

## CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES ULTRAFINOS DE LÁTEX DE BORRACHA NATURAL.

Celina Massumi Miyazaki, Antonio Riul Junior, Aldo Eloizo Job, Carlos José Leopoldo Constantino - Exatas - Química - Departamento de Física, Química e Biologia - Faculdade de Ciência e Tecnologia – Campus de Presidente Prudente.

No presente trabalho estudamos a fabricação e caracterização de filmes ultrafinos de látex de borracha natural que possui, além das propriedades mecânicas de flexibilidade e elasticidade, uma característica interessante que é a biocompatibilidade [1]. O látex é coletado da “*Hevea brasiliensis*”, originária da região setentrional da América do Sul, sendo uma dispersão coloidal de partículas do poli(cis-1,4-isopreno), com componentes não borracha em quantidades menores, outras substâncias orgânicas e sais minerais, todos dispersos em meio aquoso. A Figura 1 ilustra uma representação de um monômero de isopreno, de fórmula  $(C_5H_8)_n$ , na qual  $n \approx 15000$ .

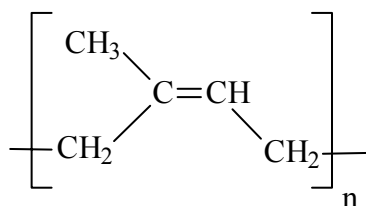


Figura 1 – Representação da fórmula estrutural do monômero cis-1,4-isopreno.

Ao ser extraído, o látex da árvore possui coloração branca e consistência viscosa. As moléculas de isopreno estão circundadas por uma monocamada fosfolipoproteica em forma de membrana [2] que atua como um antioxidante natural, como ilustrado na Figura 2. Em pH  $\sim 10$  o sistema fica coloidalmente estável, negativamente carregado e disperso na fração aquosa do látex (soro). Por ser vulnerável à degradação e coagulação por processos químicos e bioquímicos em um curto intervalo de tempo, o látex é geralmente estabilizado pela adição de agentes químicos [3]. Os poliisoprenóis, naturalmente encontrados no tecido dos animais superiores na forma de cadeias maiores, torna a borracha biocompatível e sem nenhum tipo de reação alérgica [4].

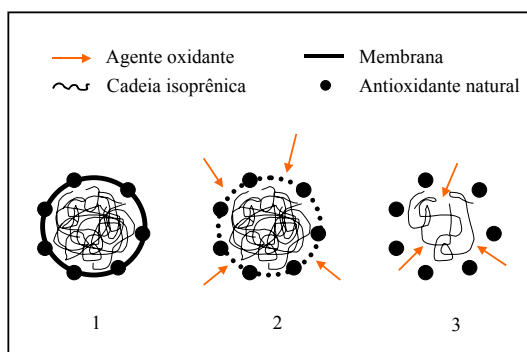


Figura 2 - Esquema da degradação da membrana fosfolipoproteica presente na borracha natural. **1** Partícula de borracha presente no látex intacta; **2**- Degradação da membrana fosfolipoproteica que protege a borracha devido ao ataque de agentes oxidantes; **3**-Partícula de borracha com a membrana degradada. As setas ilustram o ataque de agentes oxidantes nas cadeias isoprênicas.

Para o crescimento dos filmes ultrafinos utilizamos a técnica “*dip-coating*”, ilustrada na Figura 3, que consiste basicamente na imersão sequencial de um substrato sólido em uma mesma solução. A presença de forças eletrostáticas e/ou forças de curto alcance (van der Waals e pontes de Hidrogênio), entre outras, permite a fabricação de multicamadas compactas e uniformes de filmes ultrafinos com espessura controlada [5,6].

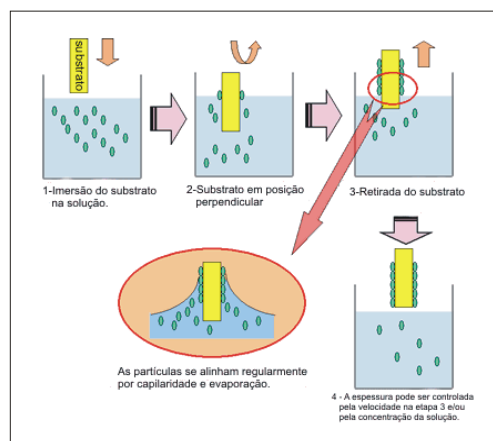


Figura 3 – Técnica de “dip-coating” utilizada na fabricação de filmes finos de látex de borracha natural.

As soluções foram preparadas diluindo pequenas quantidades de látex em água ultrapura, produzida pelo sistema de purificação Direct-Q System, da Millipore. Todas as deposições foram feitas sobre lâminas de quartzo, que antes de serem utilizadas passam por um processo de hidrofilição. O crescimento do filme foi monitorado a cada camada por espectros UV-vis. A partir do valor máximo de absorbância traça-se um gráfico de cinética de crescimento dos filmes, o que permite observar se o crescimento é linear ou exponencial e ainda verificar a permanência do material sobre o substrato após lavagens sucessivas em água destilada e posterior lavagem em um béquer contendo água destilada sob agitação moderada. A Figura 4 ilustra um espectro UV-vis do látex e seu máximo de absorbância em 200nm.

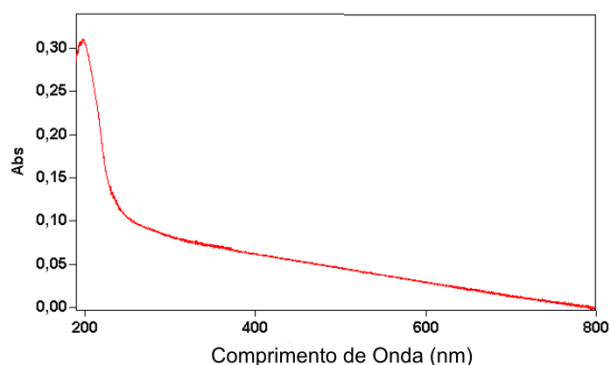


Figura 4 – Espectro UV-vis de 10 µL de látex diluídos em 10 mL de água ultrapura.

Parâmetros como tempo de imersão, pH e concentração da solução foram avaliados a fim de selecionar as melhores condições para o crescimento do filme. Os melhores resultados foram obtidos com 5 minutos de imersão, como ilustrado na Figura 5.

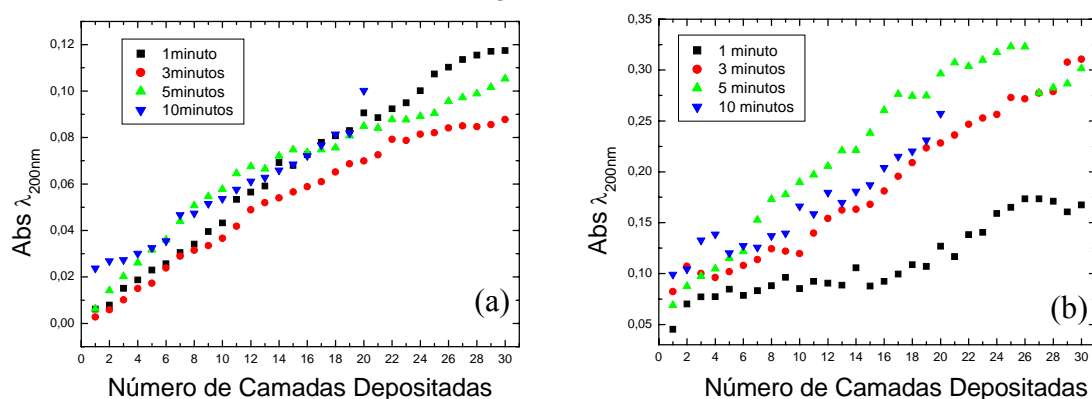


Figura 5 – Cinética de crescimento do látex de borracha natural em (a)pH=6 e (b)pH=3

Na Figura 5 temos a cinética de crescimento dos filmes em função do pH e concentração das soluções utilizadas. Em pH ácido há um crescimento maior dos filmes do que em pH básico, porém desordenado, devido ao rompimento da membrana lipoproteica que envolve as moléculas de isopreno. No que diz respeito à variação de concentração das soluções, quanto mais concentrada maior a absorbância, como esperado.

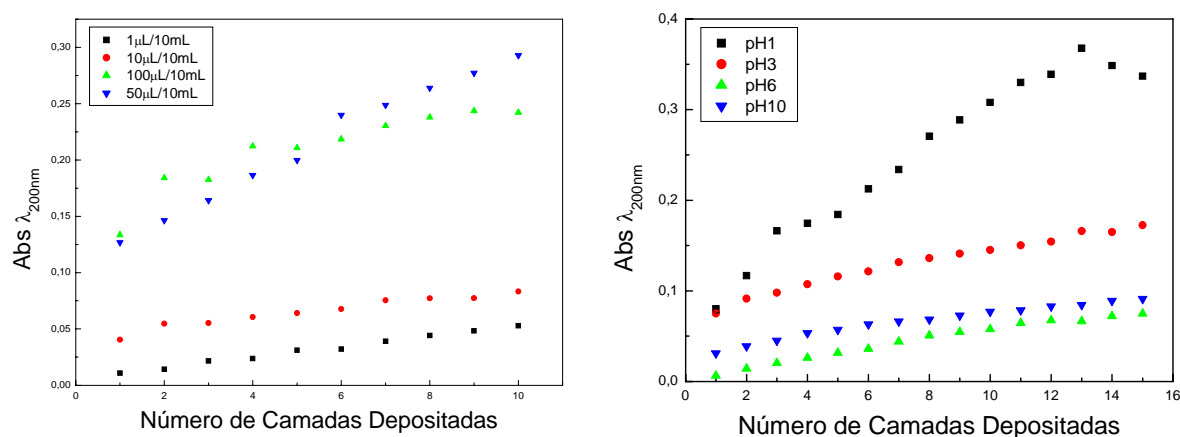


Figura 5 – Cinética de crescimento para filmes fabricados a (a) diferentes concentrações de látex e (b) diferentes pH da solução.

O tempo de imersão escolhido para as próximas etapas foi 5 minutos, pois este apresentou melhores resultados. Uma melhor linearidade e crescimento foi encontrada nos valores intermediários de concentração, 10 mL/10 mL e 50 mL/10 mL. O pH igual a 10 foi mantido para que a membrana lipoproteica fosse conservada, mantendo a biocompatibilidade do material.

Observamos um aumento na absorbância dos filmes sem nenhuma nova deposição com o passar do tempo, efeito que passamos a chamar de crescimento anômalo, ilustrado na Figura 6.

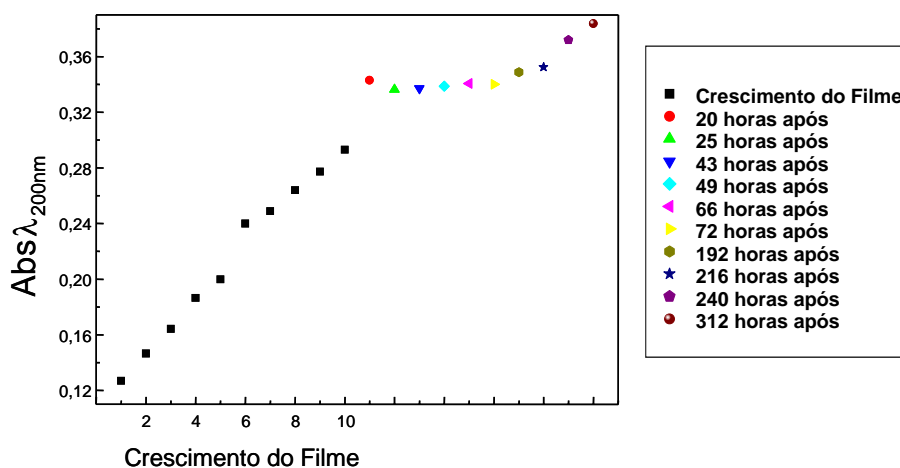


Figura 6 – Crescimento do filme em pH = 3, com 5 min de imersão e 10 camadas depositadas, com posterior avaliação do crescimento anômalo da absorbância. Solução contendo 50  $\mu$ L de látex diluídos em 10 mL de água ultrapura.

Realizamos um acompanhamento desse crescimento anômalo da absorbância com micrografias ópticas, espectros FTIR e de espalhamento Raman. Uma hipótese inicial foi a de que estivesse ocorrendo uma epoxidação das duplas ligações do isopreno, a qual foi descartada pela não alteração dos espectros FTIR. Qualquer tipo de degradação do material seria acusado pela mudança dos picos característicos de cada ligação, que não ocorreu em tempo de observação relativamente longo. Já as micrografias ópticas ilustram uma espécie de espalhamento de material sobre o substrato, como apresentado na Figura 7. Os espectros de espalhamento Raman obtidos destas regiões analisadas

por microscopia óptica mostram uma atenuação do sinal com o passar do tempo, indicativo de alguma mudança de morfologia do filme.

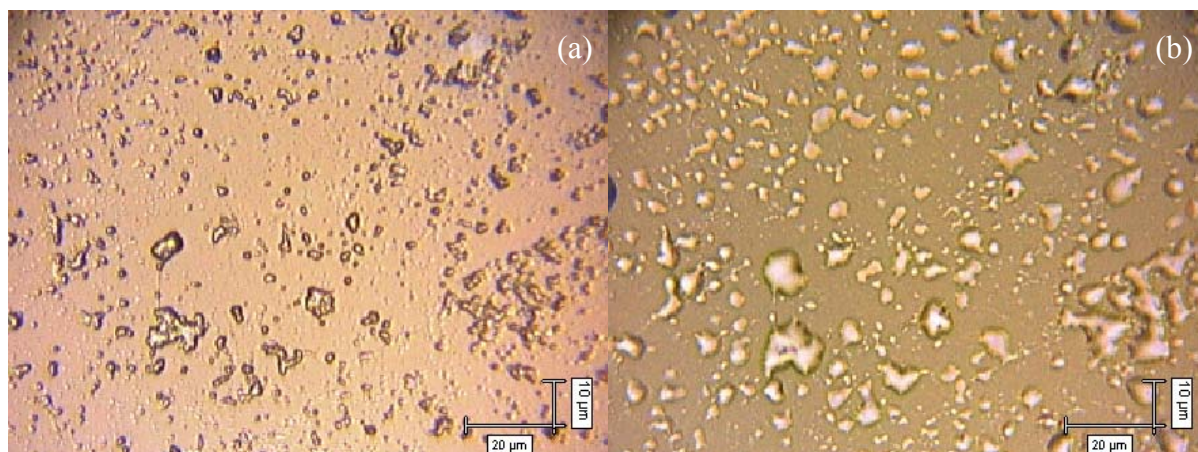


Figura 8 – Micrografia óptica de um filme de látex de borracha natural em pH=3 (a) logo após sua deposição e (b) 19 dias depois.

Em suma, através do controle adequado de pH e concentração de látex em solução, consegue-se uma boa linearidade no crescimento de filmes ultrafinos. Soluções mais ácidas e concentradas fornecem filmes com maior absorbância, mas com cinéticas de crescimento menos lineares devido ao rompimento da membrana lipoproteica que protege moléculas de isopreno, que ficam livres para se ligarem e se aglomerarem, o que proporciona maior absorbância. Esses resultados foram o ponto de partida para o estudo atual de filmes mistos de látex de borracha natural com quitosana e gomas naturais da região nordeste do Brasil. Uma explicação conclusiva para o crescimento anômalo ainda não foi encontrado.

#### Referências Bibliográficas:

- [1] MRUE, F. et al. Evaluation of the Biocompatibility of a New Biomembrane. **Materials Research**, v. 7, n. 2, p. 277-283, jan. 2004.
- [2] CORNISH K., WOOD D.F., WINDLE J. J., Rubber particles from four different species, examined by transmission electron microscopy and electron-paramagnetic-resonance spin labeling, are found to consist of a homogeneous rubber core enclosed by a contiguous, monolayer biomembrane. **Planta**, v. 210, n. 1, p. 85-95, nov. 1999.
- [3] BITTENCOURT A.M.B et al. Aggregation stability of natural rubber latex with low dry rubber content (DRC) in acidic medium. **Polymer Bulletin**, v. 40, n. 1, p.111-116, jan. 1998.
- [4] PINHO, E. et al. Uso Experimental da Biomembrana de Látex na Reconstrução Conjuntival. **Arq. Brás. Oftalmol**, n67, p.27-32, 2004.
- [5] PONTES, R.S. et al. Preparation of parent polyaniline thin films using the self-assembly technique, **Synthetic Metals**, v.101, n.1-3, p. 726 mai. 1999,
- [6] DECHER, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites, **Science**, Washington, DC, n.277, p.1232-1237, ago. 1997

#### Agradecimentos

À FAPESP pela bolsa de iniciação científica relativa ao proc. FAPESP 05/53123-6

**Bolsa:** FAPESP.