

Universidade Estadual Paulista – UNESP

“Júlio de Mesquita Filho”

Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente

Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais - POSMAT

**“MEMBRANAS DE BORRACHA NATURAL  
RECOBERTAS COM NANOPARTÍCULAS DE OURO:  
Síntese e Caracterização”**

**Flávio Camargo Cabrera**


**Orientador: Prof. Dr. Aldo Eloizo Job**

Presidente Prudente  
2012



Flávio Camargo Cabrera

**“MEMBRANAS DE BORRACHA NATURAL  
RECOBERTAS COM NANOPARTÍCULAS DE OURO:  
Síntese e Caracterização”**



**Dissertação apresentada como requisito à  
obtenção do título de Mestre à Universidade  
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”  
– Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Tecnologia de Materiais, área de  
concentração de Materiais Poliméricos,  
Híbridos e Nano-Estruturados, sob  
orientação do Prof. Dr. Aldo Eloizo Job.**

Presidente Prudente  
2012

# **Termo de Aprovação**

Flávio Camargo Cabrera

## **MEMBRANAS DE BORRACHA NATURAL RECOBERTAS COM NANOPARTÍCULAS DE OURO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO**

**Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de  
Mestre junto à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita  
Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de  
Materiais**

**Orientador:** Prof. Dr. Aldo Eloizo Job

Departamento de Física, Química e Biologia, FCT-UNESP Campus  
de Presidente Prudente.

**Banca Avaliadora:**

Prof. Dr. Ricardo Flávio Aroca

*Department of Chemistry and Biochemistry  
University of Windsor - ON - Canada*

Prof. Dr. Valtencir Zucolotto

Instituto de Física - Universidade de São Paulo  
Campus de São Carlos

**Suplentes**

Prof. Dr. Frank Nelson Crespilho

Universidade Federal do ABC  
Santo André - SP.

Prof. Dr. Sérgio Antônio Marques de Lima

Departamento de Física, Química e Biologia  
FCT-UNESP Campus de Presidente Prudente.

Presidente Prudente

2012

C123m Cabrera, Flávio Camargo.  
Membranas de borracha natural recobertas com nanopartículas de ouro :  
síntese e caracterização / Flávio Camargo Cabrera. - Presidente Prudente :  
[s.n], 2012  
v, 92 f.

Orientador: Aldo Eloizo Job  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de  
Ciências e Tecnologia  
Inclui bibliografia


1. Borracha Natural. 2. Nanopartículas de Ouro. 3. Síntese. 4. Química Verde. 5. Polímeros. I. Job, Aldo Eloizo. II. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia. III. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE FLÁVIO CAMARGO CABRERA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.**

Aos 27 dias do mês de janeiro do ano de 2012, às 14:00 horas, no(a) Discente IV, Anfiteatro II, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ALDO ELOIZO JOB do(a) Departamento de Física Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. RICARDO FLÁVIO AROCA do(a) Materials Surface Science Group / University Of Windsor, Prof. Dr. VALTENCIR ZUCOLOTTO do(a) Departamento de Física e Ciência dos Materiais / Instituto de Física de São Carlos, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de FLÁVIO CAMARGO CABRERA, intitulado "MEMBRANAS DE BORRACHA NATURAL RECOBERTAS COM NANOPARTÍCULAS DE OURO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: \_\_\_\_\_

APROVADO Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

  
Prof. Dr. ALDO ELOIZO JOB

  
Prof. Dr. RICARDO FLÁVIO AROCA

  
Prof. Dr. VALTENCIR ZUCOLOTTO

*Dedico todo meu trabalho e afinco a meus pais que, desde antes de eu nascer, acreditaram que eu poderia vencer, mesmo que os problemas fossem ainda maiores do que eu...*

## Agradecimentos

*A minha família, Francisco, Ana, Fernanda, Alex e João Lucas, pela paciência e atenção despendida aos cuidados de meus projetos...*

*Ao orientador e amigo, Prof. Dr. Aldo Eloizo Job, por todos os ensinamentos, por acreditar nas idéias que tenho, e mais do que isto, incentivar e permitir que eu as torne realidades...*

*Aos primeiros responsáveis por me tornar um pesquisador, Deuber, Renivaldo (Pirapó) e Pedro (Hera) amigos que me iniciaram na ciência e a quem, juntamente ao Prof. Aldo, devo grande parte de tudo que sei hoje...*

*Aos amigos que conquistei durante esta trajetória, em especial a Rep. "Balão Mágico", Diogão, Caito, Da Ponta e Julião.*

*Aos amigos do laboratório e Departamento de Física, Elton (Roque), Nelissa, Bruno, Carlos, Carol, Lelé, Jaguar, Felipe, Makoto, Japonês, Marcelinho, Leo, João Mineiro, Fernandinho, Priscila, Gabriel, pela amizade e convivência...*

*Ao Professor Casé pelas análises de Espectroscopia Micro-Raman e pela atenção dada a este trabalho bem como pela a amizade.*

*Ao Professor Francisco Eduardo Gontijo Guimarães do IFSC-USP, pelos estudos de fotoluminescência e pela amizade.*

*Ao Professor Valtencir Zucolotto, e Edson Fernandes IFSC-USP pelos estudos de voltametria cíclica e pela amizade e atenção despendida durante minhas visitas a USP.*

*Ao Professor Silvio Rainho pela amizade e pelo desenvolvimento de Análises Térmicas.*

*Ao Professor Ricardo Flávio Aroca, pela amizade, e grande oportunidade que me deu de conhecer um centro de pesquisa internacional assim como por todos os resultados que obtivemos durante minha estadia na Universidade de Windsor - Canada.*

*Igualmente aos alunos e amigos do grupo de Química e Bioquímica da Universidade de Windsor, Raider, Ariel, Kate assim como amigos de Windsor, Nick, Golam e Abdul, pela amizade e toda ajuda desprendida para comigo em relação às técnicas de caracterização.*

*Ao Prof. Frank Crespilho e igualmente ao Rodrigo (Jesus) pela amizade e todos os ensinamentos relacionados às análises eletroquímicas bem como a atenção desprendida durante minha visita a UFABC.*

*Aos Professores da banca avaliadora do exame de qualificação Prof. Dr. Frank Crespilho e Prof. Dr. Sérgio Antônio Marques de Lima, pela amizade e atenção desprendida para com a apreciação desta dissertação e igualmente aos Professores da Banca avaliadora no ato da defesa desta tese de mestrado, Prof. Dr. Ricardo F. Aroca e Prof. Dr. Valtencir Zucolotto.*

*A todos os professores do Departamento de Física, Química e Biologia, que contribuíram grandemente para com meu aprendizado e são grandes responsáveis por minha formação...*

*Agradecemos a FAPESP e aos grupos NanoBioNet e NanoBioMed pelo apoio financeiro a este projeto.*

*Todas as versões*

*Flávio, Flavinho, PAC, Lê PAC, Spike, PAC Sportive, Spider, Hell Boy, Cabeça, Pac Li, Li, PAC International  
Help! A need somebody!*

*...A Deus,..., Por Tudo e Por Todos,*

*Por Eu Ser Eu, e Por ELE SER QUEM O É,*

*E na Miséria que Sou,*

*Ser ELE meu Guia e Protetor...*



*“A maravilhosa disposição e harmonia do universo só pode ter tido origem segundo o plano de um Ser que tudo sabe e tudo pode. Isto fica sendo a minha última e mais elevada descoberta”.*

*Isaac Newton (1642-1727)*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Representação cadeia polimérica 1,4 poli(cis-isopreno) .....	7
Figura 2:	Coleta do Látex.....	15
Figura 3:	Espectroscopia UV-Vis para diferentes tempos de redução de nanopartículas de ouro comparados a membrana de borracha natural pura obtidas à 65°C.....	22
Figura 4:	Estudo comparativo analisando o comportamento da banda de absorção das membranas de borracha natural preparadas a 65°C e 10 horas de tratamento térmico para os diferentes tempos de redução de nanopartículas de ouro. ....	23
Figura 5:	Comparativo analisando o comportamento da banda de absorção das membranas de borracha natural preparadas a 65, 80 e 120°C de tratamento térmico. ....	24
Figura 6:	Espectroscopia UV-Vis para diferentes tempos de redução de nanopartículas de ouro comparando comprimento de onda associado aos máximos das bandas de absorção e intensidade das bandas de plasmon absorbância para membranas preparadas a 65, 80 e 120°C. ....	25
Figura 7:	Imagens obtidas por meio de AFM das membranas de borracha natural pura preparadas a 65°C de tratamento térmico, resolução de 1024x1024 pixels.....	27
Figura 8:	Imagens obtidas por meio de AFM das membranas de borracha natural pura preparadas a 65°C de tratamento térmico, resolução de 1024x1024 pixels, lado preparado em contato com a placa de petri. ....	28
Figura 9:	Imagens obtidas por meio de AFM das membranas de borracha natural pura preparadas a 80°C de tratamento térmico, resolução de 1024x1024 pixels.....	29
Figura 10:	Imagens obtidas por meio de AFM das membranas de borracha natural pura preparadas a 80°C de tratamento térmico, resolução de 1024x1024 pixels, lado preparado em contato com a placa de petri. ....	30
Figura 11:	Imagens obtidas por meio de AFM das membranas de borracha natural pura preparadas a 120°C de tratamento térmico, resolução de 1024x1024 pixels.....	31
Figura 12:	Imagens obtidas por meio de AFM das membranas de borracha natural pura preparadas a 120°C de tratamento térmico, resolução de 1024x1024 pixels, lado preparado em contato com a placa de petri. ....	32
Figura 13:	Análise de Rugosidade AFM das membranas de borracha natural pura (65°C).....	33
Figura 14:	Análise de Rugosidade AFM das membranas de borracha natural pura (80°C).....	33

<i>Figura 15:</i>	<i>Análise de Rugosidade AFM das membranas de borracha natural pura (120°C).....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 16:</i>	<i>Microscopia SEM para membranas de borracha natural preparadas a 65°C e utilizadas para a síntese de nanopartículas de ouro para o tempo de 30 min. de redução. ....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 17:</i>	<i>Microscopia SEM para membranas de borracha natural preparadas a 80°C e utilizadas para a síntese de nanopartículas de ouro para o tempo de 30 min. de redução. ....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 18:</i>	<i>Microscopia SEM para membranas de borracha natural preparadas a 120°C e utilizadas para a síntese de nanopartículas de ouro para o tempo de 30 min. de redução. ....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 19:</i>	<i>Máscara de imagens para análise de tamanho de partículas obtidas utilizando membranas de borracha natural preparadas nas temperaturas de tratamento térmico de (a) 65°C; (b) 80°C e (c) 120°C, para síntese de nanopartículas no tempo de 30 min. de redução.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 20:</i>	<i>Análise de tamanho de partículas (diâmetros de pixels) obtidos por meio das máscaras de análise para membranas de borracha natural preparadas a 65, 80 e 120°C de tratamento térmico para síntese de nanopartículas no tempo de 30 min. de redução. ....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 21:</i>	<i>Análise SEM para a membrana de BN//Au 30 min.(a) 200;(b) 1000; (c) 2000; (d)10000; (e) 20000 e (f) 100000 vezes de aumento.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 22:</i>	<i>Análise SEM para a membrana de BN//Au 30 min para 200.000 vezes de aumento.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 23:</i>	<i>Espectroscopia FT-IR modo ATR para membranas de borracha natural preparadas à temperaturas de 65, 80 e 120°C de tratamento térmico.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 24:</i>	<i>Espectroscopia UV-Vis para os diferentes tempos de redução de nanopartículas de ouro na dispersão coloidal comparados a solução aquosa de AuCl<sub>3</sub> sem a inserção de membranas de BN e estudo comparativo entre a variação na intensidade das bandas de absorção em 207 nm em função do tempo de redução (in set). ....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 25:</i>	<i>Espectroscopia UV-Vis para os diferentes tempos de redução de nanopartículas de ouro na dispersão coloidal comparados a solução aquosa de AuCl<sub>3</sub> sem a inserção de membranas de BN, avaliando a banda de absorção em 560 nm. ....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 26:</i>	<i>Espectroscopia UV-Vis para os diferentes tempos de redução de nanopartículas de ouro na dispersão coloidal comparados a solução aquosa de AuCl<sub>3</sub> sem a inserção de membranas de BN, avaliação da banda em aproximadamente 280 nm. Estudo comparativo das intensidades relativas das bandas de absorção em função do tempo de redução (in set). ....</i>	<i>42</i>

Figura 27:	<i>Análise de pH para os diferentes tempos de redução de nanopartículas de ouro na dispersão coloidal comparados a solução aquosa de AuCl<sub>3</sub> sem a inserção de membranas de BN.</i>	43
Figura 28:	<i>Espectroscopia UV-Vis da solução de água ultrapura após inserção de membranas de borracha natural, durante quatro dias à temperatura ambiente, e durante duas horas à 120°C, comparando a solução diluída de hidróxido de amônio. Amplificação das bandas obtidas em torno de 264 nm (in set).</i>	44
Figura 29:	<i>Imagem 3D TG/FT-IR para a solução liofilizada de H<sub>2</sub>O onde foi inseridas membranas de BN por 2 horas a temperatura de 80°C.</i>	45
Figura 30:	<i>Espectros extraídos da Imagem 3D TG/FT-IR a 60, 153, 177, 224 e 259°C, para a solução liofilizada de H<sub>2</sub>O onde foi inserida membranas de BN por 2 horas a temperatura de 80°C.</i>	45
Figura 31:	<i>Espectros extraídos da Imagem 3D TG/FT-IR a 361°C, para a solução liofilizada de H<sub>2</sub>O onde foi inserida membranas de BN por 2 horas a temperatura de 80°C, comparando aos espectros obtidos para análise das fases do látex.</i>	47
Figura 32:	<i>Espectros extraídos da Imagem 3D TG/FT-IR a 268°C, para a solução liofilizada de H<sub>2</sub>O onde foi inserida membranas de BN por 2 horas a temperatura de 80°C, comparando aos espectros obtidos na mesma temperatura para as fases do látex.</i>	48
Figura 33:	<i>Espectroscopia de Fotoluminescência de membranas de borracha natural preparadas nas temperaturas de 65, 80 e 120°C de tratamento térmico.</i>	49
Figura 34:	<i>Espectroscopia de Fotoluminescência modo Excitação, utilizando luz com comprimento de onda a 380 nm, para análise da membrana de borracha natural preparada a 65°C e estudo comparativo de filmes finos preparados a partir das fases do látex obtido por centrifugação.</i>	50
Figura 35:	<i>Espectroscopia de Fotoluminescência, modo Emissão, excitando com luz de comprimento de onda de 323 nm. Estudo comparativo da membrana de borracha natural preparada a 65°C comparado a emissão obtida de filmes finos preparados a partir das fases do látex. Análise da Fase Soro (F2) ainda em estado líquido.</i>	52
Figura 36:	<i>Espectroscopia de Fotoluminescência, modo Emissão, excitação à 245 nm. Estudo comparativo da emissão obtida de filmes finos preparados a partir das fases do látex.</i>	53
Figura 37:	<i>Espectroscopia UV-Vis utilizada para avaliar as membranas e filmes finos de borracha natural e filmes finos preparados a partir da F2. Amplificação da banda obtida a partir da análise de filmes finos de borracha natural (in set).</i>	54
Figura 38:	<i>Espectroscopia de Fotoluminescência, modo Emissão, fonte de energia laser, avaliando a intensidade relativa de emissão em</i>	

	<i>função da temperatura a que são submetidas a amostra de borracha natural preparada a 65°C de tratamento térmico.....</i>	<i>56</i>
Figura 39:	<i>Espectroscopia de Fotoluminescência de membranas de borracha natural com incorporação de nanopartículas de ouro nos tempos de 1, 3, 6, 9, 15, 30 e 60 min. Estudo comparativo da variação na intensidade das bandas de emissão em função do tempo de redução.....</i>	<i>57</i>
Figura 40:	<i>Análise DSC (N<sub>2</sub>) para membranas: (a) BN pura; (b) 6 min.;(c) 9 min.; (d) 15 min.; (e) 30 min. e (f) 60 min. de redução.....</i>	<i>58</i>
Figura 41:	<i>Análise TG para membranas de BN pura e BN/Au para diferentes tempos de redução, ênfase (b) Primeiro passo de degradação (c) Último passo de degradação (N<sub>2</sub> atmosfera).....</i>	<i>60</i>
Figura 42:	<i>Curvas DTG para membranas de BN e BN/Au para diferentes tempos de redução .....</i>	<i>60</i>
Figura 43:	<i>Imagem 3D obtidas por meio das análises TG acoplado ao FT-IR para membrana de borracha natural preparada na temperatura de 65°C de tratamento térmico.....</i>	<i>62</i>
Figura 44:	<i>Espectros 2D extraídos das análises TG/FT-IR para membrana de BN, em diferentes temperaturas do termograma. Estudo comparativo entre a temperatura de degradação e os números de onda associados a cada reação. ....</i>	<i>62</i>
Figura 45:	<i>Espectros 2D (600-2000 cm<sup>-1</sup>) extraídos das imagens obtidas da análise TG/FT-IR (temperatura 362°C) para membranas de borracha natural pura (a), comparadas as membranas de BN/Au para os tempos de redução: (b) 6 min.;(c) 9 min.; (d) 15 min.; (e) 30 min. and (f) 60 min. ....</i>	<i>63</i>
Figura 46:	<i>Espectros 2D (2000 - 4000 cm<sup>-1</sup>) extraídos das imagens obtidas da análise TG/FT-IR (temperatura 362°C) para membranas de borracha natural pura (a), comparadas as membranas de BN/Au para os tempos de redução: (b) 6 min.;(c) 9 min.; (d) 15 min.; (e) 30 min. e (f) 60 min. ....</i>	<i>64</i>
Figura 47:	<i>Comparativo entre a variação dos picos relativos aos compostos atribuídos à redução das nanopartículas de ouro. Relação entre a área abaixo da curva do pico padrão em 893 cm<sup>-1</sup> e os picos de cada composto em questão. ....</i>	<i>65</i>
Figura 48:	<i>Espectroscopia Raman, laser 514 nm, potência do Laser 10 %, 5 acumulações, obtido para a borracha natural pura e com incorporação de nanopartículas de ouro para diferentes tempos de redução.....</i>	<i>66</i>
Figura 49:	<i>Espectroscopia Raman, laser 514 nm, potência do Laser 10 %, 5 acumulações, obtido para a borracha natural pura e com incorporação de nanopartículas de ouro para diferentes tempos de redução, após aplicação de baseline. ....</i>	<i>67</i>
Figura 50:	<i>Espectroscopia Raman, laser 633 nm, potência do Laser 5 %, 5 acumulações, obtido para a borracha natural pura e com</i>	

	<i>incorporação de nanopartículas de ouro para diferentes tempos de redução, após aplicação de baseline. ....</i>	<i>68</i>
Figura 51:	<i>Espectroscopia Raman, laser 785 nm, potência do Laser 5 %, 5 acumulações, obtido para a borracha natural pura e com incorporação de nanopartículas de ouro para diferentes tempos de redução.....</i>	<i>69</i>
Figura 52:	<i>Imagens SEM de BN/Au para 6 min. de redução.....</i>	<i>70</i>
Figura 53:	<i>Imagens SEM de BN/Au para 9 min. de redução.....</i>	<i>70</i>
Figura 54:	<i>Imagens SEM de BN/Au para 15 min. de redução.....</i>	<i>70</i>
Figura 55:	<i>Imagens SEM de BN/Au para 30 min. de redução.....</i>	<i>71</i>
Figura 56:	<i>Imagens SEM de BN/Au para 60 min. de redução.....</i>	<i>71</i>
Figura 57:	<i>Imagens SEM de BN/Au para 120 min. de redução.....</i>	<i>71</i>
Figura 58:	<i>Imagens por meio de SEM da secção transversal de membranas de (a) BN; (b) BN/Au para 30 min. de redução, obtidas após quebra criogênica. ....</i>	<i>72</i>
Figura 59:	<i>Imagens SEM de BN/Au para 30 min. de redução testes utilizando acoplamento à espectroscopia EDX. ....</i>	<i>72</i>
Figura 60:	<i>Espectroscopia UV-Vis de BN/Au (30 min.) para diferentes tempos de deposição de moléculas de azul de metileno. ....</i>	<i>76</i>
Figura 61:	<i>Intensidade da banda de plasmon ressonance a 595 nm para diferentes tempos de deposição de AM, sobre membranas de borracha natural para 30 min. de redução.....</i>	<i>76</i>
Figura 62:	<i>Espectroscopia UV-Vis das membranas de AM-BN/Au.....</i>	<i>77</i>
Figura 63:	<i>Espectroscopia micro-Raman de membranas de AM-BN/Au (30 min. de redução) comparado ao espectro obtido a partir da análise de membranas de borracha natural pura com a deposição de moléculas de azul de metileno. ....</i>	<i>78</i>
Figura 64:	<i>Espectroscopia micro-Raman de membranas de AM-BN/Au para os diferentes tempos de redução de nanopartículas de ouro. Tempo de deposição de moléculas de azul de metileno mantido em 180 segundos. Avaliação da intensidade relativa do pico em <math>1622\text{ cm}^{-1}</math> em função do tempo de redução de nanopartículas de ouro.....</i>	<i>78</i>
Figura 65:	<i>Mapeamento superficial de área (2D), passo de <math>2\text{ }\mu\text{m}</math>, número de onda <math>1622\text{ cm}^{-1}</math>, membrana de AM-BN/Au para 30 minutos de redução.....</i>	<i>80</i>
Figura 66:	<i>Espectro micro-Raman, laser 785 nm, membrana de BN/Au para 30 minutos de redução recoberta com Tiofenol;(b) Mapeamento superficial de área (2D), passo de <math>2\text{ }\mu\text{m}</math>, membrana de BN/Au 30 minutos de redução recobertas com tiofenol. ....</i>	<i>81</i>

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1:</i>	<i>Modos vibracionais FT-IR do 1,4 poli(cis-isopreno) .....</i>	<i>46</i>
<i>Tabela 2:</i>	<i>Comparação da temperatura de transição vítrea e temperatura de degradação térmica das membranas de borracha natural pura e com incorporação de nanopartículas de ouro.....</i>	<i>59</i>
<i>Tabela 3:</i>	<i>Áreas medidas abaixo da curva e intervalos de integração dos picos característicos dos compostos associados à formação das nanopartículas. ....</i>	<i>65</i>
<i>Tabela 4:</i>	<i>Constituintes não-borracha orgânicos presentes nas frações do látex recém coletado [apud. 41]. ....</i>	<i>75</i>

## RESUMO

Neste trabalho, desenvolvido junto ao Grupo de Pesquisa em Novos Materiais e Aplicações, do Departamento de Física, Química e Biologia, da Faculdade de Ciência e Tecnologia FCT/UNESP Campus de Presidente Prudente, propomos realizar a investigação da fabricação de membranas de borracha natural a partir do látex extraído de árvores do gênero *Hevea brasiliensis* (Clone RRIM 600 - *Rubber Research Institute of Malaysia*).

As membranas são preparadas através da técnica de *casting* e utilizadas como substratos ativos (agente redutor e estabilizador) nas sínteses de nanopartículas (NPs) metálicas, pelo método de redução *in situ*, por meio de solução aquosa de cloreto de ouro ( $\text{AuCl}_3$ ), de modo que as nanopartículas sejam incorporadas tanto na superfície quanto no volume das membranas.

Como objetivo principal propõe-se obter informações relevantes sobre os compostos ligados às membranas de borracha natural aos quais se atribui a responsabilidade pela redução e estabilização das nanopartículas.

Os resultados demonstram que a síntese de nanopartículas pode ser desenvolvida, com tamanhos médios por volta de 48 nm, incorporando-as como agregados na superfície das membranas de borracha natural. A redução das nanopartículas de ouro foi atribuída principalmente a componentes protéicos presentes na Fase Soro do látex.

Os compósitos obtidos apresentam boa estabilidade térmica e foram utilizados, como aplicação, na construção de substratos flexíveis para a análise química por meio de espectroscopia micro-Raman analisando o efeito *Surface Enhanced Raman Spectroscopy* (SERS) e *Surface Enhanced Resonance Raman Spectroscopy* (SERRS).

**Palavras Chave:** Isopreno; Borracha Natural; Nanopartículas de Ouro; Síntese.



## ABSTRACT

In this work, developed together the Research Group of New Materials and Applications, Department of Physics, Chemistry and Biology from Faculty of Science and Technology FCT / UNESP in Presidente Prudente, proposes to conduct research the manufacture of rubber membranes from natural latex extracted from trees from *Hevea brasiliensis* (clone RRIM 600 - Rubber Research Institute of Malaysia).

This membranes were prepared by casting technique and used as active substrates (both reducing and stabilizer agent) in the synthesis of metal nanoparticles (NPs) by in situ reduction method, using gold chloride ( $\text{AuCl}_3$ ) aqueous solution, so that the nanoparticles are incorporated both on surface and embedded into the membranes.

The main objective is obtaining relevant information on the compounds of the natural rubber membranes which assigns responsibility for the reduction and stabilization of nanoparticles.

The results obtained demonstrate that the synthesis of nanoparticles achieved, with average sizes around 48 nm, incorporated on the surface of natural rubber membranes. The reduction of gold nanoparticles is attributed mainly to the protein components present in the serum phase of the latex.

The composites showing good thermal stability and were used, as application, in the construction of flexible substrates for chemical analysis using micro-Raman spectroscopy evaluated the *Surface Enhanced Raman Spectroscopy* (SERS) and *Surface Enhanced Resonance Raman Spectroscopy* (SERRS) effects.

**Keywords:** Isoprene; Natural Rubber; Gold Nanoparticles; Synthesis.

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
1.1 - Polímeros .....	4
1.1.1 - Borracha Natural .....	5
1.1.2 - Nanopartículas .....	9
1.1.3 - Métodos de Redução .....	11
1.1.4 - Colóides Metálicos e Filmes Nanocompósitos .....	12
CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS .....	15
2.1 - Obtenção do Látex .....	15
2.2 - Sais de Cloreto de ouro .....	15
2.3 - Preparação das Membranas de Borracha Natural .....	16
2.4 - Preparação dos Filmes Finos .....	16
2.5 - Redução do Ouro .....	16
2.6 - Moléculas de Azul de Metileno .....	17
2.7 - Moléculas de Tiofenol .....	17
2.8 - Separação dos constituintes do látex .....	17
2.8.1 - Liofilização .....	18
2.9 - Técnicas de Caracterização .....	19
2.9.1 - Espectroscopia de absorção UV-Vis .....	19
2.9.2 - Análises Térmicas .....	19
2.9.3 - Microscopia de força atômica (AFM) .....	20
2.9.4 - Microscopia eletrônica de varredura relativo ao ambiente (ESEM) acoplado a espectroscopia de Raio-X (EDX) .....	20
2.9.5 - Espectroscopia micro-Raman .....	21
2.9.6 - Espectroscopia de Fotoluminescência .....	21
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	22
3.1 - Estudo da influência da temperatura de tratamento térmico sob a redução das nanopartículas de ouro .....	22
3.1.1 - Espectroscopia UV-Vis .....	22
3.1.2 - Microscopia AFM .....	26
3.1.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura .....	33
3.1.4 - Espectroscopia FT-IR modo ATR .....	38

3.2 - Estudo da solução utilizada na síntese de nanopartículas de ouro .....	39
3.2.1 - Avaliação da variação do pH de solução durante a síntese de nanopartículas de ouro. ....	42
3.2.2 - Análise dos componentes liberados em H <sub>2</sub> O pelas membranas de borracha natural. ....	43
3.3 - Espectroscopia de Fotoluminescência .....	49
3.4 - Análises Térmicas.....	58
3.4.1 - Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	58
3.4.2 - Análise Termogravimétrica (TG).....	59
3.4.3 - <i>TG acoplado ao FT-IR</i> .....	61
3.5 - Espectroscopia Micro-Raman.....	66
3.6 - Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	69
3.7 - Detalhamento a cerca do processo de redução durante a síntese de nanopartículas de ouro.....	73
CAPÍTULO 4 - APLICAÇÕES DOS COMPOSTOS BN/AU .....	75
4.1 - Espectroscopia micro-Raman aplicada para testes de membranas BN/Au como substratos flexíveis para SERS e SERRS.....	75
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO .....	81
CAPÍTULO 6 - PERSPECTIVAS .....	82
REFERÊNCIAS .....	83

## INTRODUÇÃO

Desde o princípio da civilização o homem luta por descobertas e inovações. Em relação ao desenvolvimento da borracha natural não foi diferente. Próximo ao ano de 1500 já se encontrava vestígios da utilização deste material para fabricação de bolas elásticas e, desde então, pode-se citar atuações como as de Hancock e Mac Intosh (inventores da capa impermeável - 1815) ou mesmo Goodyear (descobridor da vulcanização - 1840), que consagraram a utilização da borracha em nosso cotidiano [1].

O primeiro material conhecido como borracha foi o poli-isopreno produzido a partir do látex extraído de árvores do gênero *Hevea brasiliensis* [2]. Atualmente a produção mundial de látex concentra-se em três regiões, a Ásia com 93,3%, a África com 4,5% e a América Latina com 2,2% [3,4]. Na América Latina a produção chega a 195 mil toneladas subdividindo-se entre Brasil, Equador, Guatemala e México, sendo que 54% desta produção referem-se ao fornecimento brasileiro com aproximadamente 105 mil toneladas, o que representa para nós 1,2% da produção mundial [5,6].

Nesta demasiada procura por matérias-primas renováveis, de baixo custo e que atendam as exigências do mercado consumidor, muitos países vêm na borracha natural uma alternativa rentável e segura para os próximos anos. A produção de látex é favorecida em regiões de clima tropical úmido com temperatura na faixa de 25°C, podendo atingir 30 m de altura em condições ideais de cultivo. Aos 4 anos as árvores iniciam a produção de sementes e por volta dos 6 a 7 anos a produção do látex. Seu tronco varia entre 30 a 60 cm de diâmetro, e o solo de cultivo deve ter um pH entre 4,5 e 5,5 possibilitando o cultivo de cerca de 450 árvores por hectare [7].

O plantio é feito com um espaçamento de 8 metros de distância entre as fileiras e 2,5 metros entre as mudas. Segundo o Engenheiro Agrônomo Dr. Adriano Goulart do IAC (Instituto Agronômico de Campinas), para que um produtor de pequeno porte possa iniciar a produção de látex é necessário cerca de 5 a 6 hectares e um investimento inicial por volta de R\$7.000,00 (sete mil reais) por hectare, podendo utilizar ainda culturas de pequeno porte e anuais entre as seringueiras como amendoim, feijão, algodão, entre outros [8].

Devido características indesejáveis apresentadas por alguns tipos de mudas, utiliza-se um artifício de melhoramento genético natural. Após a germinação da semente em local preparado com condições ideais, e o crescimento de “plântulas” nos viveiros,

transferem-se às mudas para o solo. A partir deste estágio são cortadas às hastes e retiradas as gemas e então enxertadas nas plantas obtidas a partir de outros tipos de sementes, buscando obter a melhor combinação de qualidades, gerando os denominados “clones” [9].

Além de proporcionar a produção de látex, sabe-se da utilização da seringueira em diversos ramos do mercado. A madeira, por exemplo, após o término de produção de látex e aplicado um tratamento químico, pode ser utilizada na indústria de móveis, na fabricação de portas, janelas e outros artigos domésticos. Como outra aplicação, suas sementes podem ser empregadas na fabricação de óleos utilizadas na indústria de tintas, sabão e resinas. É conhecida ainda, a possibilidade de implantação de apiários no seringal na época de reenfolhamento, período onde se dá a máxima produção de néctar [10].

Por outro lado, hoje o principal interesse nesta cultura é devido à geração de empregos e ainda mais importante o auxílio na proteção ambiental. O salário médio de um sangrador pode chegar a 2,2 salários mínimos, além da possibilidade de remuneração pela produção, sendo um trabalhador para cada 4 hectares, de modo que os serviços prestados não oferecem riscos à saúde do trabalhador fixando realmente o homem no campo [11].

Além disso, desde 1995 já se pensava em métodos para diminuição de poluentes no meio ambiente, porém apenas em 1997, na convenção sobre mudanças climáticas em Kyoto [12], foi que estes esforços passaram a repercutir por todo o mundo. Para cada tonelada de borracha natural são deixados de ser emitidos 4,8 toneladas de carbono na produção de borracha sintética, o que enquadra a cultura nos créditos de retirada e nos créditos por emissão evitada de carbono, metas implantadas pelo Protocolo de Kyoto e pleiteadas por diversos países em todo o mundo [11].

A borracha natural por sua vez, pode ser caracterizada como o látex submetido a tratamento térmico, apresentando uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) abaixo da temperatura ambiente, composto por cadeias longas e flexíveis, arbitrariamente aglomeradas. Tais propriedades mecânicas são atribuídas às rotações das ligações simples C-C que permitem diferentes conformações das cadeias [13,14,15].

Em seguida destacam-se as principais características da borracha natural, sendo que muitas delas superam as apresentadas pela borracha sintética, são elas: elasticidade, resistência ao desgaste, propriedades isolantes de eletricidade, impermeabilidade para líquidos e gases, todos combinados a baixa histerese mecânica [13,16], características

estas que fazem da borracha natural um material grandemente utilizado na fabricação de luvas cirúrgicas e/ou de procedimentos, preservativos, tubos cirúrgicos, bicos de mamadeira e afins, compósitos condutores, balões de encher, máscaras e brinquedos ou ainda em inovações tecnológicas na construção civil, indústrias naval e petrolífera (vedações, ponte de flutuação), entre outros [17].

Outro ramo que tem atraído a atenção do mundo científico atualmente é a síntese de nanopartículas metálicas. Tem-se em geral, o intuito de melhorar os conhecimentos sobre estes materiais bem como controlar a formação de nanopartículas com desejado tamanho e forma, o que pode influenciar na evolução da eletrônica, óptica, propriedades catalíticas e outras propriedades resultantes do sistema nanocompósito.

Este interesse tem gerado estudos de nanopartículas em seus mais diversos gêneros, reportados na literatura nos dias atuais, por suas propriedades catalíticas [18], ópticas [19], eletrolíticas utilizadas na construção de biosensores [20,21] além da utilização de nanopartículas de ouro [22,23], e colóides de ouro e prata [24,25] como meios passivos a obter efeitos de amplificação de superfície (SERS, SERRS) avaliados por meio da técnica de espectroscopia micro-Raman.

Baseado nestes dados, e com objetivo de desenvolver um material biologicamente compatível foi possível definir a utilização de nanopartículas metálicas para preparação dos compósitos com membranas de borracha natural.

Neste trabalho, será desenvolvido um estudo utilizando as técnicas propostas para obtenção das amostras, bem como da caracterização das membranas de borracha natural com incorporação de nanopartículas de ouro, com objetivo de estudar suas propriedades e definir os possíveis compostos presentes na borracha natural relacionados à redução das nanopartículas de ouro.

## CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 - Polímeros

A união de um enorme número de unidades de repetição denominadas monômeros, formando uma macromolécula, com elevado peso molecular e extensa cadeia, é denominado *polímero*, palavra que se origina do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Durante a formação do polímero pode-se envolver na reação um único tipo de monômero, produzindo um homopolímero ou dois tipos diferentes de monômeros, formando um copolímero.

Dependendo do tipo de monômero, das ligações formadas e o número médio de monômeros por cadeia, podem-se dividir os polímeros em: Plásticos, Borrachas e Fibras. No caso dos plásticos podemos ainda classificá-los em duas principais categorias, os termoplásticos e os termofixos [26].

Os termoplásticos são plásticos que ao sofrerem um aumento de pressão e temperatura podem amolecer e fluir de modo que ao término do processo ele adquira uma forma fixa e definida, sofrendo apenas transformação física reversível, como por exemplo, polietileno (PE), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(cloreto de vinila) (PVC) [26].

Os termofixos são plásticos que diferentemente dos termoplásticos são passíveis de moldagem por uma única vez, devido transformações químicas que ocorrem na distribuição dos átomos, como: *baquelite* (usada em tomadas), resina epóxi, entre outros [26].

Já no caso das Borrachas, tanto natural como sintéticas, emprega-se o termo Elastômero para a classificação de materiais que a temperatura ambiente, podem ser deformados repetidamente a pelo menos o dobro do seu comprimento original, retornando ao seu formato inicial, depois de cessado o esforço aplicado [26].

Por fim, as Fibras, que também são caracterizados como um tipo de termoplástico, possuindo uma cadeia orientada paralelamente ao sentido longitudinal, o que aumenta sua resistividade mecânica, possibilitando sua utilização na forma de fios, como: Nylons, Poliéster ou Poliacrilonitrila (PAN) [26].

Em geral, os polímeros apresentam propriedades físicas tais como: Alta flexibilidade, alta resistência ao impacto (policarbonatos), baixas temperaturas de

processamento, baixa condutividade elétrica e térmica, porosidade (conferindo-lhes baixa densidade), reciclabilidade (exceto termorrígidos e borrachas) [27].

Além disso, os polímeros são passivos a utilização de aditivos conferindo-lhes melhores propriedades, sendo eles plastificantes (conferir tenacidade e flexibilidade), fibras (aumento da resistência mecânica), negro de fumo (aumento da resistência mecânica, ao ataque por Ozônio ou raios ultra-violeta e condutividade), entre outros [28].

Pesquisadores brasileiros têm contribuído para o desenvolvimento de novos materiais poliméricos com propriedades elastoméricas utilizando borracha natural e/ou sintética, visando diversas áreas de aplicação, destacando-se a utilização das propriedades condutivas [29-32].

Polímeros condutores têm sido utilizados no desenvolvimento de algumas aplicações, como: dispositivos eletrocromicos, materiais para proteção antiestática e eletromagnética em embalagens com elasticidade e flexibilidade, sensores e outros. Os dispositivos eletrocromicos, em especial, são interessantes pelas possíveis aplicações: mostradores (*display*) e armazenadores (*storage*) de informação, espelhos e retrovisores para automóveis e janelas com controle de transmissão de luz para a arquitetura [33,34].

O campo médico-farmacológico também tem realizado um estudo detalhado dos parâmetros que permita o controle de estruturas em nível molecular, como, por exemplo, pH, força iônica e evolução temporal, visando deste modo desenvolver sistemas onde se podem incorporar drogas de interesse, principalmente no que se refere aos filmes de fosfolipídios, simulando de maneira aproximada os sistemas biológicos por meio da utilização de diferentes materiais poliméricos [35-38].

### **1.1.1 - Borracha Natural**

Em acordo com a literatura, o Brasil apresenta uma produção de borracha natural que condiz com apenas 30% do consumo do país, diferentemente de tempos passados em que era considerado grande produtor e exportador. Atualmente o estado de São Paulo concentra a maior produção nacional, possuindo duas regiões que apresentam boas características ecológicas para o cultivo em larga escala de seringueiras: a região do planalto paulista e região litorânea, que por sua vez apresenta cerca de 90.000 hectares de área plantada, com mais de 14 milhões de pés em produção [5,6].



A borracha natural como produto bruto é a seiva (látex) coagulada, extraída de espécies pertencentes sobretudo à família das Euforbiáceas, dominada pela espécie *Hevea brasiliensis* que apresenta a maior produtividade [39]. Outras espécies como a mamona (*Ricinus communis* L.), e a mandioca (*Manihot*), podem apresentar a produção de seiva, porém em menor escala. Há ainda outras famílias que contêm espécies produtoras de borracha como as moráceas (*borracha-de-assam*), apocináceas (*borracha-de-seda*) e as espécies Dente-de-leão [40].

Obtido através do processo de sangria, o látex apresenta densidade em torno de 0,980 g/cm<sup>3</sup>. Ao realizarem estas incisões os vasos laticíferos liberam um fluido viscoso de coloração amarelo-esbranquiçada, sendo armazenado em tigelas de plástico, vidro ou metal.

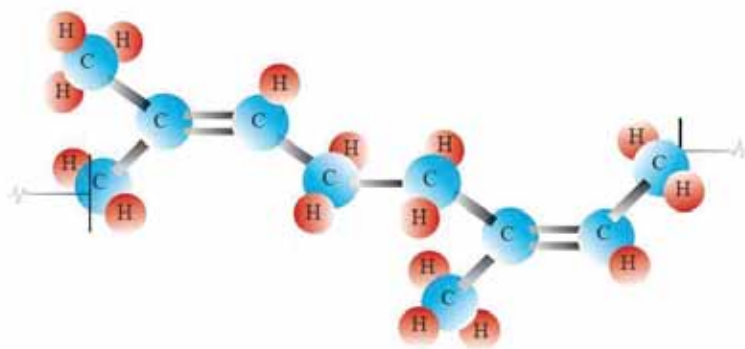
A estabilidade do látex apresenta curta duração devido à ação de micro-organismos e enzimas que reduzem seu pH, cerca de 6,0 a 7,0 no estado inicial, desestabilizando-o e causando sua coagulação espontânea quando o pH atinge 5,0. Desta forma, é necessária a adição de estabilizadores, como amônia, para mantê-lo na forma de dispersão aquosa. A amônia é, em concentrações acima de 0,35% em massa, um excelente bactericida [41].

Estudos realizados pelo grupo do Prof. Luiz H. C. Mattoso [42], apresentam o látex como um sistema coloidal (partículas de borracha em suspensão num meio aquoso) denominado *soro* (meio dispersivo), e caracterizado como polímero de alta massa molecular, cuja estrutura é 1,4 poli(*cis-isopreno*). A fase borracha é constituída por 96% de hidrocarboneto, 1% de proteína e 3% de lipídios e alguns traços de magnésio, potássio e cobre. A fase soro, também denominada como soro C ou fase aquosa apresenta diferentes tipos de compostos, incluindo carboidratos, proteínas, aminoácidos, enzimas e bases nitrogenadas.

Em paralelo, estudos realizados por Rippel, M. M. [41] e Agostini, D.L.S. [43], identificaram os constituintes do látex apresentando proporções: entre 1,0 a 1,8% de proteínas, 1,0 a 1,2% de carboidratos, 0,4 a 1,1% lipídios neutros, 0,4 a 0,5% de lipídios polarizados, 0,4 a 0,6% de inorgânicos, 0,4% de aminoácidos e aminas, além de cerca de 50 a 60% de água, apresentando por volta de apenas 40% de borracha seca.

A estrutura 1,4 poli(*cis-isopreno*) principal constituinte da borracha natural é apresentada na Figura 1, de modo que podemos observar a ocorrência do fenômeno de isomeria, ou seja, a ocorrência de duas ou mais substâncias diferentes que possuem a mesma fórmula molecular. Para a borracha natural é denominada isomeria espacial *cis*

(latim: deste lado), pois apresentam compostos que podem ser distintos através de suas fórmulas estruturais espaciais possuindo ligantes iguais do mesmo lado do plano. Estes *meros* por sua vez contêm os carbonos da dupla ligação, presentes na cadeia atômica da borracha natural [44].



**Figura 1:** Representação cadeia polimérica 1,4 poli(*cis*-isopreno)

Com uma densidade de aproximadamente  $0,93 \text{ g/cm}^3$  a  $20^\circ\text{C}$ , a borracha natural é passiva de reações químicas podendo melhorar suas propriedades físicas, químicas e térmicas, de modo a ser utilizada em aplicações específicas, sendo a vulcanização, o principal método de beneficiamento da borracha. Este processo ocorre devido às ligações duplas por cada unidade de isopreno, e os grupos metila em posição alfa, proporcionando a reação com o enxofre. Em altas temperaturas, estes compostos formam reticulados na cadeia polimérica tornando-se desta forma um material plástico [45]

A borracha vulcanizada apresenta excelentes qualidades como resistência à abrasão, aumento do módulo de armazenamento, dureza, resiliência, eficiente dispersão de calor e resistência ao impacto [46], e propriedades pouco variáveis durante solicitações cíclicas. Atualmente a borracha natural tem sido fonte de pesquisas envolvendo o desenvolvimento de novos materiais e tecnologia relacionado à preparação de compósitos [47,48,49].

Uma ampla gama de polímeros naturais tornou-se hoje, fonte de grande inspiração para diversos pesquisadores. Na maioria dos casos, são biocompatíveis e não-tóxicos, além de serem amplamente encontrados na natureza. Os estudos de compósitos preparados envolvendo a utilização de látex têm crescido consideravelmente nos últimos anos [50-55].

Podem-se destacar ainda, as atuações dos pesquisadores da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Física Química e Biologia da UNESP de

Presidente Prudente, que recentemente desenvolveram compósitos envolvendo borracha natural e resíduos de couro bovino, denominado “couro ecológico”. Tais materiais apresentam um importante fator ambiental, pois direciona uma aplicação (reciclagem) para a raspa de couro obtida dos processos de beneficiamento do produto, além de gerar um material com excelentes propriedades térmicas e mecânicas [45,56].

Pesquisadores da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), coordenados pelo Professor Dr. Fernando Galembeck, também tem estudado o látex contribuindo para o desenvolvimento de adesivos para vidros, cerâmicas, plásticos e alvenarias, além de análises de filmes de látex realizadas por meio de microscopia de potencial elétrico de varredura de modo a identificar as características elétricas do polímero [57,58,59].

Por outro lado, o grupo de pesquisa do CNPDIA/EMBRAPA coordenado pelo Dr. Luiz H.C. Mattoso, proporcionou a interação com os pesquisadores de Presidente Prudente, desenvolvendo estudos com relação aos aspectos fisiológicos do látex ou preparação de blendas e compósitos de borracha natural utilizando a polianilina ou negro fumo respectivamente, analisando suas propriedades e direcionando estes materiais a diversas aplicações como, por exemplo, na construção de sensores de pressão [60,61,62]. Em 2007, Mattoso e colaboradores, publicaram uma análise do desempenho de borracha natural de novos clones da série IAC, avaliados segundo conteúdo de borracha seca, percentagem de nitrogênio e de cinzas, realizadas durante dois anos [63] o qual é de grande relevância sobre as propriedades do látex.

Atualmente, a borracha natural tem sido alvo de pesquisas com ênfase biomédica visando o controle de estruturas em nível molecular, possibilitando o estudo *in vitro* e *in vivo* de implantes ou mesmo a incorporação de nanopartículas metálicas atuando como suporte de drogas em sistemas biomoleculares.

M. Ferreira e colaboradores [64], tem realizado a preparação de membranas de borracha natural avaliando as propriedades angiogênicas, observadas pela indução da formação de vasos sanguíneos, atribuídas ao soro protéico componentes do látex. F. Mrué e colaboradores [65], realizaram a substituição abdominal do reto em cachorros por tubo de borracha natural preparado a partir do látex, observando a regeneração do órgão.

Prof. Dr. Joaquim Coutinho Neto do Laboratório de Neuroquímica do Departamento de Bioquímica e Imunologia da Universidade de São Paulo-USP de Ribeirão Preto utilizou membranas de borracha natural para estudo do tratamento de

ulceras, observando a contribuição para a angiogênese e neoformação tecidual quando inseridas as membranas [66].

Testes com biomembranas de látex têm sido realizados em humanos por M.A.C. Frade e colaboradores. [67], demonstrando a regeneração (propriedades de indução da angiogênese) e biocompatibilidade das biomembranas quando implantadas sobre úlceras de pacientes com diabetes. Tais estudos podem ser interessantes para as membranas de borracha natural com nanopartículas de ouro, visto que ambos os materiais são biologicamente compatíveis, além de as nanopartículas de ouro poderem servir de suporte para a incorporação de drogas, o que poderá ser avaliado em trabalhos futuros.

#### **1.1.1.1 - Clone RRIM 600**

No âmbito da produtividade, cada vez mais exigências são impostas pelo mercado consumidor com relação à qualidade da borracha natural crua visto que suas propriedades estão intimamente ligadas com a qualidade do produto final. Sendo assim, mais e mais pesquisas foram desenvolvidas com respeito aos clones de seringueira a mérito de melhorias na produtividade bem como nas características do produto bruto.

Deste modo, destacou-se o clone RRIM-600 (*Rubber Research Institute of Malasia 600*), clone secundário desenvolvido pelo Instituto de Pesquisa da Borracha da Malásia. Sua formação é proveniente dos clones primários TJIR 1 e PB 86 [5], e têm apresentado boa produtividade aliada a melhores características quando comparadas com outros clones. Dentre as principais qualidades apresentadas: Boa correlação linear e baixa variabilidade da Plasticidade *Wallace* e viscosidade *Mooney*, menor variação de porcentagem de cinzas bem como alto índice de crescimento e valores de PRI - Relação percentual entre as Plasticidades *Wallace*. Todas estas propriedades estão muito próximas das especificações do *Standard Malaysian Rubber (SMR)* [68,69], tornando-se hoje, boa opção para produtores, e a fonte de matéria prima para o presente trabalho.

#### **1.1.2 - Nanopartículas**

Nanopartículas são entidades que em geral com dimensões entre 1 e 100 nm [70], sendo mais empregadas as derivadas dos metais nobres como: ouro, prata, platina e paládio. Em geral, apresentam boas características químicas, ópticas e eletrônicas:

forte ressonância óptica, grande e rápida polarização óptica associada a uma frequência de plasma de condução de elétrons nas partículas [71], que por sua vez dependem principalmente do tamanho, forma e distribuição de tamanhos, bem como a constante dielétrica das nanopartículas, sendo amplamente utilizados em aparelhos eletro-ópticos, eletrônicos, catálises, biomedicina, entre outros.

Nanoestruturas são comumente fabricadas como suspensões coloidais [72], através de evaporação a vácuo [73], eletroquimicamente [74,75], além de métodos que possibilitam a obtenção de alta organização e controle de estruturas, como Langmuir-Blodgett (LB) e nanolitografia (transferência de um padrão desenhado numa máscara, para um material fotosensível por irradiação UV) [76].

Estudos com relação à utilização de nanopartículas de ouro na medicina têm demonstrado grande potencial, desde diagnóstico de doenças até o tratamento por meio da liberação controlada de drogas sistematizadas [77-80]. Por outro lado, quando se trata de nanoestruturas, suas propriedades são intimamente modificadas apresentando características elétricas e ópticas distintas, de modo que recentes estudos têm contestado a utilização das nanopartículas, seja de caráter cutâneo ou até a injeção intravenosa, com relação à toxicidade destas nanopartículas [81,82,83]. O desenvolvimento destes estudos poderá definir a dosagem destas nanopartículas como inibidores metabólicos ou como adjuvantes para o sistema imunológico, alçando assim o desenvolvimento da nanomedicina.

Recentemente, foram apresentadas características de nanopartículas de ouro, como uma maior inércia frente a agressões de natureza corrosiva, destacando-se dentre outras, bem como suas aplicações (integrada à biologia) no diagnóstico molecular, na detecção de agentes químicos/biológicos e na bioengenharia. Novas aplicações a partir da exploração de propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas, vêm sendo avaliadas, na construção de biosensores, sistemas de liberação gradativa de drogas, lubrificantes, células solares, dentre outros. Este elemento apresenta ainda boas propriedades ópticas e colorimétricas, sendo empregados na detecção de moléculas biológicas e diagnóstico de várias doenças, de modo que devido à seqüência de alguns oligonucleotídeos que antecedem a formação de vários micro-organismos (bactérias, vírus, etc.) se ligarem com as nanopartículas de ouro, possibilitando o reconhecimento de características intrínsecas de cada material analisado [84].

### 1.1.3 - Métodos de Redução

Muitos métodos foram desenvolvidos para síntese de nanopartículas, dentre eles, o que mais se destaca é o método baseado na redução química de sais de íons metálicos para o estado elementar. De início, um processo de aglutinação progressiva provocaria a precipitação de macromoléculas, que é neutralizado devido a presença de um agente estabilizador, que as absorve nas superfícies dos “clusters” (agrupações oligoméricas), evitando desta forma seu crescimento excessivo, obtendo-se as nanopartículas [85]. No caso de sais de ouro a redução ocorre do  $\text{Au}^{+3}$  para  $\text{Au}^0$ , sendo que as nanopartículas já presentes na solução crescem na direção da reação sem a nucleação de uma nova fase [86].

Em geral, sínteses de nanopartículas envolvem o uso de compostos químicos como agentes redutores dentre os quais podemos citar citrato de sódio, borohireto de sódio, ácido ascórbico, L-Triptofano, e ácido fórmico [24,87-92]. Por outro lado, com relação à estabilização das nanopartículas, matrizes ou os chamados *dendrimeros* poliméricos (moléculas com estruturas de repetição radial com núcleo polifuncionalizado) são amplamente aplicados, por exemplo, poliestireno, celulose, poli(vinilpirrolidona), poli(amido amina) e polipirrol [92-96].

Em relação a síntese de nanopartículas sobre membranas de borracha natural, a própria membrana atua como agente redutor/estabilizador, desencadeando e controlando a formação das nanopartículas. Desta forma, após cerca de duas horas, dependendo da temperatura de preparação das amostras (*casting*), observa-se a formação de agregados ou macromoléculas, que por sua vez decantam, limitando o tempo de deposição das nanopartículas e impossibilitando a reutilização da solução.

Porém existem muitos outros métodos de natureza irradiativa, tais como sonôquímicos, UV fotoirradiação (podendo ser na faixa do visível), pulsos lasers, e irradiação  $\gamma$ . Estes apresentam importantes fatores que devem ser levadas em consideração, como solvente, valor de pH, fotosensibilidade, a concentração e categoria do estabilizador, além de intensidade e tempo de irradiação bem como seu comprimento de onda [97].

### 1.1.4 - Colóides Metálicos e Filmes Nanocompósitos

Colóides são substâncias constituídas de partículas em escala nanométrica dispersas em fase contínua, seja sólido, líquido ou gasoso [98]. Em geral encontramos alguns exemplos em nosso cotidiano como suspensões, aerossóis, emulsões, géis e espumas.

Desde as civilizações medievais, por volta do século XIX, já se empregavam colóides metálicos na coloração de vitrais, por possuir diferentes intensidades de absorção de acordo com o tamanho e tipo das partículas. O principal composto utilizado era os colóides de ouro, porém ainda não possuíam o conhecimento desta tecnologia. Sabe-se ainda de aplicações como a fabricação de sensores químicos e biológicos bem como aparelhos eletrônicos, fotônicos e optoeletrônicos.

Realizado o primeiro estudo científico por Michael Faraday em 1857, os colóides apresentam, em solução aquosa, uma estabilidade que diminui proporcionalmente ao tempo, causa dos fenômenos: (1) Estabilização Estérica (Interpenetração das camadas de polímeros na superfície das partículas, que tendem a reorganizar as cadeias poliméricas); e (2) Eletrostáticos - Repulsão Coulumbiana entre as partículas causadas pelas duplas camadas elétricas formadas por íons absorvidos pela superfície das partículas; Porém o termo colóide (do Francês, *colle*) foi introduzido apenas em 1861, por Graham [99,100].

Em geral, estas dispersões coloidais são utilizadas para embeber matrizes poliméricas, de modo a proteger os clusters (pequenos aglomerados ou centros reativos), e alcançar melhorias relativas às características dos materiais em questão. Desde então, surge um grande interesse na incorporação de nanopartículas numa variedade de matrizes, os chamados filmes nanocompósitos [101], o que possibilita o melhor controle de propriedades físicas e químicas, estendendo suas utilidades.

Para obter estes filmes, podem-se utilizar duas diferentes aproximações: *in situ* e *ex situ*. No primeiro método, clusters de metal são gerados no interior da matriz polimérica, podendo ser de forma decompositiva (termólises, fotólises, etc.) ou mesmo pela redução química de íons metálicos. Já no método *ex situ*, os clusters são gerados fora da matriz e posteriormente dispersos sobre o polímero. Esta formação proporciona aos filmes características únicas, de modo a serem empregados na confecção de filtros de cor para luz estável, diminuindo o índice de refração dos materiais envolvidos, em aparelhos ópticos não-linear, sensores ópticos, etc. [19].

Podem-se encontrar ainda formas de deposição de nanopartículas sobre os polímeros que lançam mão do crescimento das partículas coloidais. Tal método origina-se quando as nanopartículas se comportam como centros de nucleação de reduções de íons metálicos, podendo modificar seus tamanhos variando a concentração das partículas obtidas inicialmente pelo método redutivo.

Outro método recentemente utilizado é a deposição espontânea de partículas para se obter superfícies bimetálicas para gerar novos modelos de células de combustível anodo catalítico. O processo apresenta a formação de ilhas metálicas sobre o substrato, sendo controladas variando o tempo de exposição à solução ou por repetitivas realizações de deposição [102].

A borracha natural apresenta em sua composição, partículas com tamanho variando entre 0.2 e 0.5 micrometros com núcleos naturais cobertos com uma fina camada de proteínas adsorvidas pelas moléculas. Vários tipos de proteínas, dependendo da composição dos aminoácidos, são encontradas no látex, as quais têm sido estudadas com respeito a sua atuação no crescimento e estabilização das partículas depositadas, apresentando cerca de 316 aminoácidos. Além disso, refere-se à prata e o ouro por demonstrarem alta interação com grupos de aminoácidos, o que faz destes elementos ótimas opções para aplicá-los junto a borracha natural. Sabe-se ainda da utilização de enzimas puras, como  $\sigma$  - Amilase, para realizar a redução de  $\text{AuCl}_4^-$  mantendo a atividade biológica no composto após a redução. Este tipo de enzima apresenta ligações SH livres e expostas que por sua vez tem grande afinidade ao ouro, podendo formar uma nova ligação entre Au-S [103].

Há ainda outras aplicações de partículas coloidais de polímeros como poli(metil metacrilato) (PMMA) em filmes de borracha natural. Contudo, ao se produzir tais filmes é necessário levar em consideração alguns fatores como força iônica e pH da dispersão além da concentração do látex bem como o tempo de imersão da matriz na solução [104].

Baseado nos compostos químicos utilizados na síntese de nanopartículas e na possibilidade da utilização de polímeros como substituinte destes compostos, bem como a necessidade atual de se obter materiais com bom custo benefício, pesquisadores do mundo inteiro desenvolveram a chamada *química verde* apresentando boas propriedades e aplicações sem agredir o meio ambiente. Compostos naturais são utilizados com propósito de não obter a geração de resíduos provenientes de agentes redutores, ou mesmo solventes, utilizados nas sínteses. Dentre a imensa quantidade de trabalhos



publicados citamos a utilização de polímeros tais como a Quitosana [105], a Goma Arábica [106], extratos de frutos [107], folhas de árvores frutíferas [108] e grãos [109], ou ainda, componentes microbiológicos obtidos a partir de algas marinhas [110], fungos [111] e bactérias [112]. Na maioria destes casos, o pesquisador necessita de conhecimentos específicos principalmente no que abrange a área microbiológica e em algumas das rotas utilizadas para tais sínteses desprende-se um longo tempo para a formação das nanoestruturas.

No entanto a borracha natural, que é um polímero natural, de baixo custo e ampla produção no Brasil, bem como de fácil obtenção e manuseio, pode ser então incluída na lista de materiais com possibilidade de aplicação na síntese de nanoestruturas por meio da química verde. Na literatura é possível encontrar a síntese de nanopartículas através da utilização de látex extraído de outras árvores da família das Euforbiáceas, como por exemplo, o pinhão manso (*Jatropha curcas*) [113] bem como o extrato das sementes [114] utilizado como composto líquido e inserido diretamente na solução aquosa de  $\text{AgNO}_3$ .

A utilização do látex para a síntese de nanopartículas de prata foi também encontrada na literatura por meio do uso de látex de seringueiras [115], utilizando, porém apenas uma fase obtida após a centrifugação do látex, inserindo os sais de prata no volume da fase diluída em água, posteriormente fabricados filmes incluindo na rota da síntese, a irradiação com luz ultra-violeta destes filmes, o que torna árduo os passos para a obtenção das nanopartículas. Borracha natural epoxidada (ENR), foi também utilizada para a fabricação de nanopartículas de platina e ouro, depois de dissolvida em tolueno, e misturadas em colóides com as respectivas nanopartículas reduzidas utilizando borohidreto de sódio, de modo que a ENR funcione apenas como estabilizador para as nanoestruturas [116,117].

## CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 - Obtenção do Látex

O látex foi obtido através do método de sangria, em diferentes árvores do gênero RRIM 600 da Fazenda Indiana na região de Presidente Prudente, onde é exercida sobre o caule a uma altura de aproximadamente 1,2 m a partir do solo, com uma ferramenta cortante em forma de U.



**Figura 2:** Coleta do Látex.[118]

O corte é feito a um ângulo de  $30^\circ$  com a horizontal, atingindo cerca de metade da circunferência do tronco, removendo-se por volta de 1,5 mm de córtex para cada incisão. Por fim, o látex foi armazenado em recipientes de vidro, de coloração escura, de modo a evitar a degradação do látex pela ação da luz solar.

### 2.2 - Sais de Cloreto de ouro

Neste trabalho estão sendo utilizados sais metálicos de cloreto de ouro no estado de oxidação +3, “*Gold(III) chloride 99,99%*” adquirido da Aldrich.

### 2.3 - Preparação das Membranas de Borracha Natural

As membranas de borracha natural (BN) foram obtidas pelo método de *casting*. Utilizou-se 10 mL de látex, nas temperaturas de 65, 80 e 120°C e tempo de tratamento de 10 horas. O tempo de tratamento térmico foi definido em função do tempo mínimo necessário para a secagem do látex para as membranas de 65°C e mantido padrão para as membranas de 80 e 120°C. O látex, estabilizado em amônia a proporção de 2% em volume, é suportado em placas de Petri, de 9,5 cm de diâmetro interno e fundo reto. O tratamento térmico é feito utilizando uma estufa de secagem, modelo 520, da marca FANEM® com circulação de ar forçado, de modo a formar as membranas de borracha natural com uma espessura de aproximadamente 0,6 mm.

### 2.4 - Preparação dos Filmes Finos

Os filmes finos foram preparados depositando látex estabilizado em amônia sobre lâminas de vidro para microscopia óptica, através do método *Spin Coating*. Através da rotação, a solução depositada é espalhada uniformemente sobre toda a superfície do substrato, podendo-se controlar parâmetros de rotação. A área do filmes sobre a lâmina de vidro foi mantida próximo de 20 x 25 mm. O processo de fabricação dos filmes é dividido em dois estágios de rotação: o primeiro a 300 rpm por 5 s (espalhamento prévio); O segundo a 2000 rpm por 60 s (secagem), sendo posteriormente submetidos a processos de tratamento térmico a 65°C por 60 minutos, a fim de garantir a secagem completa dos filmes.

### 2.5 - Redução do Ouro

Inicialmente, a membrana de borracha natural é inserida em um béquer com água destilada, processada no modelo Millipore - Progard® / Lot: F7BN05480, por 30 min. para que seus poros possam se expandir. Após, dilui-se o sal de cloreto de ouro (AuCl<sub>3</sub>) numa proporção de 0.0226 g para 240 mL de água Milipore, o que equivale a uma concentração de  $3.1 \times 10^{-4}$  M, concentração escolhida em função de métodos de preparação de colóides por meio de redução química [119], eleva-se a uma temperatura de 80°C. As membranas são então colocadas na solução onde ocorre a redução do ouro (Au) e retiradas em 6, 9, 15, 30, 60 e 120 minutos de redução.

## 2.6 - Moléculas de Azul de Metileno

Uma solução de azul de metileno numa concentração de 1 m.mol/L ( $10^{-3}$  M) foi depositada sobre as membranas de borracha natural com nanopartículas de ouro através do método *dipping* por um tempo de 3 minutos de imersão. As membranas de BN/Au-AM foram utilizadas então para testes com relação as propriedades de amplificação de superfície *Surface-enhanced Resonant Raman Scattering (SERRS)* avaliada através das análises Micro-Raman operando com laser 633 nm.

## 2.7 - Moléculas de Tiofenol

Uma solução de tiofenol numa concentração de  $10^{-4}$  mol/L foi depositada sobre as membranas de borracha natural com nanopartículas de ouro para o tempo de 30 minutos de redução, através do método *dipping*, por um tempo de 3 minutos de imersão. Os compósitos foram utilizadas para testes com relação as propriedades de amplificação de superfície SERS (*Surface-Enhanced Raman Scattering*) avaliada através da técnica de espectroscopia Micro-Raman como substrato flexível para análise química, com o equipamento operando com laser 785 nm.

## 2.8 - Separação dos constituintes do látex

A centrifugação do látex foi realizada a fim de avaliar seus constituintes separadamente com desígnio de direcionar as propriedades a um número mais específico de possibilidades e atribuições, como no caso das propriedades responsáveis pela redução das nanopartículas de ouro ou mesmo as propriedades fotoluminescentes das membranas de borracha natural. Para tanto utilizou-se uma centrífuga da marca Fanem, tipo Microhemato, modelo 2410, possuindo 24 tubos de 1.5 mL cada, uma inclinação fixa de 45°, num processo de rotação a 14000 rpm durante 3 horas.

Foi possível separar em três fases o látex: Fase 1 (F1) ou fase borracha constituída fundamentalmente pelos monômeros isopreno (sólido); Fase 2 (F2) ou fase soro, característico pelos componentes não-borracha ou protéicos do látex (líquido); Fase 3 (F3) ou Fração de Fundo, composto também pelos componentes das fases 1 e 2, porém em menor quantidade além de conter íons metálicos e complexos poliméricos de maior peso molecular.

### 2.8.1 - Liofilização

Um liofilizador Edwards modelo E-C *modolyo*, foi utilizado para remover a água onde foram inseridas membranas de borracha natural, a fim de verificar os constituintes da borracha liberada em solução. Após o congelamento das amostras, a água contida é removida por sublimação em uma câmara de vácuo, sendo retirada da mesma através de uma bomba de sucção. Após a liofilização o composto restante foi avaliado através da técnica de termogravimetria acoplada a espectroscopia FT-IR (TG/FT-IR). As fases obtidas da centrifugação do látex também foram submetidas a liofilização antes de serem estudadas por meio das técnicas de TG/FT-IR.

## **2.9 - Técnicas de Caracterização**

### **2.9.1 - Espectroscopia de absorção UV-Vis**

O espectrofotômetro utilizado é da marca *Varian*, modelo *Cary 50*, operando numa faixa de 190 a 1100 nm.

### **2.9.2 - Análises Térmicas**

#### ***2.9.2.1 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)***

Para esta análise utilizou-se o equipamento Netzsch modelo 204, onde a massa da amostra fica disposta numa panela de alumínio, e a medição é realizada em atmosfera de N<sub>2</sub> com fluxo de 15 mL/min, para uma razão de aquecimento de 10°C/min. Primeiramente, realizou-se o resfriamento da amostra até -120°C e após a estabilização do sistema, inicia-se o aquecimento até 500°C, de modo a observar o comportamento da amostra com relação aos diversos níveis de temperatura.

#### ***2.9.2.2 - Termogravimetria (TG)***

A técnica TG foi executada utilizando equipamento Netzsch modelo 209, onde a massa da amostra é inserida no cadinho (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), utilizando-se gás nitrogênio puro (15 mL/min) como gás de arraste e razão de aquecimento de 10°C/min, partindo da temperatura ambiente até 600°C.

#### ***2.9.2.3 - Acoplamento TG / FT-IR***

Na termogravimetria, o gás de arraste é utilizado para que os componentes evaporados da amostra não reajam novamente com a amostra. Em geral são utilizados gases inertes, e neste caso utilizou-se nitrogênio puro, pela dificuldade (inércia) que apresentam para reagir com outros materiais. Quando acoplados, os gases evaporados da amostra, na medida de TG, são canalizados para uma câmara no equipamento de espectroscopia FT-IR a fim de analisar simultaneamente os componentes liberados pelas amostras durante o processo de aquecimento. A espectroscopia de FT-IR é a técnica mais usada para o estudo da estrutura química e da variação da estrutura em materiais

orgânicos e poliméricos. Radiação Infra-vermelha (IR) causa o movimento vibracional nas ligações químicas e a absorção desta radiação, pode ser monitorada para determinar a estrutura química e a variação estrutural da amostra em questão. No final de cada medida os espectros são unidos pelo *software* formando uma imagem em três dimensões (3D), onde se pode observar o início e final de cada reação ocorrida nas medidas de TG em função do número de onda característico de cada reação.

Nestas análises utilizou-se o equipamento da marca NETZSCH modelo 209, na faixa de temperatura ambiente ( $\sim 25^{\circ}\text{C}$ ) até  $600^{\circ}\text{C}$ , a uma razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ , em um cadinho de alumina em atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de  $25\text{ mL}/\text{min}$ . Os espectros de FT-IR foram registrados num espectrômetro da marca Bruker modelo Vetor 22 com número de onda que percorre o intervalo de  $600 - 4000\text{ cm}^{-1}$  com  $4\text{ cm}^{-1}$  de resolução espectral, e um detector MCT.

### 2.9.3 - Microscopia de força atômica (AFM)

As imagens obtidas por meio da microscopia de força atômica foram coletadas utilizando um equipamento Digital, modelo Nanoscope IV com ponta de nitreto de silicene, da Universidade de Windsor no Canadá, sob orientação do Prof. Dr. Ricardo F. Aroca. Parâmetros de análises foram utilizados como velocidade ou frequência de *scan* em  $1,97\text{ Hz}$ , Velocidade da ponta em cerca de  $39,5\text{ }\mu\text{m}/\text{s}$ , linhas ou *pixels* com resolução de  $1024 \times 1024$ , *amplitude set point* entre  $1,0$  e  $1,4\text{ V}$ , ganho integral entre  $0,3$  e  $0,4$ , ganho proporcional em  $0,7$ , e por fim frequência do *drive* em  $303,6\text{ kHz}$ .

### 2.9.4 - Microscopia eletrônica de varredura relativo ao ambiente (ESEM) acoplado a espectroscopia de Raio-X (EDX)

As imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura (ESEM) foram, em primeira instância, realizadas junto ao grupo de pesquisa de Física e Química do Estado Sólido da Faculdade de Ciências da Universidade de Valladolid na cidade de Valladolid, Espanha, coordenado pelo professor José António de Saja Saéz.

Utilizou-se o equipamento operando na potência de  $10000\text{ keV}$ , ampliação de até  $200000$  vezes, a uma pressão de  $0,9\text{ torr}$  no compartimento da amostra.

Outras análises foram realizadas junto ao grupo de pesquisa do departamento de Química e Bioquímica da Universidade de Windsor – Canadá, coordenado pelo Prof. Ricardo F. Aroca. Um equipamento da marca FEI Quanta 200 equipado com um

*Everhart-Thornley* detector secundário de elétrons e um detector *backscatter* de estado sólido, com ampliações de até 30.000 vezes, com distância entre o canhão de elétrons e a amostra de cerca de 10 mm, pressão de 70 Pa., e *spot* de 3 V, para diferentes ampliações.

### 2.9.5 - Espectroscopia micro-Raman

A espectroscopia Raman foi realizada com as linhas de laser 514, 633 (He-Ne) e 785 nm com uma potência máxima de 4,5 mW, usando um equipamento Micro-Raman *Renishaw 2000*, equipado com um microscópio *Leica*, um detector CCD e um espectrograma com 2400 g/mm. As análises foram realizadas em diversos pontos da amostra como método comparativo, e apresentadas com 5 acumulações, utilizando apenas 5% da potência do laser afim de não danificar as amostras. Os estudos relativo ao efeito SERS e SERRS foram desenvolvidos utilizando-se o laser com apenas 1% da potencial operacional e apenas uma acumulação.

### 2.9.6 - Espectroscopia de Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência foram realizadas por meio de medidas de emissão independente do tempo (laser) e Excitação seletiva. No primeiro caso, a excitação é realizada por meio de uma fonte de luz contínua (CW) para a excitação das amostras de borracha natural. A luz emitida pela amostra é direcionada por meio de um sistema de lentes para a abertura do espectrômetro (SPEX 0,5M) com filtro de luz (*Oriel 570*). No espectrômetro a luz é resolvida em suas componentes por meio de uma grade de refração e, na saída, detectada usando uma fotomultiplicadora *Hamamatsu* (FTM). A intensidade da luminescência é detectada como uma fotocorrente que é amplificada, invertida e convertida para um sinal de voltagem. A intensidade de excitação foi modulada por um *chopper* (*Scientific Instruments - Mod SC3*) em uma frequência de 40 Hz. A variação de temperatura da amostra é feita num criostato de circuito de Hélio fechado na região de 4 a 300K.

Para a excitação seletiva, a intensidade da luminescência é registrada como função do comprimento de onda de excitação, utilizando uma fonte de excitação de lâmpada de Xe, com linha de excitação tomada a 1,5 nm [120].



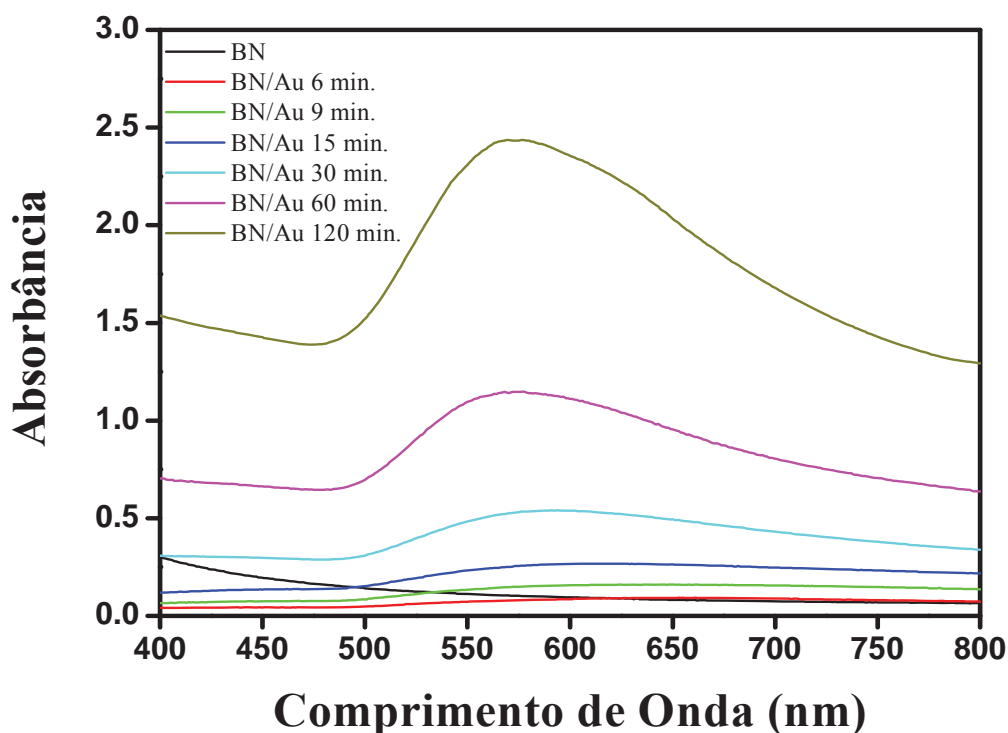
## CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 - Estudo da influência da temperatura de tratamento térmico sob a redução das nanopartículas de ouro

Neste item apresentam-se estudos de caracterização por meio de espectroscopia UV-Vis, Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Microscopia de Força Atômica (AFM) e Espectroscopia FT-IR modo ATR de membranas de borracha natural obtidas pelo tratamento do látex através do método *casting* para as temperaturas de tratamento térmico iguais a 65, 80 e 120°C.

#### 3.1.1 - Espectroscopia UV-Vis

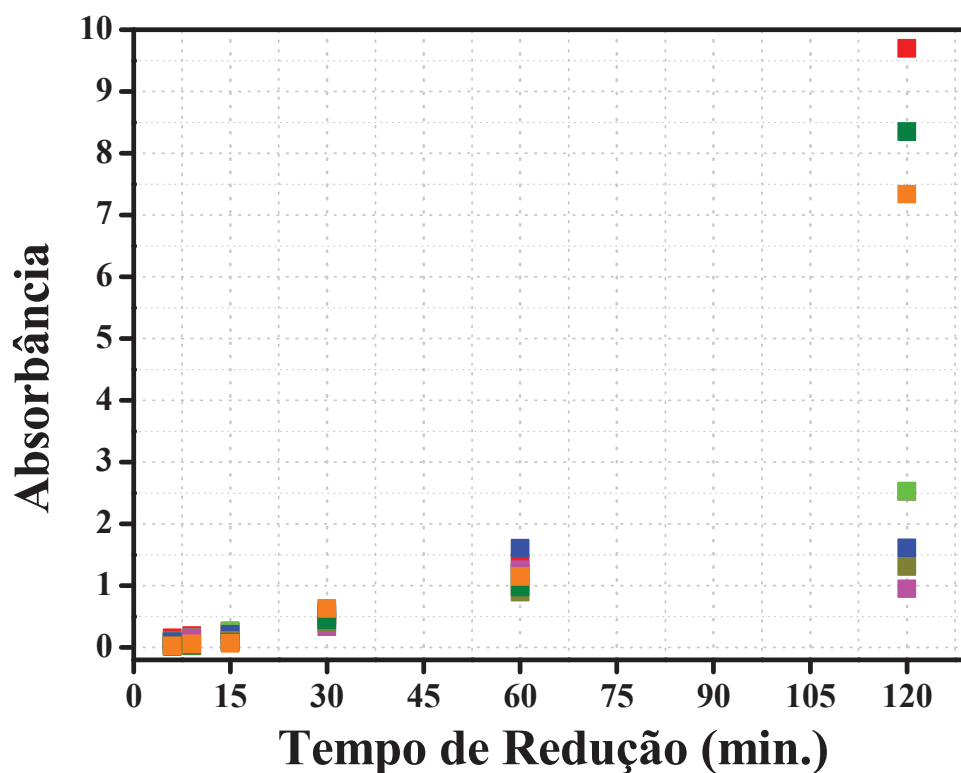
Na Figura 3 apresenta-se os espectros UV-Vis obtidos das membranas de borracha natural com nanopartículas de ouro preparadas a 65°C de tratamento térmico.



**Figura 3:** Espectroscopia UV-Vis para diferentes tempos de redução de nanopartículas de ouro comparados a membrana de borracha natural pura obtidas à 65°C.

Observa-se uma banda característica próxima de 560 nm atribuída ao *plasmon* de ressonância das nanopartículas de ouro [20,99]. A evolução temporal, medida do

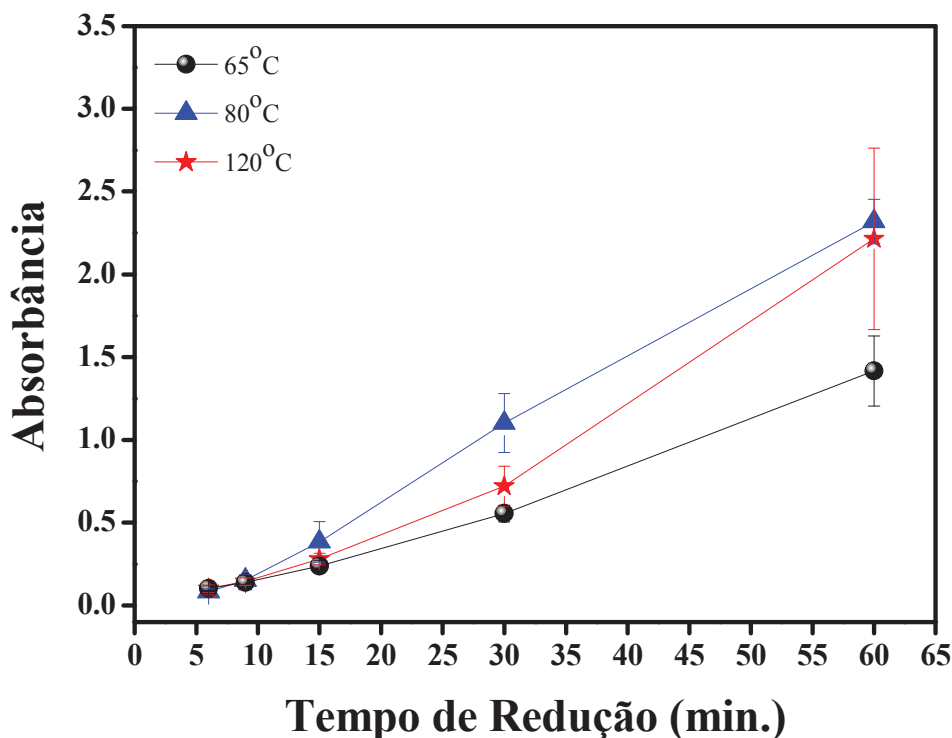
aumento no máximo da banda de absorção em função do tempo de redução, foi avaliada para diferentes gamas de amostras preparadas a partir de diferentes coletas de látex, resultados referentes a Figura 4.



**Figura 4:** Estudo comparativo analisando o comportamento da banda de absorção das membranas de borracha natural preparadas a 65°C e 10 horas de tratamento térmico para os diferentes tempos de redução de nanopartículas de ouro.

A evolução temporal apresenta um caráter exponencial em função do aumento do tempo de redução obtendo-se boa reprodutibilidade dos resultados até 30 min. de redução, tornando-se incoerente a utilização do tempo de 120 min. de redução devido a grande discrepância obtida, o que limita o tempo de redução máximo em 60 min.

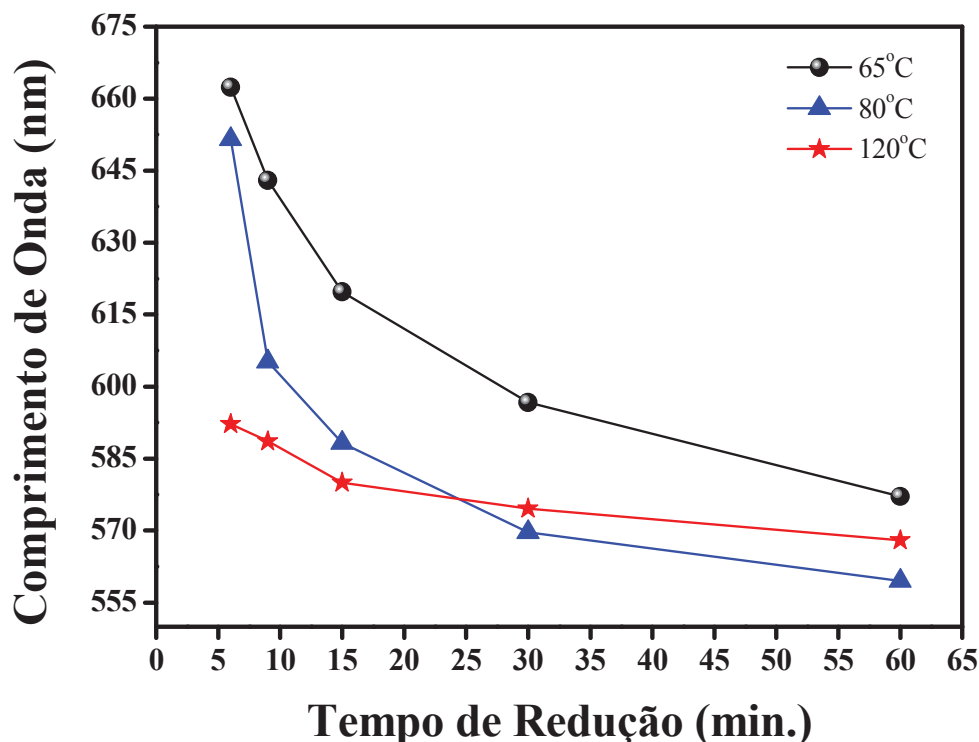
A avaliação da evolução temporal das nanopartículas na superfície das membranas de borracha natural comparando as temperaturas de preparação, em 65, 80 e 120°C, está sendo apresentada na Figura 5.



**Figura 5:** Comparativo analisando o comportamento da banda de absorção das membranas de borracha natural preparadas a 65, 80 e 120°C de tratamento térmico.

Os resultados demonstram que as membranas preparadas a 80°C tem maior quantidade de nanopartículas formadas na superfície atribuído a maior intensidade das bandas de absorção. Esta intensidade pode ser variável quando avaliado, por exemplo, o tempo de 60 min. de redução para as membranas preparadas a 120°C, que poderia apresentar maior intensidade quando considerado o desvio padrão, que supera a intensidade das membranas de 80°C para o mesmo tempo de redução. Observações experimentais demonstraram que as membranas de borracha natural preparadas a 120°C favorecem a formação de nanopartículas atribuído a degradação de componentes não formados quando preparadas as membranas a 65 e 80°C.

Na Figura 6 apresenta-se um estudo comparativo dos comprimentos de onda atribuídos a cada um dos máximos de absorção das curvas obtidas através da espectroscopia UV-Vis para os diferentes tempos de redução.



**Figura 6:** Espectroscopia UV-Vis para diferentes tempos de redução de nanopartículas de ouro comparando comprimento de onda associado aos máximos das bandas de absorção e intensidade das bandas de plasmon absorbância para membranas preparadas a 65, 80 e 120°C.

Com o aumento do tempo de redução observa-se um acréscimo na intensidade das bandas de absorção e uma diminuição relativa no comprimento de onda associado a estes máximos. Esta variação no comprimento de onda dos máximos de absorção é devido à variação no tamanho médio das nanopartículas formadas na superfície das membranas, favorecendo a formação de um tamanho específico de partícula dentre as demais partículas formadas na superfície da membrana.

Este deslocamento nos comprimentos de onda das bandas de absorção podem ainda ser relacionados ao acoplamento entre o *plasmon* de absorção das nanopartículas devido a formação de agregados na superfície.

Quando avaliadas as diferentes temperaturas de preparação das membranas de borracha natural, pode-se afirmar que, quanto maior a temperatura de preparação menor o tamanho e quantidade de agregados de nanopartículas formados na superfície das membranas.

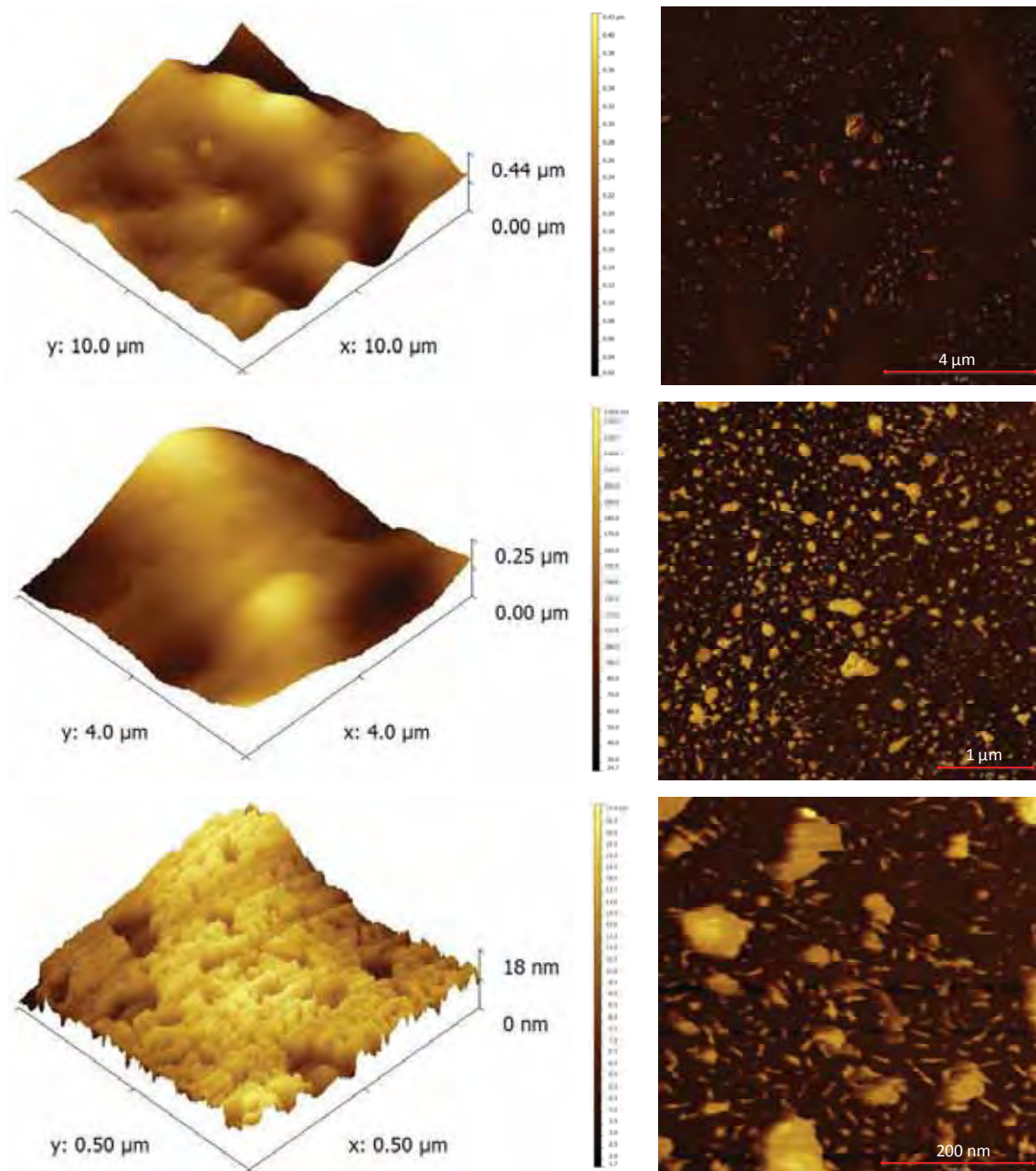
Creighton J.A. e colaboradores [121] realizaram estudos do efeito de amplificação de superfície Raman (SERS) relacionado a variações no *plasmon* de ressonância de partículas de prata e ouro em soluções aquosa devido a adsorção de moléculas de piridina. Observou-se que a variação no tempo de deposição e

concentração de solução de piridina pode gerar um crescimento ou coagulação das partículas deslocando a banda no espectro de absorção, correlacionada a adsorção de piridina sobre partículas de prata/ouro em solução.

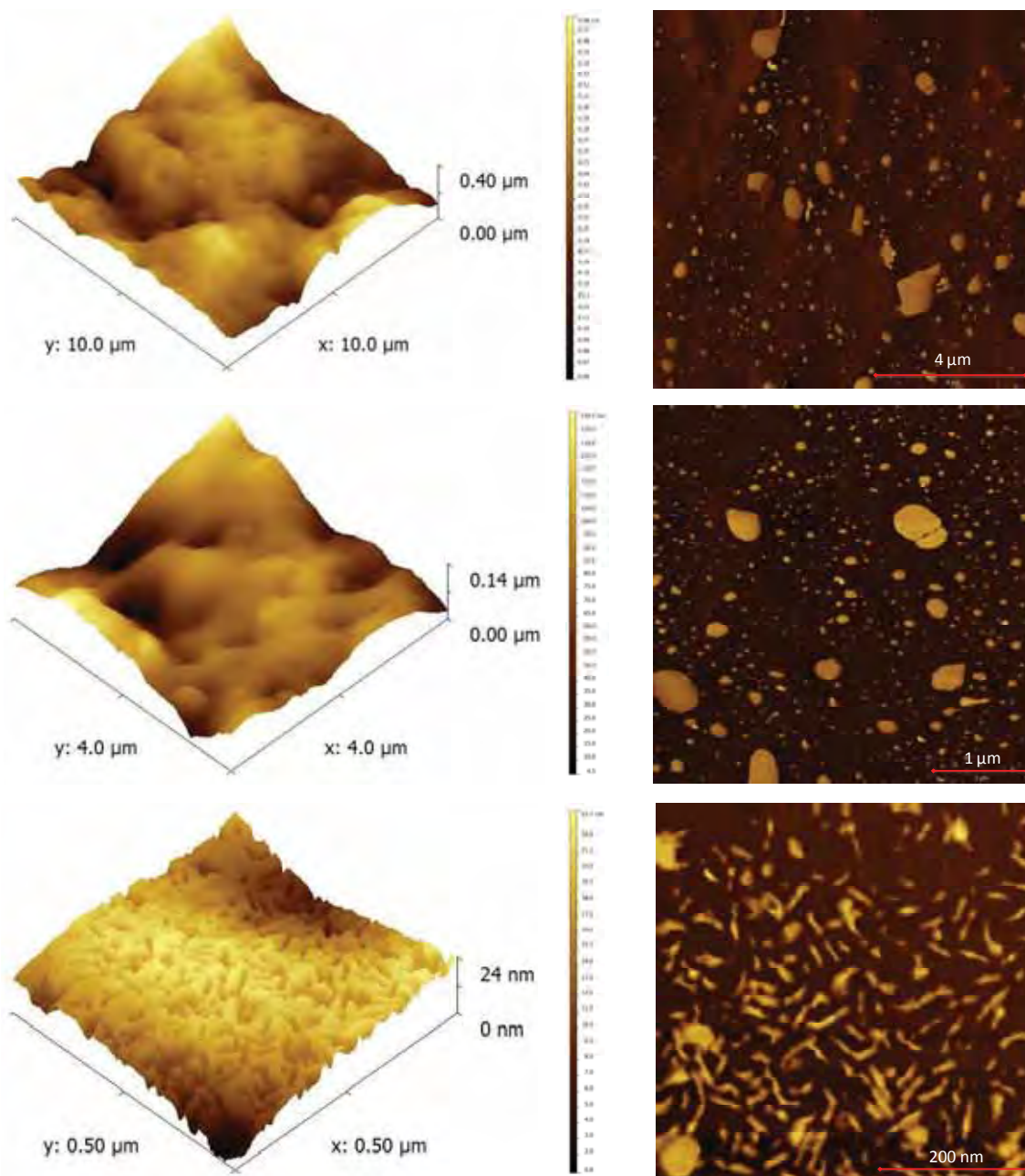
Duarte, M.A.C. e colaboradores [122], realizaram estudos por meio da técnica de espectroscopia UV-Vis com sílica cobertos com nanopartículas de ouro, depositadas sobre um substrato polimérico. Ao realizar o estiramento dos filmes observou-se um deslocamento gradual das bandas para menores comprimentos de onda devido ao aumento na separação média entre as partículas, gerando uma mudança na interação dipolar entre as partículas, o que poderia estar ocorrendo também em função do aumento no tempo de redução.

### **3.1.2 - Microscopia AFM**

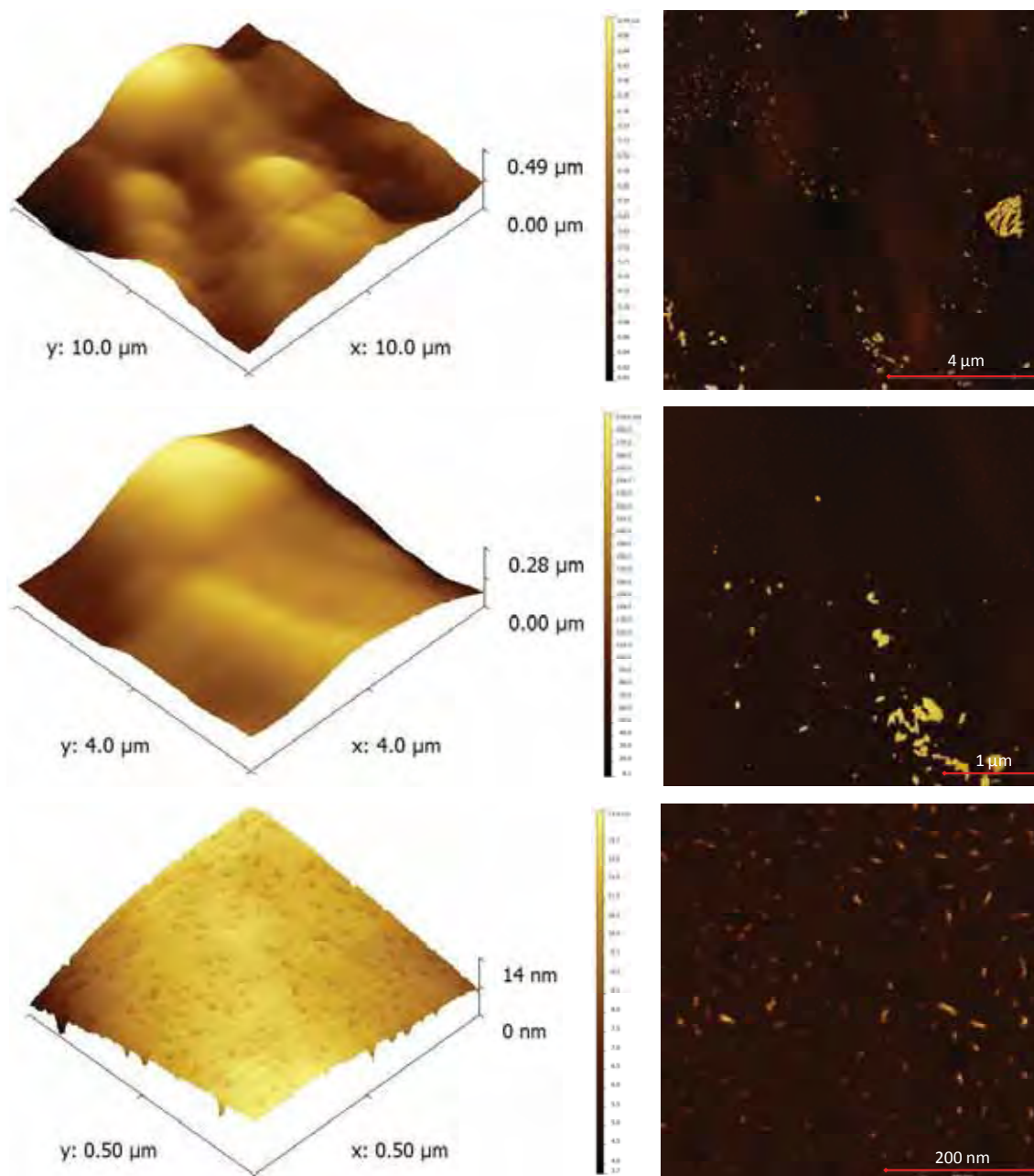
As Figuras 7 à 12 apresentam a morfologia obtida, por meio da técnica de AFM, das membranas de borracha natural pura preparadas a diferentes temperaturas de tratamento térmico, e para ambos os lados das membranas, ou seja, preparados em contato com o vidro na placa de petri e o outro lado livre para o ambiente interno da estufa. Para a definição de ambos os lados as membranas de borracha natural pura e com incorporação das nanopartículas de ouro para os diferentes tempos de redução foram inicialmente avaliadas por meio de microscopia ótica, resultados não pertinentes para o conteúdo da dissertação, essencialmente como pré-definição para as análises por meio de microscopia de força atômica.



**Figura 7:** *Imagens obtidas por meio de AFM das membranas de borracha natural pura preparadas a 65°C de tratamento térmico, resolução de 1024x1024 pixels.*

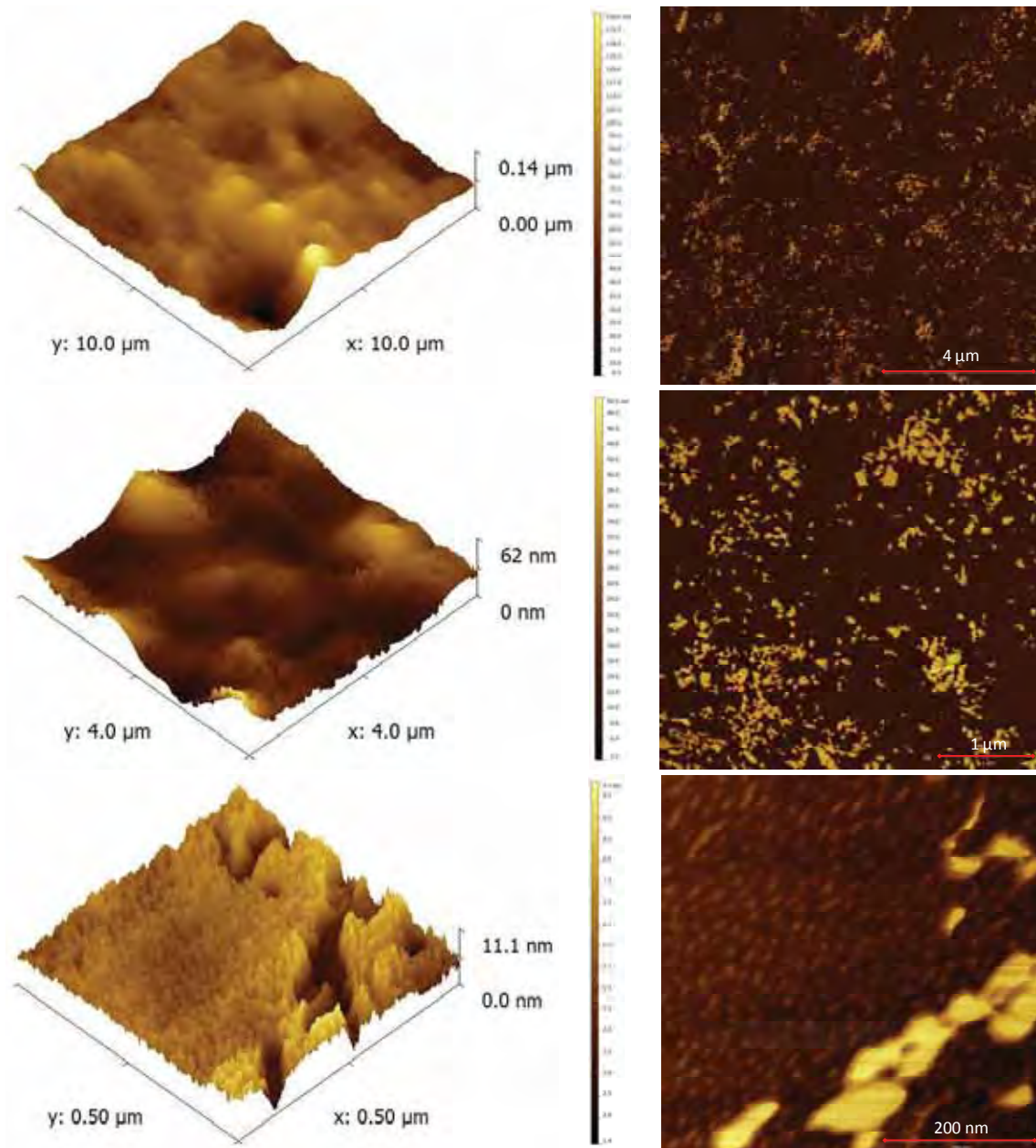


**Figura 8:** *Imagens obtidas por meio de AFM das membranas de borracha natural pura preparadas a 65°C de tratamento térmico, resolução de 1024x1024 pixels, lado preparado em contato com a placa de petri.*

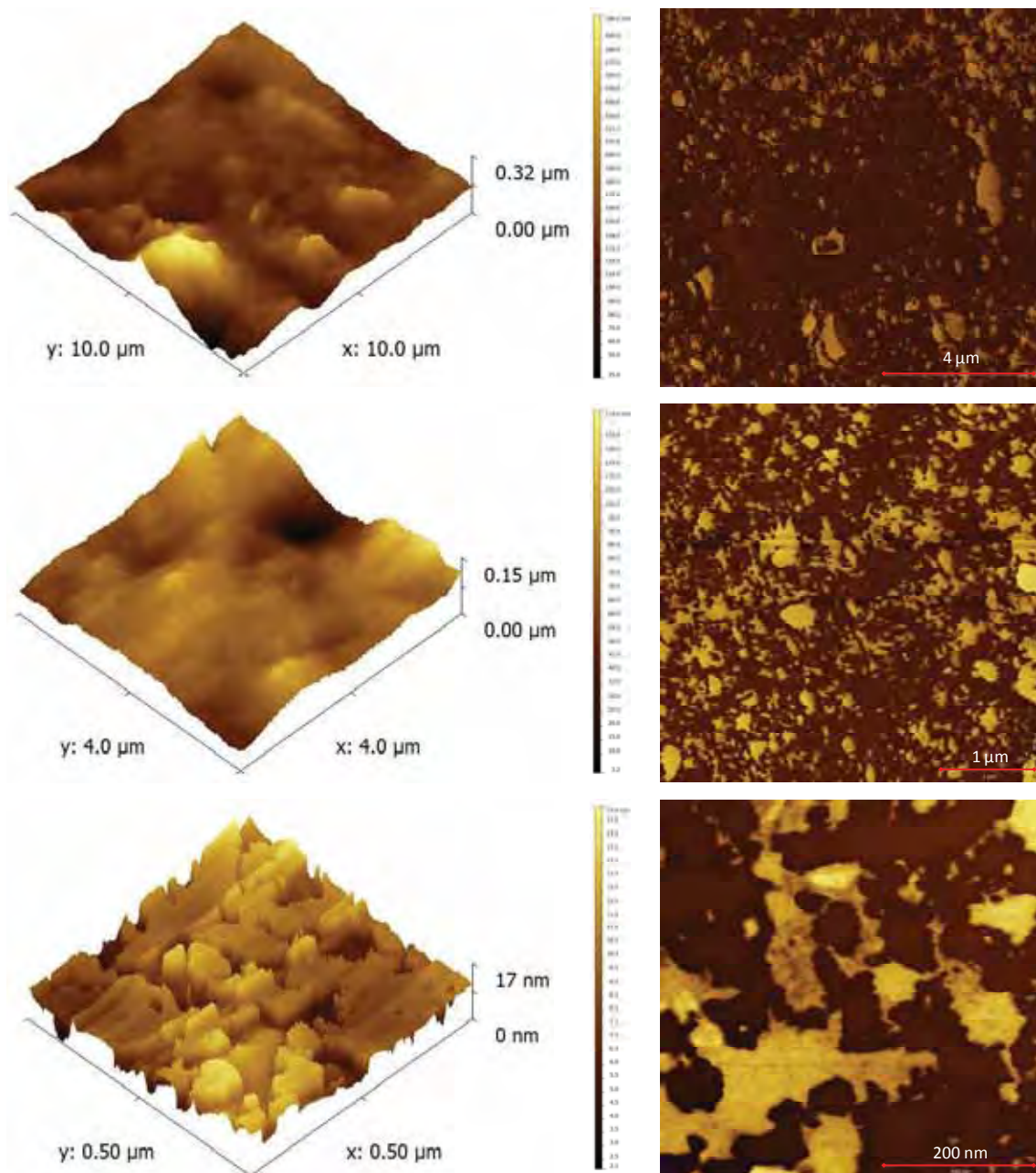


**Figura 9:** *Imagens obtidas por meio de AFM das membranas de borracha natural pura preparadas a 80°C de tratamento térmico, resolução de 1024x1024 pixels.*

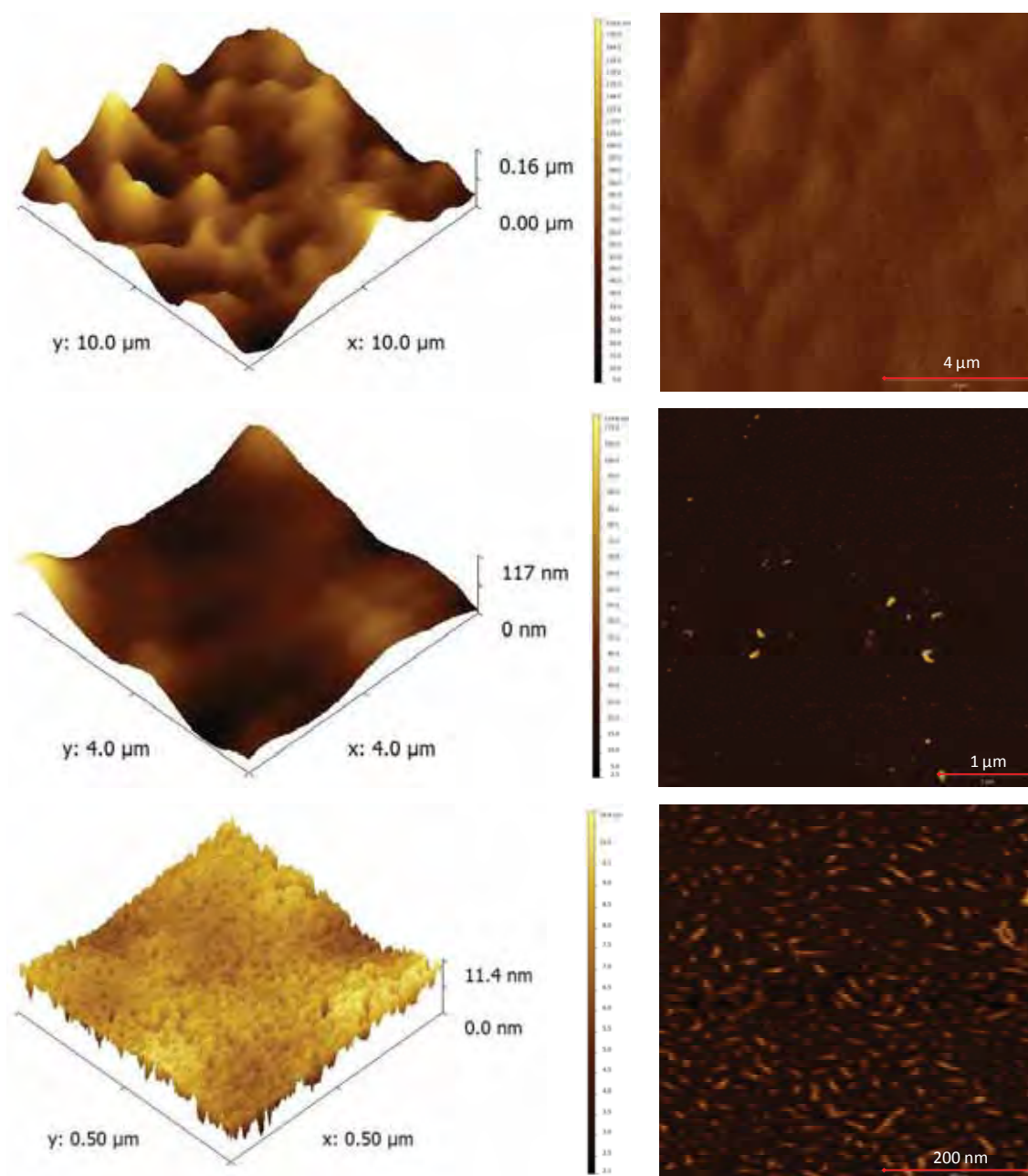




**Figura 10:** *Imagens obtidas por meio de AFM das membranas de borracha natural pura preparadas a 80°C de tratamento térmico, resolução de 1024x1024 pixels, lado preparado em contato com a placa de petri.*

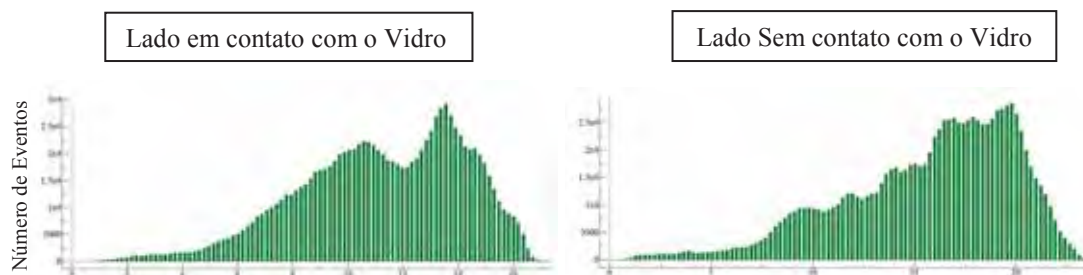


**Figura 11:** *Imagens obtidas por meio de AFM das membranas de borracha natural pura preparadas a 120°C de tratamento térmico, resolução de 1024x1024 pixels.*

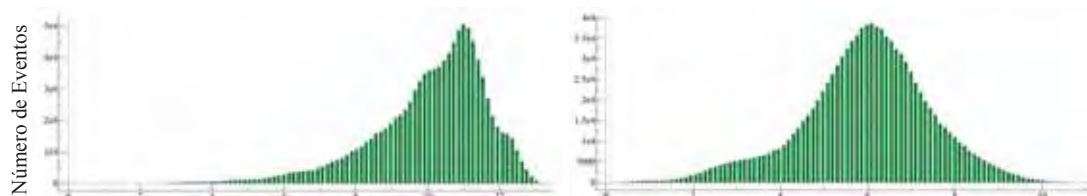


**Figura 12:** *Imagens obtidas por meio de AFM das membranas de borracha natural pura preparadas a 120°C de tratamento térmico, resolução de 1024x1024 pixels, lado preparado em contato com a placa de petri.*

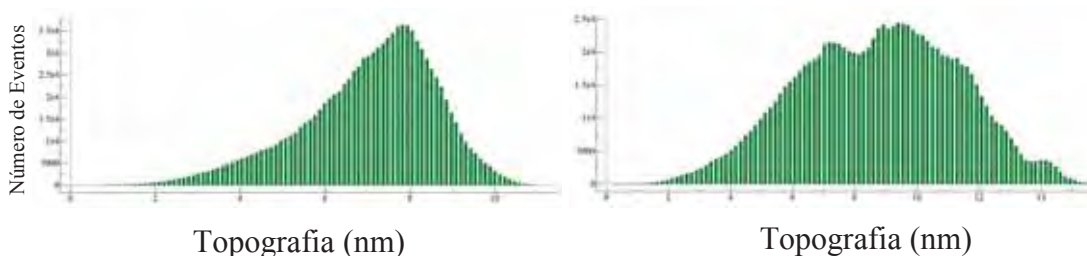
Observam-se diferenças estruturais na superfície da membrana quando comparados os dois lados, sendo que um destes teve contato com o vidro da placa de petri quando preparadas as amostras, caracterizado pela superfície mais plana. As análises de rugosidade de superfície foram avaliadas para as imagens de 500  $\mu\text{m}^2$  das amostras de borracha natural preparadas em diferentes temperaturas de tratamento térmico, apresentadas nas Figuras 13 à 15.



**Figura 13:** Análise de Rugosidade AFM das membranas de borracha natural pura ( $65^{\circ}\text{C}$ )



**Figura 14:** Análise de Rugosidade AFM das membranas de borracha natural pura ( $80^{\circ}\text{C}$ )

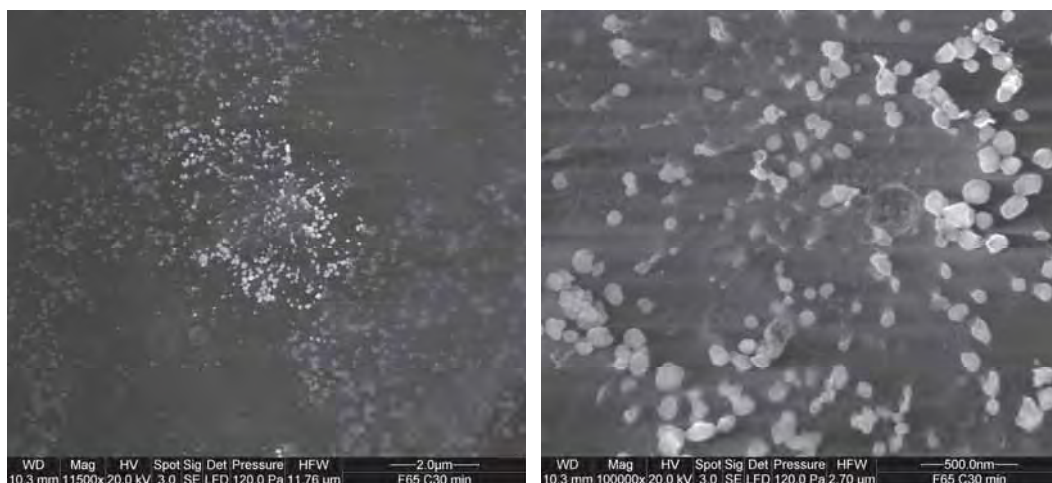


**Figura 15:** Análise de Rugosidade AFM das membranas de borracha natural pura ( $120^{\circ}\text{C}$ )

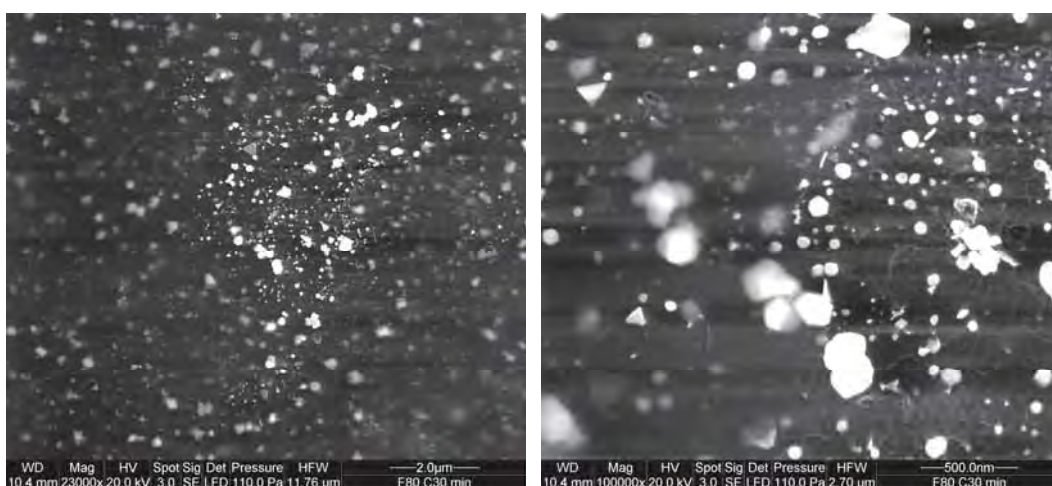
Observa-se que, apesar de a superfície em contato com o vidro apresentar uma homogeneidade de tamanhos inferior a superfície preparada em contato com o ar, nota-se que o número de eventos registrados é consideravelmente menor para esta superfície, o que nos leva a crer que estas superfícies são realmente mais planas. Outro fato importante notado é que o tamanho dos poros diminuí à medida que se aumenta a temperatura de tratamento térmico, apresentando também superfícies mais planas.

### 3.1.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura

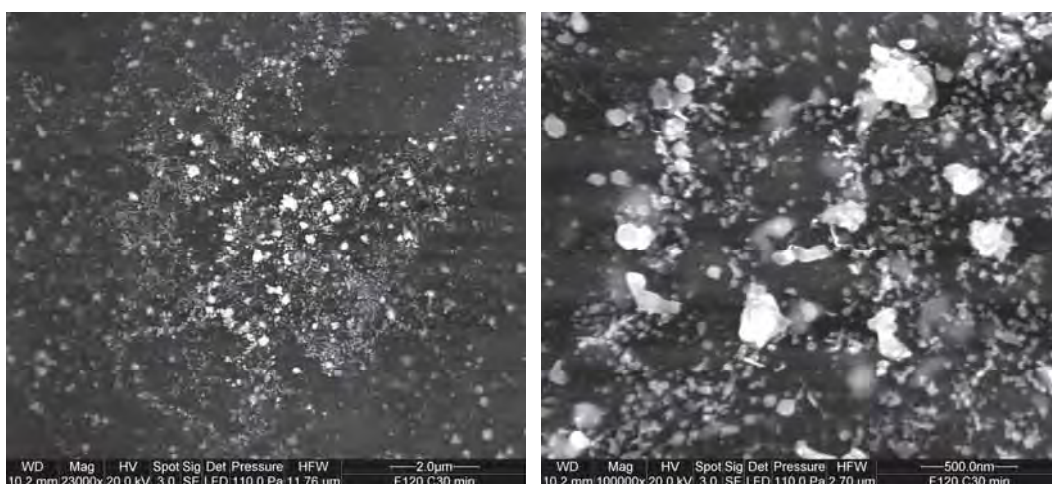
Estudos morfológicos das membranas de borracha natural preparadas a 65, 80 e  $120^{\circ}\text{C}$ , por meio de microscopia eletrônica de varredura, são apresentados nas Figuras 16 à 18.



**Figura 16:** Microscopia SEM para membranas de borracha natural preparadas a 65°C e utilizadas para a síntese de nanopartículas de ouro para o tempo de 30 min. de redução.



**Figura 17:** Microscopia SEM para membranas de borracha natural preparadas a 80°C e utilizadas para a síntese de nanopartículas de ouro para o tempo de 30 min. de redução.

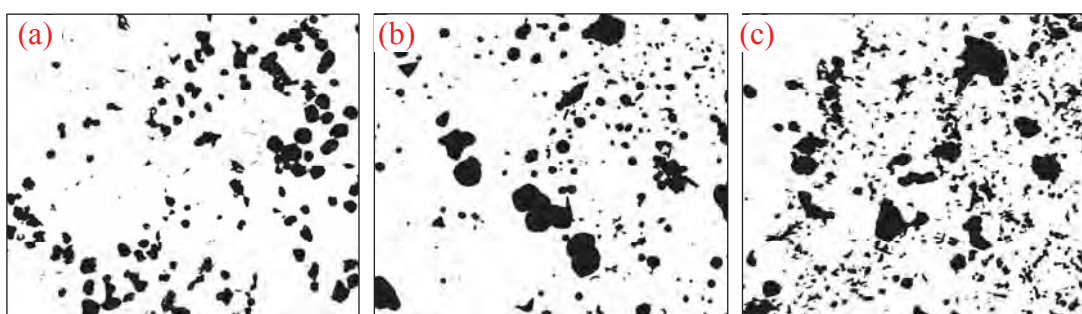


**Figura 18:** Microscopia SEM para membranas de borracha natural preparadas a 120°C e utilizadas para a síntese de nanopartículas de ouro para o tempo de 30 min. de redução.

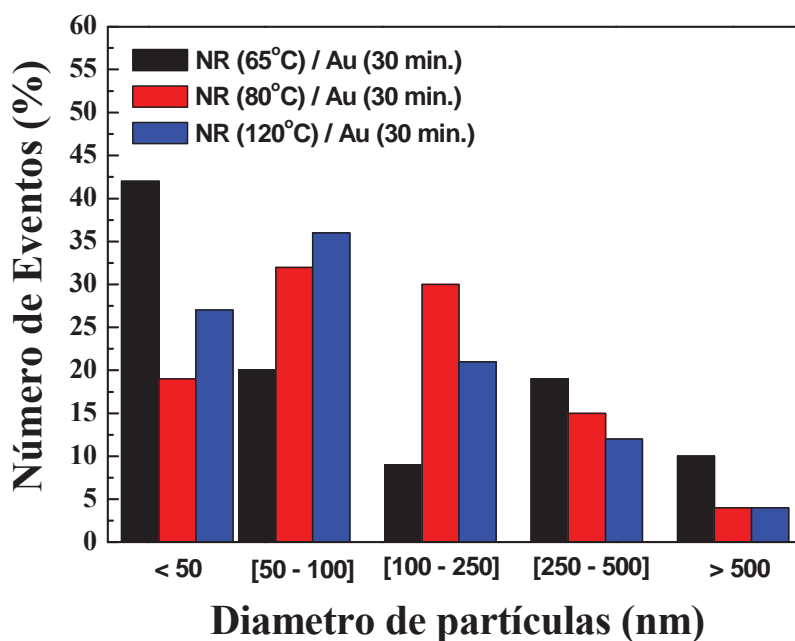
Em acordo com a avaliação dos compósitos por espectroscopia UV-Vis, nossas expectativas foram confirmadas, de modo que o aumento na temperatura de tratamento térmico favorece a formação de agregados de menores tamanhos, apresentando melhor distribuição micrométrica quando avaliadas as membranas preparadas a 80°C.

Nas imagens é possível também afirmar que, para membranas preparadas a 65°C, observa-se maior homogeneidade no tamanho e forma dos agregados, quando avaliados em escala micrométrica.

As imagens avaliadas para amplitudes de 2,70  $\mu\text{m}$  foram avaliadas por meio de um programa de edição que avalia os pixels em função do tamanho em nanômetros, a partir de uma máscara de edição. Os resultados são apresentados nas Figuras 19 e 20.

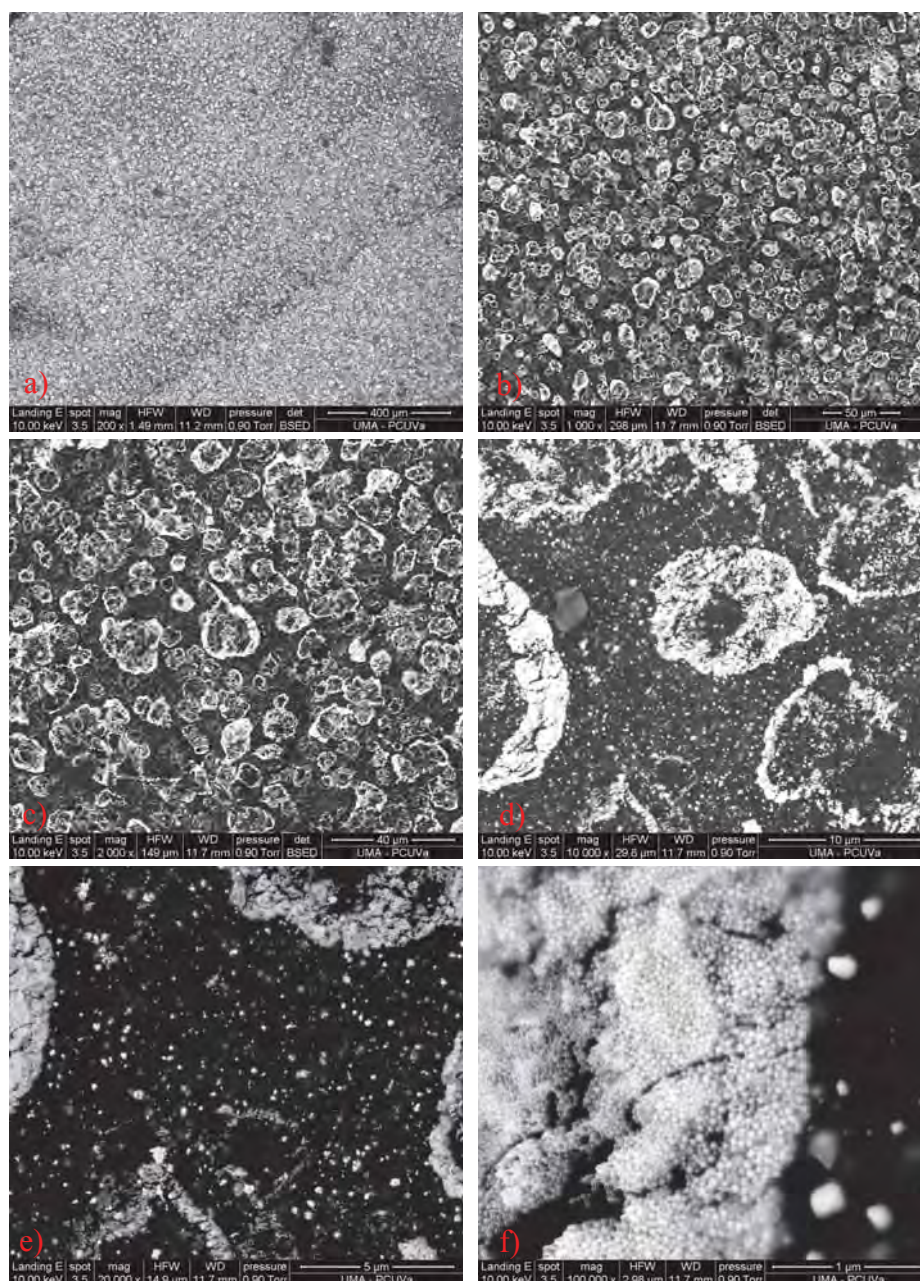


**Figura 19:** Máscara de imagens para análise de tamanho de partículas obtidas utilizando membranas de borracha natural preparadas nas temperaturas de tratamento térmico de (a) 65°C; (b) 80°C e (c) 120°C, para síntese de nanopartículas no tempo de 30 min. de redução.



**Figura 20:** Análise de tamanho de partículas (diâmetros de pixels) obtidos por meio das máscaras de análise para membranas de borracha natural preparadas a 65, 80 e 120°C de tratamento térmico para síntese de nanopartículas no tempo de 30 min. de redução.

Por meio desta análise foi possível afirmar que quanto maior a temperatura de tratamento térmico menor o tamanho dos agregados que, em geral, os agregados são formados por nanopartículas de tamanho entre 50 a 100 nm. Porém quando avaliadas as membranas por meio da espectroscopia UV-Vis, observou-se que as membranas preparadas a mais alta temperatura (120°C) apresentaram os máximos das bandas de plasmon de ressonância em menores comprimentos de onda, atribuído aos tamanhos menores ou ainda a menor quantidade de agregados formados. Este fato pode estar ligado à formação de agregados, o que estaria de acordo com os resultados avaliados por SEM. Medições realizadas na *Universidade de Valladolid* na Espanha são apresentadas na Figura 21.

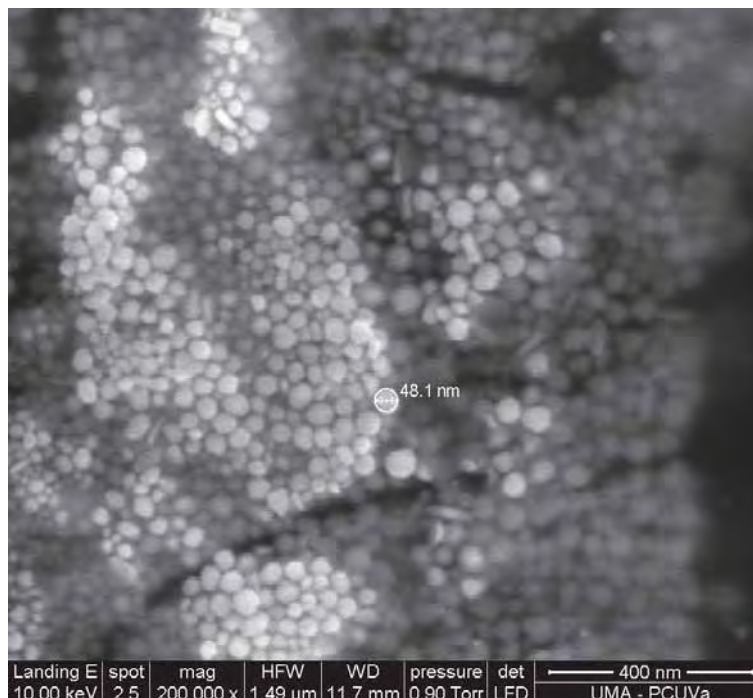


**Figura 21:** Análise SEM para a membrana de BN//Au 30 min.(a) 200;(b) 1000; (c) 2000; (d)10000; (e) 20000 e (f) 100000 vezes de aumento.

Tais análises foram realizadas para membranas de borracha natural preparadas a 65°C por 10 horas em estufa e para membranas recobertas com nanopartículas de ouro obtidas no tempo de 30 minutos de redução.

Aparentemente, observa-se uma distribuição homogênea das nanopartículas, ocupando toda a superfície da membrana, porém ao ampliar as imagens observa-se a formação de muitos sítios de nanopartículas, e entre eles, nanopartículas dispersas sobre a superfície da matriz polimérica. Na Figura 21(f) observam-se as pequenas nanopartículas esféricas aglomeradas sobre sítios de redução, formando agregados, mais numa quantidade exorbitante.

Na Figura 22 observa-se a mesma membrana, porém agora com um aumento de 200.000 vezes.



**Figura 22:** Análise SEM para a membrana de BN/Au 30 min para 200.000 vezes de aumento.

Observa-se a formação de um conglomerado não uniforme de partículas com tamanhos muito semelhantes com uma média de tamanhos de aproximadamente 48 nm. Estes resultados estão de acordo com as análises por meio da espectroscopia UV-Vis, além de demonstrar que a quantidade das nanopartículas é variável em função da coleta, ou seja, da composição do látex em questão.

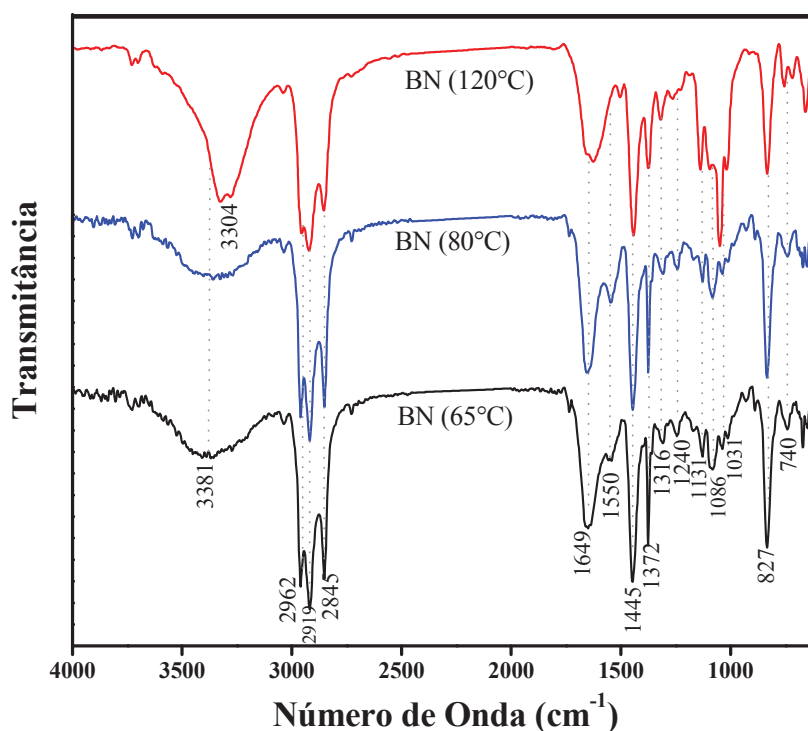
Outro fato importante a destacar é que os agregados aqui avaliados são muito maiores que os obtidos para as membranas utilizadas na análise ESEM realizada em Windsor – Canadá, porém estão ainda de acordo com os tamanhos médios avaliados por



meio do programa de edição de imagens em função dos pixels obtidos, apresentando maior quantidade de partículas com tamanhos menores que 50 nm.

### 3.1.4 - Espectroscopia FT-IR modo ATR

Com propósito de identificar diferenças estruturais entre as membranas preparadas a diferentes temperaturas de tratamento térmico foram realizadas análises por meio de Espectroscopia FT-IR modo ATR, e os resultados são apresentados na Figura 23.



**Figura 23:** Espectroscopia FT-IR modo ATR para membranas de borracha natural preparadas à temperaturas de 65, 80 e 120°C de tratamento térmico.

Com o aumento da temperatura de tratamento térmico na preparação das amostras podem ser observadas variações nos espectros relativos a composição das membranas de BN. O pico em 740  $\text{cm}^{-1}$  para as amostras de 65 e 80°C é atribuído às interações de compostos  $\text{CH}_2$  formando um dubleto em 716 e 760  $\text{cm}^{-1}$  quando avaliado para as membranas de 120°C. Além desta modificação estrutural, o pico evidenciado em 1131  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído ao estiramento C-O de éter alifático apresenta um deslocamento para 1144  $\text{cm}^{-1}$  comparado aos espectros obtidos para as membranas preparadas a 65 e 80°C. Tais compostos podem estar ligados as amidas presentes nas amostras de borracha natural, o que pode ser evidenciado pela modificação nos picos de

1550 para 1501  $\text{cm}^{-1}$  atribuído ao estiramento C-N + deformação N-H de amida secundária, paralelamente ao aumento na composição de amidas livres (interação eletrostática fraca) ou amidas A [123,124,125] considerado devido à especificidade do pico em 3304  $\text{cm}^{-1}$ . Esta variação pode ainda ser considerada como resultado da desidratação das membranas quando preparadas a 120°C. Além disso, com o aumento da temperatura, pode-se gerar a degradação de componentes não-borracha, gerando compostos de baixa massa molecular podendo ser liberados por difusão de massa durante o processo de redução.

Observam-se ainda mudanças estruturais relativos a compostos  $\text{CH}_3$  para as membranas preparadas a 120°C, relacionadas principalmente ao pico em 2962  $\text{cm}^{-1}$  atribuído a deformação assimétrica de C-H em  $-\text{CH}_3$  e a variação de 1031  $\text{cm}^{-1}$  para 1044  $\text{cm}^{-1}$  atribuído ao efeito  $\text{CH}_3$  *rock*. Os demais picos são atribuídos ao monômero isopreno principal composto da borracha natural, associados aos estudos por meio de TG/FT-IR presentes na Tabela 1 no item 3.2.3.

Em geral, as mudanças estruturais atribuídas ao aumento na temperatura de tratamento térmico, evidenciadas para as membranas preparadas a 120°C, estão relacionadas as amidas. Desta forma, atribuí-se essencialmente os compostos amidas presentes na borracha natural a redução/estabilização das nanopartículas, ou seja, este composto estaria ligado principalmente ao controle de crescimento das nanopartículas na solução (quando liberados), atribuído segundo os resultados anteriores observados em função da variação da temperatura de tratamento térmico.

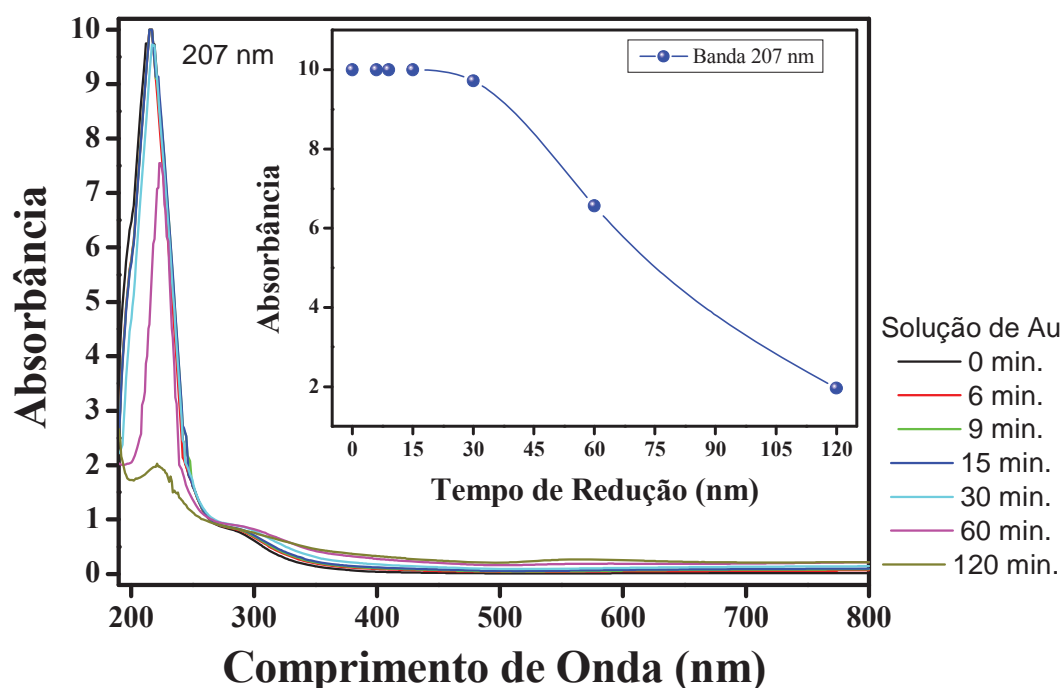
### **3.2 - Estudo da solução utilizada na síntese de nanopartículas de ouro.**

Realizou-se ainda o estudo do comportamento das soluções utilizadas na síntese de nanopartículas de ouro, através das técnicas de UV-Vis no intuito de analisar a formação das nanopartículas e/ou de agregados em solução. Apesar dos estudos apresentados nos itens anteriores, limitaremos para os estudos desta tese a avaliação dos resultados obtidos apenas para as membranas de borracha natural preparadas a 65°C de tratamento térmico, atribuído a homogeneidade no tamanho dos agregados e partículas obtidas bem como a transparência das membranas de borracha natural, o que diminuí significativamente com o aumento da temperatura do tratamento térmico na obtenção das amostras.

As soluções utilizadas na síntese de nanopartículas foram ainda avaliadas com relação à formação de nanopartículas conforme apresentadas nas Figuras 24 à 26 antes e durante a síntese das nanopartículas de ouro.

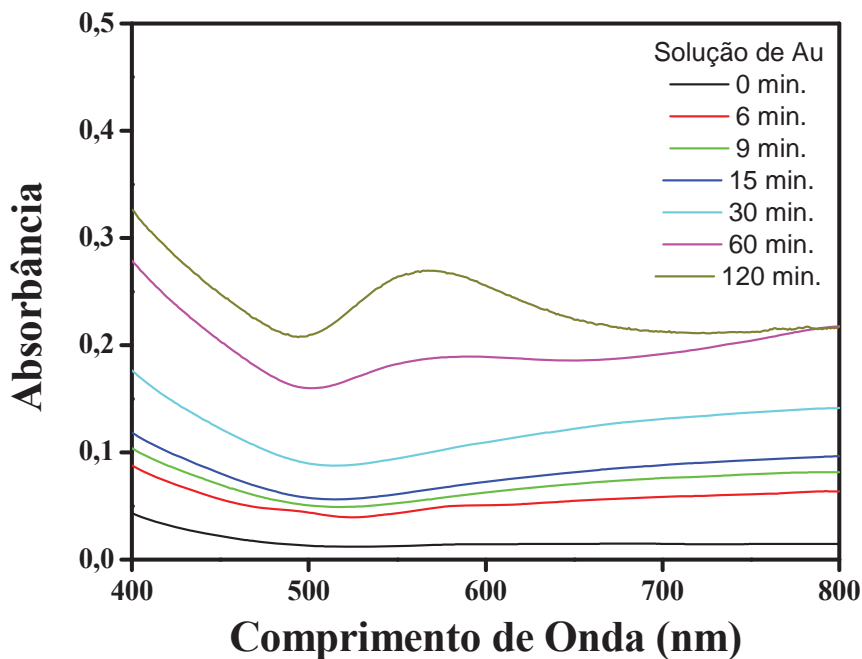
Observam-se a formação de três regiões características nas curvas obtidas para as análises de solução, bandas próximas de 207, 280 e 560 nm.

Na Figura 24, a evolução temporal das bandas próximo de 207 nm é avaliada como sendo características dos íons de Au presentes na solução. Observando-se uma diminuição na intensidade da absorção a partir de 30 minutos de redução, ou seja, a partir de 30 minutos a quantidade de nanopartículas reduzidas é significativa a ponto de mudar a concentração da solução.



**Figura 24:** Espectroscopia UV-Vis para os diferentes tempos de redução de nanopartículas de ouro na dispersão coloidal comparados a solução aquosa de AuCl<sub>3</sub> sem a inserção de membranas de BN e estudo comparativo entre a variação na intensidade das bandas de absorção em 207 nm em função do tempo de redução (in set).

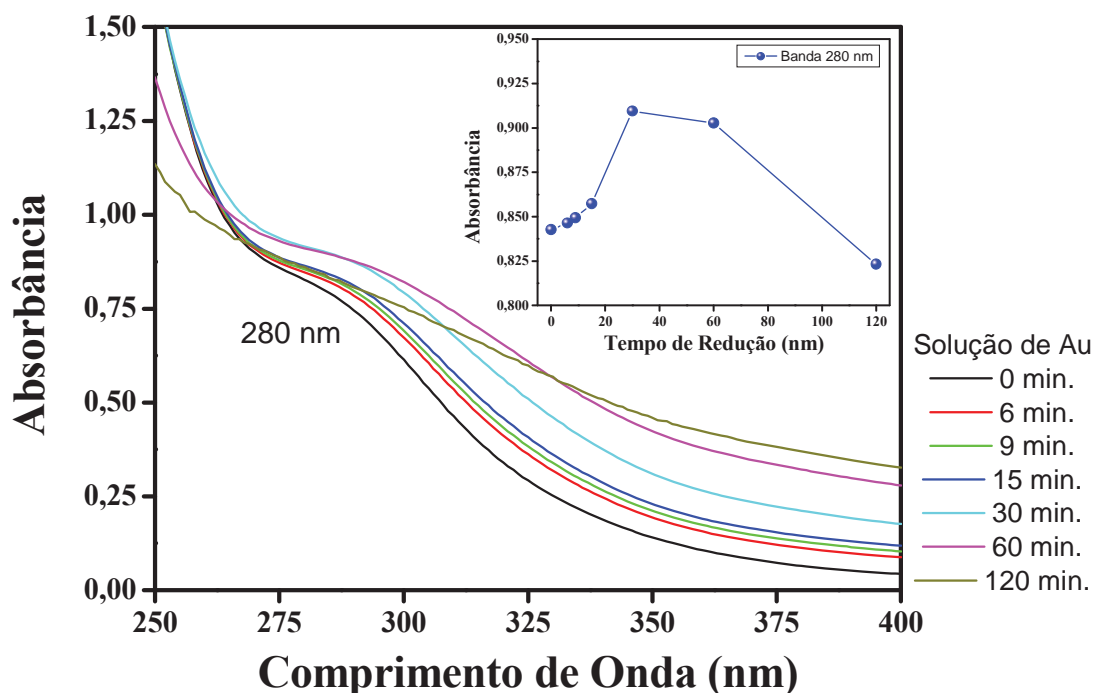
Na Figura 25 as bandas próximas de 560 nm apresentam comportamento semelhante à cinética observada com relação às bandas obtidas próxima de 207 nm.



**Figura 25:** Espectroscopia UV-Vis para os diferentes tempos de redução de nanopartículas de ouro na dispersão coloidal comparados a solução aquosa de  $\text{AuCl}_3$  sem a inserção de membranas de BN, avaliando a banda de absorção em 560 nm.

O aumento na absorbância das nanopartículas na dispersão coloidal a partir de 6 minutos indica a formação de nanopartículas, neste caso devido a largura da banda e por apresentar centro em torno de 700 nm pode-se atribuir a formação de nanotubos ou nanobastões [126]. A partir de 30 minutos de redução é possível observar o domínio da formação de nanopartículas esféricas de ouro, caracterizadas pela banda em torno de 560 nm. Este fato pode ser vinculado à mudança de coloração da solução entre 15 e 30 minutos de redução, característica da redução das nanopartículas.

Na Figura 26 é destacada às bandas obtidas próximo de 280 nm. Observa-se um aumento na intensidade das bandas até 30 minutos de redução podendo-se atribuir a fotoredução dos compostos  $\text{AuCl}_3$  (não dissociados) devido a luz ambiente em contato com a solução.

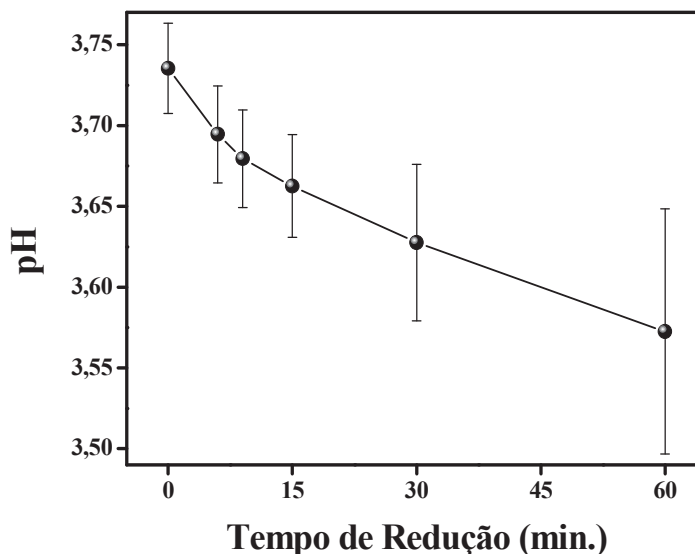


**Figura 26:** Espectroscopia UV-Vis para os diferentes tempos de redução de nanopartículas de ouro na dispersão coloidal comparados a solução aquosa de  $\text{AuCl}_3$  sem a inserção de membranas de BN, avaliação da banda em aproximadamente 280 nm. Estudo comparativo das intensidades relativas das bandas de absorção em função do tempo de redução (in set).

Após este tempo de redução observa-se a diminuição na intensidade desta banda, podendo estar relacionado à interação entre estas nanopartículas fotoreduzidas ou complexas com Cl com a superfície das membranas de BN/Au. Seja a superfície da membrana de BN carregada negativamente, as nanopartículas de  $\text{Au}^{3+}$  poderiam se ligar facilmente reduzindo a  $\text{Au}^0$  de modo que a superfície assumisse carga total nula ou ainda uma carga superficial positiva devido à nanopartículas de ouro formar um dipolo induzido. Desta forma, as nanopartículas fotoreduzidas deveriam ter uma carga negativa para associar-se com a superfície da membrana de BN recoberta com nanopartículas de Au, explicando a possibilidade de se ter um complexo de Au-Cl na superfície das membranas.

### 3.2.1 - Avaliação da variação do pH de solução durante a síntese de nanopartículas de ouro.

A variação do pH da solução de  $\text{AuCl}_3$  utilizadas na síntese de nanopartículas em função do tempo de redução está apresentado na Figura 27.



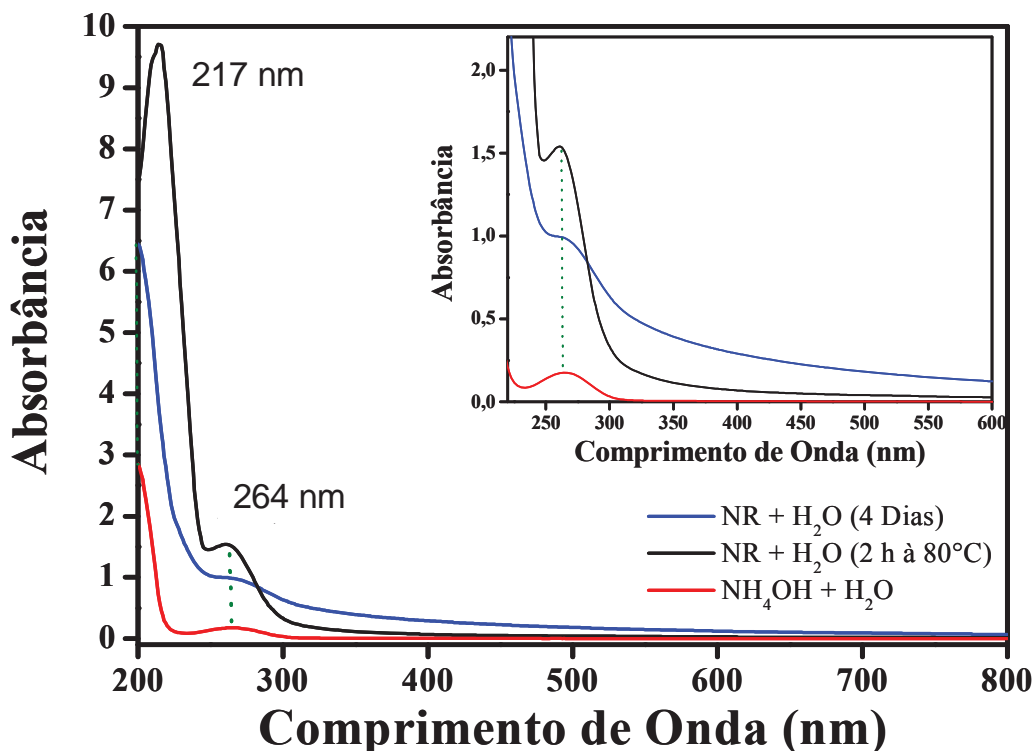
**Figura 27:** *Análise de pH para os diferentes tempos de redução de nanopartículas de ouro na dispersão coloidal comparados a solução aquosa de AuCl<sub>3</sub> sem a inserção de membranas de BN.*

Semelhante ao comportamento da evolução temporal das nanopartículas avaliado por meio da espectroscopia UV-Vis, a diminuição do pH também ocorre exponencialmente em relação ao aumento do tempo de redução. Quando dissolvido os sais de cloreto de ouro (III) em água, temos a formação de íons H<sup>+</sup> e compostos (AuCl<sub>3</sub>)OH<sup>-</sup>. Acredita-se que os íons de hidrogênio formados possam reagir com os íons de cloro após a dissociação do composto (AuCl<sub>3</sub>)OH<sup>-</sup>, proveniente da reação com os compostos liberados em solução pelas membranas de borracha natural, gerando assim a mudança de pH da solução paralelamente a redução das nanopartículas.

### **3.2.2 - Análise dos componentes liberados em H<sub>2</sub>O pelas membranas de borracha natural.**

Membranas de borracha natural foram inseridas em H<sub>2</sub>O com objetivo de identificar os constituintes da borracha liberados em solução. Cerca de 2 g de borracha natural foram utilizados em 50 mL de água Milique (ultrapura) para cada experimento. Duas avaliações foram realizadas: Na primeira a membrana ficou imersa por 4 dias em água a temperatura ambiente e num segundo teste a membrana ficou imersa por 2 horas em aquecimento a 80°C, semelhante as condições de síntese. Para questão de comparativo foi inserido a análise de solução de 2 mL de NH<sub>4</sub>OH diluído em 50 mL água, visto que tal composto contém átomos de nitrogênio, os quais acreditamos

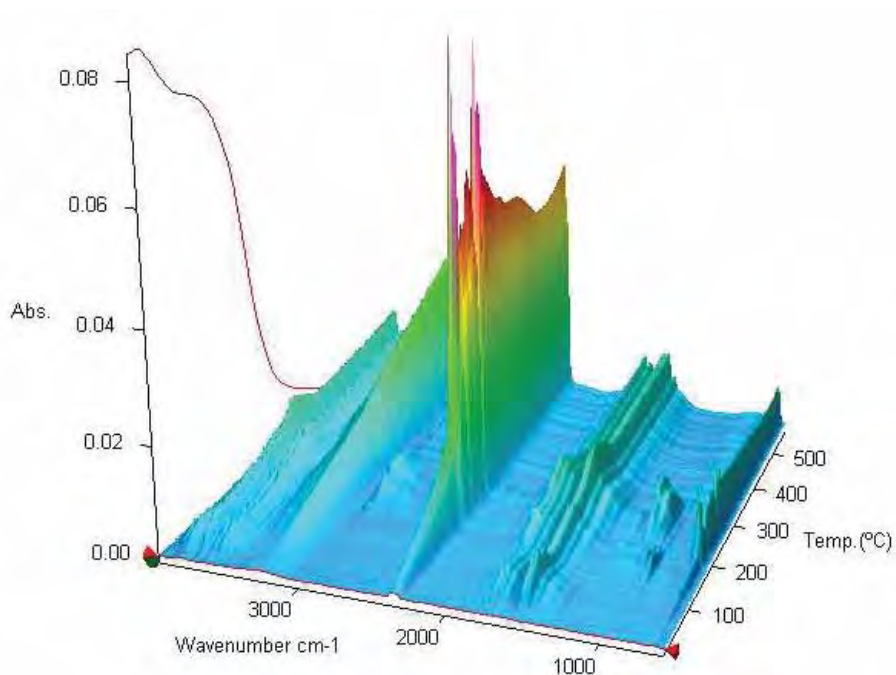
estarem envolvidos na síntese de nanopartículas. Os resultados das análises de solução através de espectroscopia UV-Vis são apresentados na Figura 28.



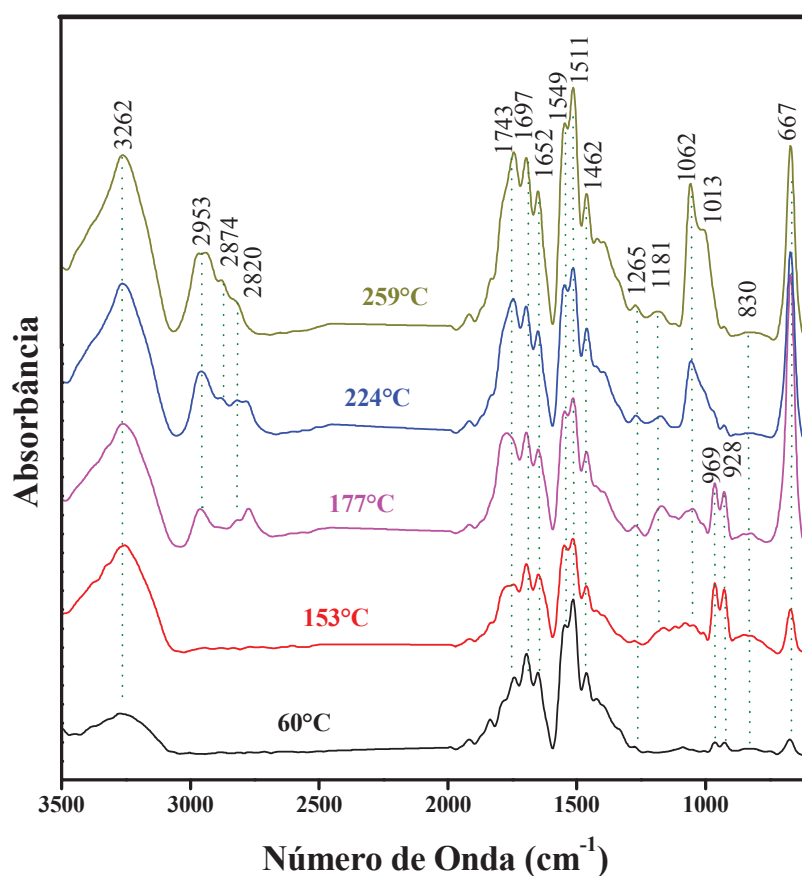
**Figura 28:** Espectroscopia UV-Vis da solução de água ultrapura após inserção de membranas de borracha natural, durante quatro dias à temperatura ambiente, e durante duas horas à  $120^{\circ}\text{C}$ , comparando a solução diluída de hidróxido de amônio. Amplificação das bandas obtidas em torno de 264 nm (in set).

Para a solução analisada após 2 horas de aquecimento com membranas de borracha natural em volume a  $80^{\circ}\text{C}$  obteve-se duas bandas de absorção aproximado em 217 e 264 nm. A banda em 217 nm não é observada para testes realizados durante 4 dias de permanência das membranas em água a temperatura ambiente. Bandas semelhantes são observadas para a solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  próximo a 264 nm, o que poderia ser uma evidência de que os compostos liberados pelas membranas de BN em solução têm composição ligada ao nitrogênio ou mesmo oxigênio, podendo estar relacionado a compostos aromáticos.

No desígnio de identificar esta composição, a solução obtida do teste de BN +  $\text{H}_2\text{O}$  por 2 horas a  $80^{\circ}\text{C}$  foi liofilizada e então avaliada através da técnica de TG/FT-IR. Os resultados são apresentados nas Figuras 29 e 30.



**Figura 29:** Imagem 3D TG/FT-IR para a solução liofilizada de  $H_2O$  onde foi inseridas membranas de BN por 2 horas a temperatura de  $80^\circ C$ .



**Figura 30:** Espectros extraídos da Imagem 3D TG/FT-IR a 60, 153, 177, 224 e  $259^\circ C$ , para a solução liofilizada de  $H_2O$  onde foi inserida membranas de BN por 2 horas a temperatura de  $80^\circ C$ .



Os compostos liberados pelas reações envolvendo as amostras em relação à temperatura de aquecimento são canalizados simultaneamente para o equipamento de FT-IR e então a imagem 3D é gerada. Para analisar os gases evaporados das medidas de TG, foram extraídos da imagem 3D os espectros referentes às temperaturas de 60, 153, 177, 224 e 259°C. Através dos espectros é possível identificar a composição da amostra em questão. Desta forma, as atribuições estão apresentadas na Tabela 1.

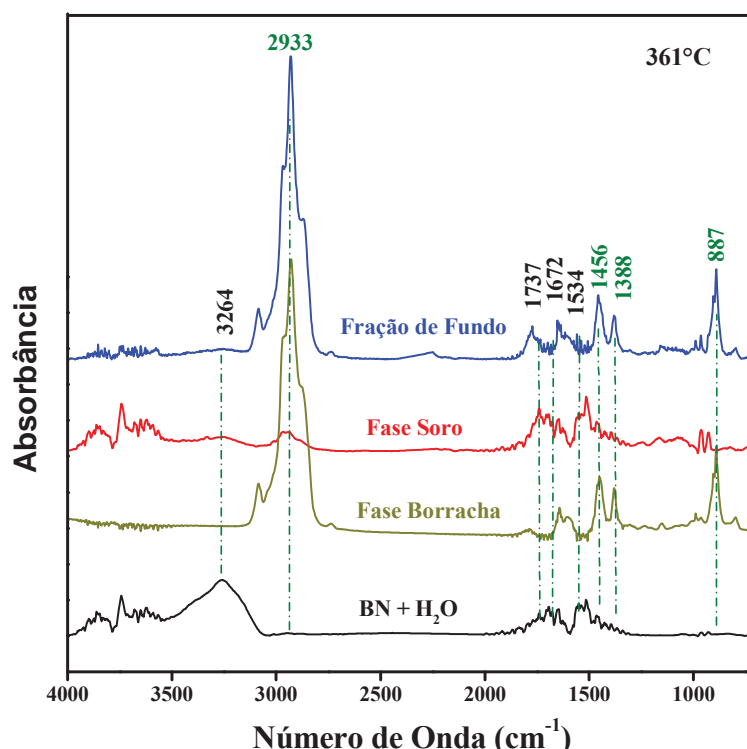
**Tabela 1:** Modos vibracionais FT-IR do 1,4 poli(cis-isopreno) [43,127,128,129].

<i>Picos obtidos na avaliação da borracha natural (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Literatura (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Atribuição</i>
667	600 - 900	Estiramento de CH fora do plano
738	741	CH <sub>2</sub> rocking
761	765	CH <sub>2</sub> rocking
833	837	=CH bending fora do plano ou deformação de C=C-H
889	893	CH <sub>3</sub> wagging
928	921	Estiramento C-C
969	964	Torção da ligação C=C
1012	1015	Estiramento C-CH <sub>2</sub>
1039	1031	CH <sub>3</sub> rocking
1062	1040 - 1080	Estiramento C-O de éster
1076	1091 - 1095	Estiramento C-CH <sub>2</sub> ou CH <sub>2</sub> twisting
1126	1128 - 1131	CH <sub>2</sub> wagging ou Estiramento C-C
1181		-CH <sub>2</sub> twist
1242	1250	CH <sub>2</sub> twist
1265	1259	Estiramento Assimétrico P=O (em PO <sub>2</sub> ) de fosfolipídios
1307	1309	CH <sub>2</sub> twisting
1375	1375	Deformação simétrica de CH <sub>3</sub>
1446	1451	Deformação - CH <sub>2</sub> -
1462		Estiramento Assimétrico CH <sub>3</sub>
1549	1530 - 1560	Amida secundária Estiramento (CN) + deformação (NH)
1660	1663	Estiramento C=C
1652	1645 - 1650	Amida Primária Estiramento C=O em junção com H de água
1697	1710	Estiramento simétrico de C=O de ácido dimérico
2725	2730	Deformação -CH <sub>2</sub> -C=CH <sub>3</sub>
1743	1738	Estiramento simétrico de C=O de éster
2820	2842	Estiramento Simétrico C-H no -CH <sub>2</sub>
2850	2854	Deformação Angular C-H on CH <sub>2</sub>
2874	2874	Estiramento Simétrico CH <sub>2</sub>
2918	2912	Deformação Simétrica C-H on -CH <sub>3</sub>
2960	2962	Deformação assimétrica de C-H em -CH <sub>3</sub>
3035	3040	Estiramento =CH
3265	3275	Estiramento simétrico N-H formando ligação hidrogênio
3960 - 3490		O-H de vapor de água

É possível verificar a presença de grupos derivados de ésteres (1040-1080, 1596 e 1755  $\text{cm}^{-1}$ ), bem como, grupos contendo átomos de nitrogênio na composição, como amidas, podendo ser característico de uma ligação entre aminas e ácidos carboxílicos (1620, 3265  $\text{cm}^{-1}$ ), ambos compostos podem estar correlacionados aos resultados obtidos através da espectroscopia UV-Vis, pois apresenta tanto ligações contendo oxigênio e nitrogênio na composição.

Outros picos relativos a ligações entre carbonos (928, 972, 1001, 1336, 1379, 2877 e 2965  $\text{cm}^{-1}$ ) podem ser característicos do isopreno, gerando mais uma possibilidade com relação aos constituintes que possivelmente estariam ligados à redução das nanopartículas por reação com as membranas de borracha natural. A liberação de amidas da cadeia polimérica pode ser atribuída a hidrólise de polímeros em água [130,131] possivelmente realizada nos grupos  $\alpha$ -terminais compostos por grupos mono- ou di-fosfato ligados com fosfolipídios [132,41].

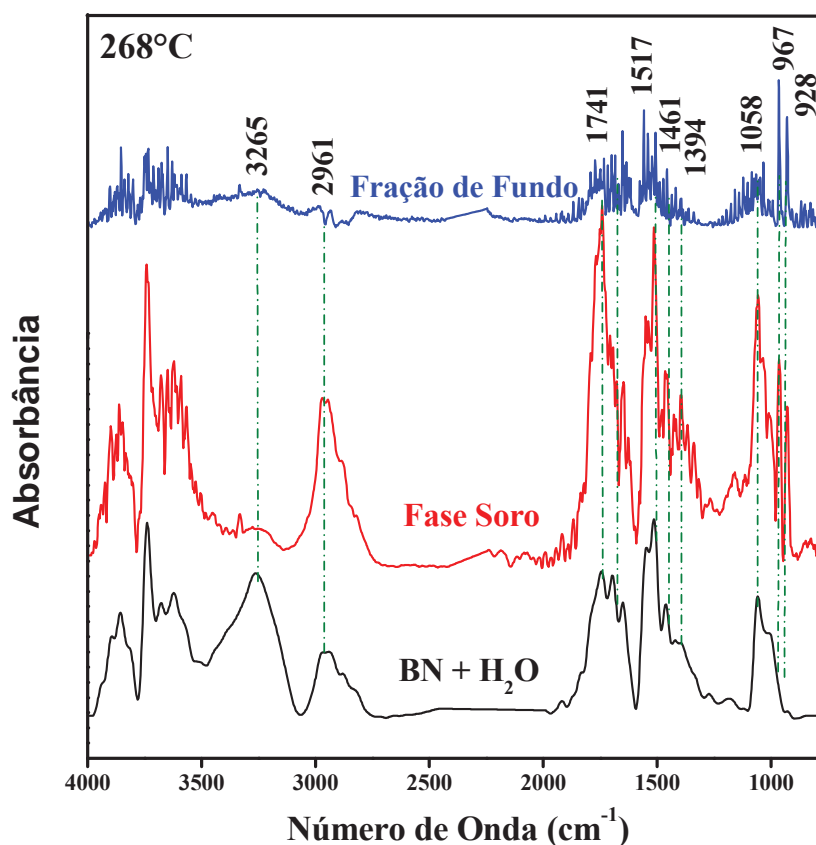
Análises por meio da técnica de TG/FT-IR, realizadas em nossos laboratórios pelo estudante de doutorado Deuber Lincon da Silva Agostini, dos constituintes do látex separado em suas fases conforme apresentado no item 2.8 (materiais e métodos) nos foram cedidas como meio de comparação com os componentes liberados pelas membranas de borracha natural em  $\text{H}_2\text{O}$ , atribuído às Figuras 31 e 32.



**Figura 31:** Espectros extraídos da Imagem 3D TG/FT-IR a 361°C, para a solução liofilizada de  $\text{H}_2\text{O}$  onde foi inserida membranas de BN por 2 horas a temperatura de 80°C, comparando aos espectros obtidos para análise das fases do látex.

Picos em 2933, 1456, 1388 e 887  $\text{cm}^{-1}$  foram obtidos para as análises relativas as Fase borracha e a Fração de Fundo, atribuídos ao isopreno, de fato não observados para as análises da Fase Soro e os componentes liberados pela membrana de borracha natural em água.

Por outro lado, é possível verificar semelhanças entre os componentes liberados em solução e a Fase Soro, principalmente relacionados a compostos contendo ésteres (1534  $\text{cm}^{-1}$ ), amidas (1672 e 3264  $\text{cm}^{-1}$ ) e ácidos carboxílicos (1737  $\text{cm}^{-1}$ ), respectivamente. É importante levar em consideração que a Fase borracha apresenta uma única região de degradação apresentada em torno de 361°C, portanto na Figura 32 não mais inserimos o espectro referente a fase borracha do látex, fazendo um comparativo das demais amostras em discussão.



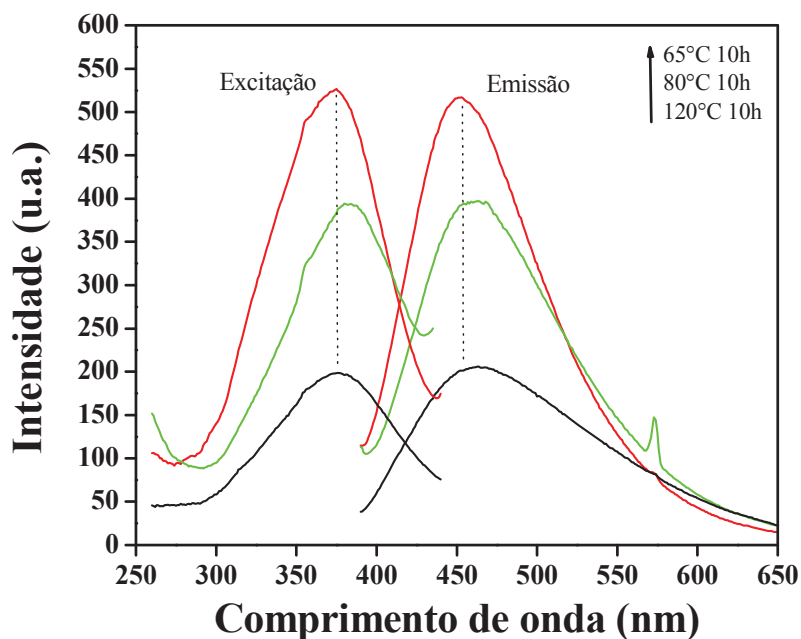
**Figura 32:** Espectros extraídos da Imagem 3D TG/FT-IR a 268°C, para a solução liofilizada de  $\text{H}_2\text{O}$  onde foi inserida membranas de BN por 2 horas a temperatura de 80°C, comparando aos espectros obtidos na mesma temperatura para as fases do látex.

Na temperatura de 268°C obtém-se picos semelhantes entre as fases soro, fração de fundo e os componentes liberados em água pelas membranas de BN, sendo atribuídos a constituintes protéicos apresentados em 3265, 1741 e 1517  $\text{cm}^{-1}$  e constituintes ligados ao isopreno em 1058, 967 e 928  $\text{cm}^{-1}$ . Porém a Fase Soro apresenta grande concordância com os componentes liberados em solução, pois picos em 2961,

1461 e 1394  $\text{cm}^{-1}$  não são observados na Fração de Fundo e são característicos de componentes do monômero da membrana de borracha natural, porém degradados especificamente a temperatura abordada e obtidos da análise da amostra de BN +  $\text{H}_2\text{O}$ . Desta forma, com a formação da membrana (sólido) de borracha natural a partir do látex por meio de tratamento térmico é possível que os constituintes atribuídos a Fase Soro sejam fracamente ligados à cadeia principal do polímero (monômero isopreno) como ramificações sendo liberados em solução, por lixiviação, e se tornando os principais constituintes atribuídos como responsáveis pela redução de ouro em solução.

### 3.3 - Espectroscopia de Fotoluminescência

Estudos de fotoluminescência de borracha natural foram realizados para membranas preparadas através do método *casting* para diferentes parâmetros de preparação, relativo a tempo de 10 horas e temperaturas de 65, 80 e 120°C. Os espectros de emissão (fotoluminescência ou PL) foram avaliados com comprimento de onda de 380 nm, máximo da banda no espectro de excitação, para as membranas de BN, mostrado na Figura 33. Medidas de excitação dão informação dos estados emissivos nessas amostras de BN e que não são acessados por medidas de absorvância devido a forte absorção, ou seja, grande espessura da amostra.

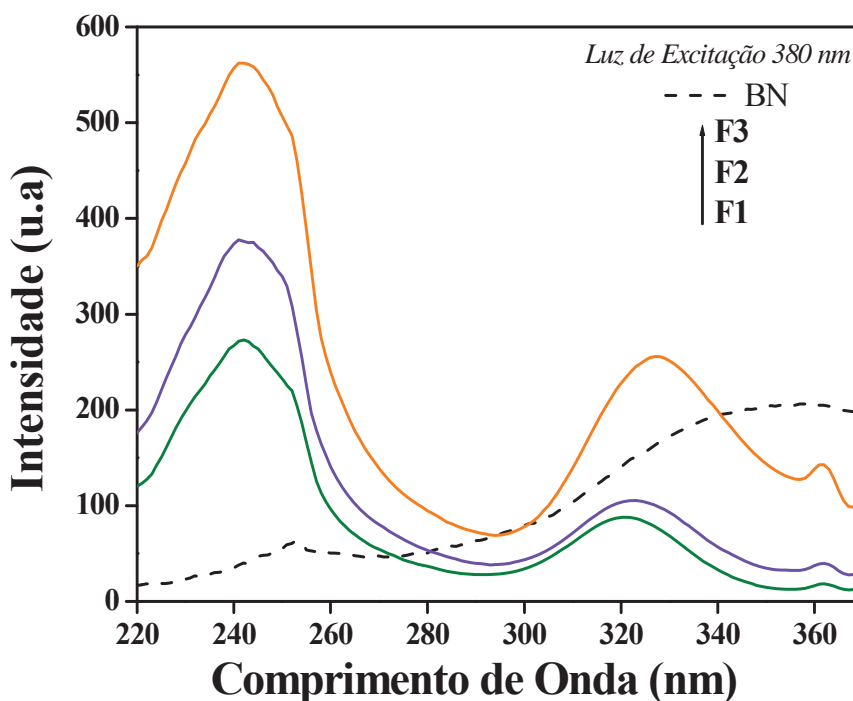


**Figura 33:** Espectroscopia de Fotoluminescência de membranas de borracha natural preparadas nas temperaturas de 65, 80 e 120°C de tratamento térmico.

Observa-se que a intensidade da emissão da BN depende da temperatura de tratamento térmico. Pode-se analisar ainda que as membranas preparadas a 65°C apresentam maior intensidade de emissão quando comparadas às membranas de 80 e 120°C.

De fato, o comportamento do látex utilizado deverá ser observado individualmente, ou seja, sem maiores comparativos com os resultados apresentados até o momento. Deuber L. S. Agostini e colaboradores [118], realizaram estudos sistemáticos sobre os constituintes de látex e de membranas de borracha natural por meio da técnica termogravimétrica acoplada a espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (TG/FT-IR). Analisou-se a região espectral entre 1500 e 1700  $\text{cm}^{-1}$ , referente a grupos funcionais tais como carboxílicos ou amidas e proteínas, comparando o látex, suas diferentes fases obtidas da centrifugação e membranas produzidas por tratamento térmico a 60, 85 e 120°C. Observa-se que a baixas temperaturas a membrana de 60°C apresenta maior número de constituintes relacionadas à quantidade atribuída a fase protéica do látex obtida da análise da F2.

Espectros de excitação das fases do látex e da membrana de borracha natural são apresentados na Figura 34.



**Figura 34:** Espectroscopia de Fotoluminescência modo Excitação, utilizando luz com comprimento de onda a 380 nm, para análise da membrana de borracha natural preparada a 65°C e estudo comparativo de filmes finos preparados a partir das fases do látex obtido por centrifugação.

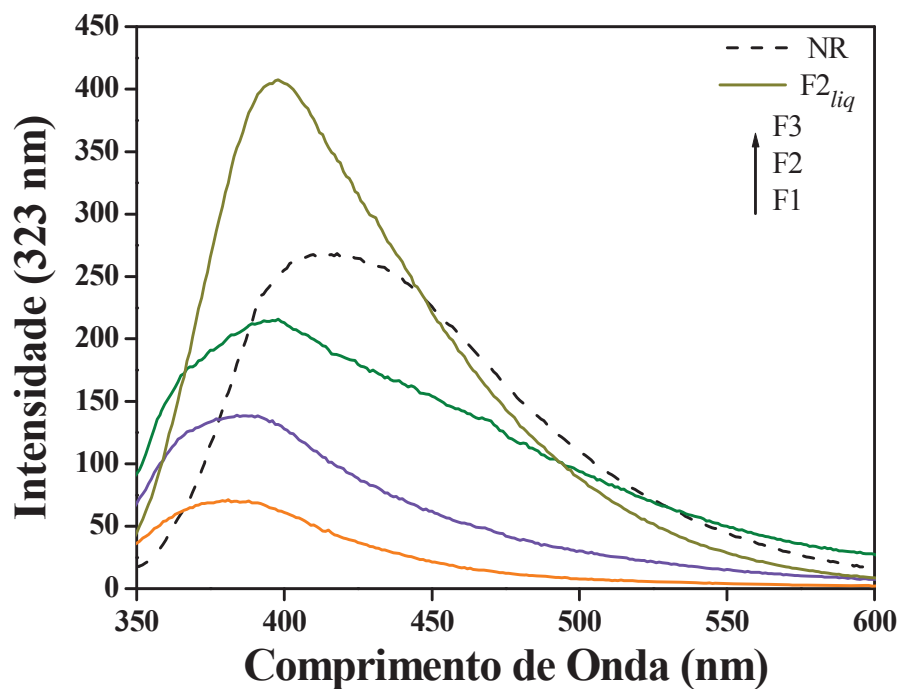
Utilizando um comprimento de onda de excitação de 380 nm observam-se três picos de absorção em 245, 323 e 362 nm, de modo que a membrana de borracha natural não apresenta boa definição quanto ao pico em 245 nm. E. E. Tseplin e colaboradores [133], estudaram sobre a identificação de estados eletrônicos de singletos excitados de isômeros de ácido hidroxibenzoico através das técnicas de espectroscopia UV-Vis, relacionando as bandas de absorção de ácidos benzoicos ao par orbital envolvido na transição eletrônica. Transições envolvendo combinações antiligantes de orbitais  $\pi$  (HOMOs) do anel benzeno e pares de elétrons dos átomos de oxigênio podem ser relacionados ao comprimento de onda das bandas de absorção.

É possível relacionar as bandas do espectro de excitação, obtidas através das análises de fotoluminescência das fases do látex, aos comprimentos de onda relacionados às bandas de absorção de compostos contendo ácido benzoico. Próximo de 247 nm pode-se atribuir transições de orbitais moleculares  $\pi_2$  para  $\pi_4^*$  do composto ácido *para*-hidroxibenzoico (*p*-HBA) relativo à transição singlete. Ainda com relação às bandas obtidas próximas a 245 nm, pode-se relacionar uma banda em 243 nm correspondente ao par de elétrons isolados (*lone*) do átomo de Oxigênio da ligação C=O relativo a ácidos carboxílicos ligados ao anel benzeno do composto ácido *orto*-hidroxibenzoico (*o*-HBA).

Com relação às bandas obtidas próximo de 323 nm, a atribuição de maior comprimento de onda citado no artigo, relacionamos bandas obtidas em torno de 286 nm atribuídas a uma transição semelhante entre os orbitais  $\pi_2$  to  $\pi_4^*$  no entanto para compostos ácido *meta*-hidroxibenzoico (*m*-HBA), atribuído a diminuição na energia de *gap* do orbital devido a desestabilização do orbital  $\pi_2$  HOMO.

Com base nestes resultados utilizaram-se os comprimentos de ondas mais evidenciados, 245 e 323 nm, para avaliar as propriedades de fotoluminescência tanto das fases do látex quanto da membrana de borracha natural. Na Figura 35 observa-se um único pico em torno de 370 nm, apresentando *red shift* relacionado ao comprimento de onda associado ao máximo de emissão, na seqüência das fases do látex analisada, F1, F2 e F3 sendo o maior comprimento de onda obtido da análise das membranas de borracha natural preparadas através do método *casting*.

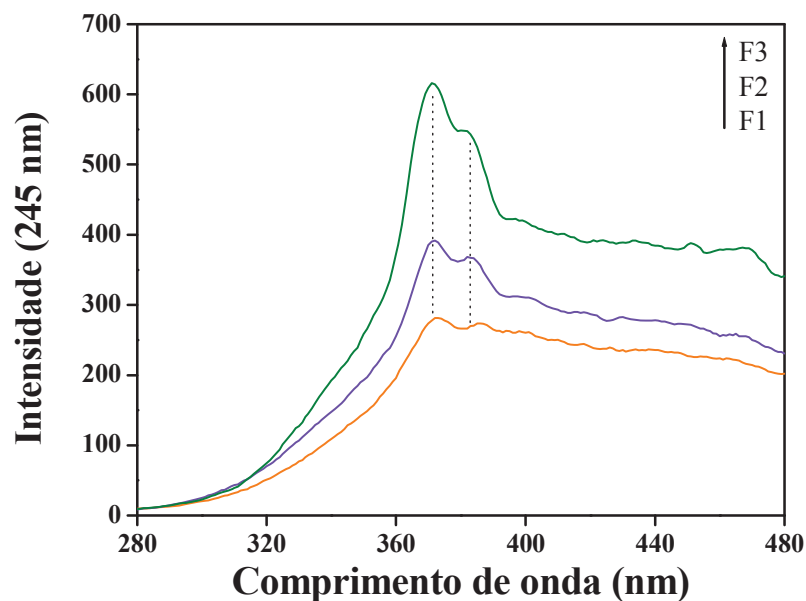
Acredita-se que o tratamento térmico incentive a produção de ácidos orgânicos (carboxílicos ou grupos nitrogenados) derivados da parte protéica do látex que possam estar relacionados às propriedades de fotoluminescência.



**Figura 35:** Espectroscopia de Fotoluminescência, modo Emissão, excitando com luz de comprimento de onda de 323 nm. Estudo comparativo da membrana de borracha natural preparada a 65°C comparado a emissão obtida de filmes finos preparados a partir das fases do látex. Análise da Fase Soro (F2) ainda em estado líquido.

Observa-se ainda, que a Fase 2 líquida, sem ser diluída em xileno, apresenta maior absorção até mesmo que a membrana de borracha natural. Desta forma, atribuí-se a maior intensidade de emissão observada para a Fase 3 a dificuldade de diluição imposta pelo fato de que esta fase está em estado sólido, enquanto que a Fase 2 em estado líquido pode ser facilmente diluída, quando introduzido o xileno.

Realizou-se ainda a análise de fotoluminescência incidindo sobre as amostras um comprimento de onda de 245 nm, assim como observado nas análises de excitação, apresentados na Figura 36.

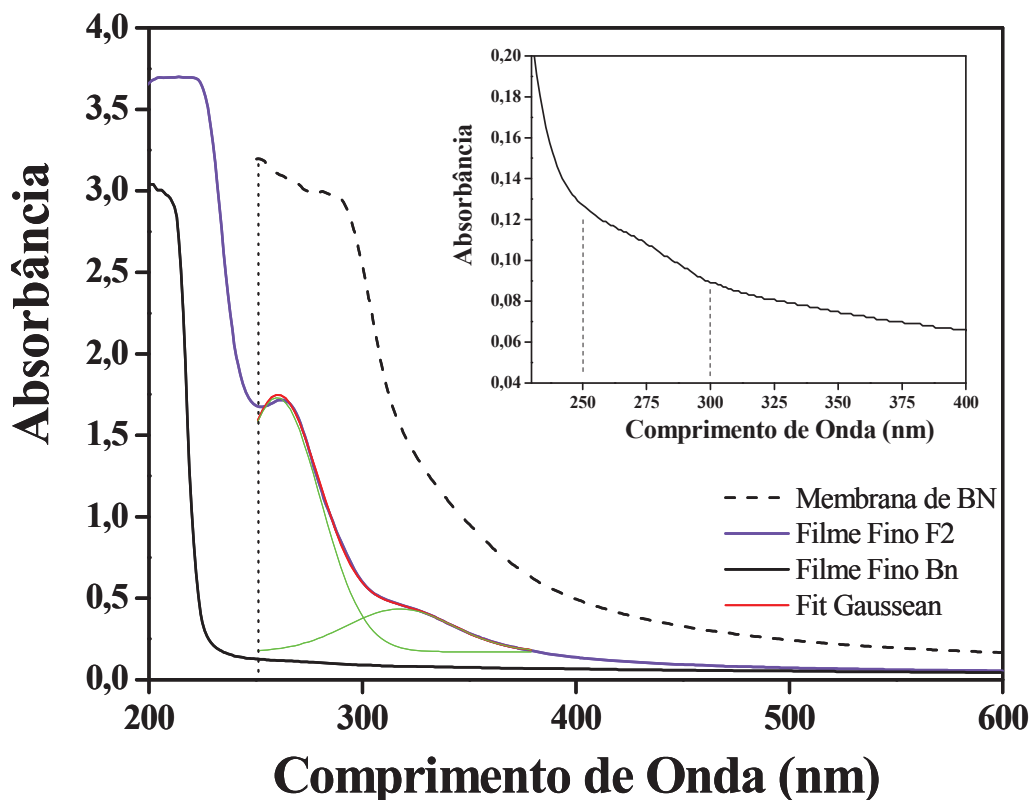


**Figura 36:** *Espectroscopia de Fotoluminescência, modo Emissão, excitação à 245 nm. Estudo comparativo da emissão obtida de filmes finos preparados a partir das fases do látex.*

Nota-se novamente uma região característica de emissão, porém observa-se que ocorre a formação de duas bandas ao invés de uma apenas, sendo estas próximas a 370 e 380 nm. Estas características são observadas também para compostos orgânicos (aromáticos), de modo que se pode então contribuir para a idéia de os ácidos carboxílicos ou em geral as amidas, poderem estar relacionadas às propriedades emissivas, formando ligações a grupos aromáticos.

Filmes finos de borracha natural e F2 foram preparados sobre lâminas de quartzo para análise através da espectroscopia UV-Vis, apresentados na Figura 37.





**Figura 37:** Espectroscopia UV-Vis utilizada para avaliar as membranas e filmes finos de borracha natural e filmes finos preparados a partir da F2. Amplificação da banda obtida a partir da análise de filmes finos de borracha natural (in set).

Duas bandas podem ser observadas para a F2 através do cálculo da gaussiana da curva, relacionadas em 261 and 320 nm. As membranas de borracha natural por sua vez apresentam uma extrapolação na absorção na região destes comprimentos de onda. Desta forma, a preparação dos filmes finos foi necessária para a avaliação da composição da BN, obtendo uma banda de absorção em torno de 272 nm.

Estudos realizados por E. P. S.Arlindo e colaboradores [124], relativo à obtenção e caracterização de blendas de colágeno com látex, apresentando bandas de absorção em 281 nm para o látex, atribuído aos compostos não borracha. A análise por UV-Vis para o colágeno apresenta bandas de absorção em 277 nm atribuída a aminoácidos aromáticos.

A avaliação das fases obtidas através da centrifugação do látex tem sido realizada em nosso grupo de pesquisa [118]. Resultados obtidos atribuem ao látex compostos como proteínas, aminoácidos, carboidratos, lipídios e ácidos nucleicos [134], presentes na composição, componentes principalmente encontrados na Fase 2, associados aos constituintes protéicos (fosfolípidicos) do látex. A Fase 2 relaciona-se constituintes como triglicerídeos, esteróis, ésteres de esteróis e outros lipídeos,

predominantes nas partículas de borracha. A massa residual avaliada para Fase 2 é atribuída à presença de ânions inorgânicos (fosfatos e carbonatos), sais minerais ou mesmo a presença de complexos contendo rubídio, manganês, sódio, potássio, cobre, magnésio, ferro e zinco. A fase F3 apresenta constituintes não borracha igualmente identificados para a fase F2, porém em menor quantidade, relativo aos compostos protéicos. A presença de partículas de borracha na fração de fundo é relacionada a complexos destas partículas com íons metálicos formando compostos de maior densidade e permanecendo na fração de fundo durante a centrifugação, obtendo os mesmo resultados que demonstrados para a fase F2 com relação a massa residual.

Estas partículas de borracha natural são compostas de moléculas de hidrocarbonetos envolvidas por proteínas e fosfolipídios, conferindo-lhe estabilidade coloidal [41]. Quando estabilizadas em amônia estas partículas tendem a se dissociar, podem ser degradados os compostos protéicos, formando ácidos orgânicos. Desta forma, podem-se associar as propriedades fotoluminescente mais evidenciadas na fase F3 a presença de partículas de borracha, que devido a fase ser sólida apresenta resistência a diluição destes compostos, de modo que para a fase F2 pode haver uma dissociação dos componentes das partículas facilitada pela fase estar em estado líquido.

Pode-se atribuir às bandas do espectro de excitação obtidas através das análises de espectroscopia UV-Vis da membrana e filme fino de borracha natural, e a fase F2 as bandas de absorção de compostos contendo ácido benzóico [133]. Próximo de 255 nm pode-se atribuir transições de orbitais moleculares  $\pi_3$  para  $\pi_4^*$  do composto ácido benzóico, ou mesmo transições correspondentes ao par de elétrons isolados do átomo de oxigênio da ligação C=O relativo a ácidos carboxílicos ligados ao anel benzeno tanto do composto ácido *meta*-hidroxibenzóico (*m*-HBA) quanto do ácido benzóico, realizando uma transição eletrônica para um orbital molecular simétrico  $\pi_4^*$  (LUMO) antiligante.

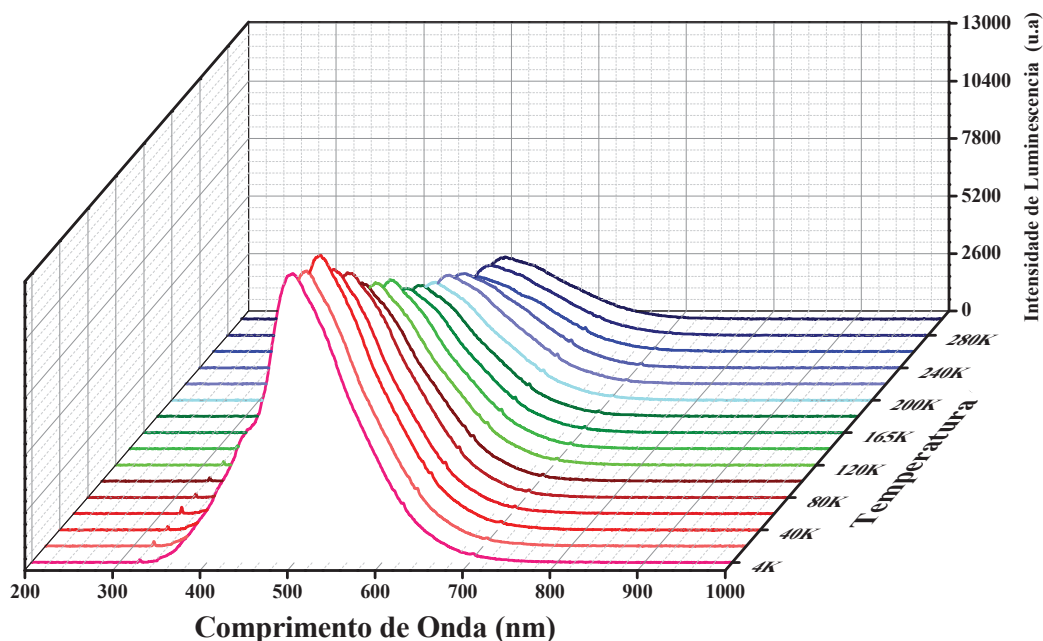
A fase F1 apesar de não apresentar composição protéica possui propriedades emissivas, o que pode estar relacionado ao fato de poder haver uma transição entre as bandas de ligação eletrônica  $\pi - \pi^*$  da ligação carbono-carbono do monômero isopreno, principal constituinte da borracha natural.

*Kárin A. M. dos Santos* [40], utilizou filmes de borracha natural para o estudo da fotodegradação por irradiação ultravioleta, atribuído a presença de grupos cromóforos na cadeia polimérica, capazes de absorver luz UV-visível gerando à ruptura de ligações das cadeias principal e lateral do polímero, possibilitando a absorção de oxigênio. Para luz com comprimentos de ondas iguais a 253 e 300 nm observaram-se

modificações nos espectros de absorção no infravermelho nas regiões de estiramento envolvendo ligações carbono-hidrogênio e carbono-carbono ( $C=C$  ( $1664\text{cm}^{-1}$ ), apresentando intensidades diminuídas com a exposição à luz UV, enquanto há formação de bandas de  $3435$ ,  $1766$ , e  $1166\text{ cm}^{-1}$ , as quais correspondem aos modos estiramento  $n(\text{O-H})$ ,  $n(\text{C=O})$ , e  $n(\text{C-O})$ , respectivamente, caracterizando a presença de ácidos carboxílicos  $\text{C=O}$  ( $1720\text{cm}^{-1}$ ).

Este fato pode ser evidenciado com relação a análise das propriedades fotoluminescentes da membrana de borracha natural preparada a  $65^\circ\text{C}$  em relação à temperatura anteriormente apresentados. Para mais confirmar esta afirmação realizou-se as análises de fotoluminescência utilizando laser como método de excitação em função da temperatura da amostra preparada a  $65^\circ\text{C}$  e 10 horas de tratamento térmico.

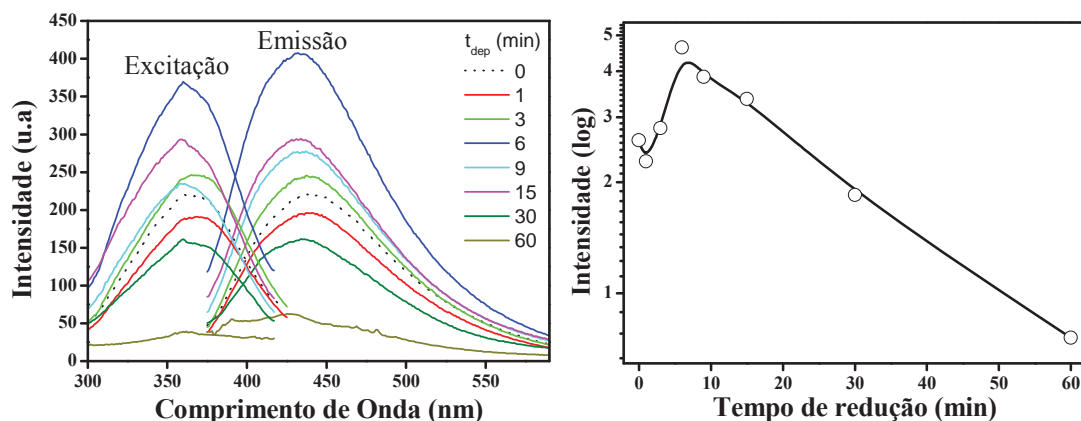
Observa-se na Figura 38 que com o aumento na temperatura, há um decréscimo na intensidade dos picos de luminescência para as membranas de borracha natural preparada a  $65^\circ\text{C}$  durante 10 horas.



**Figura 38:** *Espectroscopia de Fotoluminescência, modo Emissão, fonte de energia laser, avaliando a intensidade relativa de emissão em função da temperatura a que são submetidas a amostra de borracha natural preparada a  $65^\circ\text{C}$  de tratamento térmico.*

A variação na intensidade de emissão em relação a temperatura é atribuída à diminuição da dissipação de energia através da geração de fônons (vibrações reticulares).

Avaliaram-se então as propriedades fotoluminescentes das membranas de BN/Au com diferentes tempos de redução. Os resultados são apresentados na Figura 39.



**Figura 39:** Espectroscopia de Fotoluminescência de membranas de borracha natural com incorporação de nanopartículas de ouro nos tempos de 1, 3, 6, 9, 15, 30 e 60 min. Estudo comparativo da variação na intensidade das bandas de emissão em função do tempo de redução.

O espectro de fotoluminescência das membranas de BN/Au apresenta uma amplificação de superfície inicial da fluorescência até 6 minutos de redução atribuída ao espalhamento gerado por um número pequeno de nanopartículas na superfície da membrana de borracha natural [135,136]. Esta amplificação é observada paralelamente a um deslocamento do máximo das bandas de emissão para menores comprimentos de onda.

Após este tempo de redução observa-se o *quenching* (extinção) da fluorescência devido ao aumento na concentração de nanoestruturas metálicas, de modo que a energia absorvida, quando ocorre a excitação, seja transferida para as nanopartículas não havendo emissão ao retornar para o estado fundamental. Outra possibilidade é que com o aumento no tempo de redução ocorra o consumo dos fluorofóros atribuído a formação das nanopartículas.

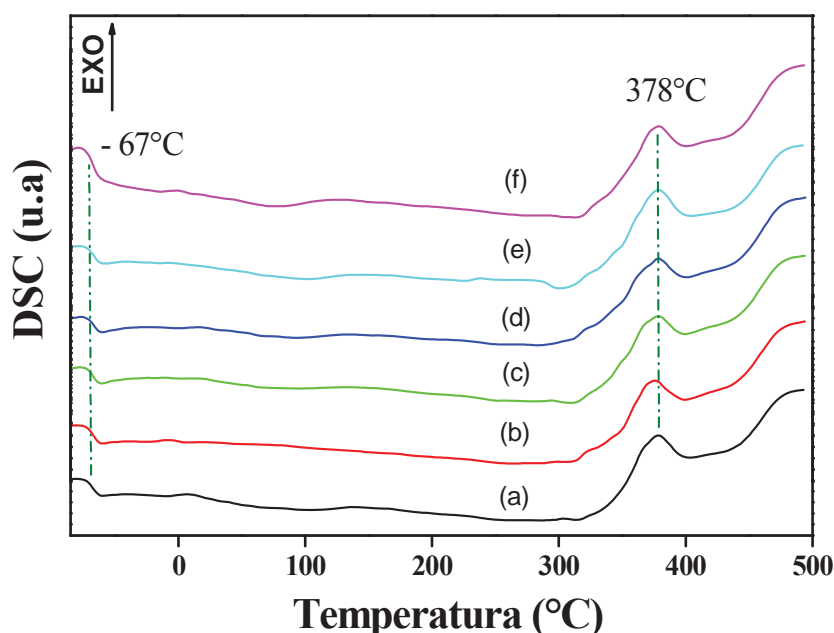
Baseado nos resultados anteriormente apresentados, pode-se relacionar as propriedades fotoluminescentes das membranas de borracha natural essencialmente aos ácidos orgânicos aromáticos com excitação em 285 nm e emissão em 385 nm, contendo grupos carboxílicos ligados, e que tais grupos estejam envolvidos na redução das nanopartículas visto que as propriedades fotoluminescentes diminuem com o aumento do tempo de redução. Estes grupos poderiam estar sim, ligados as amidas e a outros componentes anteriormente observados como sendo liberados em solução pelas membranas de borracha natural, assim como novamente é evidenciado a ação da fase F2 (Soro) na redução das nanopartículas.

### 3.4 - Análises Térmicas

Neste item está sendo apresentadas as análises realizadas por meio das técnicas de calorimetria exploratória diferencial, termogravimetria e termogravimetria acoplada com FT-IR.

#### 3.4.1 - Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Estudos através das técnicas de análises térmicas foram realizados em atmosfera inerte de nitrogênio ( $N_2$ ). Na Figura 40 são apresentados o estudo das amostras de borracha natural e dos compósitos obtidos nos tempos de redução de 6, 9, 15, 30 e 60 minutos, por meio da técnica de DSC.



**Figura 40:** Análise DSC ( $N_2$ ) para membranas: (a) BN pura; (b) 6 min.; (c) 9 min.; (d) 15 min.; (e) 30 min. e (f) 60 min. de redução.

Em geral, polímeros como no caso da borracha natural apresentam excelentes propriedades mecânicas como flexibilidade e elasticidade, atribuídas fundamentalmente as longas cadeias poliméricas, rotações das ligações simples C-C bem como ao pequeno número de ligações entre cadeias (*crosslink*) presentes em sua composição.

Propriedades mecânicas por sua vez estão intimamente ligadas ao grau liberdade dos átomos ou moléculas nos polímeros bem como a mobilidade das cadeias determinadas pelas ligações intermoleculares, à rigidez, o comprimento, bem como a densidade de empacotamento das cadeias poliméricas e a temperatura a que se submete o polímero. Desta forma, quanto maior o grau de liberdade mais facilmente ocorrerá

rotações de átomos, escoamento ou a flexão das cadeias ou mesmo rotação dos grupos laterais em torno das ligações definindo a temperatura de Transição Vítrea do material em análise.

Observa-se para todas as amostras, através da análise DSC, um desnível da linha de base, endotérmico, próximo de  $-67^{\circ}\text{C}$  característico da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Uma ligeira depressão endotérmica por volta de  $100^{\circ}\text{C}$  referente à presença de água na amostra e dois picos exotérmicos evidenciados em  $390$  e próximo a  $500^{\circ}\text{C}$ , relativos ao início e término do processo de degradação estrutural do material, respectivamente [137].

Os picos de transição vítrea ( $T_g$ ) e o referente ao início da degradação da borracha natural, tanto para a membrana de BN pura quanto para as membranas com nanopartículas de ouro, estão apresentados na Tabela 2.

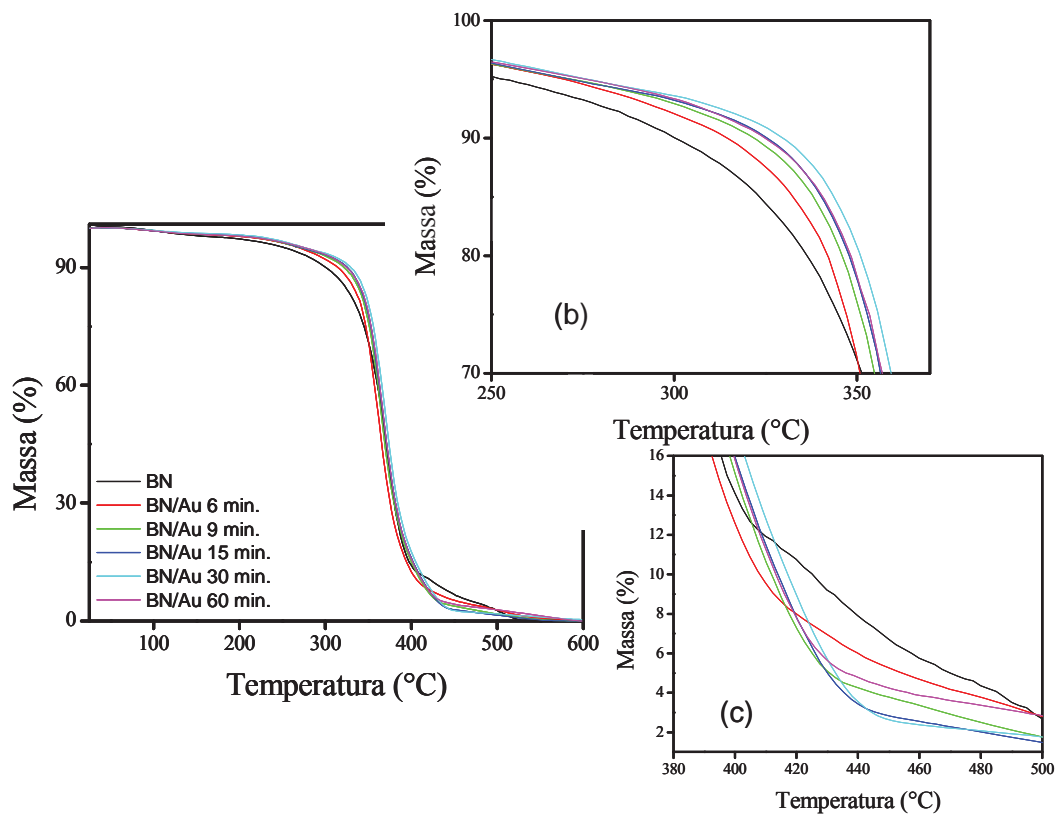
**Tabela 2:** *Comparação da temperatura de transição vítrea e temperatura de degradação térmica das membranas de borracha natural pura e com incorporação de nanopartículas de ouro*

Amostras	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Temperatura de Degradação ( $^{\circ}\text{C}$ )
NR	-66,8	378,2
6'	-66,2	379,3
9'	-67,0	378,1
15'	-66,5	378,5
30'	-66,4	378,4
60'	-66,9	378,8

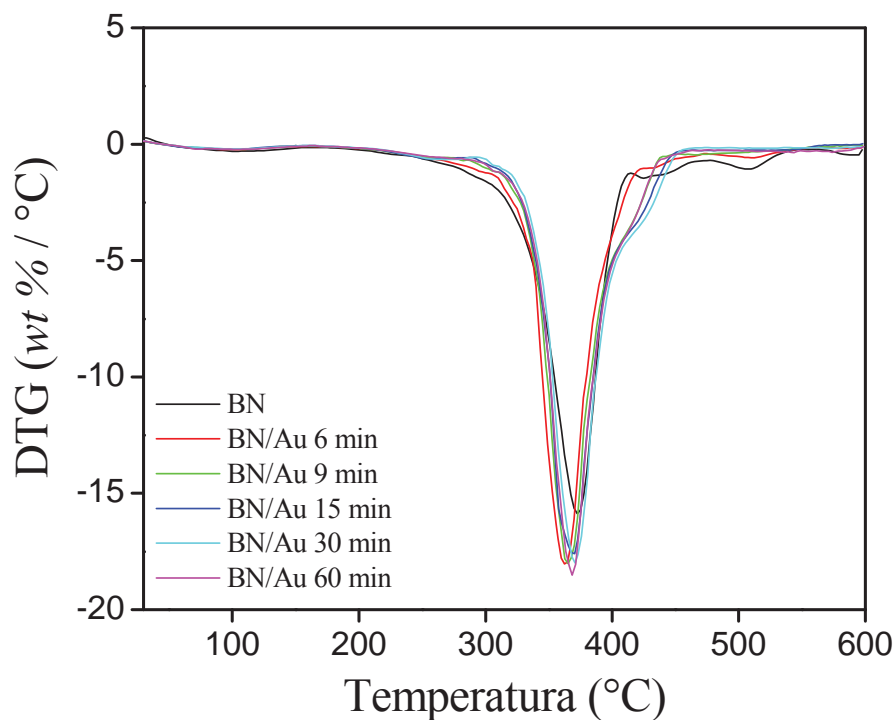
Para os diferentes tempos de redução as temperaturas de transição vítrea e degradação térmica se mantiveram praticamente inalteradas, de modo que, sendo estas propriedades intrínsecas da borracha natural, demonstra-se que a incorporação das nanopartículas de ouro não influenciou a estrutura dos monômeros de isopreno principal constituinte da borracha natural.

### 3.4.2 - Análise Termogravimétrica (TG)

Análises termogravimétricas (TG) foram utilizadas para avaliar a estabilidade térmicas das membranas, bem como, as mudanças nas propriedades e composição dos compósitos que possam ocorrer em função do tratamento térmico e da incorporação de nanopartículas de ouro. Os resultados obtidos estão sendo apresentados nas Figuras 41 e 42.



**Figura 41:** Análise TG para membranas de BN pura e BN/Au para diferentes tempos de redução, ênfase (b) Primeiro passo de degradação (c) Último passo de degradação ( $N_2$  atmosfera).



**Figura 42:** Curvas DTG para membranas de BN e BN/Au para diferentes tempos de redução

Uma perda de 5% em massa é observada entre 100 e 250°C, atribuídas a liberação de moléculas de água e processos de reticulação e cisão das cadeias poliméricas. No caso de reticulação, esta associada à formação de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Na ampliação do segundo passo de degradação, mostrado na Figura 41b, observa-se um aumento na estabilidade térmica até 30 minutos de redução. Esta estabilidade diminuí para as amostras de 60 minutos, atribuída a uma possível interação entre os componentes liberados em solução pelas membranas de BN no início da reação e as amostras agora recobertas com nanopartículas metálicas.

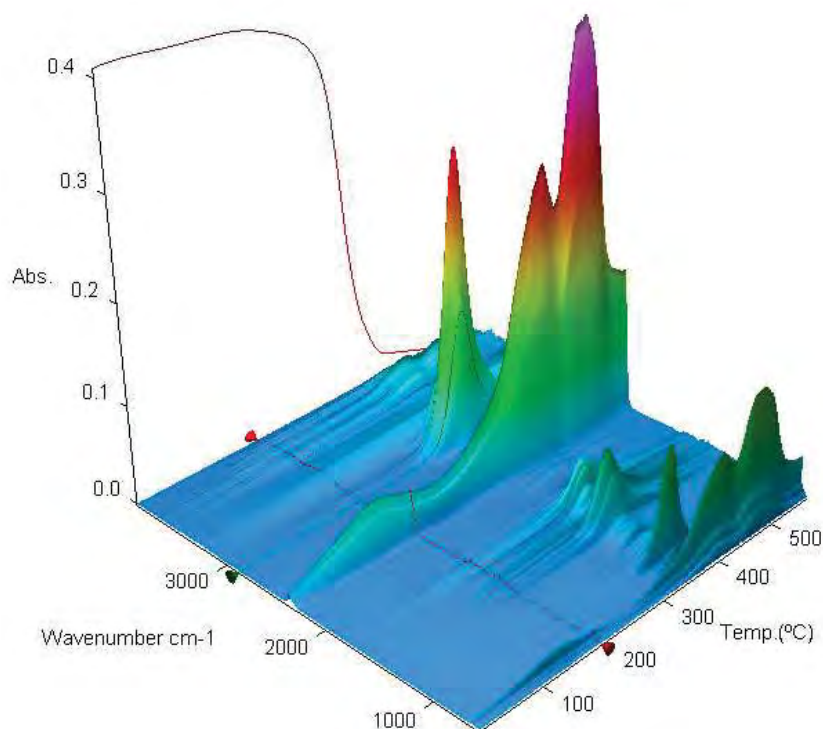
O passo mais evidente do termograma, atribuído ao processo de degradação do isopreno, principal constituinte da borracha natural, inicia-se próximo a 250°C e termina por volta de 400°C, apresentando uma perda entre 83 e 85% em massa, juntamente a seus subprodutos, amidas, aminas, proteínas, carboidratos, entre outros. Nota-se após 400°C a diminuição da quantidade de componentes atribuídos as cadeias poliméricas ou resíduos poliméricos altamente reticulados (Figura 41c) demonstrando que em acordo com os resultados obtidos através da técnica de DSC, os monômeros são mantidos inalterados, porém a cadeia pode estar sofrendo reorganização, diminuindo a reticulação da cadeia, porém aumentando a estabilidade térmica [138].

### **3.4.3 - TG acoplado ao FT-IR**

Medidas de espectroscopia FT-IR foram realizadas simultaneamente com a análise termogravimétrica (TG) no intuito de avaliar qualitativamente a composição liberada das amostras de borracha natural pura e com nanopartículas de ouro durante o tratamento térmico. Desta forma, todo gás liberado pela amostra, com o aumento da temperatura durante a análise TG, é canalizado para uma câmara no equipamento de FT-IR, que coleta espectros simultâneo a liberação dos gases, e os resultados são agrupados formando uma imagem em 3D com os eixos das ordenadas compostos por número de onda, temperatura e absorbância.

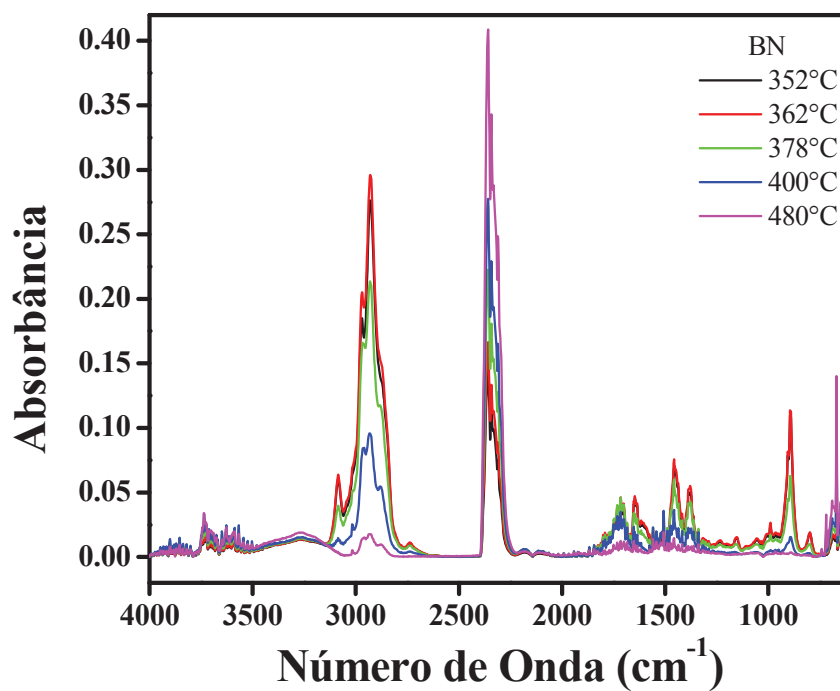
Na Figura 43 apresenta-se o gráfico TG/FT-IR obtido para a membrana de borracha natural de modo que todas as membranas de BN/Au apresentaram comportamentos semelhantes.





**Figura 43:** Imagem 3D obtidas por meio das análises TG acoplado ao FT-IR para membrana de borracha natural preparada na temperatura de 65°C de tratamento térmico.

Os espectros obtidos na imagem 3D são extraídos e plotados em 2D para análise do número de onda em que estão acontecendo as reações na termogravimetria. Na Figura 44 analisa-se o comportamento da membrana de BN em diferentes temperaturas.

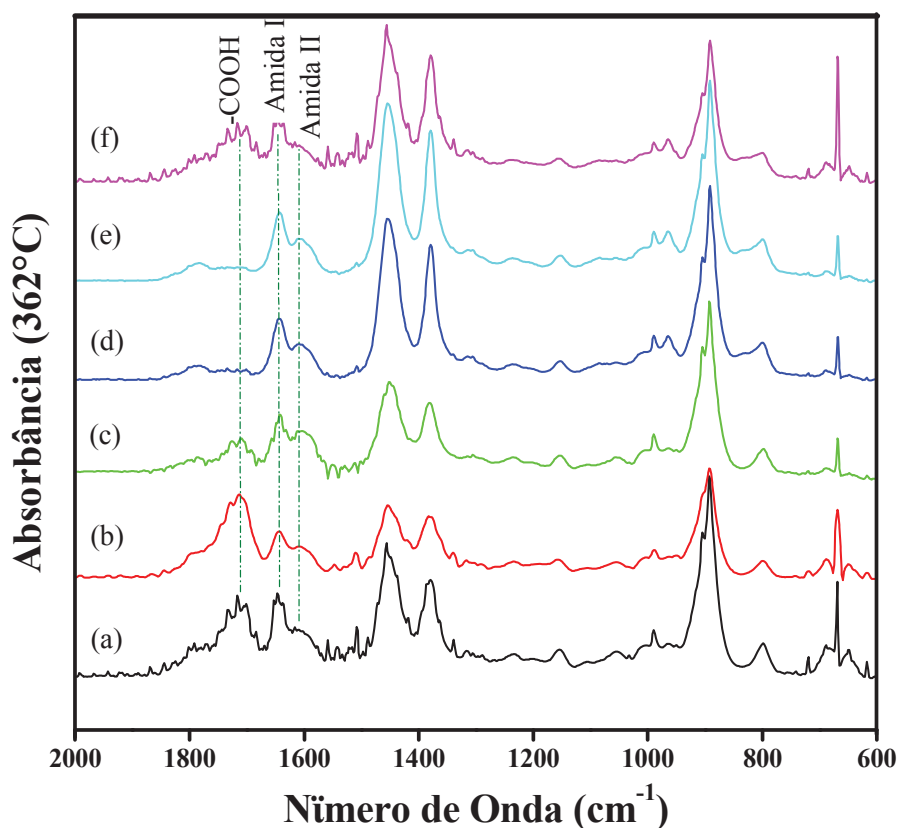


**Figura 44:** Espectros 2D extraídos das análises TG/FT-IR para membrana de BN, em diferentes temperaturas do termograma. Estudo comparativo entre a temperatura de degradação e os números de onda associados a cada reação.

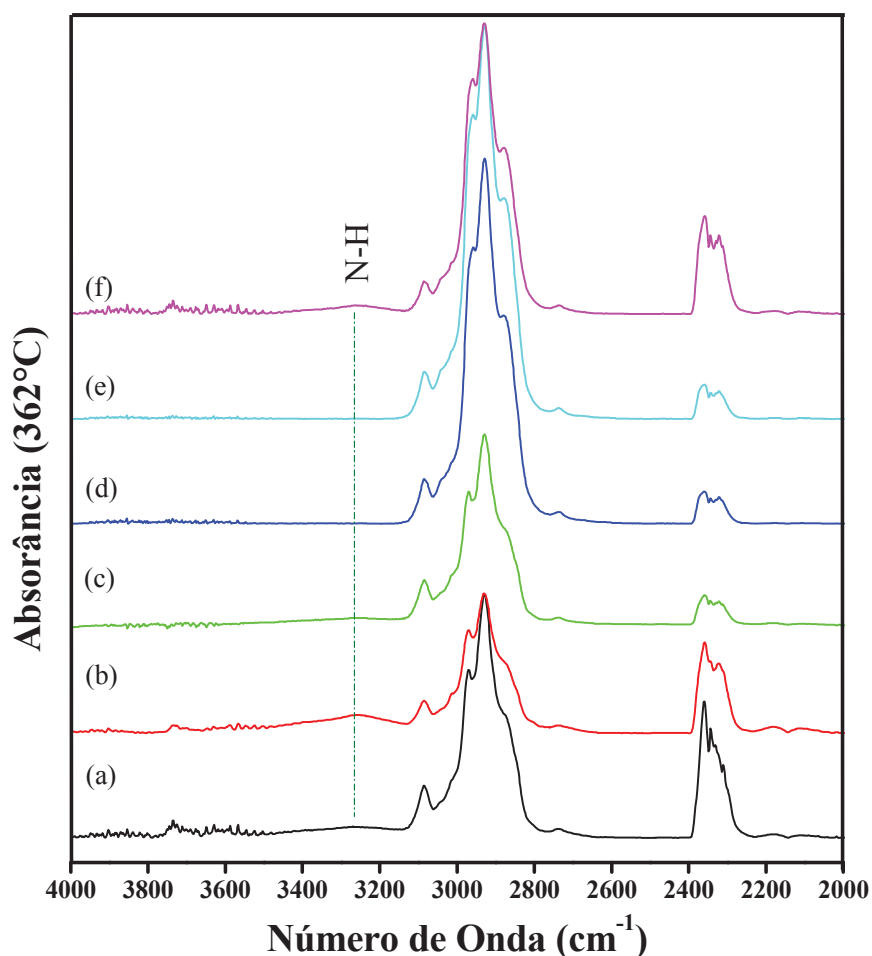
As atribuições dos picos avaliados através da Técnica de FT-IR foram apresentadas no item 3.2.2 Tabela 1.

Nas Figuras 45 e 46 observa-se o estudo das membranas de borracha natural e BN/Au para os diferentes tempos de redução, avaliados os espectros extraídos das imagens obtidas por meio da técnica de TG/FT-IR. Os picos entre 2200 e 2400  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos aos compostos  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$  liberados durante as análises térmicas. Entre 2800 e 3200  $\text{cm}^{-1}$  observa-se os compostos atribuídos ao isopreno, principal componente da borracha natural.

Os picos em 1600 e 1660  $\text{cm}^{-1}$  referem-se a compostos carbonílicos (ésteres, cetonas, aldeídos), proteínas e amidas primárias presentes na amostra. O pico em 1715  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído ao estiramento simétrico  $\text{C}=\text{O}$  de ácido carboxílico dimérico ( $-\text{COOH}$ ). Os picos próximos a 3250  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos a amidas denominadas Amidas A ou livres ou mesmo a compostos  $-\text{OH}$ , conforme discutidos anteriormente no item 3.1.4.



**Figura 45:** Espectros 2D (600-2000  $\text{cm}^{-1}$ ) extraídos das imagens obtidas da análise TG/FT-IR (temperatura 362°C) para membranas de borracha natural pura (a), comparadas as membranas de BN/Au para os tempos de redução: (b) 6 min.; (c) 9 min.; (d) 15 min.; (e) 30 min. and (f) 60 min.



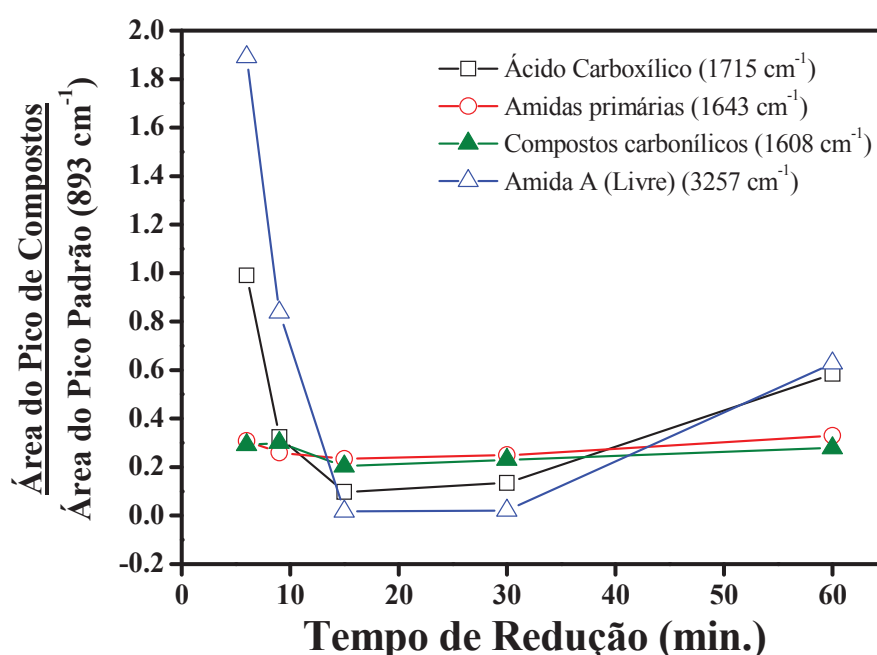
**Figura 46:** Espectros 2D (2000 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) extraídos das imagens obtidas da análise TG/FT-IR (temperatura 362°C) para membranas de borracha natural pura (a), comparadas as membranas de BN/Au para os tempos de redução: (b) 6 min.; (c) 9 min.; (d) 15 min.; (e) 30 min. e (f) 60 min.

Desta forma, apesar de os componentes envolvidos na reação de redução, ou seja, na síntese das nanopartículas de ouro, ser desconhecidos, acredita-se na hipótese de que as amidas, ou mesmo a fase protéica de forma geral, assim como os ácidos carboxílicos estejam intimamente ligados a formação das nanopartículas de ouro, devido a ligeira alteração nestes picos quando incorporadas as nanopartículas.

A análise comparativa entre as intensidades relativa obtidas para estes picos, atribuídos a redução das nanopartículas de ouro, foi realizada calculando a área dos picos atribuídos e dividindo pela área de um pico bem definido (padrão) no próprio espectro mantendo um intervalo de medição para os comprimentos de onda de todas as amostras (Tabela 3), comparando então a relação entre as áreas obtidas para os picos característicos dos componentes anteriormente atribuídos, apresentando os resultados na Figura 47.

**Tabela 3:** Áreas medidas abaixo da curva e intervalos de integração dos picos característicos dos compostos associados à formação das nanopartículas.

Amostras	Área abaixo da linha espectral				
	Pico Padrão (1487 - 1406 $\text{cm}^{-1}$ )	Ácidos Carboxílicos (1749 - 1666 $\text{cm}^{-1}$ )	Amida Primária (1666 - 1626 $\text{cm}^{-1}$ )	Compostos Carbonílicos (1626 - 1573 $\text{cm}^{-1}$ )	Amidas A (3464 - 3149 $\text{cm}^{-1}$ )
BN	4,47147	2,48602	1,36854	1,21788	3,3745
6 min.	2,67062	2,64405	0,82225	0,77672	5,05252
9 min.	4,07364	1,31457	1,05648	1,22096	3,41327
15 min.	4,22001	0,41136	0,98559	0,85784	0,0728
30 min.	4,49454	0,60176	1,11909	1,03123	0,09615
60 min.	3,28474	1,91479	1,08209	0,91507	2,06278



**Figura 47:** Comparativo entre a variação dos picos relativos aos compostos atribuídos à redução das nanopartículas de ouro. Relação entre a área abaixo da curva do pico padrão em 893  $\text{cm}^{-1}$  e os picos de cada composto em questão.

Em geral, os componentes atribuídos à redução das nanopartículas apresentam uma diminuição exponencial com relação ao aumento no tempo de redução em até 30 minutos, demonstrando uma diminuição na quantidade dos componentes presentes nas membranas. Isto pode ocorrer devido à incorporação das nanopartículas, o que por sua vez, apresenta um aumento após 30 minutos de redução, atribuído a readsorção dos componentes liberados pela membrana para a redução das nanopartículas, como anteriormente avaliado através das análises para as curvas termogravimétricas.

Na literatura foi possível encontrar citações relacionadas ao uso de cascas de laranja secas ao sol para a biosíntese de nanopartículas de ouro e prata em meio aquoso

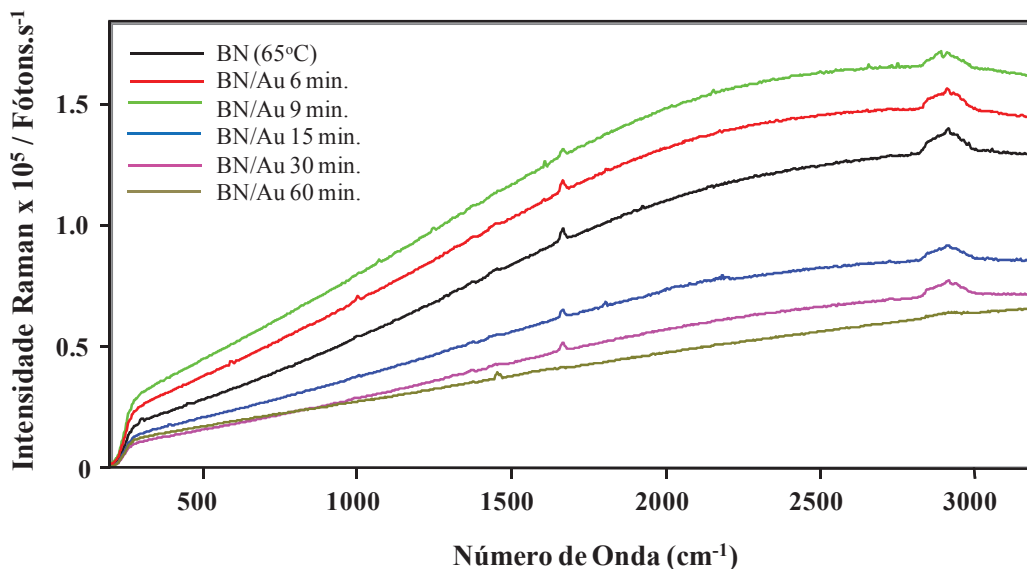
atribuindo aos terpenóides com grupos funcionais de álcool, cetonas, aldeídos ou aminas o papel de estabilização das nanopartículas [139].

Terpenos ou terpenóides são compostos orgânicos principalmente derivados do isopreno com fórmula química  $(C_5H_8)_n$  o que está de acordo com a teoria levantada da possibilidade de os compostos não-borracha serem liberados por lixiviação em solução ligados a estruturas contendo átomos de carbono na composição.

A utilização de goma acácia na síntese de nanopartículas de prata foi avaliada por meio de espectroscopia FT-IR, demonstrando a ausência de picos em  $1715\text{ cm}^{-1}$  que indicaria a formação de ligações bidentadas entre as nanopartículas e os átomos de oxigênio dos grupos carboxílicos [140]. Outro trabalho que também demonstrou a utilização de goma acácia na síntese de nanopartículas de prata atribuí a presença de picos em  $1601\text{ cm}^{-1}$  relativo a grupos  $-\text{COO}-$  como estabilizador das nanopartículas, bem como a variação no formato de picos em  $3450\text{ cm}^{-1}$  atribuído a grupos  $-\text{OH}$  e  $-\text{COOH}$  estarem relacionados a redução e a estabilização das nanopartículas [106].

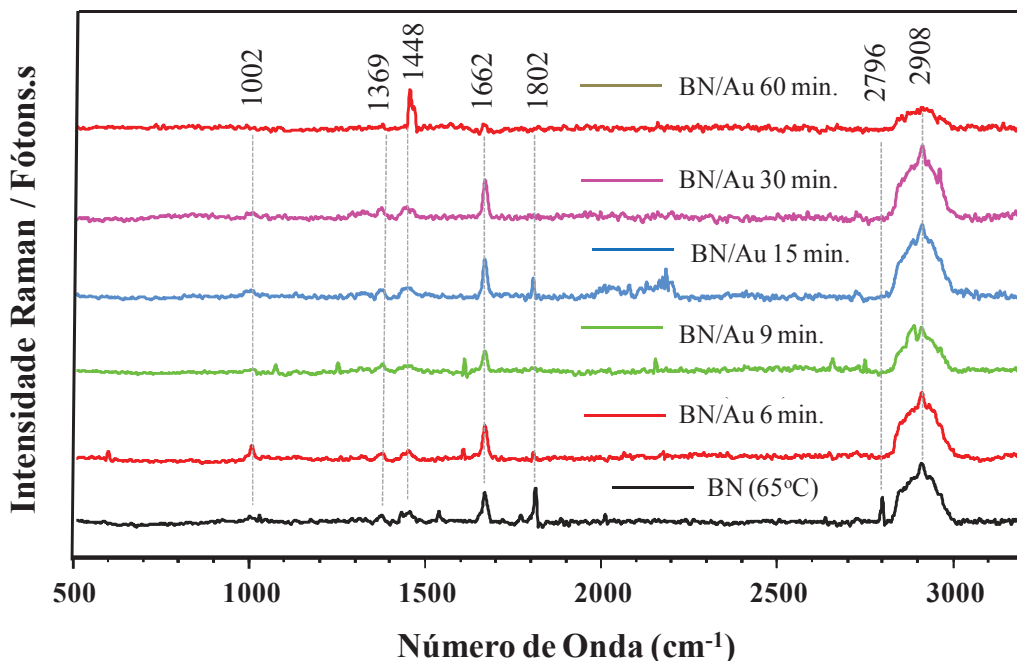
### 3.5 - Espectroscopia Micro-Raman.

Análises através da espectroscopia micro-Raman foram realizadas utilizando as três principais linhas de excitação Raman a 514, 633 e 785 nm a fim de identificar possíveis modificações estruturais devido à incorporação das nanopartículas, apresentando os resultados na Figura 48 quando utilizada a linha 514 nm.



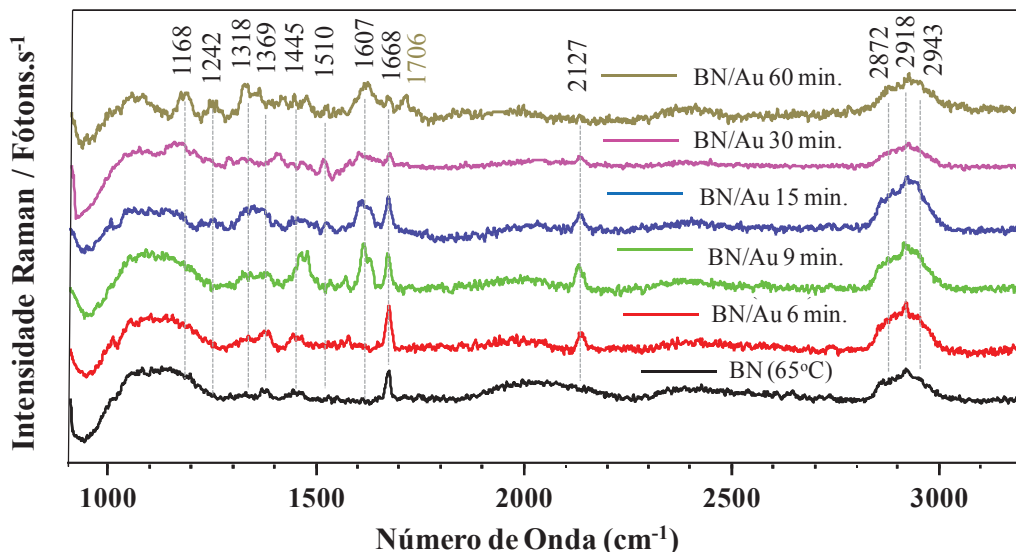
**Figura 48:** Espectroscopia Raman, laser 514 nm, potência do Laser 10 %, 5 acumulações, obtido para a borracha natural pura e com incorporação de nanopartículas de ouro para diferentes tempos de redução.

Resultados muito semelhantes aos observados por meio da espectroscopia de fotoluminescência, visto que se observa um aumento na fluorescência até 9 minutos de redução das nanopartículas, o que para as propriedades relacionadas a emissão foi obtida para 6 minutos de redução, o que anteriormente foi atribuído ao espalhamento de luz por parte das nanopartículas. A utilização da ferramenta linha de base foi realizada a fim de obter resultados mais específicos para a análise de resultados, apresentado na Figura 49.



**Figura 49:** Espectroscopia Raman, laser 514 nm, potência do Laser 10 %, 5 acumulações, obtido para a borracha natural pura e com incorporação de nanopartículas de ouro para diferentes tempos de redução, após aplicação de baseline.

Observam-se também picos em  $1002\text{ cm}^{-1}$ , atribuído ao estiramento das ligações C–C,  $1369$  e  $1448\text{ cm}^{-1}$ , atribuídos a deformação assimétrica das ligações  $\text{CH}_3$  e ao estiramento assimétrico das ligações  $\text{CH}_3$ , nesta ordem. Em  $1662\text{ cm}^{-1}$ , a borracha natural apresenta ainda um pico relativo ao estiramento das duplas ligações carbono-carbono (C=C). Em  $1802\text{ cm}^{-1}$  correlacionamos o pico à vibrações C-C. Por fim, para números de onda mais elevados, atribuí-se ao pico em  $2796\text{ cm}^{-1}$  a deformação do  $\text{CH}_2$  e  $\text{C}=\text{CH}_3$ . O pico em  $2908\text{ cm}^{-1}$  atribuí-se ao estiramento simétrico das ligações  $\text{CH}_3$  [141,142]. Na Figura 50 mesma avaliação é realizada utilizando o laser 633 nm.



**Figura 50:** Espectroscopia Raman, laser 633 nm, potência do Laser 5 %, 5 acumulações, obtido para a borracha natural pura e com incorporação de nanopartículas de ouro para diferentes tempos de redução, após aplicação de baseline.

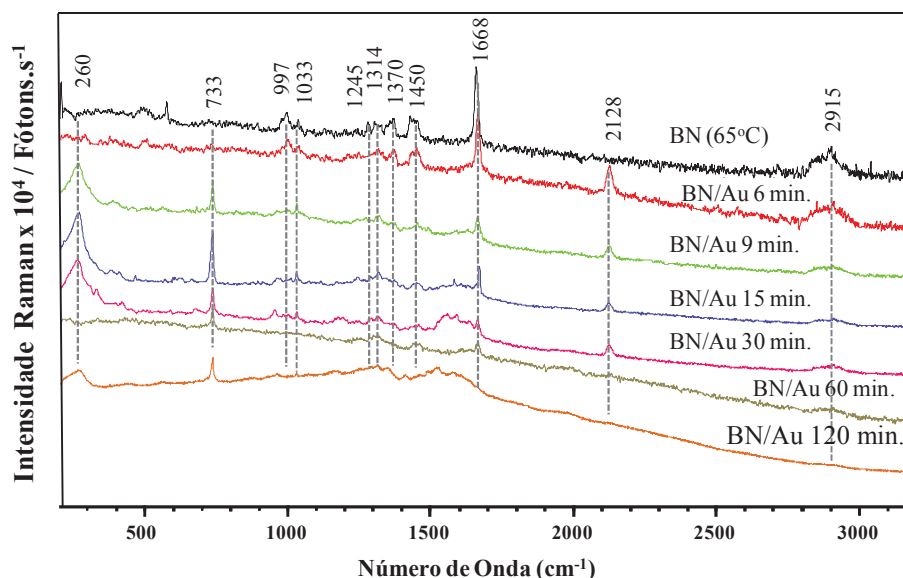
Quando avaliados as amostras utilizando o laser 633 nm avaliamos apenas a região entre 900 e 3200  $\text{cm}^{-1}$ , devido aos picos de espalhamento atribuídos ao filtro contido na estrutura do equipamento. Entre 1200 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ , o pico em 1242  $\text{cm}^{-1}$  atribuí-se ao  $\text{CH}_2$  *twisting*, analisam-se ainda os picos em 1318, 1369 e 1445  $\text{cm}^{-1}$ , sendo estes atribuídos ao *wagging* da ligação  $\text{CH}_2$ , a deformação assimétrica das ligações  $\text{CH}_3$  e ao estiramento assimétrico das ligações  $\text{CH}_3$ , nesta ordem. Em 1668  $\text{cm}^{-1}$ , a borracha natural apresenta ainda um pico relativo ao estiramento das duplas ligações carbono-carbono ( $\text{C}=\text{C}$ ). Picos em 2127  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos a formação de CO na superfície das membranas, devido à interação com as nanopartículas depositadas. Em 2872  $\text{cm}^{-1}$ , define-se o estiramento simétrico das ligações  $\text{CH}_2$  e aos picos em 2918 e 2943  $\text{cm}^{-1}$ , atribuí-se o estiramento simétrico das ligações  $\text{CH}_3$  e o estiramento assimétrico das ligações  $\text{CH}_2$ , respectivamente.

Observa-se que com a incorporação de nanopartículas de ouro picos em 1168, 1510, 1607, 1706  $\text{cm}^{-1}$  são formados, sendo relacionados à presença de compostos carboxílicos na superfície das membranas, e em 2127  $\text{cm}^{-1}$ , atribuído a formação de compostos CO sobre a superfície das nanopartículas.

Este fato é coerente visto que apesar de, por meio da utilização da técnica de espectroscopia FT-IR, ter sido observado à diminuição dos compostos carboxílicos atribuídos a formação de uma nova estrutura, o que através da espectroscopia Raman é possível avaliar, diretamente ligado a forma de medidas diferenciadas, ou seja, mesmo que não se tenha mais a estrutura de ácidos carboxílicos ou a estrutura de dipolos

necessária a espectroscopia FT-IR, foi possível verificar que, a modificação estrutural atribuída à incorporação das nanopartículas esta ligada a estes compostos.

As análises por meio da espectroscopia Raman foram realizadas ainda utilizando o laser 785 nm. Os resultados são avaliados na Figura 51.



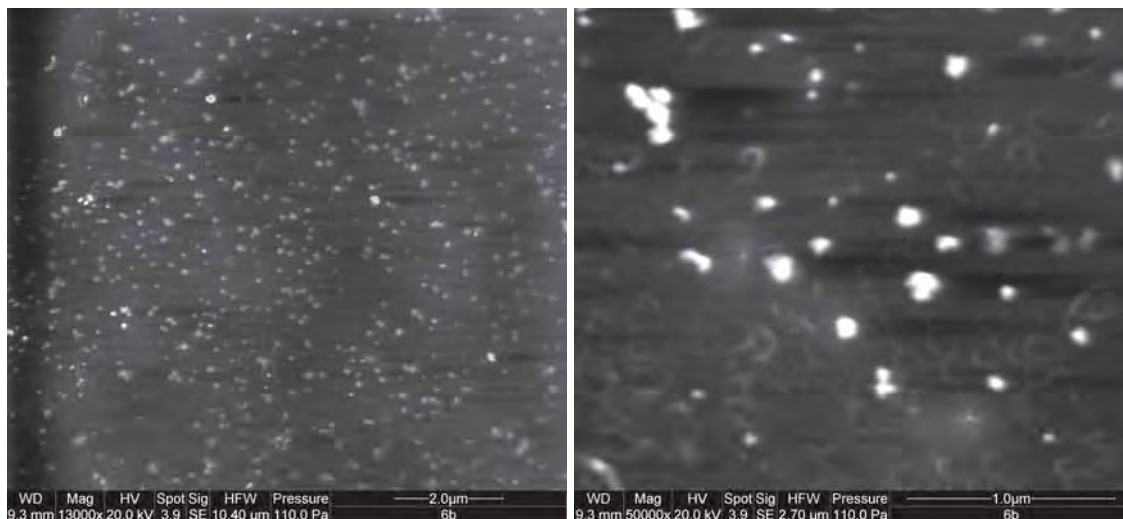
**Figura 51:** Espectroscopia Raman, laser 785 nm, potência do Laser 5 %, 5 acumulações, obtido para a borracha natural pura e com incorporação de nanopartículas de ouro para diferentes tempos de redução.

Picos em 997 cm<sup>-1</sup> são atribuídos ao C-C *stretching*, em 1033 cm<sup>-1</sup>, picos relativos ao CH<sub>3</sub> *rocking*, e em 1245 cm<sup>-1</sup> atribuí-se ao CH<sub>2</sub> *twisting*. Picos em 1314, 1370, 1450 e 1668 cm<sup>-1</sup>, foram igualmente atribuídos aos compostos avaliados por meio da utilização do laser 514.0 nm. Em 2915 cm<sup>-1</sup>, atribuí-se ao estiramento simétrico das ligações CH<sub>3</sub>. Neste caso, observam-se modificações estruturais ligadas aos picos atribuídos as ligações C=C em 1668 cm<sup>-1</sup> e CH<sub>3</sub> em 1450 cm<sup>-1</sup>, bem como a formação de picos em 260 cm<sup>-1</sup> e 2128 cm<sup>-1</sup> atribuídos a compostos CO ligados as nanopartículas.

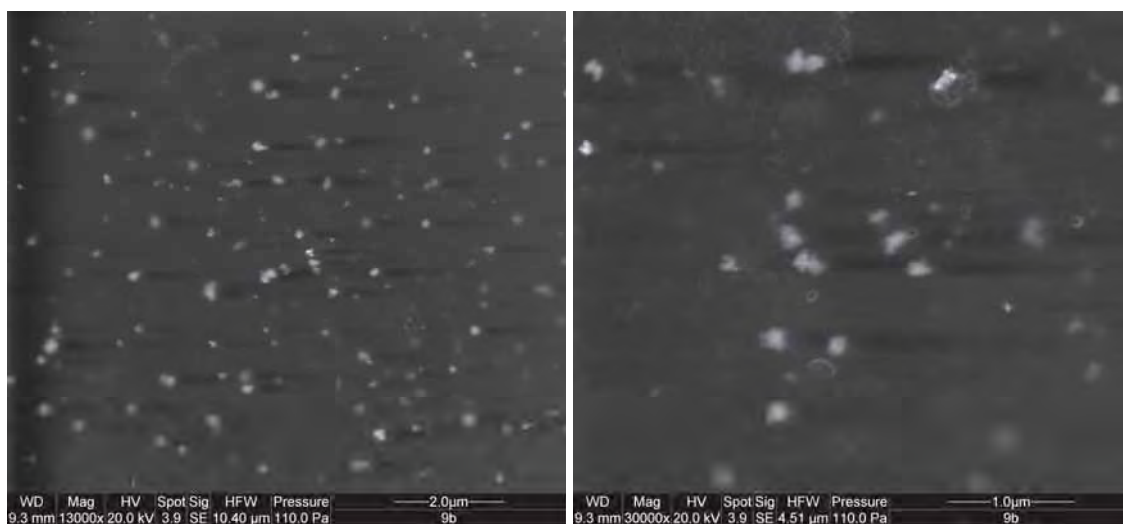
### 3.6 - Microscopia eletrônica de varredura (SEM).

Resultados por meio de microscopia SEM estão sendo apresentados neste item, a fim de avaliar a formação, estrutura e distribuição das nanopartículas de ouro incorporadas na matriz polimérica para os diferentes tempos de redução, apresentados nas Figuras 52 à 57.

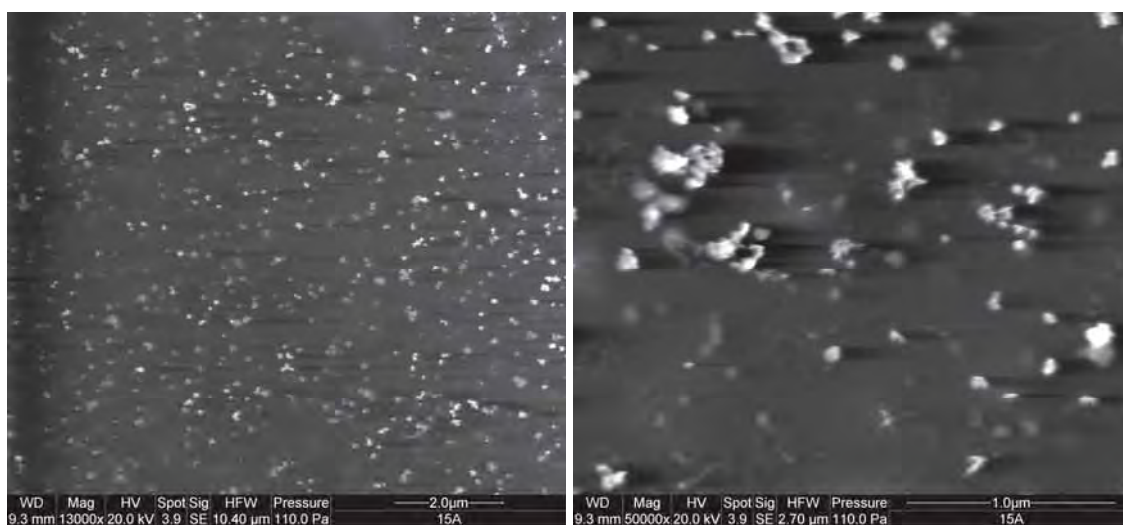




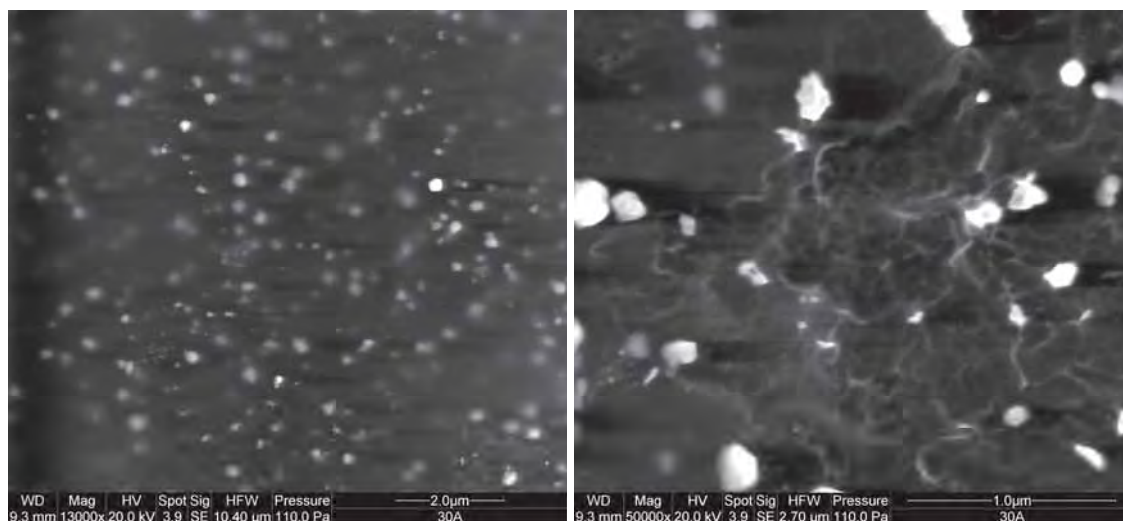
**Figura 52:** *Imagens SEM de BN/Au para 6 min. de redução.*



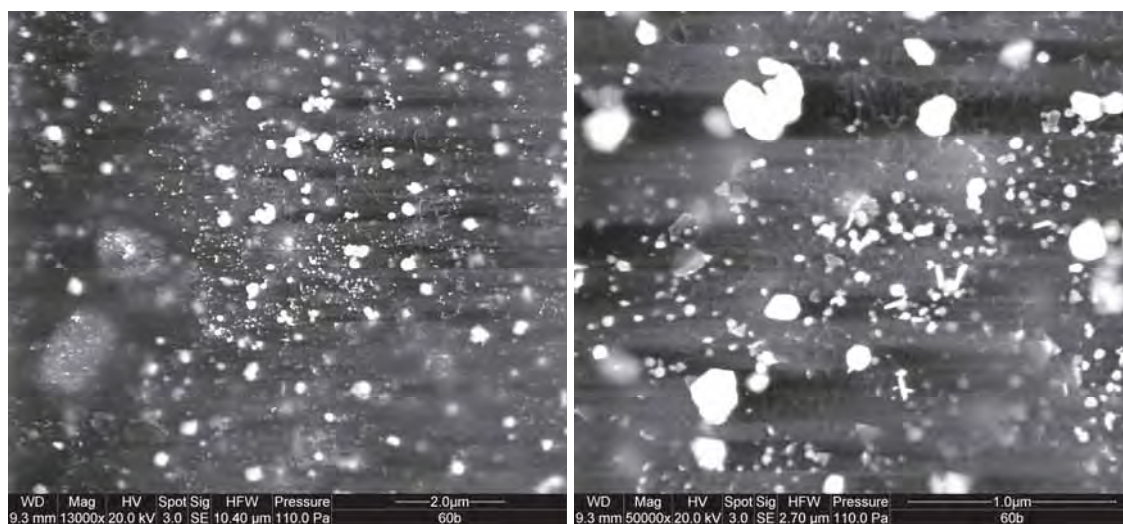
**Figura 53:** *Imagens SEM de BN/Au para 9 min. de redução.*



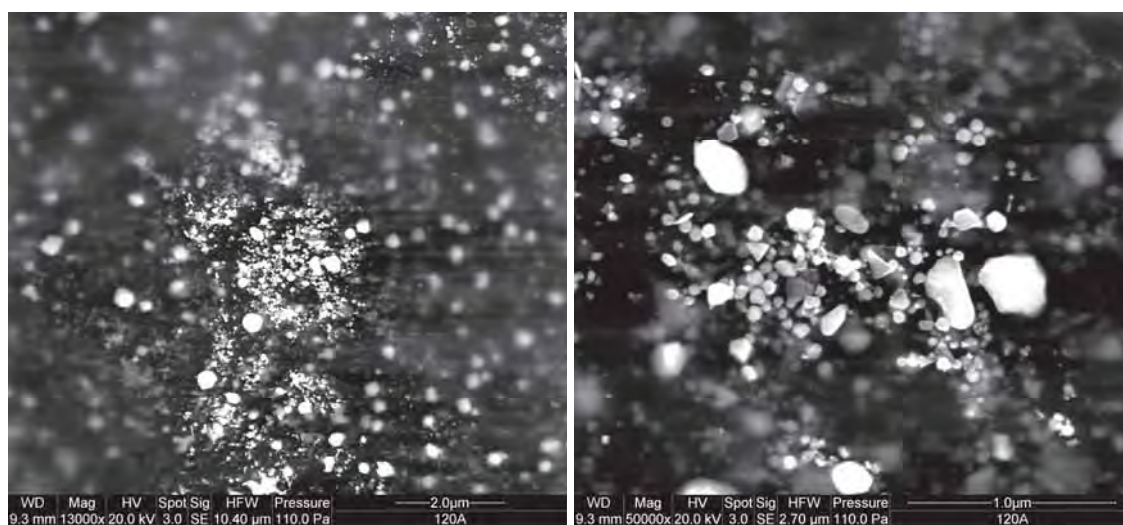
**Figura 54:** *Imagens SEM de BN/Au para 15 min. de redução.*



**Figura 55:** *Imagens SEM de BN/Au para 30 min. de redução.*



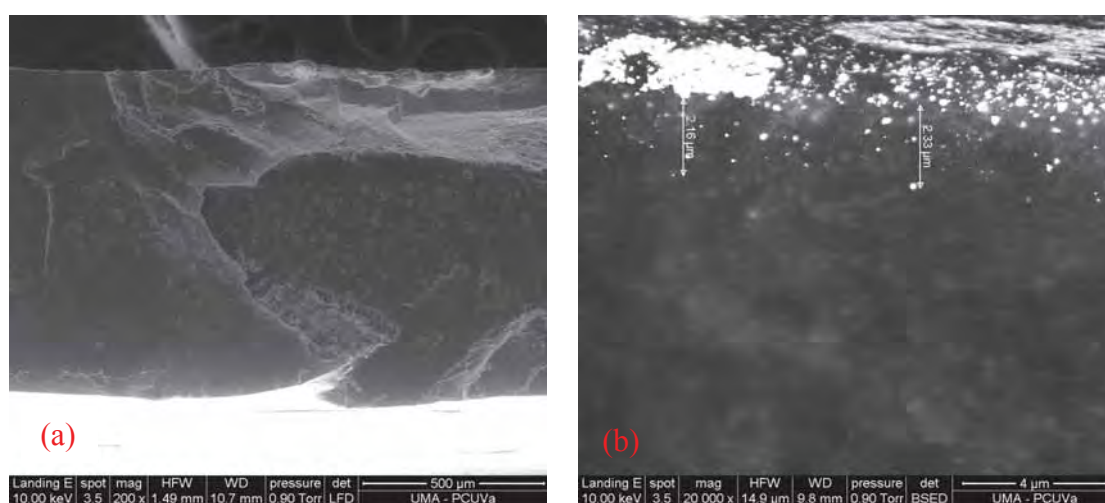
**Figura 56:** *Imagens SEM de BN/Au para 60 min. de redução.*



**Figura 57:** *Imagens SEM de BN/Au para 120 min. de redução.*

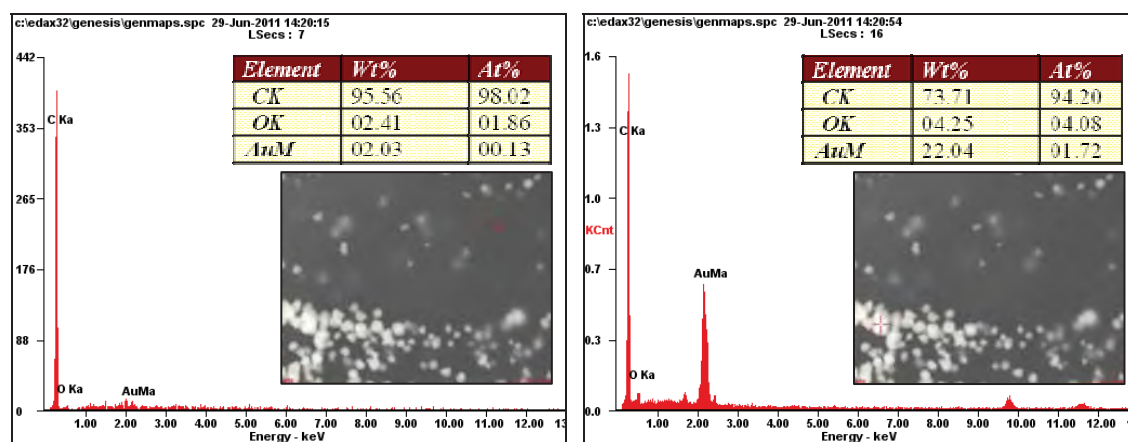
Observa-se, pelo tamanho dos glóbulos, que são agregados de nanopartículas formadas na superfície da membrana de borracha natural. Estes agregados são formados de diferentes tamanhos e formatos. Assim como as nanopartículas, demonstram um aumento na quantidade incorporada na superfície da membrana, após 30 minutos de redução, atribuído a liberação de uma maior quantidade ou de diferentes agentes de redução/estabilização por parte da borracha natural. Devido o feixe de elétrons degradar a amostra de borracha natural, não foi possível obter imagens com alta resolução.

Microscopia feita na secção transversal (fratura criogênica), mostra que as nanopartículas penetram no volume da membrana aproximadamente 2,5  $\mu\text{m}$ , apresentadas na Figura 58.



**Figura 58:** *Imagens por meio de SEM da secção transversal de membranas de (a) BN; (b) BN/Au para 30 min. de redução, obtidas após quebra criogênica.*

Análises realizadas por meio da espectroscopia EDX acoplado a microscopia ESEM foram realizados e os resultados estão apresentados nas Figuras 59.



**Figura 59:** *Imagens SEM de BN/Au para 30 min. de redução testes utilizando acoplamento à espectroscopia EDX.*

Dois pontos sobre a superfície da membrana foram avaliados, um sobre um aglomerado de ouro e outro sobre a superfície das membranas de borracha natural. Observa-se que mesmo por meio da avaliação das imagens não foi possível visualizar as nanopartículas de ouro, ainda é possível obter traços de ouro por meio da espectroscopia EDX, talvez pelo diâmetro do feixe do equipamento. No entanto observa-se que ao avaliar a configuração do agregado, além de um aumento considerável no percentual de massa de 2,03 para 22,04 *wt%*, obteve-se ainda o aumento na quantidade de átomos de oxigênio de 2,41 para 4,25 *wt%*, o que é coerente com os resultados alcançados até então, afirmando que o oxigênio esteja intimamente ligado a formação das nanopartículas de ouro.

Testes realizados com evaporação de carbono, recobrindo as membranas de borracha natural pura e com nanopartículas de ouro, não obteve melhores resoluções do que as apresentadas nas imagens avaliadas neste item. Outro fato a destacar é que devido ao diferente coeficiente de dilatação térmica das membranas e da camada de carbono, a configuração das nanopartículas na superfície aparentemente mudam, atribuído ao resfriamento após o processo de evaporação de carbono.

### **3.7 - Detalhamento a cerca do processo de redução durante a síntese de nanopartículas de ouro.**

Neste item está sendo proposta uma análise geral dos resultados com objetivo de reunir todos os conhecimentos adquiridos sobre a síntese de nanopartículas até o presente momento.

O látex é basicamente composto por três sistemas: As partículas de borracha, contendo moléculas de hidrocarboneto envolvida por um filme de proteínas e fosfolipídios, que lhe confere carga negativa promovendo estabilidade coloidal das partículas quando estabilizadas com amônia por exemplo. O segundo sistema, os lutóides, constituídos de proteínas (solúveis e insolúveis), fosfolipídios e sais minerais, além de vários cátions, em especial cálcio, magnésio, potássio e cobre e proteínas catiônicas. E por fim, os complexos de *Frey-Wyssling*, constituídos de carotenóides e lipídios conferindo à borracha sua coloração, mais ou menos amarela [118].

Os lutóides e complexos de *Frey-Wyssling*, por sua vez, dissolvem quando o látex recém coletado é estabilizado com amônia, de tal forma que temos, no látex amoniacal, um sistema de duas fases, constituído das partículas de borracha e do soro. O

soro do látex natural contém diferentes espécies químicas como carboidratos, eletrólitos, proteínas e aminoácidos [118].

Desta forma, como observado por meio da utilização das técnicas de TG/FT-IR, sendo a fase soro a atribuída a redução das nanopartículas, complementa-se agora que os componentes contidos nesta fase são atribuído aos compostos lutóides e *Frey-Wyssling* dissolvidos em amônia, de modo que principalmente os compostos ligados a grupos carbonila, carboxila e aminas, ou particularmente englobando todos estes as amidas, poderiam estar relacionados a formação dos grupos terminais e por sua vez das moléculas de isopreno, e ainda relacionados à redução das nanopartículas.

Como já discutido anteriormente, na literatura foi possível encontrar citações relacionadas a biosíntese de nanopartículas de ouro e prata em meio aquoso atribuindo aos terpenóides com grupos funcionais de álcool, cetonas, aldeídos ou aminas o papel de estabilização das nanopartículas. Terpenos ou terpenóides são compostos orgânicos essencialmente derivados do isopreno com fórmula química  $(C_5H_8)_n$ . Estes terpenos poderiam, em grande chance, ser compostos relacionados aos grupos terminais ou radicais formados durante a preparação das membranas de borracha natural [139].

É possível afirmar então, que alguns compostos cíclicos de baixa massa molar podem se difundir na massa polimérica podendo ser perdidos por volatilização ou lixiviação, o que seria plausível ao fato de a borracha natural liberar compostos em água, conforme observado anteriormente.

Além disso, associado a estes compostos, é válido supor que os grupos cromóforos extrínsecos podem ser formados provenientes da composição do látex relativo aos compostos lutóides e *Frey-Wyssling*, incorporados na cadeia polimérica como contaminações ou mesmo pela formação dos grupos alfa-terminais, de modo que a absorção de luz por parte destes cromóforos aumentaria a chance de gerar a liberação dos compostos ativos para a redução das nanopartículas, estando amplamente em acordo com os estudos desenvolvidos por meio da espectroscopia de fotoluminescência, de modo que após a redução das nanopartículas estes cromóforos são consumidos, e as propriedades fotoluminescentes das membranas de borracha natural não são mais verificadas.

O principal grupo que assumimos como responsável por tais propriedades fotoluminescentes foram relativos aos grupos de ácidos orgânicos aromáticos como o ácido benzóico, que podem estar associados aos terpenos ou aos grupos terminais das

cadeias poliméricas da borracha natural formados principalmente por grupos mono- ou difosfato ligados com fosfolipídios [132].

A Tabela 4 foi extraída da dissertação apresentada ao curso de doutorado pela pesquisadora Márcia Maria Rippel, de modo a possibilitar a avaliação dos componentes contidos no Soro C. Baseado nos compostos apresentados na tabela é possível afirmar que as proteínas contidas no látex possivelmente estariam envolvidas na redução das nanopartículas, pois é a principal composição do soro do látex, e conforme os resultados anteriormente apresentados, a fase soro, é liberada em água possibilitando a reação.

**Tabela 4:** *Constituintes não-borracha orgânicos presentes nas frações do látex recém coletado [apud. 41].*

<b>Componentes do látex recém coletado</b>	
<b>(Soro C – Concentração de componentes em g/ 100 g de látex)</b>	
Proteínas	0,46
Ciclitois Totais	0,3 - 0,8
Sacarose	0,1 - 0,3
Glicose	0,01
Glutatieno	0,01
Aminoácidos Livres	0,08
Ácido Ascórbico	0,02
<b>Outros Ácidos Orgânicos</b>	
Bases Nitrogenadas	0,04
Ácidos Ribonucléicos	0,02
<b>Ácidos dioxirribonucléicos</b>	
Mononucleotídeos	0,02

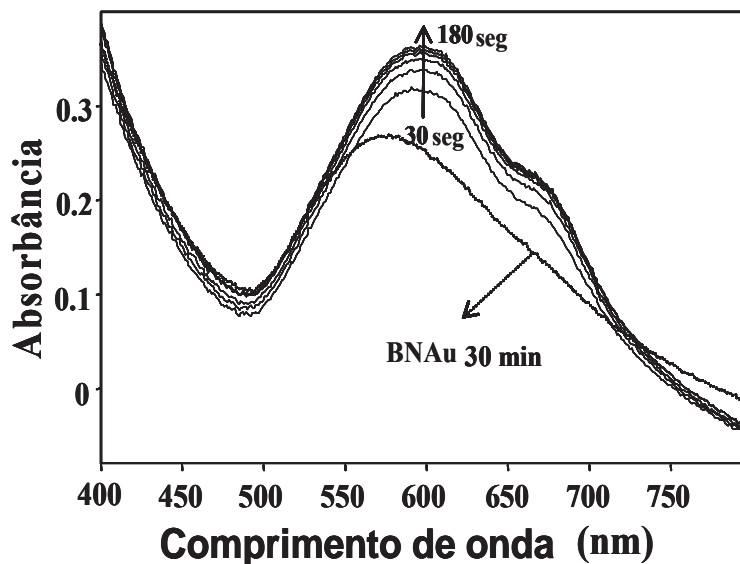
## **CAPÍTULO 4 - APLICAÇÕES DOS COMPOSTOS BN/Au**

### **4.1 - Espectroscopia micro-Raman aplicada para testes de membranas BN/Au como substratos flexíveis para SERS e SERRS.**

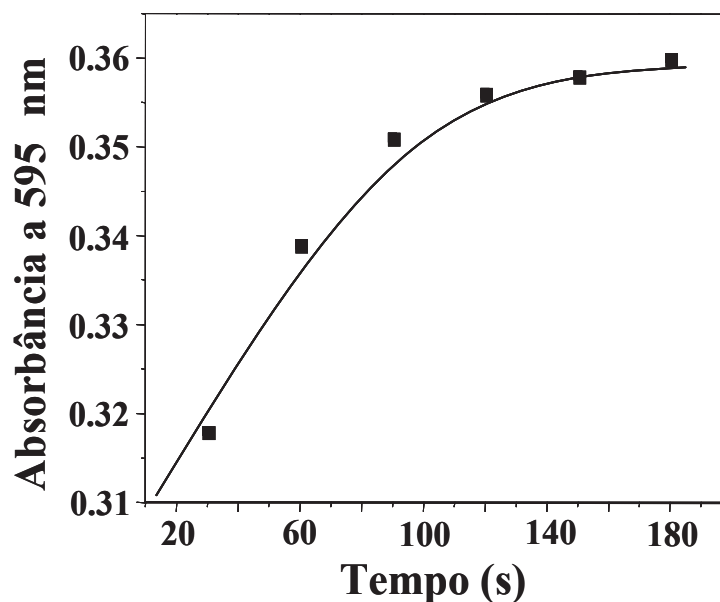
Como uma possível aplicação das membranas nanoestruturadas de borracha natural com nanopartículas de ouro depositaram-se moléculas de fenotiazina (azul de metileno, AM), otimizando as condições de: Tempo de redução de Au, tempo de deposição de moléculas de AM, entre outras, analisando paralelamente a formação das moléculas de AM através da espectroscopia UV-Vis, a fim de verificar os efeitos de amplificação de superfície através da espectroscopia micro-Raman (laser 633 nm), caracterizando as membranas de borracha natural com nanopartículas de ouro como substrato ativo SERRS. Testes para verificação do efeito SERS foram realizados por

meio da deposição de moléculas de Tiofenol sobre a superfície das membranas de BN/Au e avaliadas utilizando o equipamento operando com laser 785 nm.

Na Figura 60 e 61, observa-se o estudo através da espectroscopia UV-Vis para a membrana de BN/Au para 30 minutos de redução de ouro para diferentes tempos de deposição de moléculas de azul de metileno.



**Figura 60:** Espectroscopia UV-Vis de BN/Au (30 min.) para diferentes tempos de deposição de moléculas de azul de metileno.



**Figura 61:** Intensidade da banda de plasmon resonance a 595 nm para diferentes tempos de deposição de AM, sobre membranas de borracha natural para 30 min. de redução.

As bandas em 595 e 667 nm são atribuídas à transições  $\pi - \pi^*$  relativo aos dímeros e monômeros [143], respectivamente, nas moléculas de azul de metileno, sobre as partículas de ouro reduzidas na membrana de BN. A intensidade das bandas de

absorção das moléculas de AM em 595 nm apresenta um aumento exponencial relativo ao aumento na quantidade de moléculas adsorvidas sobre o substrato, observadas na Figura 98, atingindo um platô em 180 segundos.

A grande variação observada na intensidade das bandas de absorção, entre os intervalos dos primeiros tempos de deposição, é atribuída ao fato de que as primeiras moléculas depositadas sofrem maior amplificação de superfície devido ao contato direto com as nanopartículas de ouro.

A análise de crescimento de moléculas de azul de metileno sobre membranas nanoestruturadas de borracha natural com partículas de ouro preparadas para diferentes tempos de redução foi avaliada através da espectroscopia UV-Vis estão apresentadas na Figure 62.

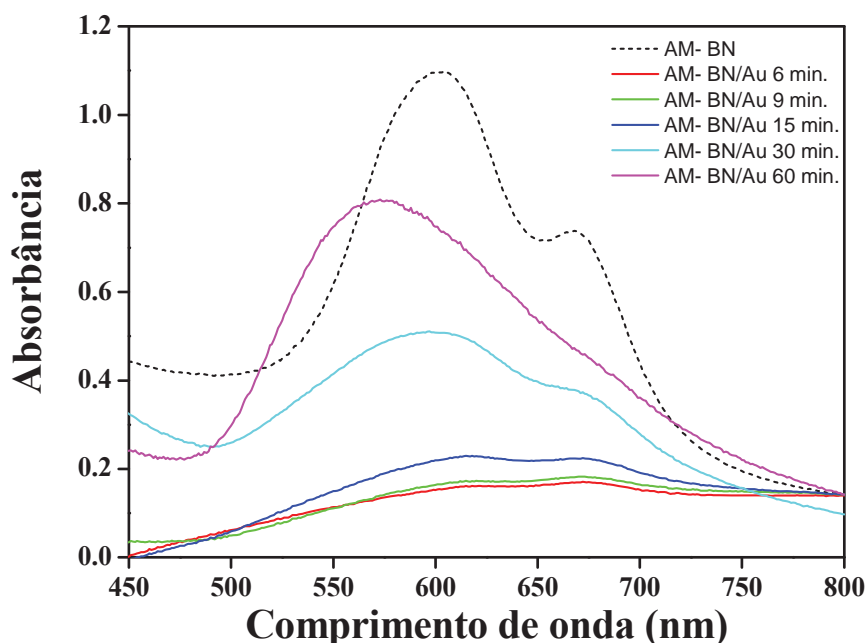
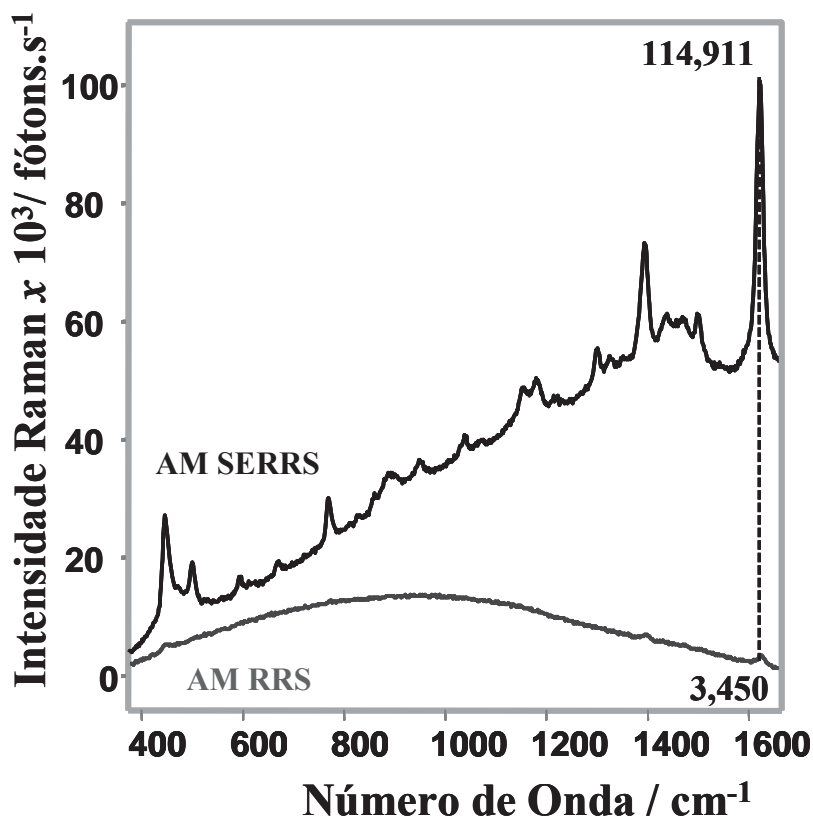


Figura 62: Espectroscopia UV-Vis das membranas de AM-BN/Au.

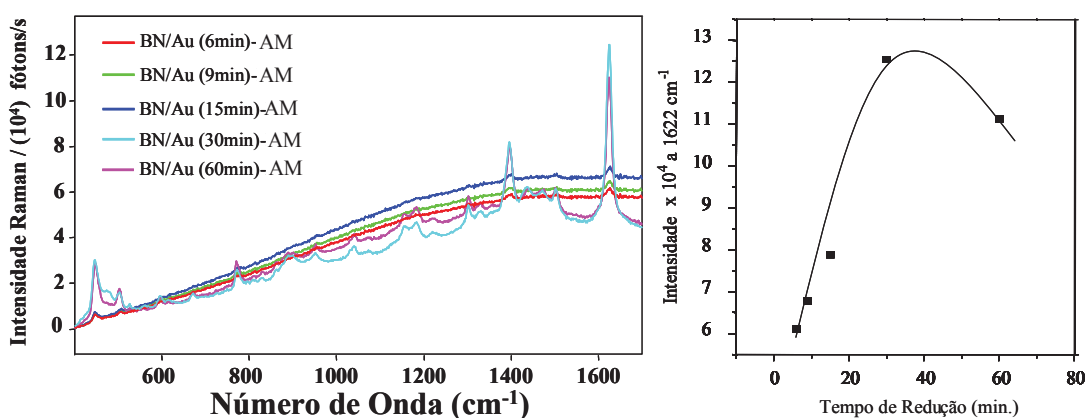
A banda atribuída ao *plasmon* de ressonância das partículas de ouro, em 666 nm, é observada em conjunto com a banda de absorção do azul de metileno para as membranas de BN/Au. As nanopartículas de ouro foram obtidas em até 30 minutos de redução e o tempo de deposição de moléculas de azul de metileno fixado para todas as membranas foi de 3 minutos. Acredita-se no efeito de intensificação das bandas de azul de metileno nesta faixa de comprimentos de onda, sendo que a partir de 60 minutos a banda referente ao ouro se sobressai em intensidade relativa, impossibilitando a visualização da banda de azul de metileno.



O estudo através da espectroscopia micro-Raman para as membranas de borracha natural com nanopartículas de ouro para diferentes tempos de redução com a incorporação de moléculas de AM é apresentado nas Figuras 63 e 64.



**Figura 63:** Espectroscopia micro-Raman de membranas de AM-BN/Au (30 min. de redução) comparado ao espectro obtido a partir da análise de membranas de borracha natural pura com a deposição de moléculas de azul de metileno.



**Figura 64:** Espectroscopia micro-Raman de membranas de AM-BN/Au para os diferentes tempos de redução de nanopartículas de ouro. Tempo de deposição de moléculas de azul de metileno mantido em 180 segundos. Avaliação da intensidade relativa do pico em  $1622\text{ cm}^{-1}$  em função do tempo de redução de nanopartículas de ouro.

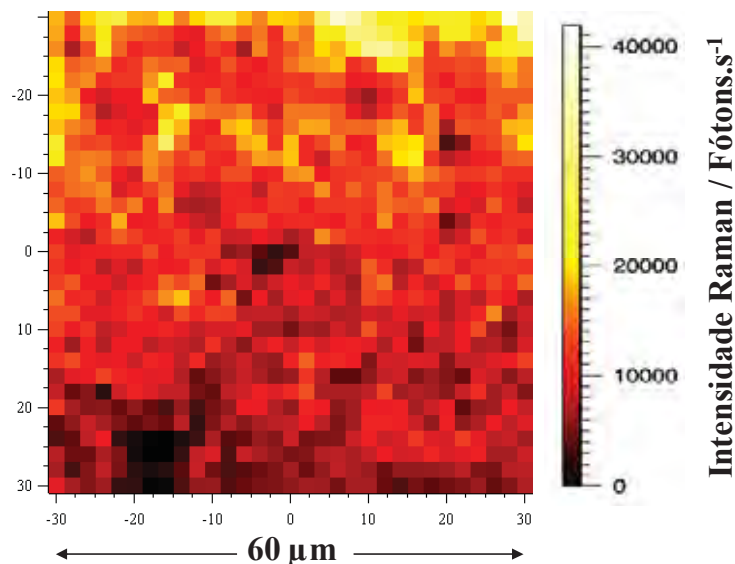
Observam-se pequenos picos atribuídos a deposição de moléculas de azul de metileno sobre a superfície das membranas de borracha natural pura, sofrendo grande

intensificação quando as moléculas são depositadas sobre as membranas de BN/Au até 30 minutos de redução de nanopartículas (Figura 64), havendo também uma melhoria na relação sinal ruído, e após este tempo, o sinal perde em intensidade.

O principal pico característico das moléculas de azul de metileno é obtido em  $1622\text{ cm}^{-1}$  associado ao estiramento C-C acoplado a flexão de C-H no plano ligado ao anel aromático e estiramento C-N acoplado ao estiramento C-C, atribuições realizadas baseando-se em cálculos teóricos utilizando a base de dados DFT/6-31G [144] comparando à literatura de moléculas similares a de azul de metileno [145,146]. A análise de crescimento das bandas apresentadas em  $1622\text{ cm}^{-1}$  para as moléculas de MB (Figura 64(b)) demonstram uma amplificação de caráter exponencial na intensidade das bandas até 30 minutos de redução. Este fato comprova a eficiência das membranas de BN/Au como substrato ativo para análise química, através dos efeitos de amplificação de superfície (SERRS), além de apresentar uma relação entre a intensificação na banda de absorção das moléculas e a amplificação do efeito SERRS obtido das análises micro-Raman, pois a partir de 30 min de redução não se podem observar as bandas características de moléculas de AM por meio da espectroscopia UV-Vis, podendo-se afirmar a inter-relação entre *plasmon* de ressonância das nanopartículas e Amplificação Raman (SERS).

Uma avaliação da média do fator de amplificação (EF) pode ser obtida diretamente a partir da relação SERRS/RRS [147] (fótons avaliados por meio da análise BN/Au / sinal do equipamento) ( $114,911\text{ counts}/3,450\text{ counts}$ ) para a banda  $1622\text{ cm}^{-1}$ . O SERRS foi coletado com o equipamento operando a 1% da potência do laser utilizado para análise Raman. Desta forma,  $\left(\frac{114,911\text{ counts}}{3,450\text{ counts}} * \frac{100\%}{1\%}\right)$ , calculando uma média estimada de EF próximo de  $10^3$ .

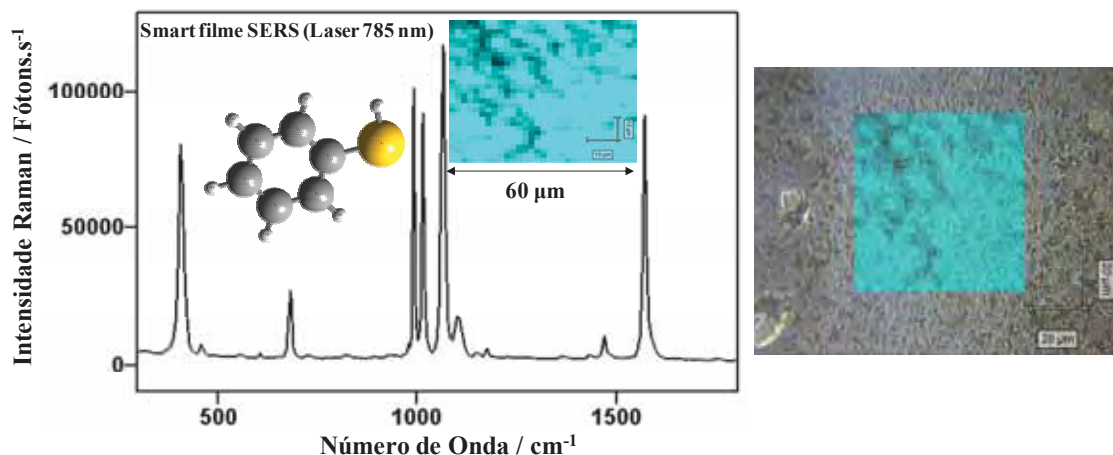
A fim de monitorar a distribuição espacial das nanoestruturas responsáveis pela amplificação de superfície, os espectros SERRS foram coletados ponto a ponto ao longo de uma área de  $60\text{ }\mu\text{m} \times 60\text{ }\mu\text{m}$  da superfície, a um passo de  $2\text{ }\mu\text{m}$  num total de 961 espectros, apresentado na Figura 65.



**Figura 65:** Mapeamento superficial de área (2D), passo de  $2\ \mu\text{m}$ , número de onda  $1622\ \text{cm}^{-1}$ , membrana de AM-BN/Au para 30 minutos de redução.

A intensidade da banda  $1622\ \text{cm}^{-1}$  é utilizada para formar o mapeamento de superfície com uma resolução espacial de  $50\times$  na microscopia. As cores mais claras representam maiores intensidades. Os resultados representam uma boa dispersão das nanopartículas (isoladas ou agregadas) sobre a superfície das membranas de borracha natural. Esta distribuição, bem como a forma e tamanho das nanopartículas são intimamente relacionadas aos efeitos de amplificação Raman SERS e SERRS, comprovando boa homogeneidade do substrato.

Para avaliar o efeito de amplificação SERS para as membranas de BN/Au utilizou-se das amostras de 30 minutos de redução por *dipping* do filme em solução de  $10^{-4}\ \text{M}$  de tiofenol [148], lavando o excesso adsorvido em água destilada, operando o equipamento com laser  $785\ \text{nm}$ . É importante mencionar que o tiofenol não absorve na região do visível, portanto o espectro coletado é relativo ao efeito SERS (amplificação espontânea) ao invés de avaliar os fenômenos de amplificação ressonante. Os resultados são apresentados na Figura 66.



**Figura 66:** Espectro micro-Raman, laser 785 nm, membrana de BN/Au para 30 minutos de redução recoberta com Tiofenol;(b) Mapeamento superficial de área (2D), passo de 2  $\mu\text{m}$ , membrana de BN/Au 30 minutos de redução recobertas com tiofenol.

É possível verificar a formação dos picos característicos ao tiofenol visto que a membranas de borracha natural não apresenta picos característicos quando avaliada a potencias tão baixas quanto as utilizadas nas análises micro-Raman para avaliação SERS ou SERRS. Observa-se ainda por meio do mapeamento superficial 2D, boa distribuição das nanoestruturas responsáveis pelo fenômeno de amplificação relativo ao efeito SERS semelhante aos resultados obtidos para as moléculas de azul de metileno.

Portanto, fica comprovado a aplicação da membrana de borracha natural com incorporação de nanopartículas de ouro como substrato SERS e SERRS ativo flexível. Os resultados apresentados neste item estão publicados no artigo: F.C. Cabrera, P.H.B. Aoki, R.F. Aroca, C.J.L. Constantino, D.S. dos Santos, A.E. Job. *Portable smart films for ultrasensitive detection and chemical analysis using SERS and SERRS*. Journal of Raman Spectroscopy (DOI 10.1002/jrs.3074) (2011).

## CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO

Em conclusão, é possível afirmar que um novo material compósito foi desenvolvido através da síntese de nanopartículas realizada por meio da inserção de membranas de borracha natural em volume de solução aquosa de sais de cloreto de ouro. As membranas de BN atuam como agente redutor/estabilizador atribuído em primeira ordem a fase Soro do látex, contendo a maior composição de proteínas, bem como aos ácidos orgânicos aromáticos podendo estar contidos também nesta fase da composição do látex.

A fabricação deste material visa aplicações voltadas especialmente para a construção de um substrato flexível para análises por meio de espectroscopia micro-Raman, porém com possibilidade de novos estudos e aplicações especialmente no âmbito biológico. Esta proposta foi realizada com sucesso, obtendo um bom fator de amplificação SERS e SERRS quando avaliadas as membranas de BN/Au utilizando azul de metileno e Tiofenol, assim como boa homogeneidade e reprodutibilidade desta amplificação por parte das nanopartículas depositadas na superfície das membranas de borracha natural.

## **CAPÍTULO 6 - PERSPECTIVAS**

Como perspectivas para o trabalho proposto referente ao curso de mestrado, se fazem necessário avaliar a solução utilizada na síntese das nanopartículas, controlando a massa de borracha natural, e avaliando tamanho e forma das nanopartículas sintetizadas em solução bem como a possibilidade de controle destes parâmetros. A síntese poderá ser avaliada ainda utilizando o látex líquido, conforme apresentado na literatura utilizada como referência para as discussões aqui avaliadas. Os resultados até o momento apresentados deverão estar contidos em artigos científicos a fim de divulgá-los. Testes das membranas de BN/Au envolvendo química clínica tem sido realizados com propósito de se obter um material biológico para tratamento de lesões cutâneas provocadas pelo contágio com *Leishmania brasiliensis*.

## Referências

---

- [1] KOWALSKI, L. E.; Estudo da borracha natural por meio de técnicas de caracterização de dielétricos. Universidade Federal do Paraná, Tese *de doutorado*, CURITIBA, 2006.
- [2] HOFMANN W. *Rubber technology handbook*, Hanser Publishers, 1989.
- [3] Rubber Industry Report - INTERNATIONAL RUBBER STUDY GROUP (IRSG), V. 8, N. 7-9, January - March de 2009.
- [4] Monthly Bulletin of Rubber Statistics - THE ASSOCIATION OF NATURAL RUBBER PRODUCING COUNTRIES (ANRPC), V. 1, N. 1, February 2009.
- [5] DALL'ANTONIA, A. C.; MARTINS, M. A.; MORENO, R. M. B.; MATTOSO, L. H. C.; JOB, A. E.; FERREIRA, F. C.; GONÇALVES, P. S. Avaliação de clones de borracha natural crua por ensaios padrão e análise dinâmico-mecânica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, V. 16, N. 3, 239-245, 2006.
- [6] MARTINS, M. A.; FORATO, L. A.; COLNAGO, L. A.; JOB, A. E.; MORENO, R. M. B.; MATTOSO, L. H. C.; GONÇALVES, P. S.; Avaliação da Borracha Natural de Clones da Série IAC por RMN 13C no Estado Sólido. Associação Brasileira de Polímeros, Anais 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, p.105, Águas de Lindóia, 2005.
- [7] IAPAR - INSTITUTO AGRONÔMICO DO PARANÁ, Espécies Florestais - O Cultivo da Seringueira (*Hevea* spp.), Matéria Técnica, Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento, 2004.
- [8] GLOBO RURAL (TELEVISIONADO). Resposta à carta de um telespectador: “Qual seria a quantidade mínima de árvores para ter um bom rendimento na produção de Látex?”. Matéria realizada no IAC. Disponível em: <[www.globoruraltv.globo.com](http://www.globoruraltv.globo.com)>; Domingo - Resposta as Cartas Apresentado no dia 23 de dezembro de 2007.
- [9] PEREIRA, J. P.; Seringueira: Formação de mudas, manejo e perspectivas no Noroeste do Paraná, INSTITUTO AGRONÔMICO DO PARANÁ (IAPAR), N. 70, ISSN 0100 - 3356, LONDRINA-PR, 1992.
- [10] MAY, A.; GONÇALVES, P. S. Produtos complementares na exploração do seringal, *Borracha Atual*, V. 5, 17 - 21, Ed. 20, 1999.
- [11] FERNANDES, T. J. G.; *Congresso brasileiro de heveicultura: “Seqüestro de Carbono pela Heveicultura”*, Departamento de Ciências Agrárias Universidade Federal do Acre - UFAC, Vitória - ES, 2007.
- [12] KYOTO PROTOCOL TO THE UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE, UNITED NATIONS, 1998.
- [13] MANO, E. B; MENDES, L.C.; Introdução a Polímeros, Edgard Blücher, Ed. 2, 1999.
- [14] NAUTON, W. J. S.; *Ciencia y tecnologia del caucho*, Ed. 1, Compania Editorial Continental, 1967.
- [15] BLOW, C. M.; *Rubber technology and manufacture*, Ed. 2, Institution of the rubber industry, 1975.

- 
- [16] GONÇALVES, P. S.; CARDOSO, M.; ORTOLANI, A.; Origem, Variabilidade e Domesticação de *Hevea*. Revisão, *Pesq. Agropec. Bras.*, Brasília, V. 25, N. 2, 135-156, 1990.
- [17] RIPPEL, M. M.; BRAGANÇA, F. C. Borracha natural e nanocompósitos com argila, *Quim. Nova*, V. 32, N. 3, 818-826, 2009.
- [18] LI, Z.; CAPRETTO, D.A.; RAHAMAN, R. O.; He, C. Gold(III)-Catalyzed Nitrene Insertion into Aromatic and Benzylic C-H Groups, *J. AM. CHEM. SOC.*, 129, 12058 – 12059, 2007.
- [19] SALVATI, R.; LONGO, A.; CAROTENUTO, G.; NICOLAIS, L.; DE NICOLA, S.; PEPE, G. P.; On-line monitoring of Au nanoparticles formation by optical spectroscopy, *EUR. PHYS. J. B.*, V. 41, 43-48, 2004.
- [20] SHIPWAY, A. N.; KATZ, E.; WILLNER, I.; Nanoparticle Arrays on Surfaces for Electronic, Optical, and Sensor Applications, *CHEMPHYSCHEM*, V.1, 18 - 52, 2000.
- [21] RYOO, W.; KIM, Y.; LEE, J.; SHIN, W.; MYUNG, N.; HONG, H.; Immobilization of Horseradish Peroxidase to Electrochemically Deposited Gold-Nanoparticles on Glassy Carbon Electrode for Determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Korean Chem. Soc.*, V. 27, N.5, 672, 2006.
- [22] SABUR, A.; HAVEL, M.; GOGOTSI, Y.; SERS intensity optimization by controlling the size and shape of faceted gold nanoparticles, *J. Raman Spectrosc.*, V. 39, 61 - 67, PA 19104, USA, 2008.
- [23] MORI, Y.; SHINOHARA, N.; FUKUOKA, T.; Fabrication of Gold Nanoparticles Assembly for Surface Enhanced Raman Scattering Substrate, International Workshop on Nanomechanical Cantilever Sensors, 610-0321, Japan, 2008.
- [24] SANCHEZ-CORTES, S.; SERS en Coloides, CSIC. Serrano, 121. 28006-Madrid; *Opt. Pur. y Apl.*, V. 37, N. 2, 2004.
- [25] TRINDADE, F. A.; SANTOS, E. D. S.; SUAREZ, P. A. Z.; RUBIM, J. C.; Sociedade Brasileira de Química (SBQ), Anais 29º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2004.
- [26] CANEVAROLO JR., S. V.; CIÊNCIA DOS POLÍMEROS - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. *Editora Artliber Ltda.*, 16 - 20, 2002.
- [27] CALLISTER JR., W. D.; Materials Science and Engineering - An Introduction, Ed. 7, John Wiley & Sons, 489 - 522, 2007.
- [28] GOMES, H. A. S.; Obtenção, caracterização mecânica de PET/AMIDO plastificado e o calculo das incertezas das medições. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação Stricto Sensu em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade São Francisco, Itatiba, 2006.
- [29] MANTOVANI, G. L.; MACDIARMID, A. G.; MATTOSO, L. H. C.; Secondary doping in elastomeric polyaniline blends, *Synth. Met.*, V. 84, 73 - 74, I. 1-3, 1997.
- [30] CRUZ, A. T.; SILVA, G. G.; DE SOUZA, P. P.; MATENCIO, T.; PERNAUT, J. M.; DE PAOLI, M. A.; Cross-linking effect on thermal, conducting and electrochemical properties of an elastomeric polymer electrolyte, *Solid State Ionics*, V.159, N. 3-4, 301 - 311, 2003.
- [31] MARTINS, C. R.; FAEZ, R.; REZENDE, M. C.; DE PAOLI, M. A.; Microwave absorption properties of a conductive thermoplastic blend based on polyaniline, *Polimer Bulletin*, V. 51, N. 4, 321 - 326, 2004.
- [32] JOB, A. E.; CONSTANTINO, C. J. L.; MENDES, T. S. G.; TERUYA, M. Y.; ALVES, N.; MATTOSO, L. H. C.; Effect of natural rubber latex on the conducting

- 
- state of polyaniline blends determined by Raman spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy*, V.34, N. 10, 831 - 836, 2003.
- [33] DE PAOLI, M. A.; CASALBORE-MICELI, G.; GIROTTO, E. M.; GAZOTTI, W. A.; All polymeric solid state electrochromic devices, *Electrochim. Acta*, V. 44, 2983 - 2991, 1999.
- [34] FAEZ, R.; GAZOTTI, W. A.; DE PAOLI, M. A.; An elastomeric conductor based on polyaniline prepared by mechanical mixing, *Polymer*, V. 40, 5497 - 5503, I. 20, 1999.
- [35] AOKI, P. H. B.; ALESSIO, P.; DE SAJA SAEZ, J. A.; CONSTANTINO, C. J. L.; Incorporation of Ag nanoparticles into membrane mimetic systems composed by phospholipid layer-by-layer (LbL) films to achieve surface-enhanced Raman scattering as a tool in drug interaction studies. *J. Raman Spectrosc.*, V. 41, 40 - 48, 2010.
- [36] AOKI, P. H. B.; ALESSIO, P.; RIUL JR., A.; DE SAJA SAEZ, J. A.; CONSTANTINO, C. J. L.; Coupling Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering and Electronic Tongue as Characterization Tools to Investigate Biological Membrane Mimetic Systems. *Anal. Chem.*, V. 82, 3537 - 3546, 2010.
- [37] CAVALLI, A.; BORISSEVITCH, G.; TABAK, M.; OLIVEIRA JR., O. N.; Interaction of dibucaine with lipids in mixed Langmuir monolayers, *Thin Solid Films*, 284 - 285, 731 - 734, 1996.
- [38] JESSEL, N.; ATALAR, F.; LAVALLE, P.; MUTTERER, J.; DECHER, G.; SCHAAF, P.; VOEGEL, J. C.; OGIER, J.; Bioactive Coatings Based on a Polyelectrolyte Multilayer Architecture Functionalized by Embedded Proteins, *Advanced Materials.*, V.15, N. 9, 692 - 695, 2003.
- [39] SILVA, J. Q.; DE SOUZA, M. I. T.; GONCALVES, P. D.; PINOTTI, R. N.; Sistemas de exploração de seringueira utilizados em clones asiáticos Prang Besar no Oeste paulista, Brazil, *Pesq. Agropec. Bras.*, Brasília, V. 42, N. 7, 949 - 955, 2007.
- [40] KÁRIN ASTRID MARQUES DOS SANTOS; Estudo da fotodegradação de poliisoprenos naturais (borrachas naturais) em radiações específicas do ultravioleta (UV), *Univ. Ci. Saúde, Brasília*, V. 3, N. 2, 303-312, 2005.
- [41] RIPPEL, M. M.; Caracterização microestrutural de filmes e partículas de látex de borracha natural, Tese de Doutorado, Área de Físico-Química - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, UNICAMP, 2005.
- [42] FERREIRA, M.; MORENO, R. M. B.; GONÇALVES, P. S.; MATTOSO, L. H. C.; Boletim Técnico de Pesquisa, Avaliação dos parâmetros fisiológicos do látex de clones de seringueiras de região de Presidente Prudente (SP), Embrapa, I. 1517-476X, 1999.
- [43] AGOSTINI, D. L. S.; CONSTANTINO, C. J. L.; JOB, A. E.; Thermal Degradation of Both Latex and Latex Cast Films Forming Membranes Combined TG/FTIR investigation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, V. 91, N. 3, 703 - 707, 2008.
- [44] ANTONIO SARDELLA CURSO DE QUÍMICA - Química Orgânica, V. 3, Ed. 17, *Editora Ática*, 1998.
- [45] PRADO DOS REIS, E. A.; Preparação e caracterização de compósitos obtidos a partir de borracha natural com raspa de couro visando aplicações industriais. Tese de Mestrado, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, 2010.



- 
- [46] RODRIGUES, E. B.; Estudo da estabilidade das Propriedades mecânicas e químicas de compostos de borracha vulcanizada com enxofre após envelhecimento térmico e oxidativo. Tese de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), Engenharia metalúrgica e de materiais, 2010.
- [47] SALEESUNG, T.; SAEOUI, P. SIRISINHA, C.; Mechanical and thermal properties of thermoplastic elastomer based on low density polyethylene and ultra-fine fully-vulcanized acrylonitrile butadiene rubber powder (UFNBRP), *Polymer Testing*, V. 29, 977 - 983, 2010.
- [48] DAVID, N. V.; GAO, X.-L.; ZHENG, J. Q; Stress Relaxation of a Twaron®/Natural Rubber Composite, *Journal of Engineering Materials and Technology*, V. 133, 2011.
- [49] FATIMA, S.; MOHANTY, A. R; Acoustical and fire-retardant properties of jute composite materials, *Applied Acoustics*, V. 72, 108–114, 2011.
- [50] CAMILLO, E. C.; CONSTANTINO, C. J. L.; TERUYA, M. Y.; ALVES, N.; MATTOSO, L. H. C.; JOB, A. E.; Dependence of the electrical conductivity and elastomeric properties on sample preparation of blends of polyaniline and natural rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, V. 97, I. 4, 1498 - 1503, 2005.
- [51] SIMOES, R. D.; JOB, A. E.; CHINAGLIA, D. L.; ZUCOLOTTO, V.; CAMARGO, J. C.; ALVES, M.; GIACOMETTI, J. A.; OLIVEIRA, O. N.; CONSTANTINO, C. J. L.; Structural characterization of blends containing both PVDF and natural rubber latex, *Journal of Raman Spectroscopy*, V. 36, 1118 - 1124, 2005.
- [52] MOHAMAD, Z.; ISMAIL, H.; THEVY, R. C.; Characterization of epoxidized natural rubber/ethylene vinyl acetate (ENR-50/EVA) blend: Effect of blend ratio, *Journal of Applied Polymer Science*, V. 99, 1504-1515, 2006.
- [53] ACHALLA, P.; MCCORMICK, J.; HODGE, T.; MORELAND, C.; ESNAULT, P.; KARIM, A.; RAGHAVAN, D.; Characterization of elastomeric blends by atomic force microscopy, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, V. 44, 492-503, 2006.
- [54] KESLAREK, A. J.; LEITE, C. A. P.; GALEMBECK, F.; Surfactant and counterion distribution in styrene-butyl acrylate-acrylic acid dry latex submonolayers, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, V. 15, N. 1, 66 - 74, 2004.
- [55] RIPPEL, M. M.; COSTA, C. A. R.; GALEMBECK, F.; Natural rubber latex modification by sodium polyphosphate: a SPM study on the improved latex adhesion to glass sheet, *Polymer*, V. 45, I. 10, 3367 - 3375, 2004.
- [56] DOS SANTOS, R. J.; Preparação e caracterização de compositos obtidos a partir de raspa de couro com borracha natural enfiada tipo crepe claro brasileiro (CCB-1) e lignina. Tese de Mestrado, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, 2010.
- [57] RIPPEL, M. M.; GALEMBECK, F.; Manufacturing process for adhesive for surfaces of glass, ceramics, masonry and plastics is based on natural rubber latex modified by polyphosphate of sodium. *Number patent: BR200102823-A*; UNIVERSIDADE ESTADUAL CAMPINAS (UNICAMP), 2001.
- [58] RIPPEL, M. M.; LEITE, C. A. P.; LEE, L. T.; GALEMBECK, F.; Direct imaging and elemental mapping of microgels in natural rubber particles; *Colloid Polym. Sci.*, V. 283; 570 - 574, 2005.
- [59] BRAGA, M.; COSTA, C. A. R.; LEITE, C. A. P.; GALEMBECK, F.; Scanning Electric Potential Microscopy Imaging of Polymer Latex Films: Detection of

- Supramolecular Domains with Nonuniform Electrical Characteristics, *J. Phys. Chem. B*, V. 105, 3005 - 3011, 2001.
- [60] FERREIRA, M.; MORENO, R. M. B.; GONÇAVES, P. S.; MATTOSO, L. H. C.; Evaluation of natural rubber from clones of *Hevea brasiliensis*; *Rubber Chemistry and Technology*, V. 75, I. 1, 171 - 177, 2002.
- [61] MORENO, R. M. B.; FERREIRA, M.; GONÇAVES, P. S.; MATTOSO, L. H. C.; Technological properties of latex and natural rubber of *Hevea brasiliensis* clones, *Scientia Agricola*, V. 62, I. 2, 122 - 126, 2005.
- [62] JOB, A. E.; OLIVEIRA, F. A.; ALVES, N., GIACOMETTIC, J. A., MATTOSO, L. H. C.; Conductive composites of natural rubber and carbon black for pressure sensors, *Synthetic Metals*, V. 135, I. 1-3, 99 - 100, 2003.
- [63] MORENO, R. M. B.; MATTOSO, L. H. C.; GONCALVES, P. D. S.; Performance of latex and natural rubber of new rubber tree clones (IAC series), *KGK-KAUTSCHUK GUMMI KUNSTSTOFFE*, V. 60, I. 12, 659 - 661, 2007.
- [64] 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*, V. 39, N. 3, 2009.
- [65] MRUE, F.; Neoformação tecidual induzida por biomembrana de látex natural com poli-lisina. Aplicabilidade na neoformação esofágica e da parede abdominal. Estudo experimental em cães. Tese de doutorado, Ribeirão Preto, Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto (USP), 2000.
- [66] MENDONÇA, R. J.; Caracterização biológica de uma fração angiogênica do latex natural da seringueira *Hevea brasiliensis*. Dissertação de Mestrado, FMRP-USP, Ribeirão Preto, 2004.
- [67] FRADE, M. A. C.; CURSI, I. B.; ANDRADE, F. F.; COUTINHO NETO, J.; BARBETTA, F. M.; FOSS, N. T.; Management of Diabetic Skin wounds with a natural latex biomembrane, *Med Cutan Iber Lat Am*, V. 3, N. 4, 157 - 162, 2004.
- [68] MORENO, R. M. B.; MATTOSO, L. H. C.; JOB, A. E.; GONÇALVES, P. S. G.; Monitoramento e Avaliação da Borracha Natural Crua Utilizando a Técnica de Análise Térmica Dinâmico-Mecânica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, V. 16, N. 3, 235 - 238, 2006.
- [69] MORENO, R. M. B.; FERREIRA, M.; GONÇALVES, P. S.; MATTOSO, L. H. C.; Avaliação do látex e da borracha natural de clones de seringueira no Estado de São Paulo. *Pesq. agropec. bras.*, Brasília, V. 38, N. 5, 583 - 590, 2003.
- [70] KASAMA, D. Y.; Estruturação do conhecimento e relações semânticas: uma ontologia para o domínio da nanociência e nanotecnologia, Tese de Mestrado, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista, Câmpus de São José do Rio Preto, 2009.
- [71] GRAF, C.; VAN BLAADEREN, A.; Metallodielectric Colloidal Core-Shell Particles for Photonic Applications; *Langmuir*, V. 18, 524-534, 2002.
- [72] AROCA, R. F.; ALVAREZ-PUEBLA, R. A.; PIECZONKA, N.; SANCHEZ-CORTEZ, S.; GARCIA-RAMOS, J. V.; Surface-enhanced Raman scattering on colloidal nanostructures, *Adv. Colloid Interface Sci.*, V. 116, 45 - 61, 2005.
- [73] ANDERSEN, P. C.; JACOBSON, M. L.; ROWLEN, K. L. Flashy Silver Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, V. 108, 2148 - 2153, 2004.
- [74] WU, D.-Y.; LI, J.-F.; REN, B.; TIAN, Z.-Q.; Electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy of nanostructures, *Chem. Soc. Rev.*, V. 37, 1025 - 1041, 2008.

- 
- [75] REN, B.; LIU, G. K.; LIAN, X. B.; YANG, Z. L.; TIAN, Z. Q.; Raman spectroscopy on transition metals, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, V. 388, N. 1, 29 - 45, 2007.
- [76] BANHOLZER, M. J.; MILLSTONE, J. E.; QIN, L.; MIRKIN, C. A.; Rationally designed nanostructures for surface-enhanced Raman spectroscopy, *Chem. Soc. Rev.*, V. 37, 885 - 897, 2008.
- [77] GUNASEKERA, U. A.; PANKHURST, Q. A.; DOUEK, M.; Imaging applications of nanotechnology in cancer, *Targ Oncol*, V. 4, 169 - 181, 2009.
- [78] MALAM, Y.; LOIZIDOU, M.; SEIFALIAN, A. M.; Liposomes and nanoparticles: nanosized vehicles for drug delivery in cancer, *Trends in Pharmacological Sciences*, V.30, N. 11, 592 - 599, 2009.
- [79] JEONG, S.-Y.; PARK, S.-J.; YOON, S. M.; JUNG, J.; NAWOO, H. N.; YI, S. L.; SONG, S. Y.; PARK, H. J.; KIM, C.; LEE, J. S.; LEE, J. S.; CHOI, E. K.; Systemic delivery and preclinical evaluation of Au nanoparticle containing  $\beta$ -lapachone for radiosensitization, *Journal of Controlled Release*, V. 139, I. 3, 239–245, 2009.
- [80] DE JONG, W. H.; BORM, P. J.; Drug delivery and nanoparticles: Applications and hazards, *International Journal of Nanomedicine*, V. 3, N. 2, 133 - 149, 2008.
- [81] FISCHER, H. C.; CHAN, W. CW.; Nanotoxicity: the growing need for in vivo study, *Pharmaceutical biotechnology*, V. 18, 565 - 571, 2007.
- [82] PANYALA, N. R.; PEÑA-MÉNDEZ, E. M.; HAVEL, J.; Gold and nano-gold in medicine: overview, toxicology and perspectives, *J Appl Biomed*, V. 7, 75 - 91, I. 1214-0287, 2009.
- [83] AILLON, K. L.; XIE, Y.; EL-GENDY, N.; BERKLAND, C. J.; FORREST, M. L.; Effects of nanomaterial physicochemical properties on in vivo toxicity, *Advanced Drug Delivery Reviews*, V. 61, 457 - 466, 2009.
- [84] PEREIRA, F. C.; ZANONI, M. V. B.; MORETTO, L. M.; UGO, P.; Características ópticas e morfológicas de nanoestruturas de ouro. *Quím. Nova*, V.30, N.7, 2007.
- [85] RIVAS, L.; SÁNCHEZ-CORTÉS, S.; GARCÍA-RAMOS, J. V.; MORCILLO, G.; NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA - “Nanopartículas metálicas estables en disolución”. *Langmuir* 16, 9722, 2000; Disponível em:  
<http://www.monografias.com/trabajos44/nanociencias/nanociencias2.shtml#nanopart>
- [86] DEMENT'EVA, O. V.; KARTSEVA, M. E.; BOL'SHAKOVA, A. V.; VERESHCHAGINA, O. F.; OGAREV, V. A.; KALININA, M. A.; RUDOY, V. M.; Metal Nanoparticles on Polymer Surfaces: 4. Preparation and Structure of Colloidal Gold Films, *Colloid Journal*, V. 67, N. 2, 123–133, 2005.
- [87] Y. MORI, N. SHINOHARA, T. FUKUOKA, I-3 TATARA MIYAKODANI, Kyotanabe, (1999), 610-0321 Japan
- [88] DEMENT'EVA, O. V.; KARTSEVA, M. E.; BOL'SHAKOVA, A. V.; VERESHCHAGINA, O. F.; OGAREV, V. A.; KALININA, M. A.; RUDOY, V. M.; Metal Nanoparticles on Polymer Surfaces: 4. Preparation and Structure of Colloidal Gold Films, *Colloid Journal*, V. 67, N. 2, 123–133, 2005.
- [89] MEDINA-RAMÍREZ, I.; GONZALEZ-GARCÍA, M.; LIU, J. L.; Nanostructure characterization of polymer-stabilized gold nanoparticles and nanofilms derived from green synthesis, *J Mater Sci*, V. 44, 6325–6332, 2009.

- 
- [90] AKBARZADEH, A.; ZARE, D.; FARHANGI, A.; MEHRABI, M. R.; NOROUZIAN, D.; Tangestaninejad, S.; Moghadam, M.; Bararpou, N.; Synthesis and characterization of gold nanoparticles by tryptophane, *American Journal of Applied Sciences*, V. 6, 691-695, 2009.
- [91] ZHANG, H.; HU, N.; Conductive Effect of Gold Nanoparticles Encapsulated Inside Polyamidoamine (PAMAM) Dendrimers on Electrochemistry of Myoglobin (Mb) in {PAMAM–Au/Mb}<sub>n</sub> Layer-by-Layer Films, *J. Phys. Chem. B*, 2007, V. 111, I. 35, 10583–10590.
- [92] CRESPILO, F. N.; ZUCOLOTTI, V.; BRETT, C. M A; NART, F. C; OLIVEIRA JR, O. N.; Enhanced Charge Transport and Incorporation of Redox Mediators in Layer-by-Layer Films Containing PAMAM Encapsulated-Gold Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, V. 110, 17478-17483, 2006.
- [93] EUSTIS, S.; HSU, H-Y.; EL-SAYED, M. A.; Gold Nanoparticle Formation from Photochemical Reduction of Au<sup>3+</sup> by Continuous Excitation in Colloidal Solutions. A Proposed Molecular Mechanism, *J. Phys. Chem. B*, V. 109, I. 11, 4811–4815, 2005.
- [94] LIU, Q.; LIU, H.; ZHOU, Q.; LIANG, Y.; YIN, G.; XU, Z.; Synthesis of nearly monodisperse gold nanoparticles by a sodium diphenylamine sulfonate reduction process, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, V. 41, N. 12, 3657-3662.
- [95] SARKAR, P.; BHUI, D. K.; BAR, H.; SAHOO, G. P.; SAMANTA, S.; PYNE, S.; MISRA, A.; Aqueous-Phase Synthesis of Silver Nanodiscs and Nanorods in Methyl Cellulose Matrix: Photophysical Study and Simulation of UV–Vis Extinction Spectra Using DDA Method, *Nanoscale Res Lett*, V. 5, 1611–1618, 2010.
- [96] CRESPILO, F. N.; BORGES, T.F.C.C.; ZUCOLOTTI, V.; LEITE, E R; NART, F. C.; OLIVEIRA JR, O. N.; Synthesis of core-shell Au@polypyrrole nanocomposite using a dendrimer-template approach. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology, United States*, V. 6, N. 9, 1-3, 2006.
- [97] YANG, S. C.; WANG, Y. P.; WANG, Q. F.; UV irradiation induced formation of Au nanoparticles at room temperature: The case of pH values, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Science Direct, Eng. Aspects*, V. 301, N. 1-3, 174 - 183, 2007.
- [98] GORUP, L. F.; Dissertação de Mestrado, Nanopartículas coloidais de ouro e prata e sua funcionalização com dibutil-dicalcogenetos, Universidade de São Paulo Campus de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química, 2010.
- [99] DANIEL, M. C.; ASTRUC, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology, *Chem. Rev.*, V. 104, 293-346, 2004.
- [100] BALAGUERA-GELVES, M. del R.; Detection of Nitroexplosives by Surface Enhanced Raman Spectroscopy on Colloidal Metal Nanoparticles, Tese de Mestrado, UNIVERSITY OF PUERTO RICO, CAMPUS de MAYAGÜEZ, 2006.
- [101] DING, S. H.; QIAN, W. P.; TAN, Y.; In-Situ Incorporation of Gold Nanoparticles of Desired Sizes into Three-Dimensional Macroporous Matrixes, *Langmuir*, V. 22, N. 17, 7105-7108, 2006.

- 
- [102] JOHNSTON, C. M.; STRBAC, S.; WIECKOWSKI, A.; In Situ STM Study of Au(111)/Os Bimetallic Surfaces: Spontaneous Deposition and Electrochemical Dissolution, *Langmuir*, V. 21, 9610 - 9617, 2005.
- [103] RANGNEKAR, A.; SARMA, T. K.; SINGH, A. K.; DEKA, J.; RAMESH, A.; CHATTOPADHYAY, A.; Retention of Enzymatic Activity of  $\alpha$ -Amylase in the Reductive Synthesis of Gold Nanoparticles, *Langmuir*, V. 23, N. 10, 5700 - 5706, 2007.
- [104] SRUANGANURAK, A.; SANGUANSAP, K.; TANGBORIBOONRAT, P.; Layer-by-layer assembled nanoparticles: A novel method for surface modification of natural rubber latex film, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V. 289, N. 1-3, 110 - 117, 2006.
- [105] THOMAS, V.; YALLAPU, M. M.; SREEDHAR, B.; BAJPAI, S. K.; Fabrication, Characterization of Chitosan/Nanosilver Film and Its Potential Antibacterial Application, *Journal of Biomaterials Science*, V. 20, 2129–2144, 2009.
- [106] MOHAN, Y. M.; RAJU, K. M.; SAMBASIVUDU, K.; SINGH, S.; SREEDHAR, B.; Preparation of Acacia-Stabilized Silver Nanoparticles: A Green Approach, *Journal of Applied Polymer Science*, V. 106, 3375–3381, 2007.
- [107] GAJANAN, G.; CHANG, M.; KIM, J.; JIN, E.; Biogenic materialization using pear extract intended for the synthesis and design of ordered gold nanostructures, *J Mater Sci*; V. 46, 4741–4747, 2011.
- [108] PHILIP, D.; *Mangifera Indica* leaf-assisted biosynthesis of well-dispersed silver nanoparticles, *Spectrochimica Acta Part A*, V. 78, 327–331, 2011.
- [109] NJAGI, E. C.; HUANG, H.; STAFFORD, L.; GENUINO, H.; GALINDO, H. M.; COLLINS, J. B.; HOAG, G. E.; SUIB, S. L.; Biosynthesis of Iron and Silver Nanoparticles at Room Temperature Using Aqueous Sorghum Bran Extracts, *Langmuir*, V. 27, I. 1, 264–271, 2011.
- [110] VENKATPURWAR, V.; POKHARKAR, V.; Green synthesis of silver nanoparticles using marine polysaccharide: Study of in-vitro antibacterial activity, *Materials Letters*; V. 65, 999–1002, 2011.
- [111] NARAYANAN, K. B.; SAKTHIVEL, N.; Synthesis and characterization of nano-gold composite using *Cylindrocladium floridanum* and its heterogeneous catalysis in the degradation of 4-nitrophenol, *Journal of Hazardous Materials*, V. 189, 519–525, 2011.
- [112] PUM, D.; SLEYTR, U. B.; The application of bacterial S-layers in molecular nanotechnology, *Trends Biotechnol.*, V. 17, 8–12, 1999.
- [113] BAR,H.; BHUI, D. KR.; SAHOO, G. P.; SARKAR, P.; PYNE, S.; MISRA, A.; Green synthesis of silver nanoparticles using latex of *Jatropha curcas*, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, V. 339, 134–139, 2009.
- [114] BAR,H.; BHUI, D. KR.; SAHOO, G. P.; SARKAR, P.; PYNE, S.; MISRA, A.; Green synthesis of silver nanoparticles using seed extract of *Jatropha curcas*, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, V. 348, 212–216, 2009.
- [115] ABU BAKAR, N. H. H.; ISMAIL, J.; ABU BAKAR, M.; Synthesis and characterization of silver nanoparticles in natural rubber, *Materials Chemistry and Physics*, V. 104, 276–283, 2007.
- [116] ABU BAKARI M.; ISMAIL J.; TEOH C. H.; Epoxidised Natural Rubber-Stabilised Gold Colloids Prepared in an Organic Mixture of Toluene and 2-

- 
- propanol, JOURNAL OF RUBBER RESEARCH, Volume: 11, Issue: 4, Pages: 196-208, 2008.
- [117] BAKAR, M. A.; ISMAIL, J.; TEOH, C. H.; TAN, W. L.; BAKAR, N. H. H. A.; Journal of Nanomaterials, Article ID 130295, doi:10.1155/2008/130295, 2008.
- [118] Agostini, D. L. S.; Tese de Mestrado, Caracterização dos constituintes do látex e da borracha natural que estimulam a angiogênese - Presidente Prudente: 87 f., 2009, Departamento de Física, Química e Biologia, Faculdade de Ciências e Tecnologia FCT/UNESP.
- [119] GRABAR, K. C.; FREEMAN, R. G.; HOMMER, M. B.; NATAN, M. J.; Preparation and Characterization Monolayers, Anal. Chem., V. 67, 735-743, 1995.
- [120] BORGES, C. A. M.; Processos Radiativos e não Radiativos em polímeros conjugados emissores de luz, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo (USP), Campus de São Carlos, Instituto de Física, 2001.
- [121] CREIGHTON, J. A.; BLATCHFORD, C. G.; ALBRECHT, M. G.; JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY-FARADAY TRANSACTIONS II, V. 75 ; 790-798, 1978.
- [122] CORREA-DUARTE, M. A.; SALGUEIRIÑO-MACEIRA, V.; RINALDI, A.; SIERADZKI, K.; GIERSIG, M.; LIZ-MARZÁN, L. M.; *Gold Bulletin*, 40/1, 2007.
- [123] EVORA, M. C.; GONÇALEZ, O. L.; DUTRA, R. C. L.; DINIZ, M. F.; WIEBECK, H.; DE ANDRADE E SILVA, L. G.; Comparação de Técnicas FTIR de Transmissão, Reflexão e Fotoacústica na Análise de Poliamida-6, Reciclada e Irradiada, Polímeros: Ciência e Tecnologia, V. 12, N. 1, 60-68, 2002.
- [124] ARLINDO, E. P. S.; FUZARI JR, G. C.; MALMONGE, J. A.; OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA DE COLÁGENO COM LÁTEX DE BORRACHA NATURAL, 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
- [125] SIONKOWSKA, A.; The influence of UV light on collagen/poly(ethylene glycol) blends, *Polymer Degradation and Stability*, V. 91, 305 – 312, 2006.
- [126] SAL, T. K.; MURPHY, C. J.; Seeded High Yield Synthesis of Short Au Nanorods in Aqueous Solution, *Langmuir*, V. 20, 6414-6420, 2004.
- [127] HEALEY, A. M.; HENDRA, P. J.; WEST, Y. D.; *Polymer*, V. 37, N. 18, 4009-4024, 1996.
- [128] NALLASAMY, P.; MOHAN, S.; *The Arabian Journal for Science and Engineering*, V. 29, N. 1ª, 2004.
- [129] RIPPEL, M. M.; LEE, L-T.; LEITE, C. A. P.; GALEMBECK, F.; *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 268, 330-340, 2003.
- [130] SEAGER, S. L.; SLABAUGH, M. R.; Organic and Biochemistry for Today, Ed. 4<sup>th</sup>, 1999.
- [131] DE PAOLI, M. A.; DEGRADAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE POLÍMEROS, 2ª versão on-line (revisada), 2008, Editada por João Carlos de Andrade.
- [132] AMNUAYPORN SRI, S.; SAKDAPIPANICH, J.; TANAKA, Y.; Highly Purified Natural Rubber by Saponification of Latex: Analysis of Green and Cured Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, V. 118, 3524 – 3531, 2010.

- 
- [133] TSEPLIN, E. E.; TSEPLINA, S. N.; TUIOEMEDOV, G. M.; KHVOSTENKO, O. G.; Identification of Singlet Excited Electronic States of Hydroxybenzoic Acid Isomers, *Optics and Spectroscopy*, V. 106, N. 3, 2009.
- [134] LI, S-D.; YU, H-P.; ZHU, C-S.; LI, P-S.; Study on thermal degradation of sol and gel of natural rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, V. 75, 1339-1344, 2000.
- [135] YA-PING, H.; JI-WEI, C.; CHI-TE, L.; Yang-Fang, C.; Chih-Wei, L.; Pi-Tai, C. Proc. SPIE, 6641, 66411C, 2007.
- [136] GOULET, P. J. G.; AROCA, R. F.; Surface-enhancement of fluorescence near noble metal nanostructures, Topics in Fluorescence Spectroscopy, Volume 8: Radiative Decay Engineering Edited by Geddes and Lakowicz, *Springer Science and Business Media, Inc.*, New York, 2005.
- [137] DE OLIVEIRA, L. C. S.; DE ARRUDA, E. J.; FAVARO, S. P.; DA COSTA, R. B.; GONCALVES, P. S.; JOB, A. E.; *Thermochimica acta*, I. 0040-6031, V. 445, N.1, 27-31, 2006.
- [138] LI, S-D.; YU, H-P.; ZHU, C-S.; LI, P-S.; *J. Appl. Polym. Sci.*, V. 75, 1339-1344, 2000.
- [139] POPESCU, M.; VELEA, A; LÖRINCZI, A.; BIOGENIC PRODUCTION OF NANOPARTICLES, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, V. 5, N 4, 1035 – 1040, 2010.
- [140] RAO, Y. N.; BANERJEE, D.; DATTA, A.; DAS, S. K.; GUIN, R.; SAHA, A.; Gamma irradiation route to synthesis of highly re-dispersible natural polymer capped silver nanoparticles, *Radiation Physics and Chemistry*, V. 79, 1240–1246, 2010.
- [141] HEALEY, A. M.; HENDRA, P. J.; WEST, Y. D.; A Fourier-transform Raman study of the strain-induced crystallization and cold crystallization of natural rubber; *DEPARTMENT OF CHEMISTRY, UNIVERSITY OF SOUTHAMPTON, HIGHFIELD, SOUTHAMPTON SOL7 1BJ, UK; Polymer*, V. 37, N. 18, 4009-4024, 1996.
- [142] NALLASAMY, P.; MOHAN, S.; Vibrational spectra of cis-1,4-polyisoprene; *RAMAN SCHOOL OF PHYSICS, PONDICHERRY UNIVERSITY, INDIA The Arabian Journal for Science and Engineering*, V. 29, N. 1<sup>a</sup>, 2004.
- [143] NICOLAI, S. H. A.; RUBIM, J. C.; *Langmuir*, V. 19, 4291-4294, 2003.
- [144] AOKI, P. H. B.; VOLPATI, D.; CAETANO, W.; CONSTANTINO, C. J. L.; *Vibrational Spectroscopy*, V. 54, 93–102, 2010.
- [145] SARKAR, S.; PANDE, S.; JANA, S.; SINHA, A. K.; PRADHAN, M.; BASU, M.; CHOWDHURY, J.; PAL, T.; *J. Phys. Chem. C*, V. 112, 17862–17876, 2008.
- [146] NICOLAI, S. H. A.; RODRIGUES, P. R. P.; AGOSTINHO, S. M. L.; RUBIM, J. C.; *J. Electroanal. Chem.*, V. 527, 103–111, 2002.
- [147] LE RU, E. C.; BLACKIE, E.; MEYER, M.; ETCHEGOIN, P. G.; *Journal of Physical Chemistry C*, V. 111, 13794-13803, 2007.
- [148] CAMDEN, J. P.; DIERINGER, J. A.; ZHAO, J.; VAN DUYN, R. P.; *Accounts of Chemical Research*, V. 41, 1653-1661, 2008.