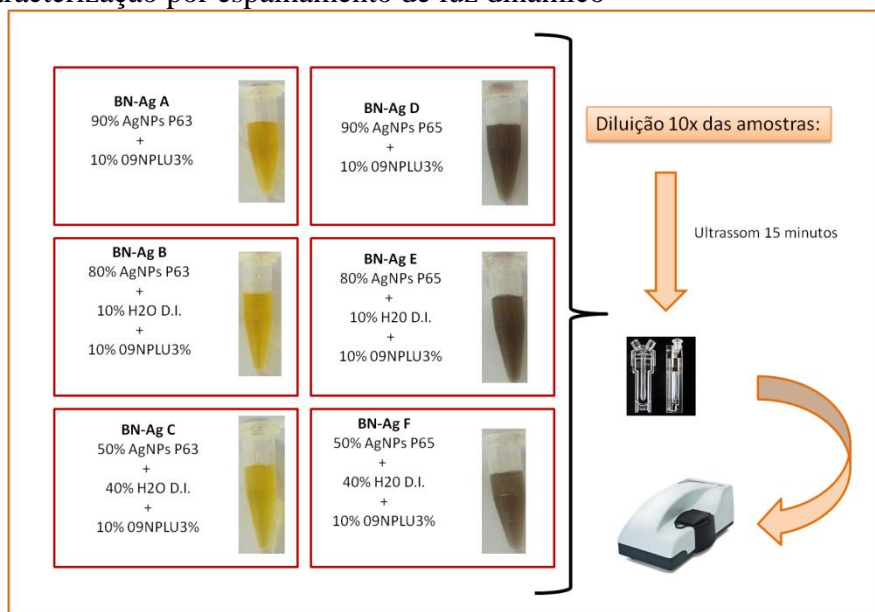
Fonte: Autoria própria (2018).

As misturas foram preparadas a partir das dispersões de BNNPs oriundas da centrifugação do látex contendo Pluronic 3% (09NPLU3%) e das dispersões de AgNPs das sínteses P63 e P65. As respectivas proporções foram misturadas e em seguida sonicadas.

### 3.13 Caracterização das misturas BN-Ag por espalhamento de luz dinâmico (DLS)

As Distribuições de tamanho e o potencial zeta das misturas BN-Ag foram medidas utilizando a técnica de espalhamento dinâmico de luz por meio de um equipamento Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Reino Unido) que utilizou os coeficientes de difusão medidos das partículas nas equações (para tamanho e mobilidade eletroforética) derivadas da relação Einstein-Smoluchowski. Cada mistura foi sonicada em um ultrassom Cole-Parmer modelo EW-08895-81 por 15 minutos e depois inserida em um capilar DST 1060 da Malvern e colocada no equipamento para que as medidas pudessem ser feitas (FIGURA 34).

Figura 34 – Esquema da preparação das misturas BN-Ag para o teste de caracterização por espalhamento de luz dinâmico



Fonte: Autoria própria (2018).

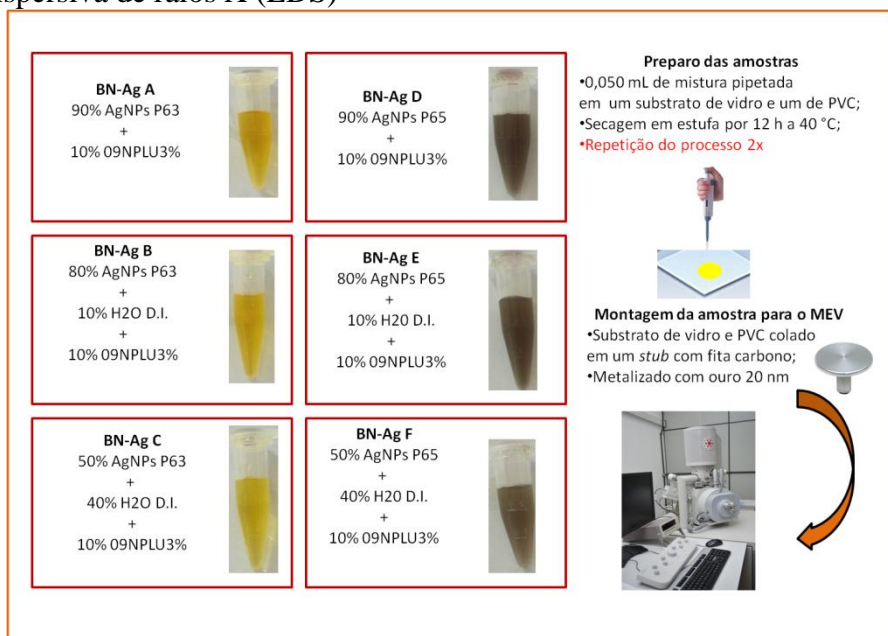
As misturas foram caracterizadas por DLS de acordo com o esquema acima.

### 3.14 Caracterização dos filmes de nanocompósitos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva de raios X

Os filmes de nanocompósitos foram obtidos a partir da deposição das misturas BN-Ag sob substratos de vidro e PVC higienizados. Para o preparo dos filmes de nanocompósitos, inicialmente, cada uma das misturas BN-Ag (A, B, C, D, E e F) (TABELA 4) foram pipetadas em substratos de vidro e PVC na quantidade de 0,05 mL. Em seguida, essas amostras foram secadas em uma estufa Tecnal (modelo TE-394/1) por 12 horas sob temperatura de 40°C. Esses filmes foram preparados e metalizados com uma camada de 20 nm de ouro para as análises no MEV, contudo, os filmes apresentaram uma espessura muito fina que não permitiu uma correta análise acerca da sua morfologia. Assim, outro grupo de filmes de nanocompósitos foi preparado, onde dessa vez cada mistura BN-Ag (A, B, C, D, E e F) foi depositada sobre substrato de vidro e PVC na quantidade de 0,050 mL. Em seguida, essas misturas foram secadas em uma estufa Tecnal (modelo TE-394/1) por 12 horas sob temperatura de 40°C. Esse mesmo procedimento foi repetido mais duas vezes, de forma que cada amostra foi pipetada três vezes sobre cada um dos substratos. Após a secagem as amostras foram preparadas para serem analisadas no MEV e foram metalizadas com uma camada de 20 nm de ouro (FIGURA 35). Os filmes de PVC não foram analisados no MEV e

os filmes de vidro foram analisados em um MEV modelo Quanta 450 da FEI com canhão de emissão de campo (FEG), estágio de 10 cm e contendo um sistema de detecção de raios X modelo 150 (Oxford Instruments) utilizado na análise da espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As análises dos filmes depositados sobre substratos de vidro foram feitas em alto vácuo com pressão na câmara de  $10^{-3}$  Pa, com aceleração do feixe de 10 kV e detecção de elétrons secundários (SE). A distância de trabalho (*working distance*) utilizada foi de aproximadamente 10 mm.

Figura 35 – Preparo dos filmes de nanocompósitos para caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva de raios X (EDS)



Fonte: Autoria própria (2018).

Para as análises de MEV e EDS dos filmes de nanocompósitos (A3, B3, C3, D3, E3 e F3), as dispersões de nanopartículas foram pipetadas sobre um substrato de vidro e um de PVC na quantidade de 0,050 mL. Depois os substratos foram secados em estufa. Em seguida, os substratos foram colados em um *stub* por meio de fita carbono e as amostras foram metalizadas com 20 nm de ouro e analisadas no microscópio.

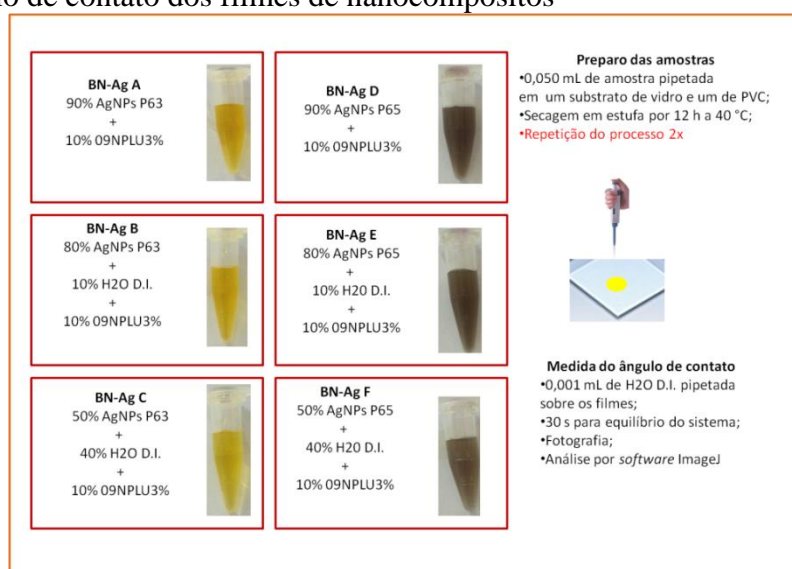
Os filmes de nanocompósitos foram denominados de A3, B3, C3, D3, E3 e F3.

### 3.15 Ângulo de contato

Foram medidos os ângulos de contato de cada um dos filmes de nanocompósitos com três camadas (A3, B3, C3, D3, E3 e F3) depositados em dois substratos, vidro e PVC, através do método da gota séssil. Foram pipetados 0,001 mL de água deionizada sobre os

filmes de nanocompósitos e, após 30 segundos para o equilíbrio do sistema, foram tiradas fotos utilizando uma câmera Nikon D3200 (Nikon, Japão). As imagens foram convertidas para escala de cinza pela biblioteca *opencv* do *python*. O *software* ImageJ foi utilizado para medir o ângulo de contato por meio da ferramenta *DropSnake* (STALDER2006). Ao redor da gota, são adicionados de cinco a dez nós para contornar toda a superfície com o ar. Depois é feito uma média dos ângulos das interfaces dos lados esquerdo e direito. Os gráficos foram feitos utilizando a biblioteca *matplotlib* do *python* (FIGURA 36 e FIGURA 37).

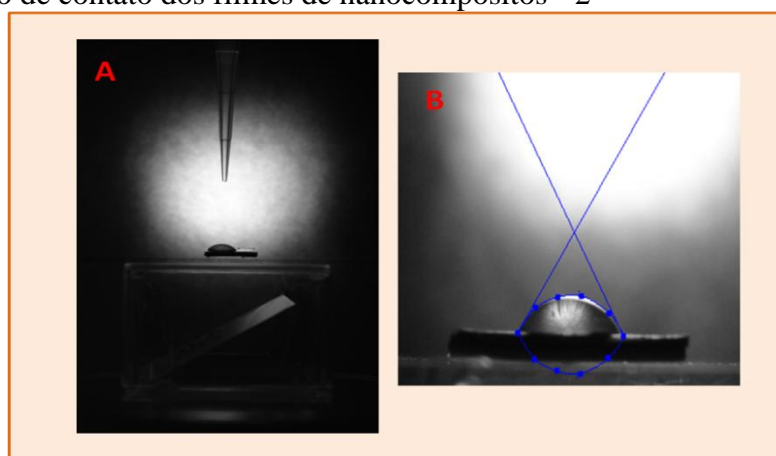
Figura 36 – Representação esquemática do experimento de medida do ângulo de contato dos filmes de nanocompósitos



Fonte: Autoria própria (2018).

A figura mostra a preparação das amostras para a medida de ângulo de contato.

Figura 37 – Representação esquemática do experimento de medida do ângulo de contato dos filmes de nanocompósitos - 2



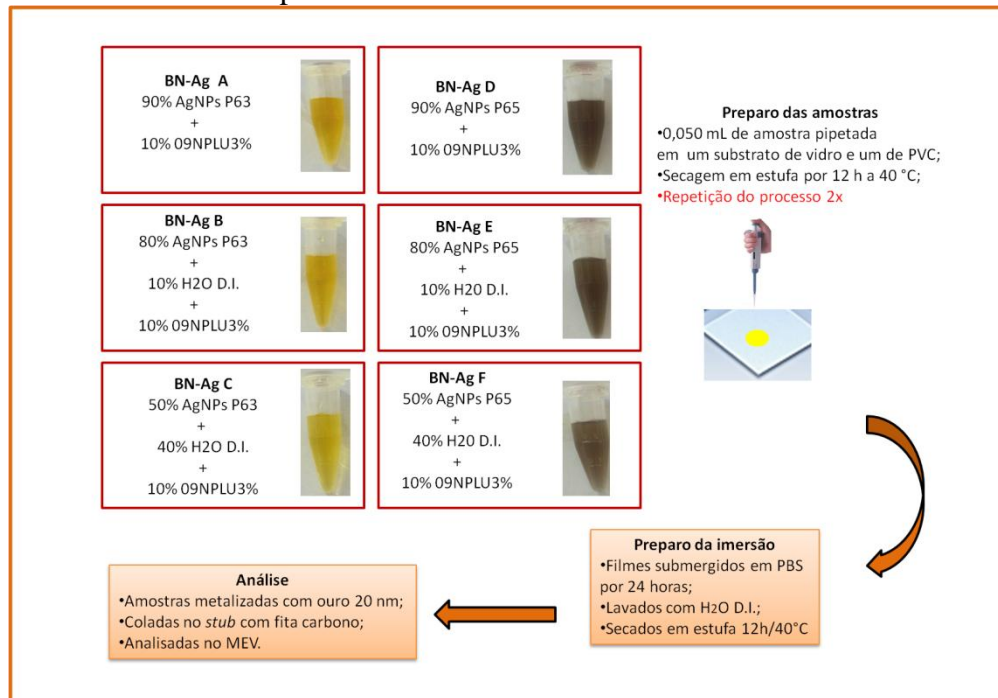
Fonte: Autoria própria (2018).

A figura ilustra como é feita a medida de ângulo de contato. Em: A) o experimento de deposição da gota sobre o substrato; B) como o *software* ImageJ foi utilizado nas medidas.

### 3.16 Ensaio de imersão em tampão fosfato salino (PBS)

Para avaliar a aderência e a estabilidade dos filmes de nanocompósitos em diferentes substratos foi feito um teste de imersão em fosfato salino adaptado de (Noronha, 2017). Nesse teste foram utilizados os filmes de nanocompósitos A3, B3, C3, D3, E3 e F3. As misturas BN-Ag (A, B, C, D, E e F) foram depositadas em substratos de vidro e PVC na quantidade de 0,050 mL, em seguida, foram colocadas em uma estufa Tecnal (modelo TE-394/1) para secagem sob temperatura de 40 °C por 12 horas. Esse mesmo processo foi realizado mais duas vezes. Cada amostra foi então submergida por 24 horas em uma solução de PBS, depois foram lavadas delicadamente com uma pisseta contendo 100 mL de água deionizada para remoção de resíduos do PBS. Posteriormente, foram secadas em estufa Tecnal (modelo TE-394/1) por 12 horas a 40°C. Depois as amostras foram fotografadas e posteriormente serão analisadas por MEV como descrito anteriormente (FIGURA 38).

Figura 38 – Representação esquemática do experimento de imersão dos filmes de nanocompósitos em PBS



Fonte: Autoria própria (2018).

A figura ilustra o experimento de imersão dos filmes em PBS. O preparo dos filmes seguiu como descrito anteriormente, depois, os filmes foram imersos em soluções contendo PBS por 24 horas. Em seguida, os filmes foram lavados com água deionizada e secados em estufa por 12 horas para depois serem preparados para as análises de fotografia e microscopia.

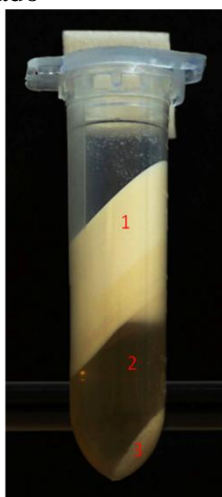


## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Estudo da centrifugação do látex da *Hevea brasiliensis* sob diferentes velocidades

O estudo aqui apresentado abordou alguns aspectos que poderiam influenciar no comportamento do látex durante a centrifugação. Foram propostas diferentes velocidades de centrifugação para que se pudesse observar se havia alteração entre as fases do látex mediante as velocidades e, também, variou-se o teor de amônia para checar se a concentração de amônia também influencia na separação das fases do látex ou se realmente seu potencial é mesmo no armazenamento e preservação do látex. O tempo de centrifugação foi fixo em 90 minutos e a temperatura fixa em 24°C. Utilizou-se essa temperatura já visando que centrifugações em baixas temperaturas poderiam exigir um custo maior do que centrifugações em “temperatura ambiente”. O látex centrifugado é mostrado na figura 39. A fase 1 corresponde a fase creme ou borracha, a fase 2 corresponde ao soro e a fase 3 corresponde aos lutóides. Esse aspecto de centrifugação está de acordo com o já exposto na literatura (FERREIRA *et al.*2009; RIPPEL2005), essas três fases são características do látex centrifugado mesmo que haja variação na velocidade de centrifugação como será mostrado nesse trabalho.

Figura 39 – Látex centrifugado

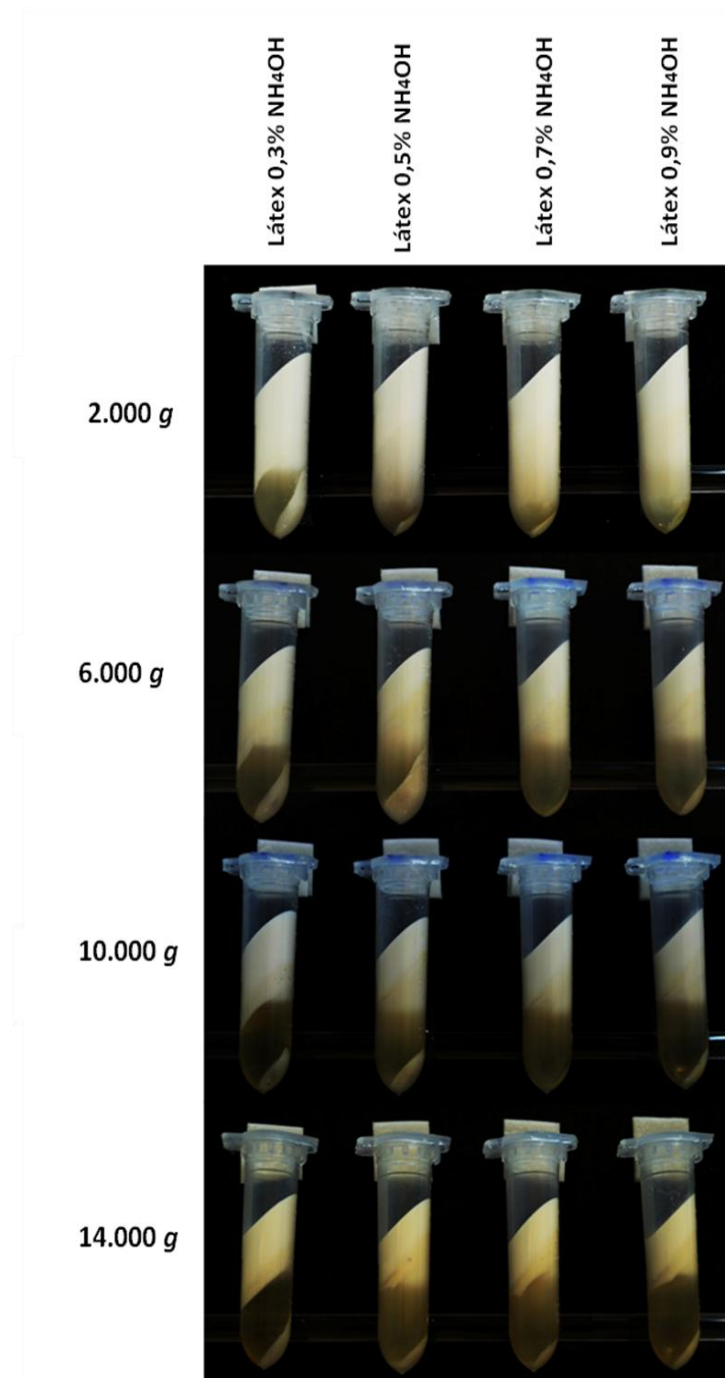


Fonte: Autoria própria (2018).

A figura mostra as fases do látex centrifugado sendo: 1) fase borracha ou creme; 2) soro e 3) lutóides.

O estudo de centrifugação considerou aspectos visuais de separação do látex em diferentes velocidades e contendo distintas concentrações de amônia (FIGURA 40).

Figura 40 – Estudo da centrifugação do látex da *Hevea brasiliensis* sob diferentes velocidades



Fonte: Autoria própria (2018).

A figura mostra quatro tipos de látices, contendo diferentes concentrações de amônia (0,3%; 0,5%;0,7% e 0,9%), após centrifugados sob diferentes velocidades (2.000 g, 6.000 g, 10.000 g e 14.000 g).

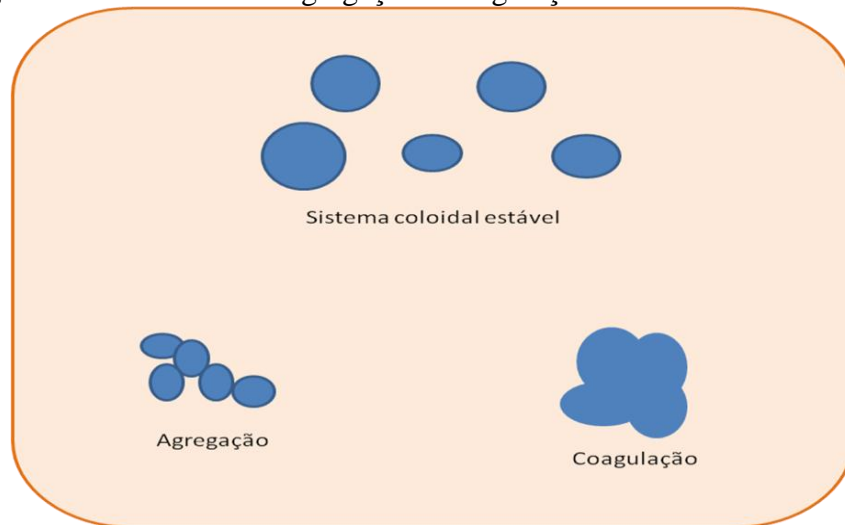
Pode-se observar na figura 40 que a concentração de amônia não influencia consideravelmente nos resultados de centrifugação do látex. As fases de separação permanecem quase iguais, com exceção dos lutóides que apresentaram uma baixa quantidade

em látices com concentrações de amônia 0,7% e 0,9% quando comparadas com as concentrações de amônia 0,3% e 0,5%, contudo, em elevadas centrifugações, as fases do látex permanecem praticamente as mesmas para todas as concentrações de amônia. Portanto, esse trabalho corrobora que o principal papel da amônia é mesmo o de conservação do látex como explicado anteriormente. Visando o uso da amônia para esse fim, esse trabalho considerou usar o látex com teor de amônia 0,9%, pois uma maior concentração de amônia torna o meio mais básico e menos propício à proliferação de eventuais micro-organismos (RIPPEL2005), possibilitando o acondicionamento desse látex por mais tempo sem que ocorra o processo de coagulação e torne o látex inviável para os fins que se propõem nesse trabalho.

Outro ponto observado foi que à medida que a velocidade de centrifugação aumenta, a quantidade perceptiva de lutóides diminui o que leva a crer que, na verdade, nas centrifugações em baixas velocidades, existem partículas de borracha e outros componentes presentes na fase lutóides, mostrando que baixas velocidades de centrifugação não separam corretamente os componentes do látex. Na figura é claramente observável que em velocidades baixas a fase borracha observada é maior que em velocidades elevadas, mostrando que a fase borracha confunde-se com a fase soro. Baixas velocidades de centrifugação, portanto, não são adequadas quando se pretende trabalhar com as partículas de borracha para fins que exigem uma pureza de separação. Um dos problemas da não separação total ou quase total da fase borracha das outras fases, além da perda de rendimento por perda de partículas que possam estar em outras fases, é a contaminação por proteínas alergênicas encontradas no soro e nos lutóides (PERRELLA; GASPARI2002). Embora também haja proteínas ligadas à fase borracha, acredita-se que em velocidades elevadas de centrifugação essas proteínas desnaturem ou se desliguem da camada externa da partícula de borracha(SANSATSADEEKUL *et al.*2011) o que mais uma vez torna vantajoso o uso de altas velocidades de centrifugação para obtenção das partículas de borracha, já que um dos principais problemas do uso da borracha do látex para produtos inovadores comercialmente é o alto poder alergênico da mesma.

Um dos problemas do processo de centrifugação é a desestabilização do látex, já que o látex é uma suspensão coloidal que tem sua estabilidade ligada à interação dos componentes. No processo de centrifugação, ocorre a divisão desses componentes e a estabilidade é reduzida. Em altas velocidades de centrifugação, por haver uma maior separação dos componentes, a fase borracha se torna altamente instável e tende a sofrer processos de agregação e coagulação (FIGURA 41).

Figura 41 – Processos de agregação e coagulação

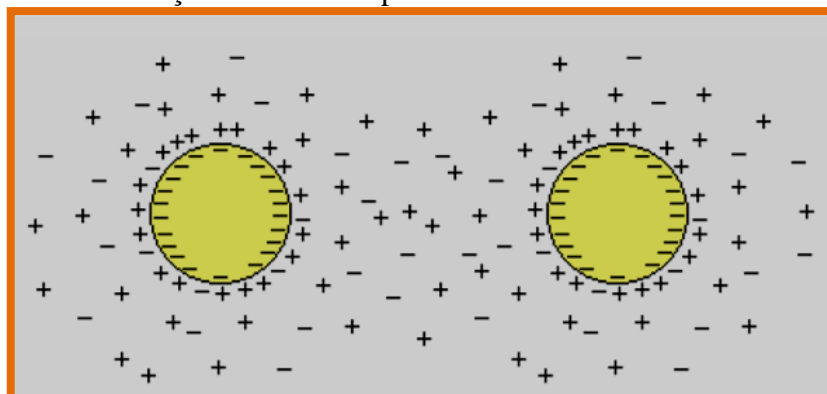


Fonte: Autoria própria (2018).

A figura ilustra os processos de agregação e coagulação que podem ocorrer com as partículas de borracha presentes no látex desestabilizado por centrifugação.

No látex, a agregação é a união de partículas sem que ocorra interação entre as fases borracha das mesmas. A agregação pode ser reversível ou irreversível. Já a coagulação é um processo irreversível e ocorre quando há contato entre as fases borracha das partículas (RIPPEL2005). As partículas de borracha por possuírem proteínas e ácidos graxos de cadeia longa na sua superfície apresentam carga negativa que confere estabilidade ao sistema devido à interação dessas com íons presentes na suspensão e com outras partículas de borracha (FIGURA 42).

Figura 42– Interação iônica entre partículas de borracha



Fonte: Autoria própria (2018).

A figura ilustra a repulsão eletrostática entre as partículas de borracha presentes no látex o que confere estabilidade ao sistema.

Durante esse estudo de centrifugação pode-se observar que apenas a centrifugação realizada a 2.000 g permitiu a estabilidade das partículas de borracha e isso foi

comprovado ao se remover a fase creme facilmente e redispersá-la em água. Na centrifugação a 4.000 g, inicialmente, a fase creme estava úmida e pode ser redispersada, mas depois de alguns minutos o creme secava e não permitia mais essa redispersão. Nas centrifugações acima de 6.000 g e especialmente em 14.000 g o creme ou fase borracha apresentava baixa umidade e um comportamento mais característico de borracha e não de creme e não foi redispersado em água. Basicamente, quando a fase borracha encontra-se úmida, redispersa em água, quando encontra-se seca não redispersa em água. Esse estudo entende como “seca” a fase borracha que sofreu coagulação, por isso não é mais possível redispersá-la. A partir dessas informações e das figuras acima, algumas hipóteses são sugeridas nesse trabalho para explicar o porquê dessa coagulação das partículas de borracha em altas velocidades de centrifugação.

Primeiramente considera-se a hipótese de que em altas velocidades de centrifugação, por ter uma separação de fases elevada, os componentes estabilizadores das partículas são separados, íons são dispersos na fase soro ou lutóides enquanto as partículas de borracha ficam na fase mais superior e tendem a agregar e coagular devido à ausência ou diminuição de forças repulsivas no meio. Outra hipótese considera que em altas centrifugações as proteínas desnaturam e podem se desprender das partículas desestabilizando as cargas das mesmas o que também leva a coagulação.

Observando todos esses aspectos, esse trabalho buscou uma solução para utilizar o látex centrifugado em altas velocidades, 14.000 g, onde a separação de fases é mais interessante para obtenção de partículas de borracha com alto grau de pureza, tornando possível a redispersão da fase borracha em água. Esse tema será discutido na próxima seção.

#### **4.2 Adição de polímeros para estabilização do látex da *Hevea brasiliensis* e redispersão das BNNPs em água**

Com base no exposto na seção anterior e tendo como objetivo obter as partículas de borracha com alto grau de pureza, esse trabalho buscou uma forma de evitar que as partículas de borracha agregassem ou coagulassem durante a centrifugação em altas velocidades. A ideia partiu do princípio de que se após seca a borracha não redispersa em água, pois sofre coagulação irreversível, seria necessário adicionar algo ao látex antes da centrifugação para evitar que essas partículas coagulassem durante a centrifugação. Surgiu então a proposta de adicionar um polímero ao látex antes de centrifugá-lo, o Pluronic®F127.

Esse polímero foi escolhido, pois é biocompatível, apresenta baixo risco de manuseio e já é utilizado para estabilização de nanopartículas e *drug delivery* (CHOI *et al.*2010; LI *et al.*2013; PETKOVA-OLSSON *et al.*2016; PITTO-BARRY; BARRY2014).

Nesse teste utilizaram-se amostras de látex, com e sem polímero, centrifugadas a 14.000 g e amostra sem polímero centrifugada a 2.000 g para efeito de comparação. A amostra sem polímero centrifugada em 14.000 g apresentou uma fase borracha pouco úmida enquanto as amostras contendo Pluronic®F127 nas concentrações de 1% e 3% apresentaram uma maior umidade. A amostra centrifugada em 2.000 g apresentou uma alta umidade (FIGURA 43).

Figura 43 – Amostras de borracha após centrifugação



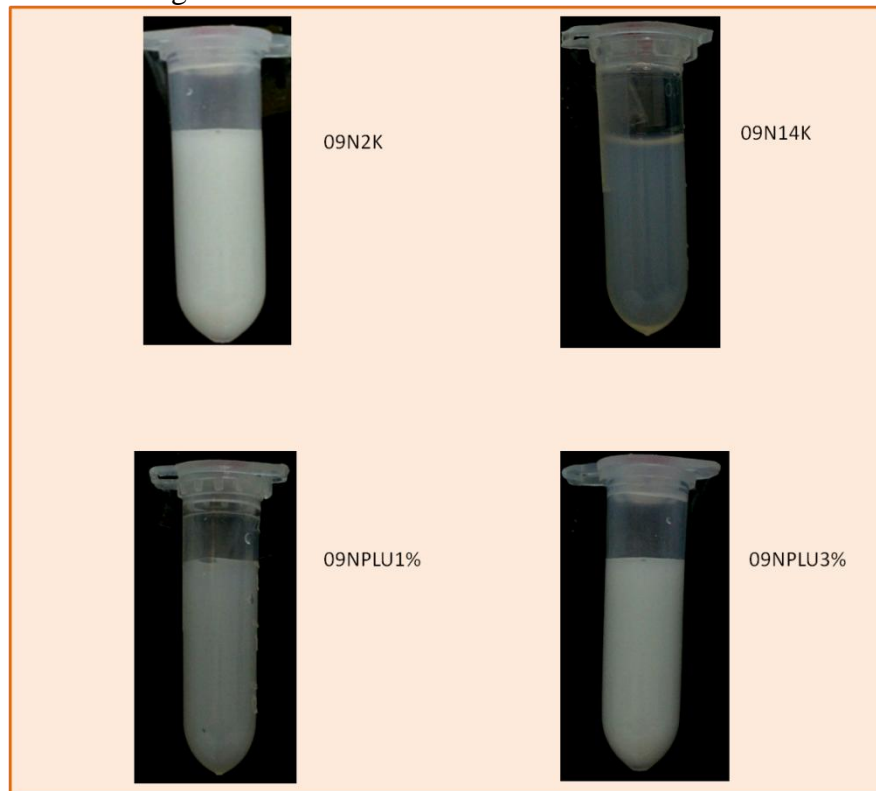
Fonte: Autoria própria (2018).

A figura mostra as fases creme (borracha) removidas após centrifugação do látex sob diferentes condições: Amostra centrifugada a 2.000 g sem Pluronic®F127 (09N2K), amostra centrifugada a 14.000 g sem Pluronic®F127 (09N14K), amostra centrifugada a 14.000 g com Pluronic®F127 1% (09NPLU1%) e amostra centrifugada a 14.000 g com Pluronic®F127 3% (09NPLU3%).

Na figura acima não é possível observar claramente as diferenças entre os cremes (fase borracha) das diferentes amostras, contudo, a textura das amostras e o comportamento quando redispersadas em água mostra algumas características de cada amostra. A fase borracha 09N2K redispersa por completo em água, porém já foi exposto acima que nessa condição de centrifugação não há só a fase borracha isolada. Na condição 09N14K, a fase borracha já foi removida praticamente seca e não redispersou em água, apenas uma pequena parte de partículas foi redispersa o que foi percebido pela coloração um pouco turva da

redispersão em água. As fases borracha das amostras 09NPLU1% e 09NPLU3% apresentaram redispersão em água quase semelhante à observada na amostra 09N2K, apenas uma pequena parte de partículas não redispersou (FIGURA 44).

Figura 44 – Redispersão das diferentes amostras de partículas de borracha em água



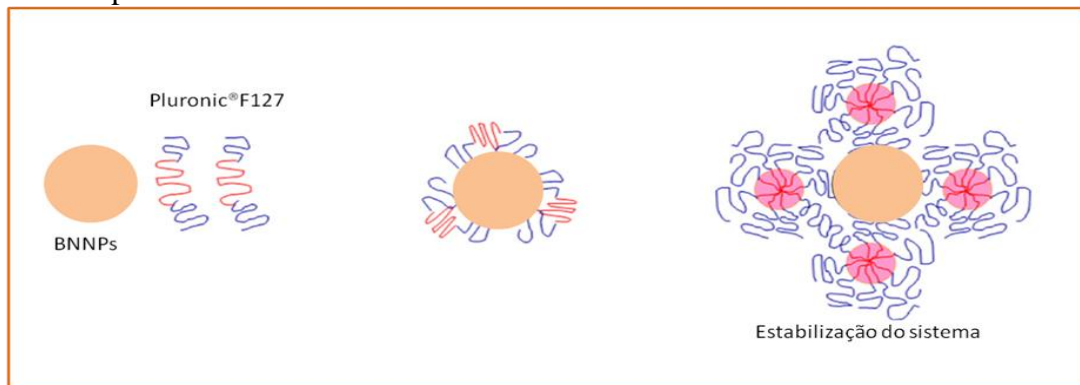
Fonte: Autoria própria (2018).

A figura mostra os diferentes aspectos das redispersões das partículas de borracha em água. A 09N2K e a 09NPLU3% apresentaram um aspecto bastante semelhante, enquanto a 09NPLU1% apresentou uma redispersão menor e a 09N14K redispersou muito fracamente. As redispersões foram sonicadas e filtradas antes dessa foto.

Com base na figura acima, os resultados mostraram que as fases borracha contendo Pluronic®F127 conseguem manter uma estabilidade durante a centrifugação, redispersam bem mais do que a amostra sem polímero centrifugada nas mesmas condições e quase iguala sua redispersão a amostra 09N2K, provando que o Pluronic®F127 de alguma forma ajuda nessa estabilidade. A figura também mostra que uma maior concentração de Pluronic®F127 aumentou a redispersão em água.

Uma possível hipótese para explicar a ação do Pluronic®F127 na fase borracha com base no modelo proposto por Sarkar e colaboradores (2013) é sugerida na figura 45.

Figura 45 – Hipótese sugerida da ação do Pluronic®F127 na estabilidade de partículas de borracha

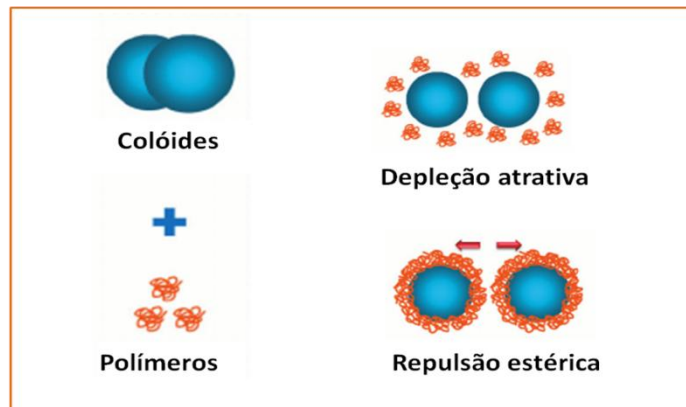


Fonte: Adaptado de Sarkar *et al.*, (2013).

A figura ilustra uma hipótese de como seria a ação do Pluronic®F127 na fase borracha do látex.

Inicialmente, o Pluronic®F127 interage com a superfície da partícula de borracha, em seguida, novas moléculas do polímero tendem a agregar mediante união de suas regiões hidrofóbicas formando rearranjos com parte hidrofóbica voltada para o interior e parte hidrofílica voltada para o exterior. A disposição do polímero sobre a superfície da partícula de borracha pode favorecer um efeito estérico de repulsão entre as partículas, o que impediria a agregação das mesmas (FIGURA 46).

Figura 46 – Ilustração do modelo de forças repulsivas e atrativas causada por polímeros em sistemas coloidais.



Fonte: Adaptado de Gong *et al.*, (2014).

A figura ilustra a ação atrativa e repulsiva que os polímeros podem causar em sistemas coloidais.

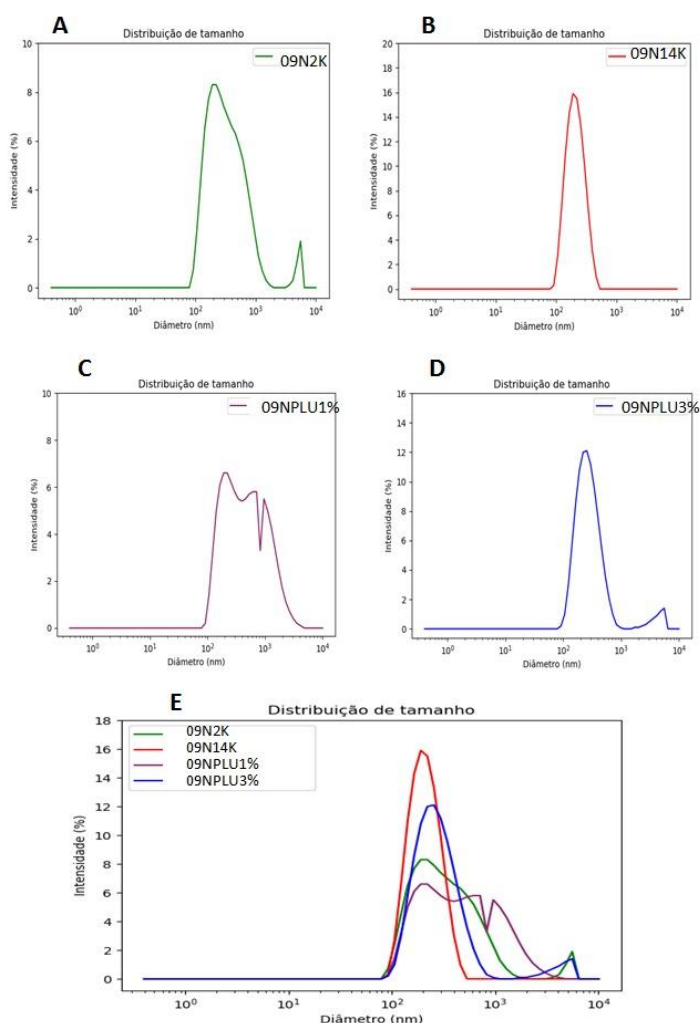
No caso das partículas de borracha e do Pluronic®F127, esse trabalho sugere que ocorre uma repulsão estérica como já mencionado anteriormente.



### 4.3 Caracterização das redispersões de BNNPs por espalhamento de luz dinâmico

A caracterização por espalhamento de luz dinâmico das partículas de borracha encontradas nas diferentes amostras foi feita visando, além da informação da distribuição do tamanho das partículas, uma comparação entre as amostras para observar se o comportamento das distribuições se repetia. A distribuição de tamanho das partículas de borracha das amostras 09N2K, 09N14K, 09NPLU1% e 09NPLU3% é mostrada no gráfico 3.

Gráfico 3 – Distribuição de tamanho das partículas de borracha em diferentes amostras com base no diâmetro hidrodinâmico



Fonte: Autoria própria (2018).

O gráfico 3 mostra a distribuição de tamanho de partículas de borracha nas amostras: A) 09N2K; B) 09N14K, C) 09NPLU1% e D) 09NPLU3%. O gráfico E mostra a sobreposição das diferentes distribuições de tamanho de partículas. Os valores do diâmetro das partículas estão em escala logarítmica.

Pode-se observar no gráfico 3 que há uma semelhança no comportamento da distribuição de tamanho das partículas. As amostras 09N2K (A) e 09NPLU3% (D) são as que

apresentam maior semelhança. A amostra 09NPLU1% (C) destoou das demais possivelmente por ter ocorrido agregação na dispersão. A amostra 09N14K (B) apresentou o melhor resultado, contudo, essa amostra é oriunda da centrifugação do látex a 14.000 g sem polímero, onde houve coagulação quase total da fase borracha após centrifugação. Como resultado dessa coagulação quase total, apenas uma pequena parte de partículas de borracha redispersaram em água e essa pequena parte apresentou estabilidade. A formação de dois picos nos gráficos A e D se deve a agregação de uma parte das partículas de borracha, que mesmo após serem redispersas em água, ainda apresentam certa instabilidade. A tabela 5 mostra os valores de tamanho médio, índice de polidispersividade (PDI) e potencial Zeta de cada amostra.

Tabela 5 – Caracterização por DLS das partículas de borracha

Partículas	Tamanho médio (nm)	PDI	Potencial Zeta (mV)	Desvio padrão (mV)
09N2K	287,2	0,360	-33,2	6,49
09N14K	193,9	0,139	-44,4	5,74
09NPLU1%	360,7	0,356	-38,2	6,13
09NPLU3%	260	0,251	-36,8	5,36

Fonte: Autoria própria (2018).

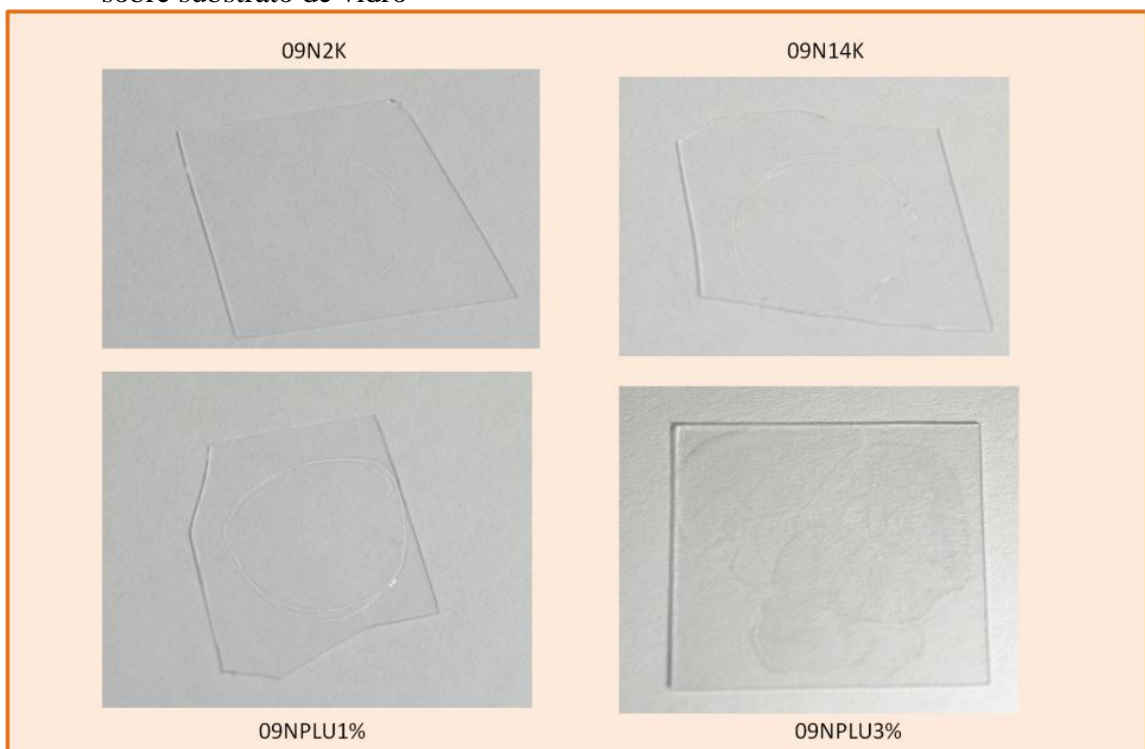
A tabela 5 mostra os parâmetros obtidos por DLS para caracterização e comparação das partículas de borracha.

O tamanho médio do diâmetro hidrodinâmico das partículas das amostras ficou entre aproximadamente 200 e 400 nm, contudo há partículas maiores de borracha nessas amostras, como pode ser visto na distribuição por tamanho e como será visto por microscopia eletrônica de varredura. O PDI alto também é resultado da variedade de tamanhos de partículas de borracha presentes na amostra. Por ser uma amostra natural, e está susceptível às variações bióticas e abióticas, é difícil conseguir padrões de distribuição de tamanho monodispersos. O potencial zeta mostrou que todas as partículas são carregadas negativamente e apresentou valores altos abaixo de -30 mV, mostrando que, embora uma pequena parte das partículas de borracha sofra agregação quando redispersas em água, elas ainda apresentam estabilidade.

#### 4.4 Caracterização dos filmes de BNNPs por MEV e EDS

Os filmes de partículas de borracha foram preparados a partir das amostras 09N2K, 09N14K, 09NPLU1% e 09NPLU3%. As imagens desses filmes depositados sobre os substratos de vidro são mostradas na figura 47.

Figura 47 – Imagens dos filmes de partículas de borracha depositados sobre substrato de vidro

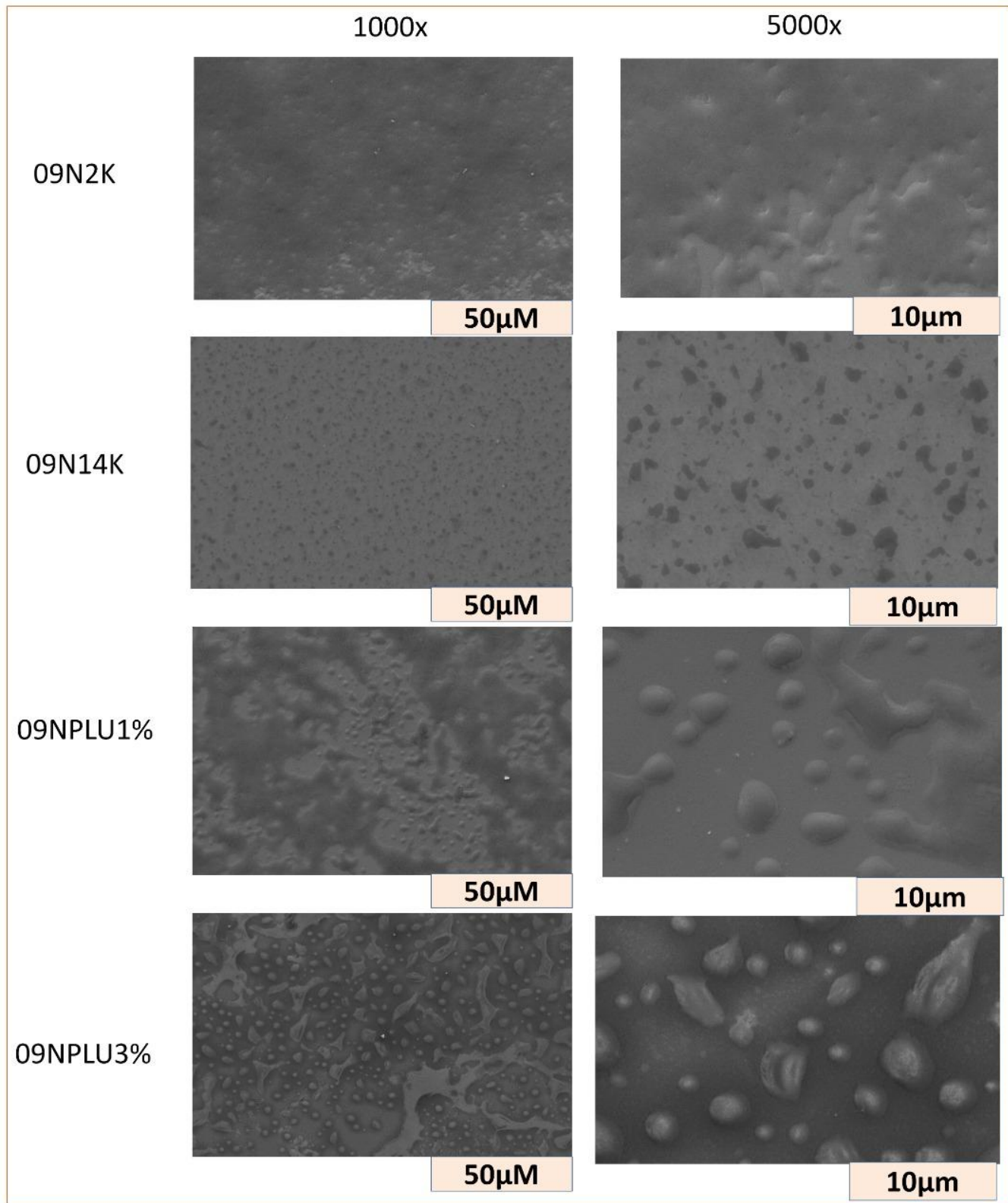


Fonte: Autoria própria (2018).

A figura mostra os filmes de partículas de borracha das amostras 09N2K, 09N14K, 09NPLU1% e 09NPLU3% depositados sobre substrato de vidro.

Os filmes possuem características similares quando visualizados a olho nu. São transparentes, mas apresentam uma leve opacidade que permite que eles sejam identificados visualmente. A caracterização por microscopia eletrônica de varredura possibilitou analisar e comparar esses filmes de modo mais preciso (FIGURA 48).

Figura 48 – Micrografias dos filmes de borracha natural obtidas por MEV

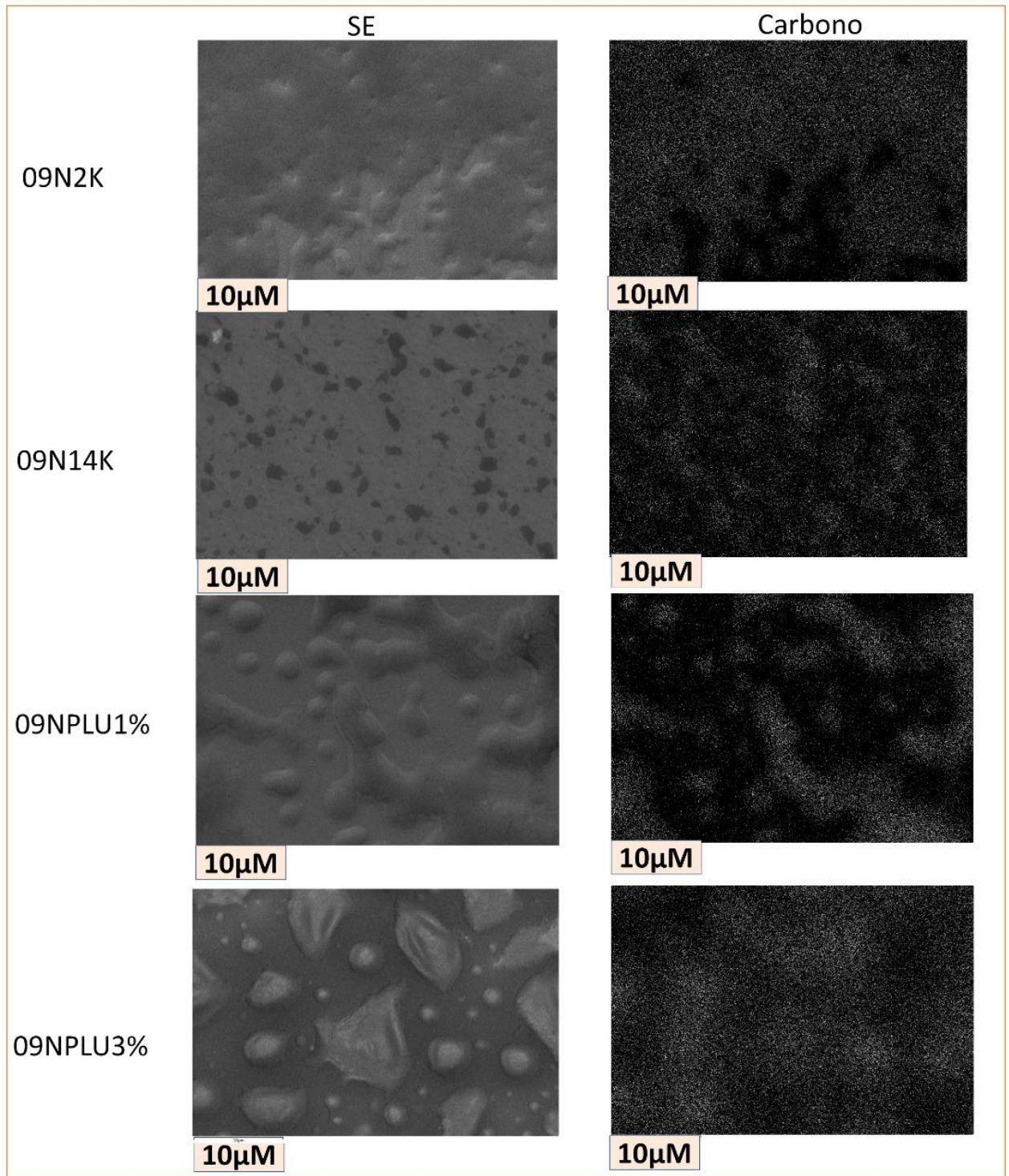


Fonte: Autoria própria (2018).

A figura mostra a caracterização dos filmes de borracha por MEV. Foram feitas análises com magnificação de 1.000x e 5.000x para cada amostra.

As análises por microscopia eletrônica de varredura foram feitas em magnificação de 1000x e 5000x com o objetivo de mostrar o aspecto geral dos filmes formados, porém, para as amostras contendo Pluronic® foi possível observar a morfologia de algumas partículas de borracha maiores. Os filmes contendo Pluronic® 1% e 3% (09NPLU1% e 09NPLU3%) apresentaram bastante similaridade, há regiões contendo partículas de borracha estáveis e partículas de borracha em deformação, além de regiões de filmes de partículas já coalescidas. A amostra centrifugada a 2.000 g (09N2K) apresentou um filme quase na sua totalidade coalescido e homogêneo. Ele recobriu todo o substrato e quase não é possível observar as partículas de borracha, entretanto, as bordas desse filme apresentaram o mesmo padrão que ocorre nos filmes com Pluronic®, as partículas de borracha foram identificadas. Essa característica de filme mais homogêneo se deve a uma maior concentração de borracha e contaminantes nessa amostra e a ausência de um agente estabilizador de partículas, como o Pluronic® F127. O filme da ressuspensão 09N14K, amostra centrifugada em alta velocidade, sem Pluronic®, mostrou-se bastante diferente dos demais. Não foi possível observar o padrão de partículas como nos outros filmes, todas as partículas coalesceram e formaram segmentos descontínuos de filme. Isso é explicado devido ao fato de as partículas nessa amostra estarem em menor concentração, pois poucas redispersaram, e também por possuírem um menor tamanho. O Pluronic® F127 mostrou um efeito de separação das partículas de borracha como foi mostrado nas micrografias das amostras 09NPLU1% e 09NPLU3%. Diante desses resultados, a amostra 09NPLU3% mostrou-se como boa opção em relação às demais para constituir o nanocompósito. Também foi feita análises de EDS dos filmes para revelar o mapa elementar do carbono, principal componente do poliisopreno, presente nas partículas de borracha (FIGURA 49).

Figura 49 – EDS das partículas de borracha

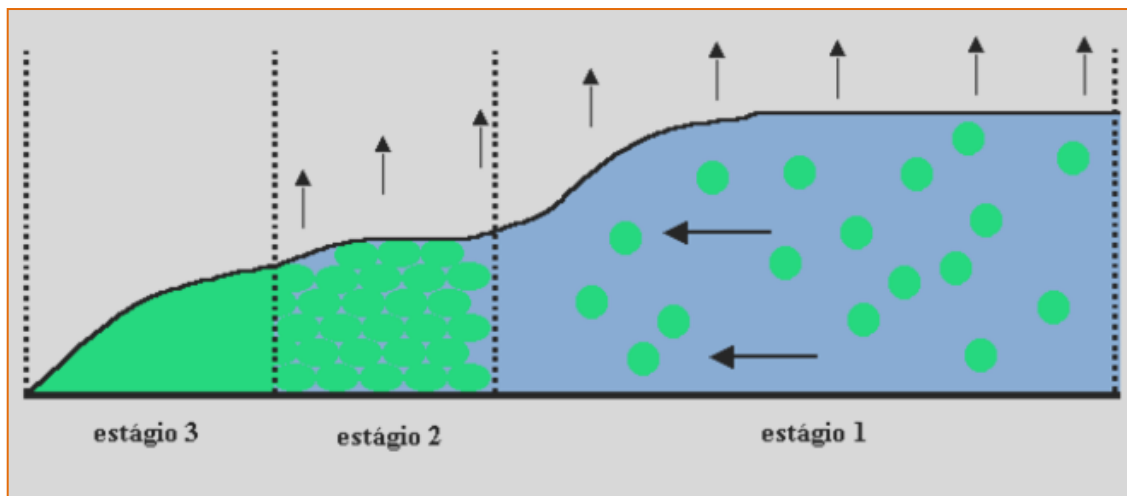


Fonte: Autoria própria (2018).

A figura mostra o mapa do carbono para as diferentes amostras de filmes de borracha.

A partir da imagem acima nota-se que o carbono está presente em todos os filmes de forma homogênea. O mapa elementar do carbono reforça que as partículas analisadas realmente são borracha, assim como a presença de carbono nos filmes coalescidos. Um dos fenômenos observados na formação de filmes de borracha é a coalescência, que consiste na fusão das partículas de borracha com o rompimento da casca das partículas (*shell*), à medida que o filme vai secando e perdendo água (FIGURA 50).

Figura 50 – Fenômeno de coalescência observado na secagem de um filme de borracha

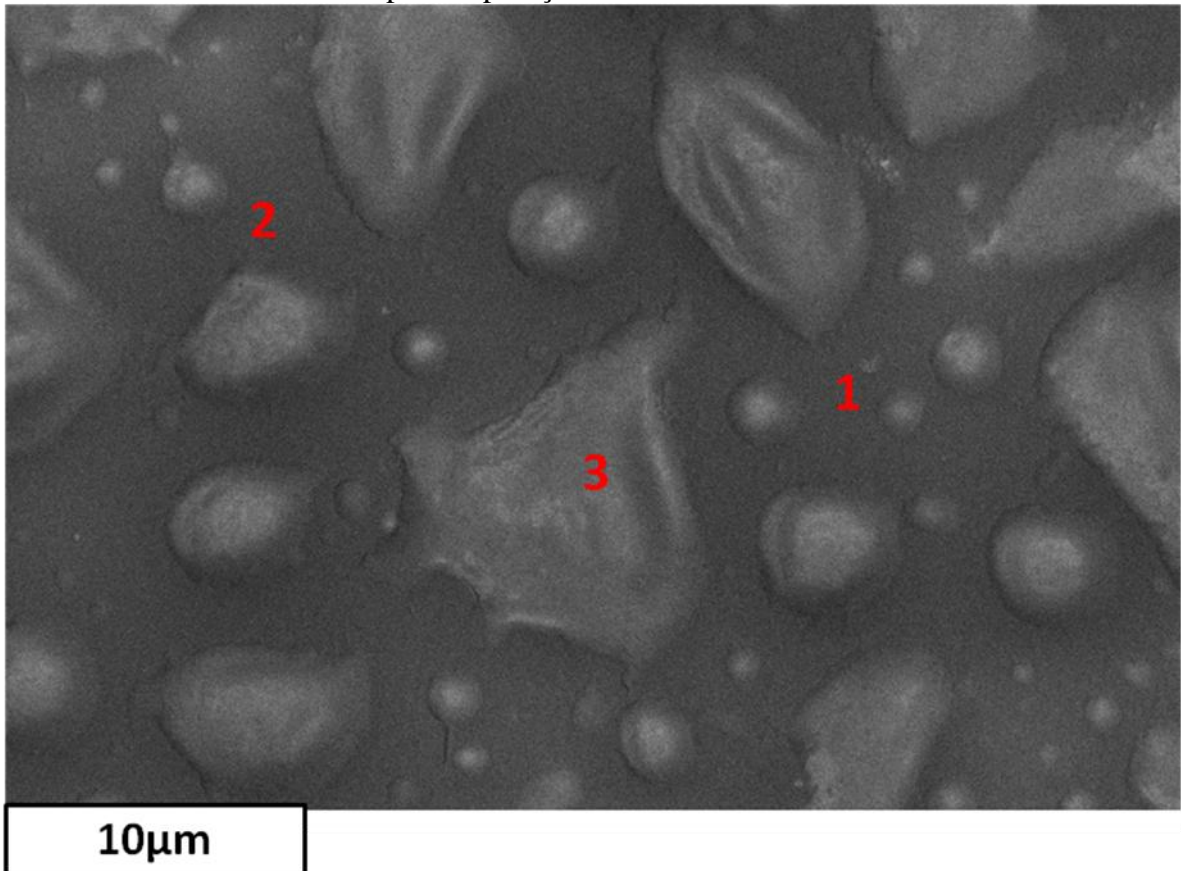


Fonte: Rippel (2005).

A figura ilustra os três estágios de secagem de um filme de borracha. Sendo o primeiro estágio a secagem, o segundo estágio a deformação e o terceiro estágio a coalescência.

De acordo com Vanderhoff e Rippel (2005), no primeiro estágio ocorre evaporação da água, aumentando o teor de sólidos e diminuindo o movimento Browniano das moléculas, ocorrendo a interação das duplas camadas elétricas das partículas. No segundo estágio, ocorre um maior contato entre as partículas e elas tendem a se aderir devido às forças de Van der Waals, nesse estágio ocorre deformação das partículas. No terceiro estágio é formado um filme contínuo e homogêneo e as fronteiras das partículas já não podem ser identificadas. Esses três estágios da formação do filme são representados por diferentes morfologias de partículas de borracha em um filme já formado mostrado na figura 51.

Figura 51 – Micrografia mostrando a morfologia das partículas de borracha em filmes após evaporação do solvente.



Fonte: Autoria própria (2018).

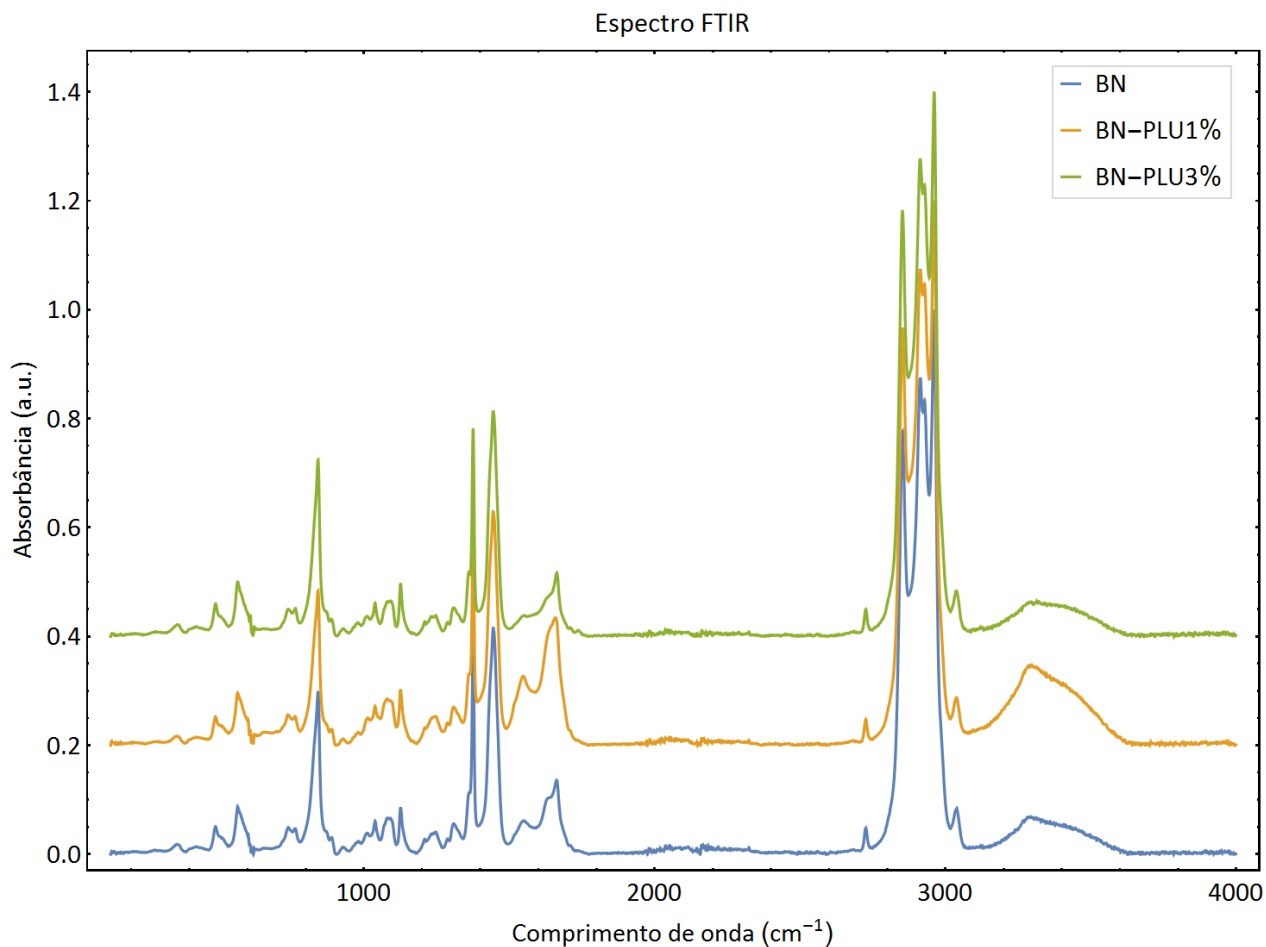
A figura mostra a morfologia das partículas de borracha em um filme já formado, evidenciando os três estágios envolvidos na formação de filmes. Sendo 1 a partícula no processo de secagem; 2 a deformação e 3 a coalescência.

#### 4.5 Caracterização da fase borracha das amostras por FTIR

Nesse teste foram analisadas a fase borracha das amostras 09N14K, 09NPLU1% e 09NPLU3%, pois o objetivo era comparar as fases borracha de diferentes amostras obtidas numa mesma velocidade e verificar a presença do Pluronic® nessa fase. A análise foi feita em modo de reflectância total atenuada (ATR). Os espectros da análise por FTIR são mostrados na figura 52.



Figura 52 – Espectros de FTIR para diferentes amostras de borracha

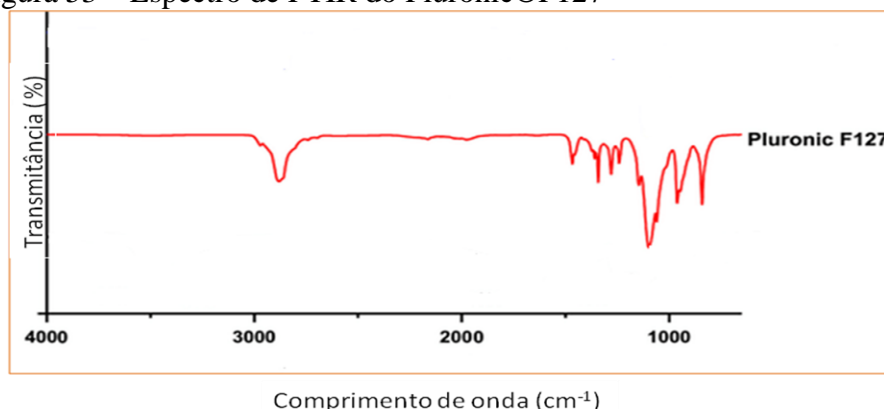


Fonte: Aatoria própria (2018).

A figura mostra os espectros de FTIR para a fase borracha, após secagem, obtida das amostras 09N14K (BN), 09NPLU1% (BN-PLU1%) e 09NPLU3% (BN-PLU3%).

Os espectros apresentam bastante semelhança e com base neles não se pode afirmar se o Pluronic®F127 está presente ou não na fase borracha, pois as ligações químicas tanto da borracha quanto do Pluronic® F127 são bastante semelhantes (FIGURA 53), ambos são polímeros. Outro fator é a baixa concentração do Pluronic® F127 nas amostras de borracha, o que dificultaria a sua detecção por infravermelho. Acredita-se que o Pluronic®F127 esteja presente, diante do que foi exposto anteriormente, pois a presença desse polímero poderia explicar o porquê da umidade maior em amostras centrifugadas em velocidades altas quando ele é adicionado.

Figura 53 – Espectro de FTIR do Pluronic®F127



Fonte: Adaptado de Managa *et al* (2017).

A figura mostra um espectro de FTIR do Pluronic®F127. Ele é bastante semelhante ao espectro de FTIR das amostras de borracha.

Analisando o espectro da borracha para identificação de grupos funcionais pode-se observar que os resultados vão de encontro ao que é exposto na literatura (NASCIMENTO, DO *et al.*2019; RIPPEL2005; ROLERE *et al.*2015). As principais bandas presentes são características de ligações  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ .

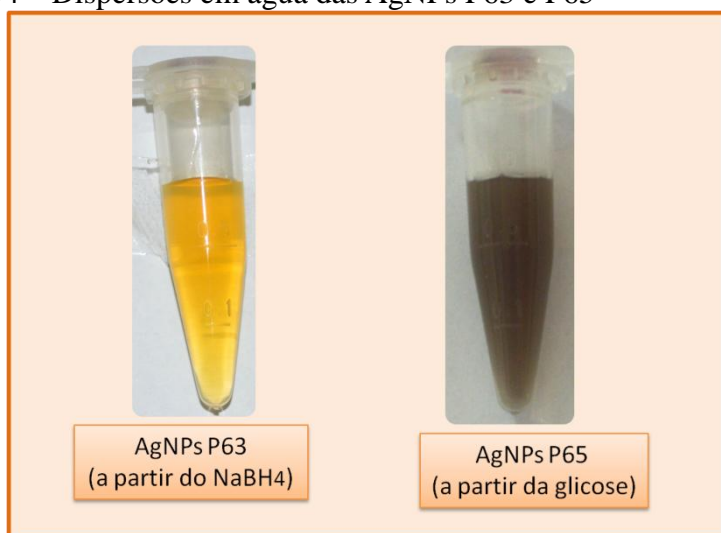
O espectro de FTIR mostrou bandas em  $1.665 \text{ cm}^{-1}$  que se referem a grupos funcionais relacionados com proteínas. Duas bandas são observadas entre  $3.500 \text{ cm}^{-1}$  e  $3.200 \text{ cm}^{-1}$ , a banda  $3.400 \text{ cm}^{-1}$  está relacionada com a vibração da água. Um estiramento N-H em  $3.283 \text{ cm}^{-1}$  refere-se às aminas presentes nas proteínas e a banda  $1.738 \text{ cm}^{-1}$  é referente a grupos carbonil relacionados com grupos ésteres, enquanto a banda  $1.711 \text{ cm}^{-1}$  é relativa a estiramento carbonil de grupamentos carboxil. As bandas em  $1.630 \text{ cm}^{-1}$  e  $1.541 \text{ cm}^{-1}$  (Amida I e amida II respectivamente) foram atribuídas a proteínas e polipeptídios ligados a borracha natural (NASCIMENTO, DO *et al.*2019).

Com base em todos os resultados obtidos, a amostra selecionada para integrar os nanocompósitos sintetizados nesse trabalho foram as partículas de borracha retiradas da fase creme da amostra de látex contendo 0,9% de amônia e 3% de Pluronic®F127 centrifugada a  $14.000 \text{ g}$  por 90 minutos a  $24 \text{ }^\circ\text{C}$  (09NPLU3%). Essa amostra foi escolhida, pois a centrifugação em altas velocidades mostrou uma maior separação das fases do látex, assim permitindo a obtenção de uma fração de borracha com maior pureza, e o Pluronic®F127 não demonstrou modificar as características importantes das partículas de borracha.

#### 4.6 Caracterização por DLS das nanopartículas de prata

Dois tipos de nanopartículas de prata foram sintetizados nesse trabalho a fim de serem incorporados aos nanocompósitos: a síntese a partir do  $\text{NaBH}_4$  (P63) e a síntese a partir da glicose (P65). A concentração de íons prata inicial para a síntese P63 foi de  $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  e a concentração de íons prata na síntese P65 foi de  $7,71 \text{ mol/L}$ . As dispersões das AgNPs P63 e P65 em água deionizada podem ser observadas na figura 54.

Figura 54 – Dispersões em água das AgNPs P63 e P65



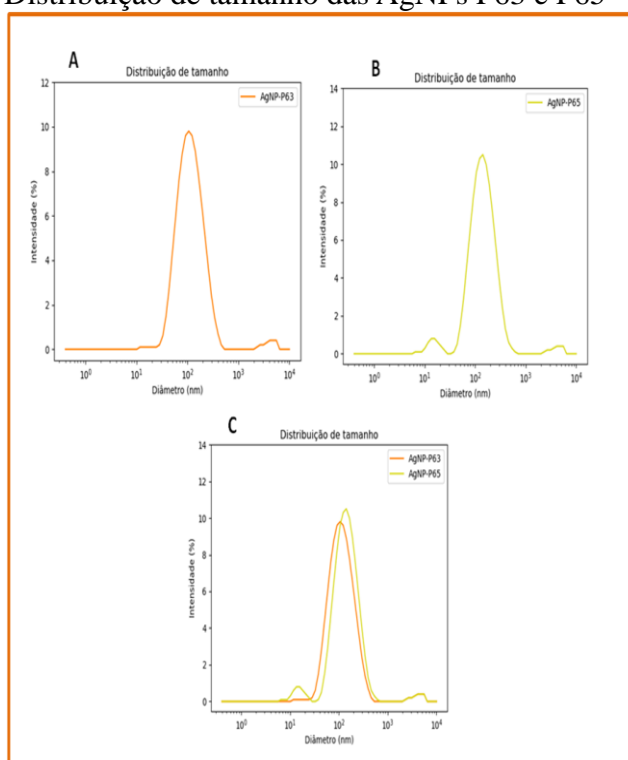
Fonte: Autoria própria (2018).

A figura mostra o aspecto das dispersões de nanopartículas de prata (AgNPs) em água. A dispersão amarelada refere-se às AgNPs P63 e a marrom refere-se às AgNPs P65.

O processo de síntese das nanopartículas de prata seguiu os preceitos da literatura, onde foi utilizado um agente redutor e um agente estabilizador em cada síntese. Na síntese P63 o  $\text{NaBH}_4$  foi utilizado como agente redutor e o PVP como agente estabilizador. Na síntese P65 foi utilizada a glicose como agente redutor e o PVP como agente estabilizador. O  $\text{NaBH}_4$  além de ser agente redutor também tem papel de estabilizador de nanopartículas (ZIELIŃSKA *et al.* 2009) (FIGURA 55). De acordo com Liu *et al.* (20), quando o  $\text{NaBH}_4$  é utilizado em baixas quantidades, o hidróxido de boro produzido pela hidrólise do  $\text{NaBH}_4$  é adsorvido pelas AgNPs reduzindo a densidade de elétrons na superfície das nanopartículas. Por outro lado quando grande quantidade de  $\text{NaBH}_4$  é adicionada, íons  $\text{BH}_4^-$  formam uma camada em torno da nanopartícula e ocorre uma repulsão por cargas, resultando em nanopartículas mais dispersas.

A glicose como agente redutor tem a vantagem de ser um agente não-tóxico, facilmente encontrado e manipulado, o que a torna alternativa para uma síntese “verde” e sustentável de AgNPs. Vários trabalhos já mostraram a eficiência da glicose como agente redutor na síntese de AgNPs (CHUNFA *et al.*2016; MICHALCOVÁ *et al.*2018). O PVP é um polímero solúvel em água, não-tóxico, que consegue adsorver sobre as superfícies das nanopartículas e estabilizá-las por efeito estérico (MALINA *et al.*2012). A distribuição de tamanho e o potencial zeta das nanopartículas foram caracterizados por espalhamento de luz dinâmico DLS e os resultados são mostrados no gráfico 4 e na tabela 6 respectivamente.

Gráfico 4 – Distribuição de tamanho das AgNPs P63 e P65



Fonte: Autoria própria (2018).

O gráfico 4 mostra a distribuição de tamanho caracterizado por DLS para: A) AgNPs P63; B) AgNPs P65; e C) Comparação entre P63 e P65.

Tabela 6 – Caracterização das AgNPs por DLS

AgNPs	Tamanho médio (nm)	PDI	Potencial Zeta (mV)	Desvio padrão (mV)
P63	98,24	0,254	-15	6,34
P65	100	0,410	-23,7	8,22

Fonte: Autoria própria (2018).

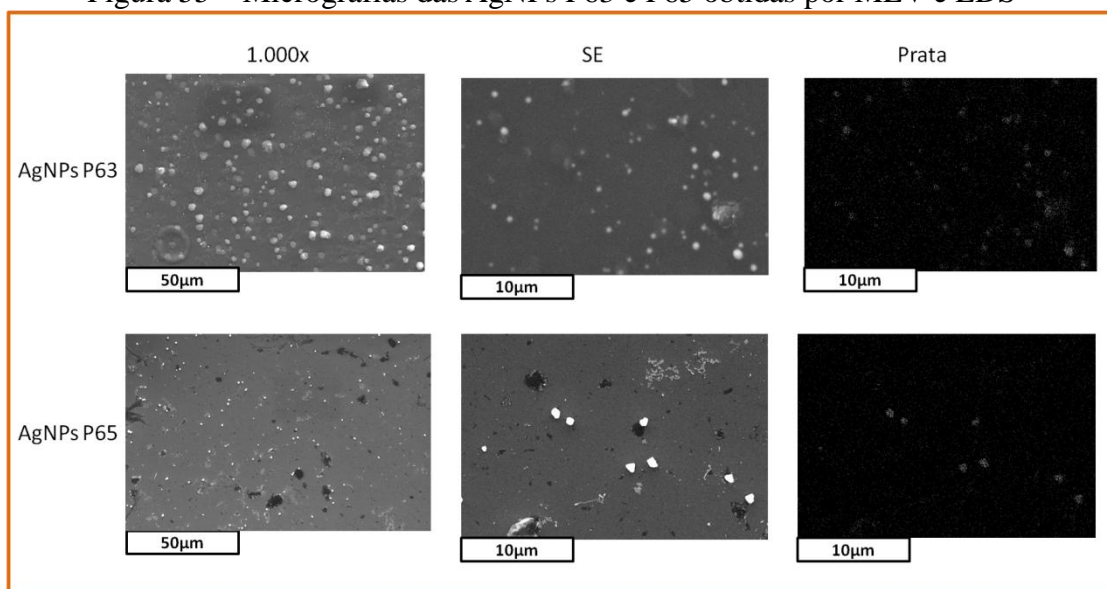
A tabela 8 mostra a caracterização por DLS das AgNPs, apresentando valores de tamanho, índice de polidispersividade (PDI) e potencial zeta.

As nanopartículas apresentaram valores de tamanho médio do raio hidrodinâmico muito parecidos, de aproximadamente 100 nm, característica importante para a formação do filme, visto que essas podem ser incorporadas ao filme formado por BN devido à compatibilização de tamanho (i.e. filme micrométrico e AgNPs nanométricas). O índice de polidispersividade da P63 foi mais baixo que o da P65, mostrando a presença de mais agregados de partículas e partículas de tamanhos diferentes na dispersão P65. Os valores de potencial zeta indicaram que ambas as partículas são carregadas negativamente a pHs neutros, utilizados nas análises. As medidas de potencial zeta também apresentaram valores baixos, valores considerados ótimos estão entre -30 mV e +30 mV, já nas partículas foram obtidos valores de -15 para a P63 e -23,7 para a P65, contudo, o PVP permite uma estabilidade a essas partículas.

#### 4.7 Caracterização das AgNPs por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia dispersiva de raios X

As nanopartículas de prata foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia dispersiva de raios X (FIGURA55).

Figura 55 – Micrografias das AgNPs P63 e P65 obtidas por MEV e EDS



Fonte: Autoria própria (2018).

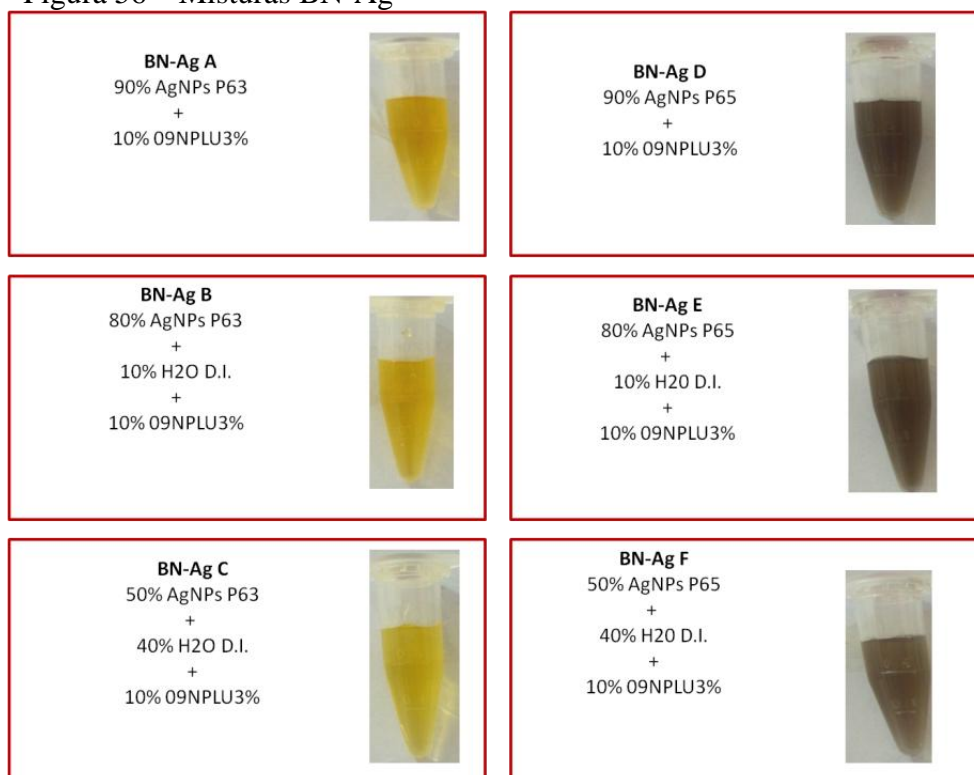
A figura mostra a caracterização das AgNPs em magnificações de 1.000x, 5.000x (SE) e o mapa elementar da prata.

As AgNPs de ambas as sínteses, P63 e P65, mostraram uma organização sobre o substrato de forma aglomerada, poucas partículas apresentaram-se individualmente. A análise de EDS das partículas mostrou o mapa elementar da prata e confirmou que os aglomerados vistos na figura 55 correspondem às partículas de prata. Os aglomerados são comuns às nanopartículas de prata, porque a aglomeração é uma resposta do sistema que permite a diminuição da energia de superfície das partículas (LUZIA *et al.*2016). Entretanto, as AgNPs de ambas as síntese apresentaram tamanhos médios da ordem de 100 nm (observados por DLS), mostrando que a escolha da metodologia da síntese foi adequada. As reduções realizadas nas sínteses das AgNPs utilizaram agentes redutores eficazes e a agitação foi importante para evitar os gradientes de concentração (ROCHA2008). O PVP também teve um papel relevante como estabilizador das nanopartículas, encapsulando as nanopartículas e interrompendo o crescimento das mesmas por controlar a nucleação (COURROL *et al.*2007). O tamanho médio das AgNPs também sugere a utilização dessas nanopartículas como agente antimicrobianos (MORONES *et al.*2005), confirmando o potencial do uso dessas nanopartículas nos filmes de nanocompósitos propostos nesse trabalho.

#### **4.8 Misturas BN-Ag**

A figura 56 exhibe as misturas BN-Ag: A, B, C, D, E, e F. Todas as misturas BN-Ag que contêm AgNPs P63 apresentam coloração amarelada, enquanto as que contêm AgNPs P65 apresentam coloração marrom. A proporção de prata em todos os compósitos é maior que a proporção de borracha. Logo, a coloração predominante característica das misturas deve-se às respectivas AgNPs.

Figura 56 – Misturas BN-Ag



Fonte: Autoria própria (2018).

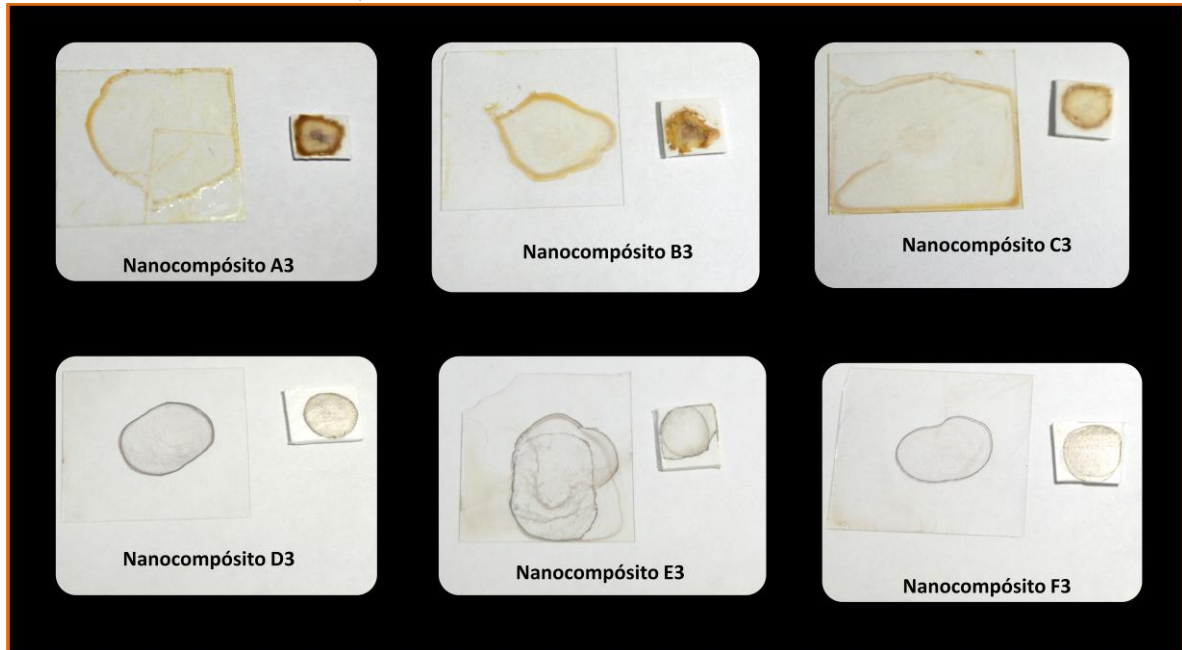
A figura mostra as misturas BN-Ag sintetizadas e suas respectivas proporções de prata e borracha.

As misturas BN-Ag A, B e C apresentaram boa estabilidade e mantiveram suas características pós sínteses, como coloração e homogeneidade, intactas, já as misturas D, E e F mostraram um pouco de instabilidade, uma parte das nanopartículas de prata precipita, e é possível observar a olho nu. Isso é explicado devido à alta concentração de nanopartículas de prata P65 nas dispersões em relação às concentrações de nanopartículas de prata P63.

#### 4.9 Caracterização dos filmes de nanocompósitos por MEV e EDS

Os filmes de nanocompósitos foram caracterizados por MEV e EDS. A figura 57 mostra a deposição desses filmes sobre os substratos de vidro e PVC, mas somente os filmes depositados sobre o substrato de vidro foram analisados nesse trabalho. Os substratos de PVC serão analisados por MEV posteriormente.

Figura 57 – Filmes de nanocompósitos depositados em vidro e PVC (3 camadas de filmes)



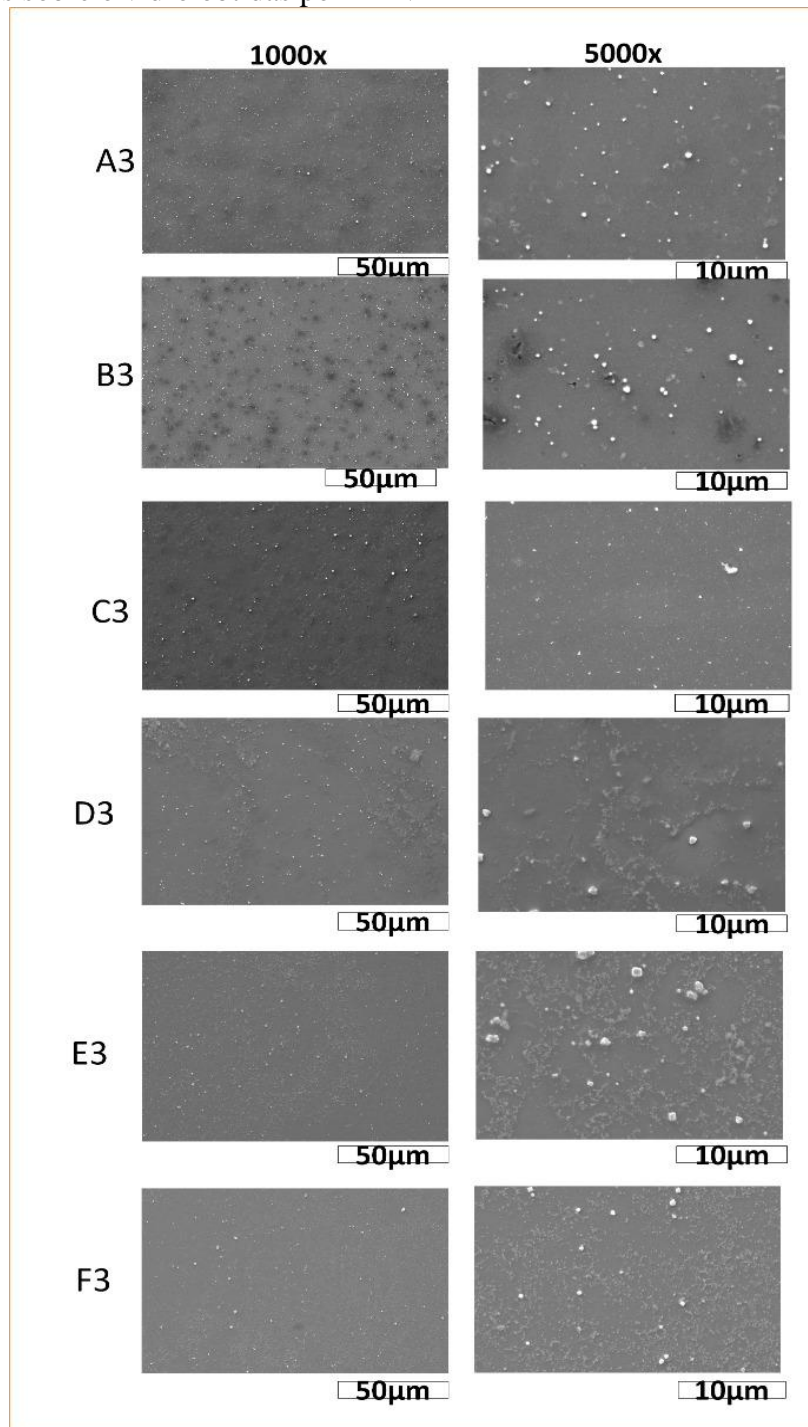
Fonte: Autoria própria (2018).

A figura mostra a deposição dos filmes de nanocompósitos em vidro e PVC (3 camadas de deposição), as mesmas condições utilizadas para as análises no MEV.

Há uma maior concentração de nanocompósitos nas bordas para todos os filmes e os nanocompósitos A, B e C se distribuem mais uniformemente ao longo de toda a superfície do substrato de vidro. Já as amostras D, E e F se distribuem uniformemente na região central do substrato onde a gota fica mais concentrada no centro do filme. O mesmo ocorre no PVC, porém, com menor homogeneidade para as amostras A, B e C devido ao PVC possuir um tamanho menor. Assim a borda do PVC limita o espalhamento da dispersão. Uma hipótese levantada é a de que o PVC utilizado nesse trabalho é mais hidrofóbico que o vidro e também apresenta uma maior rugosidade. A análise por MEV dos filmes A3, B3, C3, D3, E3 e F3 depositados sobre o substrato de vidro é mostrada na figura 58.



Figura 58 – Micrografias dos filmes de nanocompósitos pipetados 3 vezes sobre o vidro obtidas por MEV



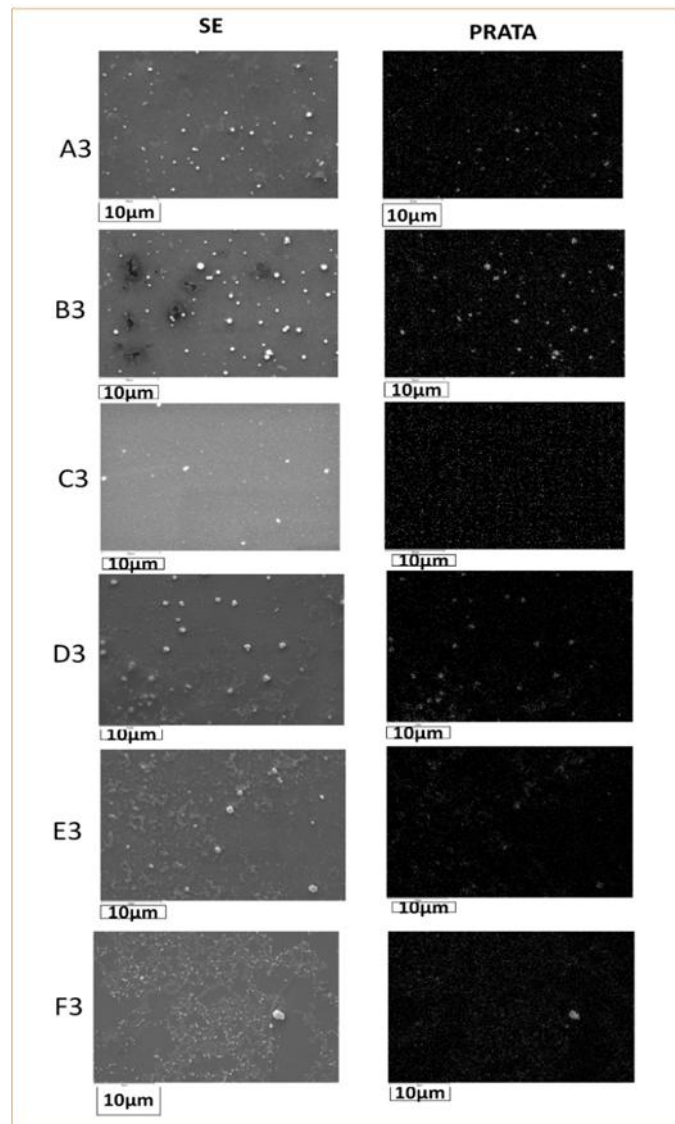
Fonte: Autoria própria (2018).

A figura mostra a caracterização por MEV dos filmes de nanocompósitos A3, B3, C3, D3, E3, e F3 (3 camadas de filme) depositadas sobre o vidro. As imagens foram feitas em magnificação de 1.000x e 5.000x.

Os filmes com três camadas puderam ser visualizados nas micrografias, indicando que o filme das amostras A, B, C, D e F (com deposição de uma camada) de fato apresentam espessura fina, com difícil visualização no MEV. Todos os filmes A3, B3, C3, D3, E3 e F3

apresentaram homogeneidade e uma similaridade, até mesmo no fato das AgNPs apresentarem-se na forma de aglomerados. As partículas de borracha em todos os filmes mostraram coalescência, sugerindo que as AgNPs podem ter algum papel na agregação das partículas de borracha. A figura 59 mostra análises de EDS dos filmes para revelar o mapa elementar da prata.

Figura 59 – EDS dos filmes de nanocompósitos contendo três camadas depositadas



Fonte: Autoria própria (2018).

A figura mostra o mapa elementar da prata para os diferentes tipos de filmes de nanocompósitos A3, B3, C3, D3, E3 e F3.

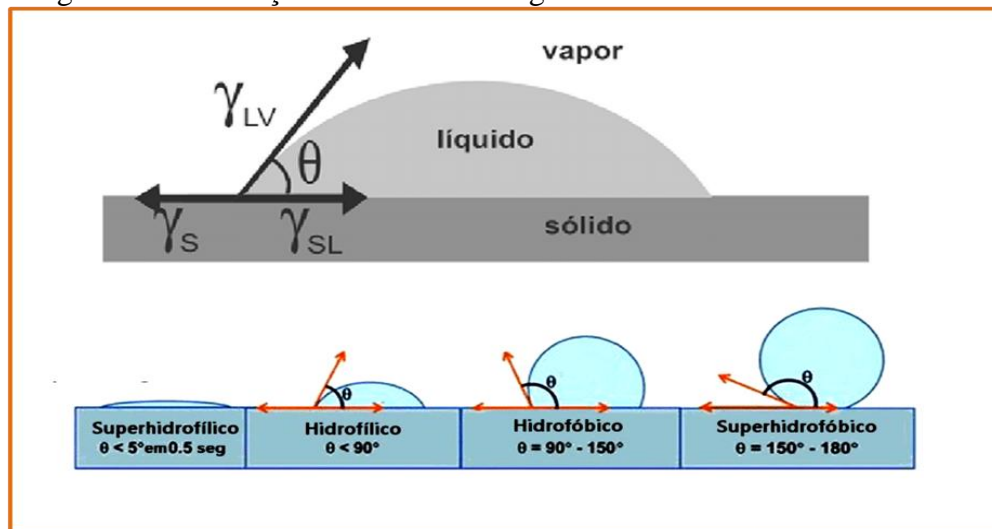
A análise de EDS confirma o que já foi apresentado nas imagens de SE: os filmes são homogêneos e possuem aglomerados de AgNPs. Com base nos resultados, os filmes demonstram possuir uma espessura muito fina o que torna interessante esse modelo formado

para aplicação em diversos revestimentos. A deposição homogênea sobre o substrato de PVC mostrou o potencial de aplicação desses filmes de nanocompósitos em substratos diferentes do vidro, e com características mais hidrofóbicas, mostrando a versatilidade para o uso desses filmes.

#### 4.10 Ângulo de contato

O ângulo de contato, ângulo de molhamento ou ângulo de umectância é o ângulo formado entre a interação da superfície de um líquido com um sólido. Esse valor está relacionado primordialmente com as forças coesivas do líquido e as forças adesivas entre o líquido e o sólido (RABOCKAI1979). A figura 60 ilustra a medida do ângulo de contato  $\Theta$  entre uma gota líquida e um plano sólido. (FIGURA 60).

Figura 60 – Ilustração da medida de ângulo de contato

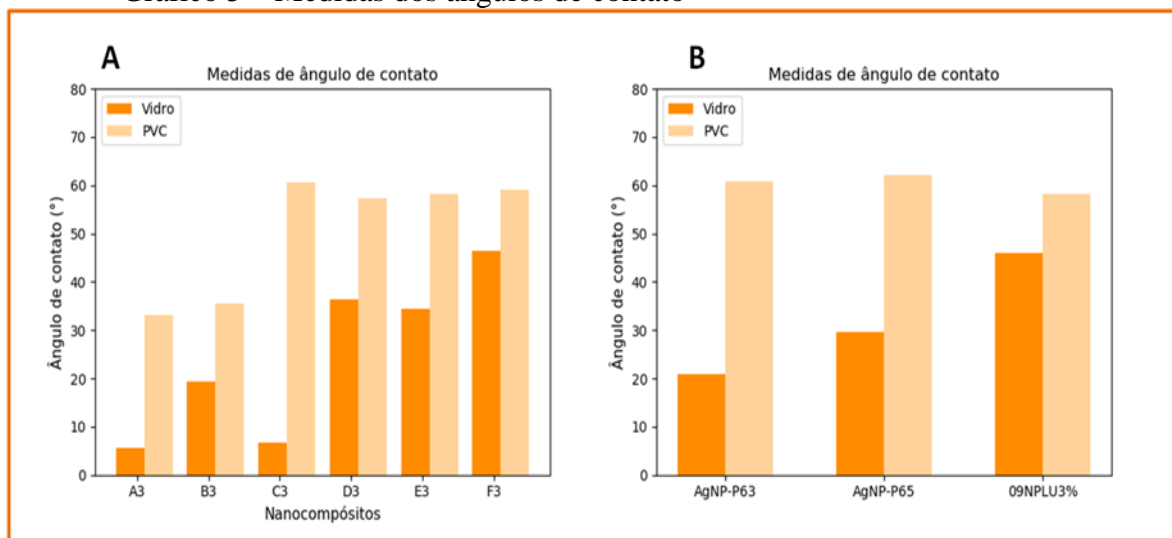


Fonte: Adaptado de Parra *et al* (2013); Bacovska *et al* (2016) Valencia (2017).

A figura ilustra o ângulo de contato entre um líquido e um sólido onde  $\gamma_S$  é a energia de superfície do sólido e  $\gamma_{LV}$  é a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor.  $\gamma_{SL}$  é a energia da interface sólido – líquido. Os graus característicos de hidrofobicidade e hidrofiliicidade também estão representados.

Nesse trabalho o ângulo de contato foi importante para avaliar os graus de hidrofobicidade e hidrofiliicidade dos filmes de nanocompósitos. As medidas de ângulos de contato para os filmes de nanocompósitos A3, B3, C3, D3, E3 e F3, para os filmes de AgNPs P63 e P65 e para o filme de BNNPs 09NPLU3% estão representados no gráfico 6.

Gráfico 5 – Medidas dos ângulos de contato



Fonte: Autoria própria (2018).

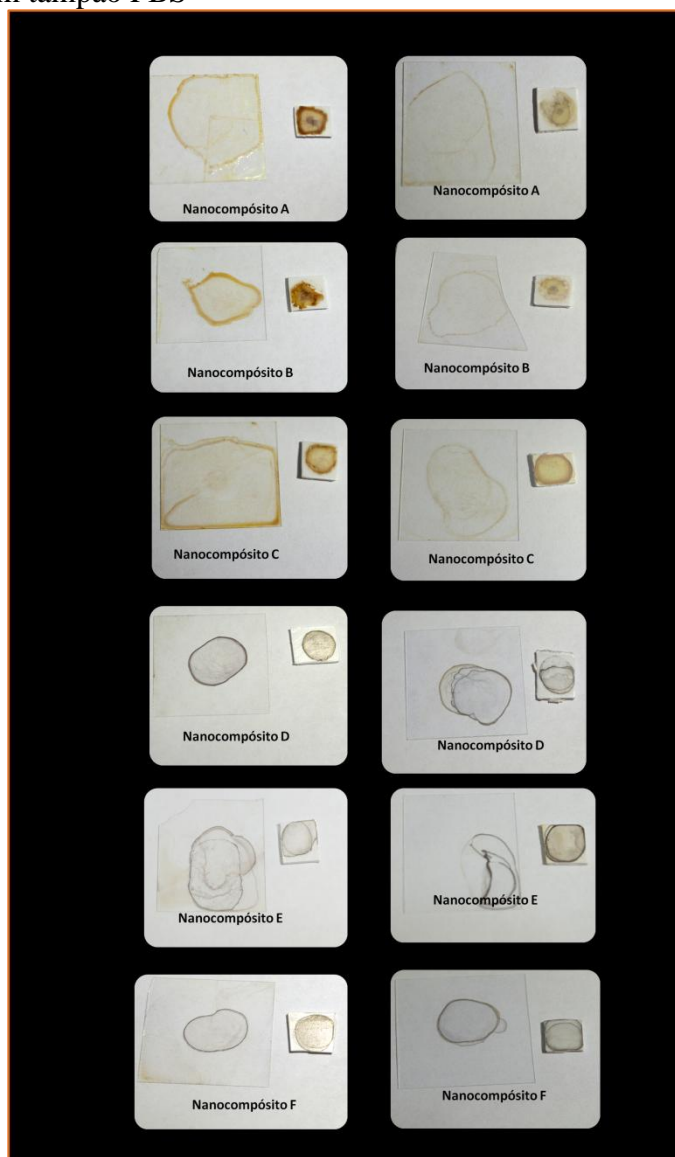
O gráfico 6 mostra a medida dos ângulos de contato para em: A) Filmes de nanocompósitos A3, B3, C3, D3, E3 e F3 B) Filmes de AgNPs P63 e P65 e BNNPs 09NPLU3%.

De acordo com Bacovska *et al* (2016) e o que foi exposto na figura 60, todos os filmes de nanocompósitos apresentam caráter hidrofílico e o ângulo máximo de contato atingido foi de aproximadamente 60°. Os filmes em PVC mostraram um maior grau de hidrofobicidade do que os filmes em vidro, provavelmente porque o PVC é um substrato mais hidrofóbico que o vidro e os filmes encontram-se numa espessura muito fina. Os filmes A3 e C3 apresentaram ser super hidrofílicos e, no geral, os filmes contendo as AgNPs P63 apresentaram ângulos de contatos menores do que os filmes contendo AgNPs P65. Outro fator a ser levado em conta é que a dispersão das pratas P63 possui uma concentração menor que a dispersão P65, o que a pode torná-la mais hidrofílica.

#### 4.11 Ensaio de imersão em PBS

Os filmes foram imersos em solução PBS para avaliação da sua resistência em meios próximos ao pH fisiológico. A figura 61 mostra a comparação entre filmes que foram imersos em solução PBS e filmes que não foram imersos.

Figura 61 – Fotografia dos filmes de nanocompósitos não imersos e imersos em tampão PBS



Fonte: Autoria própria (2018).

A figura mostra a aparência dos filmes não imersos e imersos em PBS para os filmes de nanocompósitos A3, B3, C3, D3, E3 e F3 depositados sobre o vidro e sobre o PVC.

As fotografias mostram poucas diferenças entre as amostras D3, E3 e F3 imersas e não imersas em tampão PBS. Porém foi possível notar que os filmes A3, B3 e C3 apresentaram perda de coloração, mostrando que uma parte dos filmes foi perdida no ensaio, mostrando que filmes contendo AgNPs P63 não possuem tão boa aderência quanto os filmes que contêm AgNPs P65. Os nanocompósitos contendo AgNPs P65 mostram uma maior estabilidade, exceto o filme E3 onde foi possível observar o descolamento do filme. Acredita-se que uma maior quantidade de AgNPs nos filmes D3, E3 e F3 em relação as amostras contendo AgNPs P63 permitiu uma maior estabilidade desses filmes em meio salino. Essas amostras serão analisadas por MEV e EDS para que se possa confirmar e comparar com mais

precisão esses resultados, porém os resultados iniciais já demonstram o potencial de aplicação desses filmes em meio salino e meios fisiológicos sem que ocorra degradação dos mesmos, permitindo sua utilização em diversas indústrias.

## 5 CONCLUSÃO

A presença de amônia no látex em concentração de 0.9% (v/v) permite que esse seja estocado sob refrigeração (4 °C) por vários meses (pelo menos 12), prevenindo a coagulação do látex, mudança de colorações, e alteração das propriedades das partículas.

O Pluronic® quando adicionado ao látex conferiu estabilidade à fase borracha mesmo depois da centrifugação em altas velocidades, mostrando seu potencial como agente estabilizador de nanopartículas. Ele também alterou a morfologia dos filmes de borracha permitindo uma maior separação das partículas no filme e uma menor coalescência. As partículas de borracha utilizadas nas misturas possuem uma boa estabilidade, e foram separadas do látex de forma satisfatória, e o papel do polímero Pluronic® foi fundamental nesse processo.

Os filmes de nanocompósitos foram formados com sucesso em dois tipos de substratos diferentes, PVC e vidro, demonstrando a versatilidade da suspensão de BN purificada com a suspensão de AgNPs. Os filmes também demonstraram estabilidade em meio salino (PBS) o que potencializa seu uso como revestimentos em diferentes superfícies.

Os resultados expostos nesse trabalho sugerem que os filmes de nanocompósitos contendo BNNPs e AgNPs possuem um potencial de aplicação muito vasto, por demonstrarem possuir boa aderência em diferentes substratos (vidro e PVC) e estabilidade em meio salino.

## **6 PERSPECTIVAS DO TRABALHO**

Não existem na literatura trabalhos envolvendo a utilização de partículas de borracha purificadas como foi feito nesse trabalho. A maioria dos produtos hoje existentes e a maioria dos trabalhos científicos desenvolvidos utilizam o látex como matéria-prima ou partículas de borracha parcialmente purificadas, especialmente pela dificuldade da obtenção da estabilização dessas partículas após purificação. Esse trabalho conseguiu desenvolver um método de purificação das partículas de borracha bastante eficiente e reprodutível, que inclusive pode viabilizar a produção de dispersões de BNNPs com várias outras partículas como: nanopartículas de ouro, nanopartículas magnéticas, nanotubos de carbono etc.. Portanto, vários filmes de nanocompósitos envolvendo essas partículas podem ser desenvolvidos no futuro.



## REFERÊNCIAS

- A. SADEGHIAN MARYAN, M. G. Synthesize of nano silver using cellulose or glucose as a reduction agent: the study of their antibacterial activity on polyurethan fibers. **Bulgarian Chemical Communications**, Bulgária, v. 47, n. D, p. 151–155, 2016.
- ALAKHOV, V.; PIETRZYNSKI, G.; PATEL, K.; KABANOV, A; BROMBERG, L; HATTON, T. A. Pluronic block copolymers and pluronic poly (acrylic acid) microgels in oral delivery of megestrol acetate. **J. Pharm. Pharmacol**, [s.l.], v. 56, p. 1233, 2004.
- ALEXANDRIDIS, P.; HATTON, T. A. Poly(ethylene oxide) - poly(propylene oxide) - poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solution and at interfaces: thermodynamics , structure , dynamics , and modeling. **Engineering Aspects**, [s.l.], v. 96, p. 1-46, 1995.
- ARAVIND, A.; JOY, M. L.; NAIR, K. P. Lubricant properties of biodegradable rubber tree seed (*Hevea brasiliensis* Muell. Arg) oil. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 74, p. 14–19, 2015.
- BANSKOTA, A. H.; TEZUKA, Y.; KADOTA, S. Recent progress in pharmacological research of propolis. **Phytother. Res.**, [s.l.], v. 15, n. 7, p. 561–571, 2001.
- BASTÚS, N. G.; MERKOÇI, F.; PIELLA, J.; PUNTES, V. Synthesis of highly monodisperse citrate-stabilized silver nanoparticles of up to 200 nm: Kinetic control and catalytic properties. **Chemistry of Materials**, [s.l.], v. 26, n. 9, p. 2836–2846, 2014.
- BATRAKOVA, E. V.; KABANOV, A. V. Pluronic block copolymers: evolution of drug delivery concept from inert nanocarriers to biological response modifiers. **CONTROL RELEASE**, [s.l.], v. 130, p. 98–106, 2008.
- BERNE, J. B.; PECORA, R. **Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology and physics**, Estados Unidos, 2000.
- BERTHELOT, K.; LECOMTE, S.; ESTEVEZ, Y.; PERUCH, F. Hevea brasiliensis REF (Hev b 1) and SRPP (Hev b 3): An overview on rubber particle proteins. **Biochimie**, França, v. 106, p. 1–9, 2014.

BLACKLEY, D. C. **Polymers latices: science and technology**, 2. ed., Londres, Chapman & Hall, v.3, 1997.

BODRATTI, A. M.; SARKAR, B.; ALEXANDRIDIS, P. Adsorption of poly(ethylene oxide)-containing amphiphilic polymers on solid-liquid interfaces: Fundamentals and applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s.l.], v. 244, p. 132–163, 2017.

CHAHAR, V.; SHARMA, B.; SHUKLA, G.; SRIVASTAVA, A.; BHATNAGAR, A. Study of antimicrobial activity of silver nanoparticles synthesized using green and chemical approach. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 554, p. 149–155, 2018.

CHOI, W. IL; YOON, K. C.; IM, S. K.; KIM, Y. H.; YUK, H. S.; TAE, G. Remarkably enhanced stability and function of core/shell nanoparticles composed of a lecithin core and a pluronic shell layer by photo-crosslinking the shell layer: In vitro and in vivo study. **Acta Biomaterialia**, [s.l.], v. 6, n. 7, p. 2666–2673, 2010.

CHUNFA, D.; XIANGLIN, Z.; HAO, C.; CHUANLIANG, C. Sodium Alginate Mediated Route for the Synthesis of Monodisperse Silver Nanoparticles Using Glucose as Reducing Agents. **Rare Metal Materials and Engineering**, Estados Unidos, v. 45, n. 2, p. 261–266, 2016.

COCKBAIN, E. G.; PHILPOTT, M. W. Colloidal properties of latex. **The Chemistry and physics of rubber-latex substances**. Maclaren, London., p. 73–95, 1963.

CORNISH, K.; SILER, D. J. Alternative natural rubber. **chemtech**, [s.l.] v. 26, p. 38–44, 1998.

COSTA, R.B.DA RESENDE, M.D.V.DE ARAÚJO, A.J.DE GONÇALVES, P.S.DE BORTOLETTO, N. Seleção Combinada Univariada E Multivariada. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 2, p. 381–388, 2000.

COURROL, L. C. .; SILVA, . . R. O.;; GOMES, L. A SIMPLE METHOD TO SYNTHESIZE SILVER NANOPARTICLES BY PHOTO-REDUCTION. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 305, p. 54–57, 2007.

CYR, D. R. **Natural rubber**. *Encyclopedia of chemical technology*, [s.l.] , 1991.

DAVIES, B. Natural rubber - Its engineering characteristics. **Materials and Design**, [s.l.] v. 7, n. 2, p. 68–74, 1986.

DURÁN, N.; DURÁN, M.; JESUS, M. B. DE; SEABRA, A.B.; FAVARO, W.J.; NAKAZATO, G. Silver nanoparticles: A new view on mechanistic aspects on antimicrobial activity. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**, [s.l.], v. 12, n. 3, p. 789–799, 2016.

EKA, H. D.; TAJUL ARIS, Y.; WAN NADIAH, W. A. Potential use of Malaysian rubber (*Hevea brasiliensis*) seed as food, feed and biofuel. **International Food Research Journal**, [s.l.], v. 17, n. 3, p. 527–534, 2010.

OLIVEIRA, J. F. A. DE. Funcionalização de nanopartículas de prata com antibióticos B-lactâmicos: uma alternativa para a resistência bacteriana. 2014. 142 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP. 2014.

FERREIRA, M.; MENDONÇA, R. J.; COUTINHO-NETTO, J.; MULATO, M. Angiogenic properties of natural rubber latex biomembranes and the serum fraction of *Hevea brasiliensis*. **Brazilian Journal of Physics**, São Paulo, v. 39, n. 3, p. 564–569, 2009.

FRANCIS, S.; KOSHY, E.; MATHEW, B. Microwave Aided Synthesis of Silver and Gold Nanoparticles and their Antioxidant, Antimicrobial and Catalytic Potentials. **Journal of Nanostructures**, [s.l.], v. 8, n. 1, p. 55–66, 2018.

FREIRE, N. B.; PIRES, L. C. S. R.; OLIVEIRA, H. P.; COSTA, M. M. Antimicrobial and antibiofilm activity of silver nanoparticles against *Aeromonas* spp. isolated from aquatic organisms. **Pesquisa Veterinaria Brasileira**, [s.l.], v. 38, n. 2, p. 244–249, 2018.

GROSS, E.; PIRES, M.; FERNANDES, V. Curso teórico prático de técnicas em microscopia eletrônica. **Universidade estadual de santa cruz, Ilhéus, Bahia**, 2014.

HAUSER, E. A. **In polymer latices**, chapman & hall: Glasgow, v. 2, p. 79, 1997.

HRDLICKA, Z.; KUTA, A.; HRDLICKOVA, M.; DUCHACEK, V. Properties of natural and synthetic rubber recycled via high-pressure high-temperature sintering. **KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe**, [s.l.], v. 64, n. 9, p. 22–25, 2011.

JOKSIMOVIC, R.; PRÉVOST, S.; SCHWEINS, R.; APPAVOU, M. S.; GRADZIELSKI, M. Interactions of silica nanoparticles with poly(ethylene oxide) and poly(acrylic acid): Effect of the polymer molecular weight and of the surface charge. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s.l.], v. 394, n. 1, p. 85–93, 2013.

JUNIOR, M. ALVES, M.; SANTOS, L. S. S.; GONÇALVES, M. DO C.; NOGUEIRA, A. F. Preparation of silver and gold nanoparticles: a simple method to introduce nanotechnology into teaching laboratories. **Química Nova**, [s.l.], v. 35, n. 9, p. 1872–1878, 2012.

KABANOV, A.; BATRAKOVA, E. V.; ALAKHOV, V. Pluronic block copolymers for overcoming drug resistance in cancer. **Adv. Drug. Deliv. Rev.**, [s.l.], v. 54, n.5, p. 759–779, 2002.

KELLY, K. L.; CORONADO, E.; ZHAO, L. L.; SCHATZ, G. C. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. **Journal of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 107, n. 3, p. 668–677, 2003.

KHAN, M. N.; BASHIR, O.; KHAN, T. A.; AL-THABAITI, S. A.; KHAN, Z. CTAB capped synthesis of bio-conjugated silver nanoparticles and their enhanced catalytic activities. **Journal of Molecular Liquids**, [s.l.], v. 258, p. 133–141, 2018.

KIM, J. S.; KUK, E.; YU, K. N.; *et al.* Antimicrobial effects of silver nanoparticles. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**, [s.l.], v. 3, n. 1, p. 95–101, 2007.

KLABUNDE, K. J.; RICHARDS, R. M. **Nanoscale Materials in chemistry**, [s.l.], 2 ed. 777 p., Wiley, 2009.

KUBO, A. L.; CAPJAK, I.; VRČEK, I. V.; *et al.* Antimicrobial potency of differently coated 10 and 50 nm silver nanoparticles against clinically relevant bacteria *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, [s.l.], v. 170, p. 401–410, 2018.

LI, Y. Y.; LI, L.; DONG, H. Q.; CAI, X. J.; REN, T. BIN. Pluronic F127 nanomicelles engineered with nuclear localized functionality for targeted drug delivery. **Materials Science and Engineering C**, [s.l.], v. 33, n. 5, p. 2698–2707, 2013.

DA RÓZ, A. L.; LEITE, F. D. L.; FERREIRA, M.; OLIVEIRA J.; NOVAIS, O. DE. **NANOESTRUTURAS, PRINCÍPIOS E APLICAÇÕES**, Rio de Janeiro, Elsevier, [s.n.] 2016.

MALINA, D.; SOBCZAK-KUPIEC, A.; WZOREK, Z.; KOWALSKI, Z. Silver nanoparticles synthesis with different concentrations of Polyvinylpyrrolidone. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, [s.l.], v. 7, n. 4, p. 1527–1534, 2012.

MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura**. Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2013.

MARAMBIO-JONES, C.; HOEK, E. M. V. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. **Journal of Nanoparticle Research**, [s.l.], v. 12, n. 5, p. 1531–1551, 2010.

MARIN, E. P. **Espectroscopia De Infravermelho E Suas Aplicações**, [s.l.], p. 73, 2013.

MICHALCOVÁ, A.; MACHADO, L.; MAREK, I.; *et al.* Properties of Ag nanoparticles prepared by modified Tollens' process with the use of different saccharide types. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [s.l.], v. 113, 2017, p. 125–133, 2018.

MIRZAEI, A.; JANGHORBAN, K.; HASHEMI, B.; BONYANI, M.; LEONARDI, S. G.; NERI, G. Characterization and optical studies of PVP-capped silver nanoparticles. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, [s.l.], v. 7, n. 1, p. 37–46, 2017.

MORONES, J. R.; ELECHIGUERRA, J. L.; CAMACHO, A.; HOLT, K.; KOURI, J. B.; RAMIREZ, J. T.; YACAMAN, M. J. The bactericidal effect of silver nanoparticles. **Nanotechnology**, Reino Unido, v. 16, n. 10, p. 2346–2353, 2005.

NASCIMENTO, R. M. DO; PAULA, A. J. DE; OLIVEIRA, N. C.; *et al.* Towards the production of natural rubber-calcium phosphate hybrid for applications as bioactive coatings. **Materials Science and Engineering C**, [s.l.], v. 94, n. August 2018, p. 417–425, 2019.

NAWAMAWAT, K.; SAKDAPIPANICH, J. T.; HO, C. C.; *et al.* Surface nanostructure of *Hevea brasiliensis* natural rubber latex particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 390, n. 1–3, p. 157–166, 2011.

NOGUEIRA, R. F.; CORDEIRAO, S. A.; LEITE, A. M. P.; BINOTI, M. L. M. S. Mercado de borracha natural e viabilidade econômica do cultivo da seringueira no Brasil. **NATIVA SINOP.**, [s.l.], v. 3, p. 143–149, 2015.

NORONHA, V. T. **Revestimentos de prata sobre superfícies silanizadas: avaliação de resistência química e adesão bacteriana.** 2017. 100 f. Dissertação ( Mestrado em Biotecnologia de Recursos Naturais) - Pró-Reitoria de Pesauisa e Pós-Graduação, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

OBAZEE, E. O.; OKIEIMEN, F. E. Novel Polyesteramide Resin from Rubber Seed Oil for Surface Coating Application. **Materials Science**, [s.l.], v. 6, n. 12, p. 92–98, 2014.

OKPALA, C. C. Nanocomposites-An Overview. **International Journal of Engineering Research**, [s.l.], v. 8, n. 11, p. 17–23, 2013.

OMINE, C.; MORAES, M. A. F. **Caracterização Da Cadeia Produtiva Do Látex/Borracha Natural E Identificação Dos Principais Gargalos Para O Crescimento.** Sociedade brasileira de economia, administração e sociologia rural, 44th congress, July 23-27,2005, Fortaleza, 2005.

ONOJI, S. E.; IYUKE, S. E.; IGBAFE, A. I.; NKAZI, D. B. Rubber seed oil: A potential renewable source of biodiesel for sustainable development in sub-Saharan Africa. **Energy Conversion and Management**, [s.l.], v. 110, p. 125–134, 2016.

OUAY, B. LE; STELLACCI, F. Antibacterial activity of silver nanoparticles: A surface science insight. **Nano Today**, [s.l.], v. 10, n. 3, p. 339–354, 2015.

PARIJS, J. V.; BROEKAERT, W. F.; GOLDSTEIN, I. J.; PEUMANS, W.J. Hevein: an antifungal protein from rubber-tree (*Hevea brasiliensis*) latex. **Planta**, [s.l.], v.183, n. 2, p. 258–264, 1991.

PERRELLA, F. W.; GASPARI, A. A. Natural rubber latex protein reduction with an emphasis on enzyme treatment. **Methods**, [s.l.], v. 27, n. 1, p. 77–86, 2002.

PETKOVA-OLSSON, Y.; ULLSTEN, H.; JÄRNSTRÖM, L. Thermosensitive silica-pluronic-starch model coating dispersion-part I: The effect of Pluronic block copolymer adsorption on the colloidal stability and rheology. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and**

**Engineering Aspects**, [s.l.], v. 506, p. 245–253, 2016.

PIELLA, J.; PUNTES, V.; SILVER, P. O. F.; *et al.* Stimulation of latex production in ...  
STIMULATION OF LATEX PRODUCTION IN SERINGUEIRA ( HEVEA  
ESTIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE LÁTEX EM SERINGUEIRA ( Hevea. **Colloids and  
Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 10, n. 1, p. 73–96, 2017.

PITTO-BARRY, A.; BARRY, N. P. E. Pluronic® block-copolymers in medicine: From  
chemical and biological versatility to rationalisation and clinical advances. **Polymer  
Chemistry**, [s.l.], v. 5, n. 10, p. 3291–3297, 2014.

PUJADE-RENAUD, V.; CLEMENT, A.; PERROT-RECHENMANN, C.; *et al.* Ethylene-  
Induced Increase in Glutamine Synthetase Activity and mRNA Levels in Hevea brasiliensis  
Latex Cells. **Plant physiology**, [s.l.], v. 105, n. 1, p. 127–132, 1994.

QIN, Y.; JI, X.; JING, J.; *et al.* Size control over spherical silver nanoparticles by ascorbic  
acid reduction. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.],  
v. 372, n. 1–3, p. 172–176, 2010.

RABOCKAI, T. Físico-Química de Superfícies. **Departamento de Assuntos Científicos da  
Secretaria-Geral da Organização dos Estados Americanos**, Estados Unidos, v. 3, 1979.

RADAUER, C.; ADHAMI, F.; FÜRTLER, I.; *et al.* Latex-allergic patients sensitized to the  
major allergen hevein and hevein-like domains of class I chitinases show no increased  
frequency of latex-associated plant food allergy. **Molecular Immunology**, [s.l.], v. 48, n. 4, p.  
600–609, 2011.

RAJA, P. B.; RAHIM, A. A.; QURESHI, A. K.; AWANG, K. Green synthesis of silver  
nanoparticles using tannins. **Materials Science- Poland**, Polônia, v. 32, n. 3, p. 408–413,  
2014.

RIPPEL, M. M. Caracterização microestrutural de filmes e partículas de látex de borracha  
natural. 2005. 319 p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de  
Química, Campinas, Sp, 2005.

ROCHA, T. C. R. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS ANISOTRÓPICAS: MECANISMO  
DE FORMAÇÃO E PROPERIEDADES ÓPTICAS. **TESE (DOUTORADO EM FÍSICA)**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, CAMPINAS, SP., 2008.**

ROLERE, S.; LIENGPAYOON, S.; VAYSSE, L.; SAINTE-BEUVE, J.; BONFILS, F. Investigating natural rubber composition with Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy: A rapid and non-destructive method to determine both protein and lipid contents simultaneously. **Polymer Testing**, [s.l.], v. 43, p. 83–93, 2015.

SANSATSADEEKUL, J.; SAKDAPIPANICH, J.; ROJRUTHAI, P. Characterization of associated proteins and phospholipids in natural rubber latex. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, Japão, v. 111, n. 6, p. 628–634, 2011.

SARAVANAN, C.; RAJESH, R.; KAVIARASAN, T.; *et al.* Synthesis of silver nanoparticles using bacterial exopolysaccharide and its application for degradation of azo-dyes. **Biotechnology Reports**, [s.l.], v. 15, p. 33–40, 2017.

SARKAR, B.; VENUGOPAL, V.; TSIANOU, M.; ALEXANDRIDIS, P. Adsorption of Pluronic block copolymers on silica nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 422, p. 155–164, 2013.

SETHURAJ, M. R.; MATHEW, N. M. Natural Rubber. Biology, Cultivation and technology. **Elsevier Science**, Holanda, 1992.

ŠILEIKAITE, A.; PUIŠO, J.; PROSYČEVAS, I.; TAMULEVIČIUS, S. Investigation of silver nanoparticles formation kinetics during reduction of silver nitrate with sodium citrate. **Medziagotyra**, [s.l.], v. 15, n. 1, p. 21–27, 2009.

SILVA, A. J.; SILVA, J. R.; SOUZA, N. C. DE; SOUTO, P. C. S. Membranes from latex with propolis for biomedical applications. **Materials Letters**, [s.l.], v. 116, p. 235–238, 2014.

SILVESTRE, N.; BRITO, J. DE. **Nanocompósitos Poliméricos e Sua Aplicação na Construção**, Lisboa, 2015.

SONDI, I.; GOIA, D. V.; MATIJEVIĆ, E. Preparation of highly concentrated stable dispersions of uniform silver nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s.l.], v. 260, n. 1, p. 75–81, 2003.

STALDER, A. F. A snake-based approach to accurate determination of both contact points and



contact angles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 286, p. 92–103, 2006.

TANAKA, Y. Structural characterization of natural polyisoprenes: solve the mystery of natural rubber based on structural study. **Rubber chem. technol.**, [s.l.], v. 74, p. 355–375, 2001.

THAMILSELVI, V.; RADHA, K. V. A Review On The Diverse Application Of Silver Nanoparticle. **IOSR Journal of Pharmacy (IOSRPHR)**, [s.l.], v. 07, n. 01, p. 21–27, 2017.

VO, M. L.; PLANK, J. Evaluation of natural rubber latex as film forming additive in cementitious mortar. **Construction and Building Materials**, [s.l.], v. 169, p. 93–99, 2018.

WEBSTER, C. C.; BAULKWILL, W. J. **Rubber**. Longman Scientific & Technical, Londres, v. 1, 1989.

WISNIEWSKI, A. **Látex e borracha**. Faculdade de ciência agrárias do pará. Sdi, Belém., v. 4, 1983.

WOO, C.; PARK, H. **Mechanical and materials engineering of modern structure and component design**, Estados unidos, 2015.

YOKSAN, R. Epoxidized Natural Rubber for Adhesive Applications. **Kasetsart J. (Nat. Sci.)**, Bangkok, v. 42, n. January 2008, p. 325–332, 2008.

ZHU, J.; ZHANG, Z. Ethylene stimulation of latex production in *Hevea brasiliensis*. **Plant signaling & behavior**, [s.l.], v. 4, n. 11, p. 1072–1074, 2009.

ZIELIŃSKA, A.; SKWAREK, E.; ZALESKA, A.; GAZDA, M.; HUPKA, J. Preparation of silver nanoparticles with controlled particle size. **Procedia Chemistry**, [s.l.], v. 1, n. 2, p. 1560–1566, 2009.

## APÊNDICE A – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS

### Técnicas de caracterização de nanomateriais

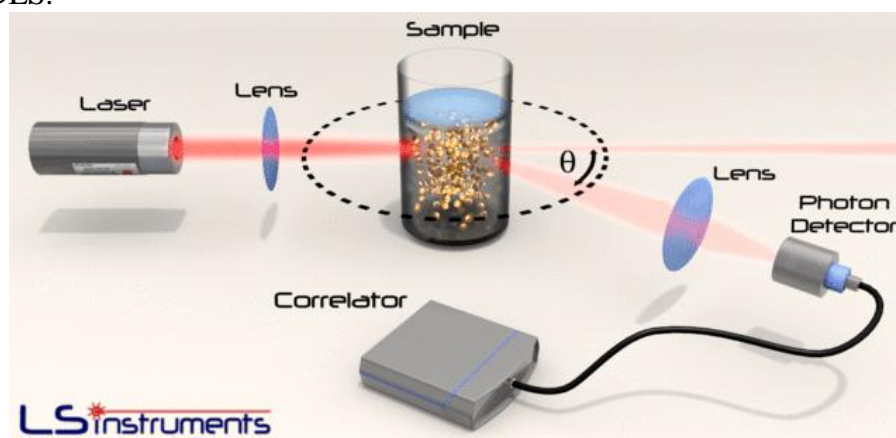
Em razão da sua ordem de grandeza ( $10^{-9}$ m), os nanomateriais precisam de técnicas específicas para sua caracterização estrutural, morfológica, física, química e biológica, já que os nanomateriais podem apresentar características diferentes de materiais em escala maiores. Algumas técnicas de caracterização são: as microscopias (eletrônica, força atômica etc.), que podem fornecer informações da topografia, estrutura e morfologia das nanopartículas, além de características como resistência, adesividade etc.; as espectroscopias (infravermelho, UV/visível, XPS, RAMAN etc.) que podem fornecer dados sobre a composição química e estrutural das amostras; dentre outras como difração de raios-X, espalhamento de luz dinâmico (DLS), ressonância magnética nuclear (RMN), espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) etc..

Nesse trabalho foram utilizadas principalmente as técnicas de microscopia, mais precisamente a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para caracterização dos filmes e das partículas, a técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS) para caracterização do tamanho, distribuição e carga das partículas, e a técnica espectroscopia no infravermelho (FTIR) para caracterizar quanto à composição química. Essas técnicas são discutidas na próxima seção.

### Espalhamento de luz dinâmico

O espalhamento de luz dinâmico (DLS) é uma técnica de caracterização físico-química que pode ser utilizada para caracterizar as nanopartículas quanto à distribuição de tamanho em uma solução líquida (FIGURA 62).

Figura 62 – Esquema de funcionamento de um equipamento que mede DLS.



Fonte: LS instruments (2018).

A figura ilustra o funcionamento de um equipamento que mede DLS. Um laser passa por um polarizador e incide sob a amostra, depois, a luz espalhada do material é analisada e é determinada uma polarização que entra no detector cuja posição define o ângulo de espalhamento de uma região. O correlador mede o grau de semelhança entre dois sinais de intensidades em diferentes tempos e através da função de correlação da luz espalhada, é possível obter o coeficiente de difusão e conseqüentemente o tamanho médio das partículas.

No DLS, a luz se espalha na amostra analisada com intensidades diferentes de acordo com o tamanho e com o movimento browniano das partículas, ou seja, nessa técnica, a frequência da luz espalhada, o ângulo do espalhamento e a intensidade desse espalhamento são medidos para que se possa determinar parâmetros como tamanho, carga e massa molecular das partículas dos materiais analisados. O movimento Browniano é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula e depende da viscosidade e temperatura do meio, quanto mais viscoso o meio, menor o movimento Browniano e quanto maior a temperatura, maior o movimento Browniano. Considera-se que as partículas de tamanhos diferentes têm uma característica de espalhamento particular, de forma que ao incidir o laser sobre a amostra e medir o espalhamento de cada ângulo, pode-se determinar os tamanhos das partículas. Uma partícula de 10 nm espalha a luz 1 milhão de vezes menos do que uma partícula com 100 nm e as partículas pequenas se movem mais rapidamente que as partículas grandes. Assim, pode-se analisar as amostras nos ângulos corretos em relação ao laser e monitorar a forma como as partículas se movem. A partir disso, é possível determinar o coeficiente de difusão translacional e o tamanho das partículas com base na relação de Stokes-Einstein (BERNE; PECORA2000) (FIGURA 63).

Figura 63 – Equação de Stokes-Einstein

**Equação de Stokes-Einstein**

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D}$$

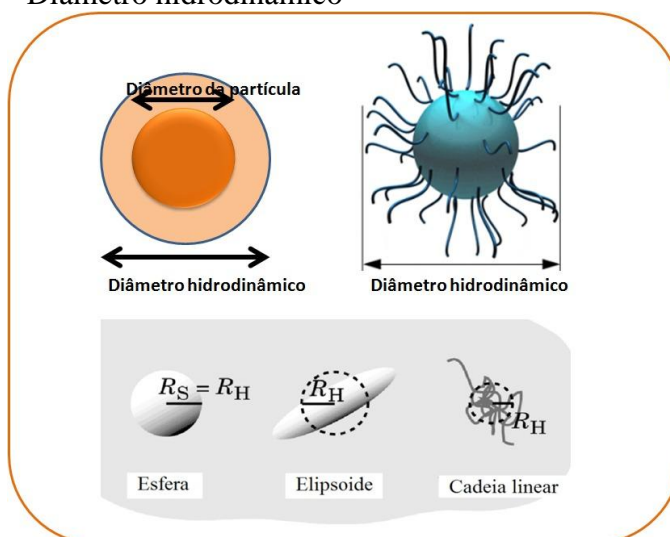
d (H) = diâmetro hidrodinâmico  
 D = coeficiente de difusão translacional (curva de correlação da intensidade)  
 K = constante de Boltzmann's  
 T = temperatura  
 η = viscosidade

Fonte: Adaptado de Dr(a). Priscyla D. Machado Gaspari(2016).

A figura mostra a equação de Stokes-Einstein utilizada na técnica de DLS para se possa determinar o tamanho das partículas com base no espalhamento de luz e no movimento Browniano.

De acordo com a equação acima, pode-se observar que na técnica de DLS o tamanho das partículas é obtido com base no diâmetro hidrodinâmico (FIGURA 64), e que esse valor é diretamente proporcional à temperatura, e inversamente proporcional à viscosidade do meio onde se encontram as partículas.

Figura 64 – Diâmetro hidrodinâmico



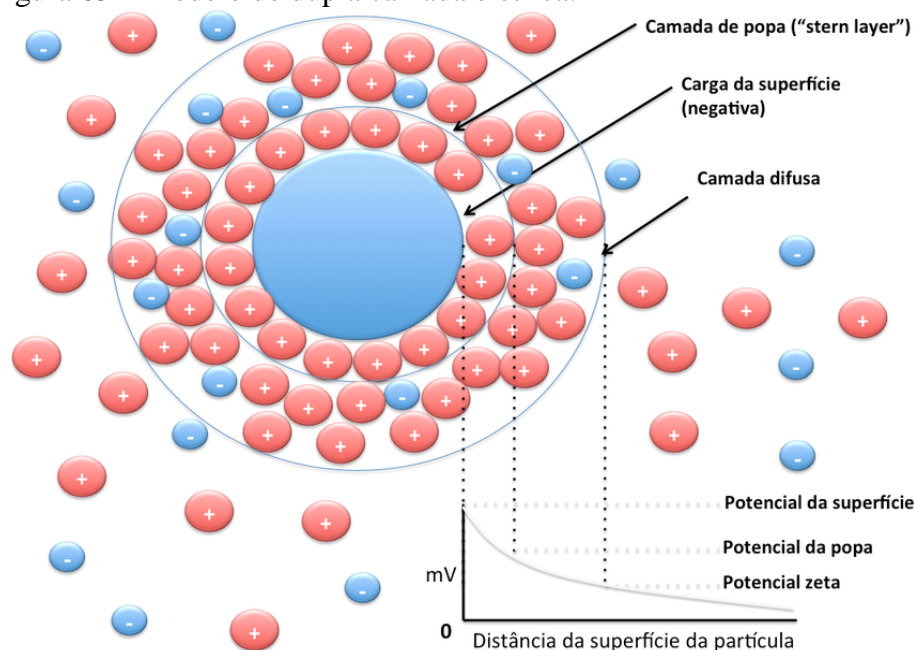
Fonte: Adaptado de Duarte *et al.*, (2016).

A figura mostra o diâmetro hidrodinâmico e o diâmetro de uma partícula. Na segunda parte  $R_S$  é o raio da esfera e  $R_H$  é raio hidrodinâmico, mostrando que mesmo partículas de diferentes formas serão consideradas esféricas na técnica de DLS, ou seja, o diâmetro hidrodinâmico é calculado com base em uma esfera com um coeficiente de difusão igual ao da partícula não esférica.

Outra informação importante que pode ser obtida pelo DLS é a medida do potencial Zeta, que é medido através da aplicação de um campo elétrico na dispersão, onde as partículas com carga irão migrar para o eletrodo de carga oposta com uma velocidade proporcional ao tamanho da sua carga. O potencial Zeta pode dar informações como interação com meio biológico, confirmar o revestimento de partículas e determinar o grau de estabilidade da dispersão. Quanto maior o valor em módulo da carga superficial das partículas, maior será a estabilidade.

As partículas em contato com um líquido adquirem uma carga elétrica em sua superfície que pode ser devida a dissociação/ionização de grupos funcionais na superfície da partícula, por exemplo. A distribuição de íons no entorno da partícula é afetada pela carga líquida da superfície da partícula, devido ao aumento de contra-íons junto à superfície. Assim é formado um modelo de dupla camada elétrica (FIGURA 65).

Figura 65 – Modelo de dupla camada elétrica.



Fonte: Zamberlan (2018).

A figura ilustra o modelo de dupla camada elétrica presente na superfície de partículas e que torna possível o cálculo de potencial zeta da partícula. A carga da superfície corresponde ao potencial de superfície, a camada de popa corresponde ao potencial de Stern onde os íons estão fortemente ligados a partícula e a camada difusa corresponde ao potencial zeta onde os íons estão menos fortemente associados.

## Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Outra técnica de caracterização de nanopartículas empregadas nesse trabalho foi a microscopia eletrônica de varredura (MEV) que permite analisar a morfologia, a microestrutura e a composição de materiais. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um instrumento bastante utilizado nas mais diversas áreas de pesquisa: geologia, eletrônica, materiais, ciência biológicas etc. Ele possui características únicas como elevado poder de resolução e de aumento, o que o torna imprescindível quando aplicado às análises microestruturais e caracterização de materiais de forma que se possa compreender elementos-chaves no desenvolvimento de novos materiais com as mais diversas aplicações.

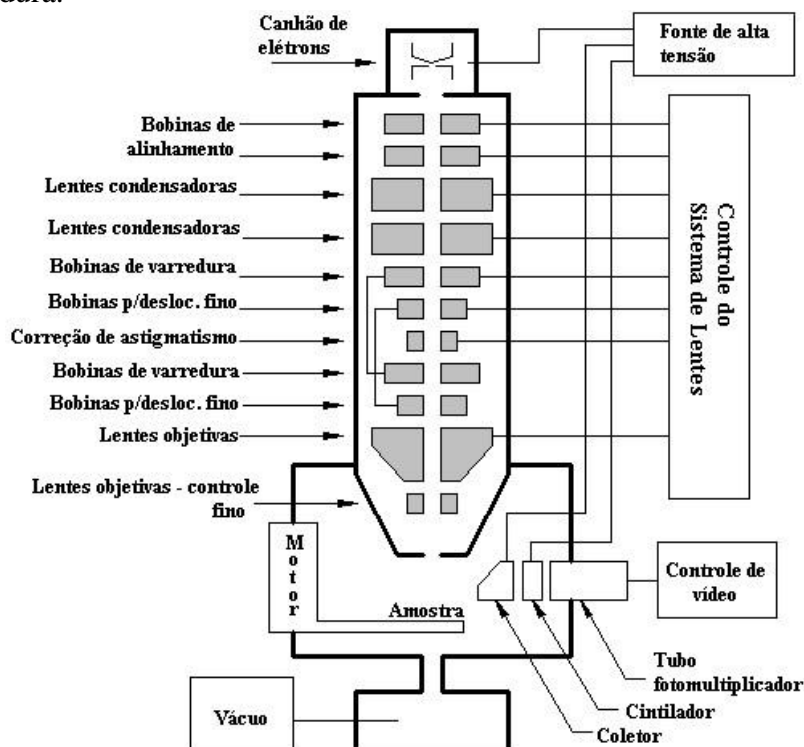
O microscópio eletrônico possui um potencial de resolução muito superior ao do microscópio óptico, e utiliza feixe de elétrons e não luz como o microscópio óptico. Essa irradiação do feixe de elétrons sob a superfície do material e a interação entre ambos permite a emissão de uma série de radiações como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons Auger, fótons etc. Essas radiações quando captadas fornecem informações relevantes sobre a amostra como: topografia de superfície, composição etc.. Outra característica do microscópio eletrônico é a de utilizar bobinas ou lentes eletromagnéticas em vez de lentes transparentes. As imagens obtidas por meio do MEV possuem uma aparência tridimensional característica (elevada profundidade de foco) e são úteis para avaliação superficial da amostra, permitindo visualizar, por exemplo, características da topografia do material (GROSS *et al.*2014).

Na microscopia eletrônica de varredura, os principais sinais para a formação de imagens são os oriundos dos elétrons secundários e retroespalhados. À medida que ocorre a varredura do feixe de elétrons primários sobre a amostra, os elétrons secundários vão fornecendo imagens de alta resolução da topografia de superfície da amostra e os elétrons retroespalhados fornecem imagem característica de variação da composição (MALISKA2013). Outra possibilidade da técnica MEV é quando se tem um detector de raios X acoplado a câmara, permitindo a realização da análise química da amostra, fornecendo dados de composição do material.

O princípio básico do funcionamento do MEV consiste na varredura da amostra por um feixe de elétrons primários que passa por um sistema de bobinas de deflexão e varre a superfície da amostra gerando sinais captados por um detector (MALISKA2013). Os

principais componentes do MEV são a coluna óptico-eletrônica e a câmara porta-amostra, os quais estão representados na figura 66.

Figura 66 – Ilustração dos componentes do microscópio eletrônico de varredura.



A figura ilustra os componentes de um microscópio eletrônico de varredura.  
Fonte: Teixeira (2013).

A coluna óptico eletrônica é formada por um canhão de elétrons e um sistema de lentes e bobinas que condensam, alinham e focam o feixe de elétrons, corrigem aberrações e fazem a deflexão permitindo que o feixe varra toda a amostra. A câmara porta-amostra contém a plataforma onde se coloca a amostra que pode ser deslocada nos eixos x, y e z, os detectores de sinais e componentes de transmissão dos sinais até a tela formadora de imagem. A coluna óptico-eletrônica se mantém em vácuo de aproximadamente  $10^{-6}$  e a câmara porta-amostra, quando realizado análises a alto vácuo, mantém o vácuo em  $10^{-3}$ . O vácuo é importante para que não haja interação do feixe de elétrons com partículas presentes no ar (GROSS *et al.*2014).

O canhão de elétrons emite e acelera o feixe de elétrons para que esses ao atingirem a amostra possam gerar um bom sinal. A diferença de potencial entre o catodo (cilindro de Wehnelt, ou canhão de emissão por campo) e o anodo aceleram os elétrons para dentro da coluna do MEV (MALISKA2013). O sistema de lentes é formado por lentes eletromagnéticas e são formadas por três condensadoras, as duas primeiras concentram o feixe de elétrons e a terceira é uma objetiva e atua no sentido e reduzir aberrações esféricas. As

lentes eletromagnéticas são formadas por um cilindro de ferro com um furo no meio por onde os elétrons passam. No interior do cilindro existem várias bobinas de cobre por onde circula uma corrente elétrica quando o MEV encontra-se em atividade, isso permite que um forte campo magnético seja criado no interior do canal e assim ocorra a demagnificação do feixe e este possa incidir sobre a amostra com intensidade e estabilidade suficiente. A lente objetiva é a última lente da coluna e possui a função de focar a imagem além de possuir bobinas defletoras e de correções de aberrações (MALISKA2013).

Após incidirem sobre a amostra, os sinais gerados serão detectados e atraídos pelos detectores presentes na câmara porta-amostra devido à voltagem positiva da grade localizada na frente do detector. Esses sinais (elétrons) serão acelerados até um filme com material cintilador, onde serão gerados fótons que serão transformados (novamente) em elétrons e transmitidos através do fotomultiplicador por meio de uma corrente elétrica até os amplificadores e, finalmente, até os processadores para que a imagem seja gerada.

### Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica de espectroscopia de absorção de luz onde essa está na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Ela pode ser utilizada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra devido ao fato de as ligações químicas das substâncias possuírem frequências de vibrações específicas, que correspondem a níveis vibracionais de energia das moléculas. Em termos de número de onda, o infravermelho médio (*near-infrared*; usado nesse trabalho) vai de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Ao absorverem radiação no infravermelho, as moléculas são excitadas a um estado maior de energia e esse processo é quantizado. As moléculas absorvem apenas frequências determinadas no infravermelho. A absorção de radiação por um sistema ocorre devido à variação periódica de seu momento de dipolo elétrico e a frequência absorvida é idêntica à oscilação do dipolo. Assim, se a frequência de uma radiação incidente for igual a oscilação do momento dipolo, a molécula irá absorver essa radiação. Conforme ocorre a vibração dos átomos das moléculas, a distância entre as cargas varia, e à medida que essa distância varia, surge um campo elétrico de oscilação que interage com o campo eletromagnético da luz (MARIN2013).

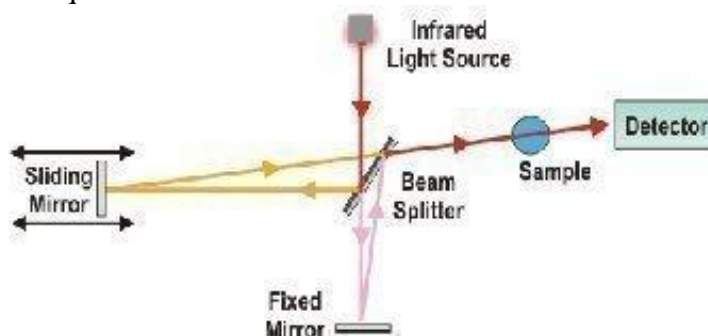
As frequências absorvidas por compostos diferentes refletem em espectros diferentes, pois os padrões de absorção no infravermelho para duas moléculas de estruturas diferentes não são idênticos, pois cada tipo de ligação tem sua própria frequência vibracional.



Considerando o exposto acima, o espectro no infravermelho pode ser considerado como a “impressão digital” das moléculas. A espectroscopia pode ser utilizada para a comparação de espectros infravermelhos de diferentes compostos ou para fornecer informações estruturais por meio da identificação da absorção de cada tipo de ligação.

Os tipos de espectroscopias no infravermelho mais usados são os dispersivos e o de transformada de Fourier. Ambos fornecem espectros praticamente idênticos para compostos, contudo os espectrômetros de infravermelho com transformada de Fourier produzem um espectro mais rapidamente. Um esquema do funcionamento da técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é mostrado na figura 67.

Figura 67 – Esquema de funcionamento de um FTIR.



Fonte: Tech-FAQ

A figura mostra o esquema de funcionamento de um FTIR

De acordo com Marín(2013, p.33)

A FTIR se baseia na idéia da interferência de radiação entre dois feixes para produzir um interferograma. Este último é um sinal produzido como uma função da alteração do caminho óptico entre os dois feixes. Os dois domínios da distância e da frequência são interconvertíveis pelo método matemático de transformada de Fourier. A radiação sai da fonte através de um interferômetro para a amostra antes de atingir um detector. Após amplificação do sinal, em que as 34 contribuições de alta frequência tenham sido eliminadas para um filtro; os dados são convertidos para a forma digital através de um conversor analógico-digital e depois transferidos para o computador pela transformada de Fourier.

A FTIR é uma importante técnica para caracterização de polímeros, principalmente quando se quer identificar grupos funcionais e quando se quer comparar espectros de diferentes compostos de polímeros semelhantes.