Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Ciências e Tecnologia

Instituto de Química

Harrison Lourenço Corrêa

Látex de borracha natural (NRL): estudos comparativos entre amostras de origem nacional e importada

Rio de Janeiro

2015

Harrison Lourenço Corrêa

Látex de borracha natural (NRL): estudos comparativos entre amostras de origem nacional e importada

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor, ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Polímeros.

Orientadora: Professora Dra. Cristina Russi Guimarães Furtado

Rio de Janeiro

2015

Harrison Lourenço Corrêa

Látex de borracha natural (NRL): estudos comparativos entre amostras de origem nacional e importada

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Polímeros.

Aprovado em: 28 de Julho de 2015

Banca examinadora:

Professora Dra. Cristina Russi Guimarães Furtado (orientadora)
DPQ/Instituto de Química/UERJ

Professora Dra. Regina Célia Reis Nunes
IMA/UFRJ

Professor Dr. Paulo Jansen de Oliveira
DEQ//UFRRJ

Professora Dra. Marcia Cerqueira Delpech
DPQ/Instituto de Química/UERJ

Professora Dra. Ana Maria Furtado de Sousa
DPQ/Instituto de Química/UERJ

Rio de Janeiro
2015

DEDICATÓRIA

Dedico este Trabalho à minha avó Zélia, doutorada e pós-doutorada pela grande escola da Vida.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Dario e Edilza, por terem me dado todas as condições de chegar até essa fase de minha Vida;

À entidade Divina, seja qual for seu nome, pela proteção física e espiritual;

À minha avó Zélia, pelos ensinamentos de Vida, muito bem resumidos em seus sábios ditados;

Aos meus sobrinhos Maria e Pedro, pelo carinho e companheirismo;

Aos meus queridos irmãos Perla, Jefferson e Clynton, pela amizade e amor;

À minha amável esposa Daniela, pela compreensão, cumplicidade e apoio dados durante esses últimos anos;

À Professora e 'mãe acadêmica' Cristina Russi, pelo exemplo de profissionalismo e por me iniciar no mundo científico e reológico;

À Professora Ana Furtado, cujos pontos de vista foram fundamentais para a Tese;

Ao Professor e amigo Marco Gaya, pela inestimável ajuda dada ao longo de mais de uma década, profissional e academicamente;

A todos os Professores do Departamento de Processos Químicos da UERJ, pela acolhida e confiança;

À Professora Márcia Amorim, por disponibilizar seu tempo e conhecimento sobre microscopia, fundamental para enriquecer a presente Tese;

À Professora Márcia Delpech, por disponibilizar parte da infraestrutura de seu laboratório para realização de análises por DLS;

Ao Professor Jean Leblanc, por compartilhar seu conhecimento sobre reologia;

Ao engenheiro químico Wallace Carvalho, do LETPP, pela presteza, cordialidade e ajuda na realização de testes analíticos;

Aos técnicos Alessandra Dias e Fábio, do LETPP, pela paciência e incomensurável ajuda na realização das análises químicas;

Ao Professor Eduardo Torres, do Laboratório de Parasitologia (UERJ), por disponibilizar seu tempo e conhecimento sobre preparo de amostras para análise microscópica;

Ao Sr. Álvaro Peguim, da Colitex Comércio e Indústria de Látex, pela doação de amostras de látex e atenção;

Ao engenheiro Luiz André Baronowski, da Artlátex Indústria e Comércio de Artefatos de Látex, pela doação de amostras de látex e pela explicação sobre o mercado atual em relação ao produto;

Ao Sr. Edson Bassan, da Bassan Indústria e Comércio de Látex, pela prestatividade e doação de amostras de látex;

A Teadit Indústria e Comércio, pela doação de amostras de látex;

Ao secretário do PPGQ, Luiz Alberto, pela paciência, cordialidade e atenção dispensadas;

Aos colegas de laboratório Felipe Linhares, Cléverson Fernandes e Isaac, pela prestatividade;

À Gabriela Oliveira, jovem entusiasta da ciência, pelo auxílio nas atividades de laboratório. Continue assim;

Aos colegas de trabalho, Professores do Departamento de Engenharia Química da UFRRJ, pela compreensão e apoio me fornecidos ao longo desses anos;

À colega de trabalho, Professora Carolina Fioravante, por viabilizar análises de FTIR;

Ao colega de trabalho, Professor Maurício Mancini, por ceder parte da estrutura de seu laboratório para obtenção de filmes de NR;

Ao colega de trabalho, Professor Ormindo Gamallo, pelas trocas de ideias acadêmicas realizadas entre um café e outro;

A todos que foram meus professores, contribuindo para minha formação e aprimoramento acadêmicos.

Fixarei os pés naquele degrau em que meus pais me colocaram quando criança, até encontrar, finalmente, a verdade manifesta.

Santo Agostinho

RESUMO

CORRÊA, H.L. *Látex de borracha natural (NRL): estudos comparativos entre amostras de origem nacional e importada.* 2015. 147f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

O látex de borracha natural (NRL), produto extraído da *Hevea brasiliensis*, tem aplicação diversificada no setor produtivo. Apesar de haver produção nacional, a maior quantidade da matéria prima processada no Brasil é de origem importada (Ásia, principalmente). Alguns segmentos ainda resistem ao uso do insumo nacional, acreditando na sua baixa qualidade em relação ao asiático. A presente Tese analisou amostras de NRL nacionais (clone RRIM600) e importadas. Estudos reológicos, associados a análises termogravimétricas, morfológicas, espectrométricas com Transformada de Fourier, determinação do tamanho médio de partículas por espalhamento de luz (DLS), bem como a aplicação de métodos rotineiros para análises de NRL (adotados pela ISO 1076-10) mostraram similaridades entre as amostras. Os resultados gerados permitiram a obtenção não só dos dados reológicos, mas a utilização da reologia para o acesso a informações igualmente úteis, como: fração máxima de empacotamento, massa molar média e energia de ativação de escoamento.

Palavras chave: Látex; borracha natural; caracterização; reologia.

ABSTRACT

CORRÊA, H.L. *Natural rubber latex (NRL): comparative studies between the brazilian and asiatic samples*. 2015. 147f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

The natural rubber latex (NRL) is extracted from *Hevea brasiliensis*. It has diversified application in the productive sector. Although there are national production, the bulk of the raw material processed in Brazil is yet imported (from Asia, mainly). Some segments still resist the use of brazilian NRL, believing in its low quality when compared to NRL from Asia. This Thesis analyzed samples of national (RRIM600 clone) and imported NRL. Rheological studies related to thermogravimetric, morphological and spectrometer with Fourier Transform analysis, determination of average particle size by light scattering (DLS), and the application of routine methods to NRL analysis (adopted by ISO 1076-10) showed similarities between samples. With the rheological results, it was possible to obtain not only the rheological data, but the use of rheology to access also useful information such as: maximum packing fraction, average molar mass, flow activation energy and homogeneity.

Keywords: Latex; natural rubber; characterization; rheology.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO 13
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 16
1.1.Extração de látex de borracha natural (NRL) 16
1.1.1. Notações internacionais 18
1.1.1.1. Método de corte 18
1.1.1.2. Área de corte 19
1.1.1.3. Estimulação 20
1.1.2 Processamento primário de NRL 20
1.1.3. Principais aplicações de látex de borracha natural 24
1.2.Mudanças climáticas e o incentivo à produção de seringueiras 24
1.3.Políticas públicas voltadas ao pequeno produtor 26
1.4.Ciência e tecnologia como ferramentas geradoras de competitividade 27
1.4.1. O látex como dispersão coloidal 29
1.4.2. Natureza e composição de látex de borracha natural 31
1.4.2.1.Constituintes orgânicos não elastoméricos 31
1.4.2.2.Tamanho médio das partículas de borracha 32
1.4.3. Diagnóstico de látex de borracha natural 33
1.4.4. O processo de degradação de NRL 35
1.4.5. Reologia de látex de borracha natural 38
1.4.6. Energia de ativação de escoamento 40
1.5. Borracha natural – análise preliminar de um mercado em ascensão no Estado do Rio de Janeiro 43
2. OBJETIVOS 46
3. MATERIAIS E MÉTODOS 47
3.1. Materiais e Equipamentos 47
3.2. Coleta de dados oficiais 48
3.3. Caracterização do látex 48
3.3.1. Determinação do teor de sólidos totais (TST) 48
3.3.2. Determinação do teor de borracha seca (DRC) 48
3.3.3. Determinação de compostos inorgânicos 49
3.3.4. Determinação da densidade 49

3.3.5. Análise da estabilidade térmica 50
3.3.6. Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier 50
3.3.7. Estudo da morfologia do látex 50
3.3.8. Determinação do tamanho médio de partículas de borracha 51
3.3.9. Caracterização reológica 52
3.3.9.1. Tratamento matemático de dados reológicos 56
3.3.9.1.1. Estimativa da massa molar média 56
3.3.9.1.2. Estimativa da fração máxima de empacotamento 57
3.3.9.1.3. Cálculo da energia de ativação de escoamento 57
3.3.9.2. Protocolo para avaliação da homogeneidade 57
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 59
4.1. Comércio de látex de borracha natural no Brasil e no Estado do Rio de Janeiro 59
4.2. Caracterização do látex de borracha natural 62
4.3. Análise da estabilidade térmica 62
4.4. Análise por espectroscopia do látex de borracha natural 67
4.5. Determinação do tamanho médio de partículas de borracha por SEM 75
4.6. Determinação do tamanho médio de partículas de borracha por DLS 76
4.7. Caracterização reológica 78
4.7.1. Tratamento matemático dos dados reológicos 78
4.7.1.1. Curvas de escoamento de amostras empregadas pela indústria 79
4.7.2. Aplicação de modelos aos dados experimentais 92
4.7.2.1. Modelo aplicado aos fluidos Newtonianos 93
4.7.2.2. Modelo aplicado aos fluidos não-Newtonianos (Lei da Potência) 99
4.7.2.2.1. Ajustes ao modelo de Casson 107
4.7.2.2.2. Ajustes ao modelo de Cross 107
4.7.3. Estimativa da massa molar média 109
4.7.4. Estimativa da fração máxima de empacotamento 110
4.7.5. Efeito da temperatura sobre a viscosidade 112
4.7.6. Determinação da viscosidade e cálculo da energia de ativação de escoamento 113
4.8. Avaliação da homogeneidade das amostras de látex de borracha natural 120
5. ATIVIDADES FUTURAS 126
CONCLUSÕES 127
REFERÊNCIAS 132
APÊNDICEA 140

INTRODUÇÃO

Atualmente, as atividades humanas de produção são agentes importantes para geração de impactos sobre a natureza, sejam eles negativos ou positivos. No entanto, talvez pelo caráter apelativo e mais ameaçador, aos primeiros é dada maior atenção, tanto pela cobertura da imprensa, quanto pelos cientistas. Como apontou Carrega e colaboradores (2004), exemplos variados sobre alterações e manifestações do clima são perceptíveis.

A grande discussão em torno das mudanças climáticas iniciou-se com o levantamento de dados a respeito da concentração de determinados gases na atmosfera terrestre, em especial o dióxido de carbono (CO_2) e a forma como os mesmos, a princípio, afetavam a composição da camada de ozônio e a vegetação de florestas nativas (AUSSENAC, 2010). Estudos realizados ao longo dos anos constataram um comportamento que sugeria a destruição dessa camada por conta da concentração de gases que, naturalmente, não seriam encontrados em grandes quantidades na atmosfera, tendo as atividades industriais como suas principais geradoras. Outras avaliações indicavam que a presença dessa mistura gasosa, aliada à redução da camada de ozônio, favoreceria o armazenamento de calor na Terra proveniente tanto das emissões solares quanto pelo calor gerado nas mais variadas atividades de produção (mineração, indústrias químicas e petroquímicas, agricultura etc.), tendo como resultado mais óbvio, o aumento da temperatura global, cujos reflexos poderão ser sentidos nos padrões fenomenológicos. Por esses motivos há um interesse e uma comoção mundiais na tentativa de se promover a redução das emissões de gases poluentes e, principalmente, causadores do efeito estufa (GEE´s), na esperança de que se consiga minimizar os impactos sobre a natureza nos próximos anos.

Inserido no contexto de esforços globais para redução de GEEs, o Brasil pode utilizar seu potencial florestal como instrumento de combate à concentração de dióxido de carbono na atmosfera, seja pela manutenção e preservação de ecossistemas naturais, seja pelo incentivo ao reflorestamento de áreas degradadas. Essa potencialidade pode muito bem ser aproveitada pelo cultivo de *Hevea brasiliensis*. Espécie nativa responsável pela produção de látex de borracha natural, a *hevea* pode captar 18 toneladas de CO_2/ha/a (POLIFER, 2009).

Em se tratando de um país que no século XIX foi um dos maiores produtores dessa matéria-prima cujo principal uso destina-se à fabricação de preservativos masculinos, materiais cirúrgicos e pneumáticos, o incentivo à expansão de seringais pode representar ganhos importantes, para o setor público e privado. Redução de GEEs, por meio do processo

natural de captação de CO_2 pelas seringueiras, e aumento na quantidade de látex nacional produzido são alguns deles.

Baseando-se em dados obtidos junto ao Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior Brasileiro (MDIC, 2015), percebe-se que o Brasil importa mais da metade de todo o látex de borracha natural que necessita. Seus principais fornecedores situam-se no sudeste asiático, sendo a Malásia, Tailândia e Vietnã os parceiros comerciais mais relevantes, ainda segundo o levantamento.

O látex de borracha natural para fins industriais é comercializado na sua forma concentrada, havendo uma elevação do teor de borracha seca (DRC) de 30 a 60% para adequação de cada processo produtivo. Por se tratar de um material resultante da fisiologia vegetal, o látex natural necessita de uma série de procedimentos de análises para monitoramento e controle de qualidade. Tais protocolos servem para averiguar níveis de determinados componentes (teor de minerais, de tióis, de proteínas, de lipídios, carboidratos etc.), sendo importantes indicadores de produtividade do seringal. Uma vez produzido e extraído, o látex de borracha natural precisa ser adequado às necessidades de cada indústria que irá processá-lo. Assim, é preciso que o mesmo passe por estágios de processamento preliminares, incluindo adição de agentes de preservação (geralmente amônia) e concentração para, então, seguir às fábricas. São inúmeros os trabalhos relacionados aos estudos dos componentes de látex de borracha natural. Muitos deles referem-se ao seu diagnóstico (DALL´ANTONIA *et al.*, 2006; FERREIRA *et al.*, 1999; MESQUITA *et al.*, 2006; MORENO, 1998; SILER, 1995). Em alguns deles, os autores procuram correlacionar parâmetros climáticos e/ou pedológicos com o teor de cada constituinte do látex, incluindo a porção polimérica. Seus resultados são importantes para o setor produtivo e extrativo, servindo de base para manutenção dos seringais. Outras linhas de pesquisas sobre látex tratam de sua reologia (CORNISH, 2002; DAIK *et al.*, 2007; SRIDEE, 2006). Avaliam, por exemplo, a viscosidade da matéria-prima (60% concentrada) diante da variação de temperatura. Ou, mais especificamente, frente a uma dada faixa de cisalhamento. Esse conjunto de pesquisas fornece dados referentes ao comportamento do material quando submetido às condições de processamento nas indústrias (agitação, bombeamento, evaporação etc.), úteis para fabricação de um artefato de látex.

Apesar da presença de alguns estudos relacionados à reologia de látex de borracha natural, percebe-se que no Brasil existe uma carência de dados associados à comparação reológica entre matrizes nacional e importada. Para determinadas aplicações, dentre elas, a confecção de balões especiais (para fins de decoração), prefere-se o uso de látex importado,

em sua totalidade. Nesse caso específico, considerando as propriedades buscadas pela indústria, como baixa permeabilidade a gás e resistência à pressão, haveria alguma distinção no âmbito reológico entre as amostras de látex nacional e importada que justificasse, por si só, a preferência pelo uso da matéria prima asiática? O desdobramento dos dados reológicos em informações capazes de serem usadas para estimativa de energia de ativação de escoamento, para determinação da área de histerese e para determinação da estabilidade mecânica poderiam apontar diferenças que reforcem a preferência pela matéria prima importada? Formalmente, tais questionamentos ainda não foram levantados e analisados em conjunto servindo, pois, de base para o desenvolvimento da presente Tese de Doutorado.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1.Extração de látex de borracha natural (NRL)

Atualmente tem sido intensa a busca por materiais alternativos cuja linha de produção seja menos poluente e independa do processamento de derivados petroquímicos. Na área de materiais poliméricos, um importante exemplo acerca da substituição de um material sintético por outro similar é o uso de látex de borracha natural (NRL). Quimicamente sendo constituído por macromoléculas do tipo poli(*cis*-1,4-isopreno), além de outros componentes não poliméricos, o NRL é base para fabricação de diversos materiais de engenharia. Sua obtenção, a partir da coleta de látex da espécie vegetal *Hevea brasiliensis*, baseia-se em um sistema produtivo exclusivamente natural, tendo a vantagem de servir como captador de CO_2, um gás notadamente intensificador do efeito estufa. Uma vez coletado, o látex passa por diferentes estágios de processamento, fundamentais para produção da borracha. Tais etapas requerem o conhecimento preliminar dos parâmetros associados à deformação e tensão de cisalhamento, bem como da energia mínima necessária para que ocorra o escoamento do látex. Esses dados, quando gerados em ensaios reológicos e tratados convenientemente por meio de modelagem matemática, podem subsidiar de sobremaneira a indústria de processamento, permitindo que ela ajuste seus equipamentos para atender ou manter as especificações do produto.

O Brasil, que já foi o maior produtor mundial de NRL, nos últimos anos tem necessitado complementar a demanda interna com a importação, mesmo tendo uma vasta área agricultável capaz de receber campos de plantações de seringueiras e sendo a cadeia produtiva de borracha natural uma das cinco oportunidades de negócios para os próximos anos, segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (PORTAL DIA de CAMPO, 2015). De acordo com o último censo disponível para consulta pública do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas (IBGE) o Brasil extraiu somente 198 toneladas de látex em 2013, diante de 1053 toneladas extraídas dez anos antes (IBGE, 2015). Até o ano de 2014 o país produzia apenas 35% da necessidade de consumo. Os 65% restantes eram importados do sudeste asiático (Indonésia, Tailândia, Malásia e Vietnã) (BASTOS, 2014).

Desde a década de 1980 o maior produtor brasileiro de borracha natural (NR) é o estado de São Paulo (GOLDTHORP, 1996). No entanto, para que a indústria do látex seja completamente desenvolvida, não basta apenas ter à disposição vastas áreas de plantio. É preciso haver também comprometimento com a qualidade do produto final. Ainda não há uma integração concreta e efetiva entre o heveicultor e a indústria beneficiadora de látex de NR.

As indústrias de processamento desta matéria prima realizam apenas testes simples de qualidade, com vistas à avaliação probatória de um dado lote, sem recurso de metodologia científica sistematizada (MORENO *et al.*, 1998), como já ocorre na produção de elastômeros sintéticos (LEBLANC, 2010).

O látex pode ser definido como uma dispersão coloidal estável de substância polimérica em meio essencialmente aquoso. Quando se trata do látex de borracha natural, seu principal componente é o poli(*cis*-1,4 isopreno), obtido da espécie vegetal *Hevea brasiliensis* (SANTOS, 2005; ASTM, 2009).

O fato de a borracha provir de plantações e usinas diferentes, onde o látex é passível de ser coagulado espontaneamente no campo, pode prejudicar a qualidade do produto final, diminuindo a sua aceitação especialmente no mercado de pneumáticos (DALL´ANTONIA *et al.*, 2006).

A existência de mais de 50 variedades de *Hevea brasiliensis*, associada aos fatores climáticos e às características sazonais e do solo, contribuem para potencializar as alterações no produto extraído (LEBLANC, 2009). Um exemplo bem sucedido do emprego de métodos científicos em seringais é praticado pelo *Institut des Recherches sur le Caoutchouc* (IRCA), na Costa do Marfim, onde parâmetros como teor de borracha seca (DRC) e plasticidade são analisados e estipulados segundo os critérios internacionais de qualidade do látex, regidos pela *Rubber Manufacturers Association* (RMA) (KALIL *et al.*, 2000).

Embora NRL possa ser produzido por várias espécies vegetais, praticamente todo o látex utilizado pela indústria origina-se da *Hevea brasiliensis*, nativa da selva amazônica, mas cultivada no Sudeste Asiático e África equatorial. A reprodução é feita segundo a técnica de enxerto ou clonagem, de modo que uma plantação parcial ou total seja capaz de derivar de uma única planta (TORMENTO, 2009).

Conforme descrição da Associação Brasileira de Tecnologia de Borracha (ABTB, 2009), o látex é extraído da árvore *Hevea brasiliensis* na forma de uma suspensão coloidal de característica leitosa, contendo 30% de borracha. Ainda segundo o informativo da Associação, o processo de extração de látex caracteriza-se pela circulação do material por uma rede de canais de onde é extraído através de uma incisão (sangramento) realizada na casca da árvore. Como resposta, tem-se a secreção do látex durante algumas horas até que, por coagulação espontânea, a incisão é fechada para depois ser reaberta para nova extração.

Ainda de acordo com a descrição do processo de extração, o recolhimento do látex que flui pelos sulcos é feito em vasilhas a partir das quais é recolhida. Ao final de uma jornada de extração, a porção coagulada formada pela evaporação do látex residual da operação anterior

(coágulo de tigela ou *cup-lump*) é removida. Procede-se, também, à remoção das tiras de coágulos formadas sobre a incisão anterior (*tree-lace* ou *sernamby*). Só então, uma nova incisão poderá ser feita.

O látex recolhido é levado a uma unidade onde é homogeneizado em tanques de armazenamento, podendo passar por um processo de coagulação forçada por meio da adição de ácido acético ou fórmico diluídos. Nesse estágio, a alternativa é a produção de placas de 4 a 5 cm de espessura (TORMENTO, 2009). Noventa por cento do látex coagulado é convertido em borracha. O percentual restante é comercializado sob a forma líquida (BÓ, 2007).

2.1.1 Notações internacionais

Objetivando padronizar os diferentes métodos de extração de látex, de modo a promover o entendimento mútuo entre pesquisadores, produtores e estudantes, o Instituto de Pesquisa de Borracha da Malásia (*Rubber Research Institute of Malasia*, RRIM) sugeriu padronizar notações relacionadas às técnicas e métodos de extração (LUKMAN, 1992).

O sistema de padronização refere-se a três categorias: *método de corte*, *área de corte*, *estimulação*.

1.1.1.1.Método de corte

O corte (‘incisão’ ou *cut tapping*) refere-se à abertura de sulcos para extração do látex. As principais notações desse estágio servem para descrever como é feito o corte e a frequência em um determinado período de tempo.

O tipo de corte é definido por letras maiúsculas: S, corte espiral; V, corte em V; C, corte em circunferência; Mc, corte curto (com 5 cm de comprimento ou menos).

À exceção do corte curto (Mc), o qual é definido realmente em centímetros, os demais tipos são estabelecidos proporcionalmente à circunferência do tronco, que é envolvido pelo corte. Assim, o comprimento do corte é sempre representado por uma fração seguida do símbolo referente ao tipo de corte (LUKMAN, 1992). Como o próprio autor exemplifica: S, corte espiral completo; V, um corte em V completo; C, circunferência completa (sem especificação do corte); 1/2S, corte em meio espiral; 1/3V, um terço do corte em V; 3/4S, três quartos do corte espiral; 1/2Mc, metade do corte em circunferência; Mc2, corte curto com 2 cm de comprimento; Mc0.5, corte curto com 0,5 cm de comprimento.

O número de cortes também é definido pela norma estabelecida por RRIM. Assim, a notação é feita com o número de cortes precedido pela notação referente ao tipo de corte, havendo entre os códigos o sinal de multiplicação. Exemplos: 2x1/2S, dois cortes em meio espiral; 4xMc2, quatro mini cortes de 2 cm.

A direção do corte também é definida. Embora na maioria dos casos a direção preferencial seja a descendente (*downward*), em alguns casos pode haver necessidade de fazê-lo ascendente (*upward*). Quando a direção for descendente, nenhum símbolo é exigido. No entanto, quando se adota a direção ascendente, usa-se o símbolo ↑ após as indicações do número e tipo de cortes.

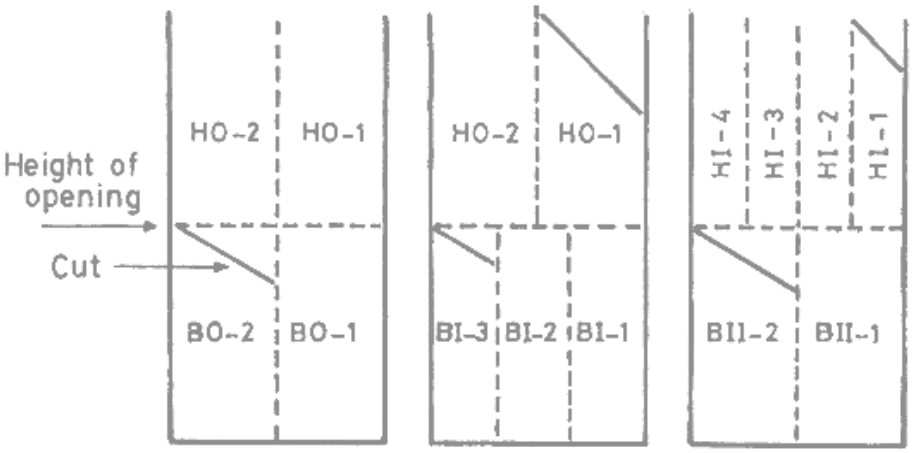
Ainda segundo apontamentos do autor, os cortes são realizados a uma determinada frequência, podendo ser expressa em uma fração ou série de frações (d/1, diário; d/2, um corte a cada dois dias; d/3, um corte a cada três dias; d/0,5, duas vezes ao dia). A periodicidade é indicada por frações na unidade de tempo de semanas (w), meses (m) ou anos (y). O numerador da fração representa o período do corte, enquanto que o denominador, o ciclo total necessário. Exemplos: 2w/4, duas semanas em quatro (duas semanas em corte seguidas por duas semanas de repouso); 2w/4 6m/9, duas semanas em quatro, durante seis meses em nove (duas semanas em corte seguidas por duas semanas em repouso, durante seis meses e, então, três meses de repouso).

No Brasil, o método mais aplicado é o 1/2S (corte em meio espiral), em dias alternados (COLITEX, 2015).

1.1.1.2.Área de corte (*panel notation*)

O painel ou seção refere-se à área da casca da árvore (*bark*) a partir da qual são realizados os cortes. Sua notação destina-se basicamente a identificar a localização da área de corte. Áreas de corte obtidas a partir de cascas virgens são representadas pelas letras B0 (*bark* 0). Áreas de corte realizadas através da primeira reconstituição de uma área já cortada são identificadas por BI (*bark* I). Quando o corte é realizado em cima de uma área recomposta pela segunda vez, a notação é BII (*bark* II). A definição da altura do painel é dada pelas letras H ou B, seguidas por número. A letra H refere-se ao painel localizado acima da primeira linha de corte (*High panel*), enquanto que a letra B, ao painel base, situado abaixo do corte. A Figura 1 exemplifica a localização de diversos painéis de cortes, com as respectivas notações.

Figura 1. Exemplos de notação para localização dos painéis de corte, em três árvores. As linhas horizontais tracejadas definem a altura do corte. As linhas verticais tracejadas distinguem os painéis de cortes.



Fonte: LUKMAN, 1992.

1.1.1.3.Estimulação

A notação do processo de estimulação é agrupada em três unidades, de acordo com a seguinte ordem: *estimulante*, *aplicação* e *periodicidade*. O princípio ativo do estimulante deve ser, segundo a padronização, identificada na notação, com código específico. Esse código consiste de duas letras maiúsculas, relacionadas ao nome técnico ou químico do componente ativo (ED, Ethad; ET, Ethepon; $CuSO_4$, sulfato de cobre; CaC_2, carbeto de cálcio; ST, estimulante não especificado). O método de aplicação é indicado através de um símbolo (duas letras) do local de uso do estimulante (Pa, aplicação no painel; Ba, aplicação na casca; Sa, aplicação no solo). A frequência de aplicação do estimulante é geralmente realizada em semanas ou meses, sendo identificada por (w) e (m), respectivamente. E a periodicidade, usualmente é expressa em anos (y). Como exemplifica Lukman (1992), uma codificação do tipo 8/y indica oito aplicações de estimulante ao ano. Assim, caso haja necessidade de promover o uso de estimulante com 5% de Ethepon, a ser aplicado no painel, com três aplicações ao ano, o código completo seria ET5%.Pa.3/y.

1.1.2. <u>Processamento primário de NRL</u>

O principal produto obtido das seringueiras é seu látex e o coágulo de tigela. A proporção gerada desses materiais depende das condições climáticas, do sistema de corte implantado, da estabilidade do látex, da idade da árvore, do estimulante empregado etc. Em geral, a proporção média de látex e coágulo produzidos é de 80 a 85% e 15 a 20%,

respectivamente. Para garantir o processamento do látex sem que haja sua pré-coagulação, é necessário promover sua preservação adequada, partindo do conhecimento prévio sobre os fatores que afetam sua estabilidade (KURIAKOSE, 1992). A produção de NRL de alta qualidade requer atenção até mesmo nos procedimentos simples relacionados à limpeza das ferramentas de coleta, no manuseio e estocagem do próprio látex, sem os quais pode resultar em um artefato final com propriedades aquém do desejado (BÓ, 2007).

NRL contem até 5% de material não elastomérico sendo, em sua maioria, moléculas de proteínas, lipídeos e carboidratos. A proliferação bacteriana ocorre às expensas dessas substâncias, resultando na formação de ácidos, em particular os graxos e, consequentemente, na autocoagulação do látex (KURIAKOSE, 1992). Segundo apontamentos do autor, qualquer sistema químico que atue para preservação efetiva do látex, deve apresentar as seguintes características básicas: agir como bactericida, suprimindo as atividades de bactérias no meio; ter natureza alcalina; atuar como inibidor de enzimas do tipo *coagulase*.

Desde 1853 a amônia tem sido reconhecida como agente de preservação mais popular e efetivo de NRL. No entanto, sua efetividade para longos períodos de conservação depende do uso em altas dosagens, fazendo com que quantidades consideráveis de coagulante sejam empregadas para posterior processamento (KURIAKOSE, 1992). Os reagentes usuais para conservação de NRL são amônia, sulfeto de sódio, formalina, dissulfeto de tetrametil tiuram (TMTD) ou óxido de zinco. O setor produtivo geralmente opta pela amônia, pelo seu preço relativamente mais baixo que os demais e pela sua disponibilidade local (JAWJIT *et al.*, 2013). Ainda segundo os autores, a quantidade de amônia empregada depende da estação do ano em que se dá a coleta, bem como da distância entre o ponto de coleta e a usina de processamento. Quanto maior a distância, maior volume de anticoagulante será necessário e, consequentemente, maior a quantidade de ácido a ser usada pela indústria de processamento para promover a neutralização da matéria prima.

Quando extraído, NRL contem um teor de borracha seca (DRC) entre 30 e 40% (p/p). Para justificar a aplicação comercial, esse teor deve ser elevado para níveis próximos a 60%. Tal elevação é conseguida através de processos de concentração, os quais são capazes de tornar a matéria prima mais pura, à medida que se reduz a quantidade de constituintes não borrachosos. As etapas de concentração mais relevantes para a indústria de NRL são decantação (‘cremagem’ ou *creaming*) e centrifugação (KURIAKOSE, 1992), havendo ainda a possibilidade de uso de evaporação e eletrodecantação. A decantação está relacionada à redução do movimento browniano naturalmente encontrado nas partículas dispersas no meio aquoso. Aglomerações de partículas na faixa de 10 a 20 μm de diâmetro são capazes de

promover essa redução, favorecendo ao processo de *creaming*. Pó de semente de tamarindo e alginato de amônio (0,2 a 0,3%) podem ser empregados como agentes de decantação, a depender do tipo de látex, do DRC e da idade da árvore. O processo de sedimentação termina entre 72 e 96 h, havendo a drenagem do soro e posterior coleta da porção sedimentada (*creaming*). Essa etapa de concentração confere algumas vantagens sobre a centrifugação, a saber: envolve baixo consumo energético, é de fácil realização e depende praticamente de um único equipamento. A desvantagem, no entanto, encontra-se na lentidão do processo (JAWJIT *et al*., 2013)

Diferentes tipos de centrífugas podem ser empregados para promover a concentração do látex. O concentrado, com cerca de 60% de DRC, flui através do eixo de rotação, sendo coletado no topo do reservatório. A porção menor (*skim*), contem de 6 a 10% de DRC. Os teores de DRC obtidos em ambas as frações dependem, além da idade da árvore, da velocidade de rotação da centrífuga. A dosagem de amônia necessária para preservar o látex antes da concentração por centrífuga depende quase que exclusivamente do seu tempo de armazenamento, antes de ser direcionado à centrífuga, podendo variar de 0,3 a 1,0 % (p/p). A quantidade é relativamente pequena, uma vez que grande parte se perde durante a centrifugação, ficando na porção *skim*. O NRL preservado é tratado com diidrogenofosfato de amônio, a fim de promover a remoção de íons Mg^{2+}. O fosfato de magnésio gerado decanta, sendo coletado sob a forma de lama. Considerando que muito dos agentes de preservação são transferidos à fase aquosa, o concentrado obtido requer emprego adicional de preservantes. A Tabela 1 mostra os tipos mais comuns empregados comercialmente.

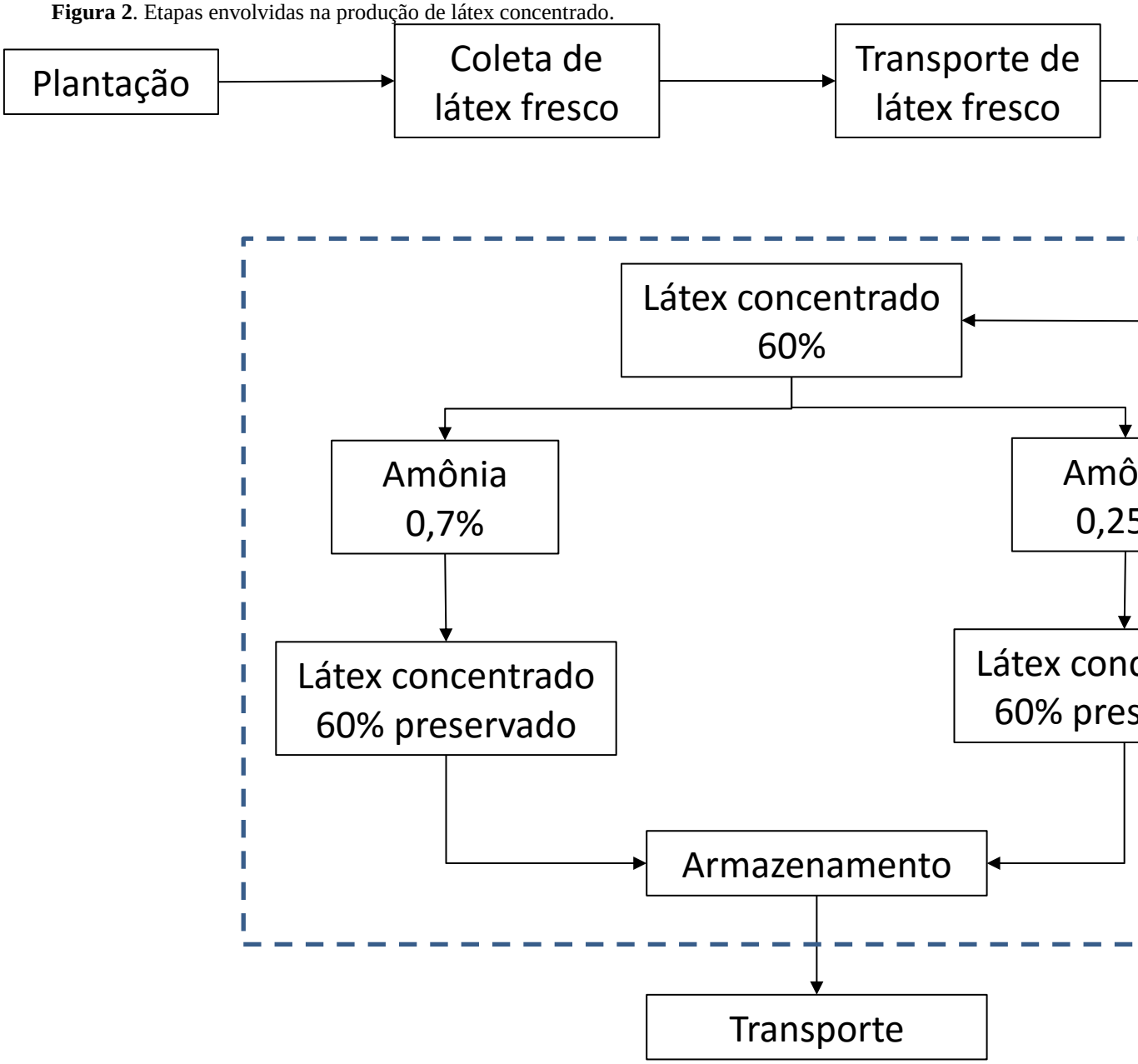
Tabela 1 - Sistemas de preservação de látex concentrado, segundo norma ISO 2004.

Tipos de sistemas	Composição
Alto teor de amônia (HA)	Mínimo de 0,6%
Baixo teor de amônia (pentaclorofenato de sódio)	0,2% de amônia + 0,2% de pentaclorofenato de sódio
Baixo teor de amônia (ácido bórico)	0,2% de amônia + 0,24% de ácido bórico + 0,05% de ácido láurico
Baixo teor de amônia (dietil ditiocarbamato de zinco - DDZ)	0,2% de amônia + 0,10% de DDZ +0,05% de ácido láurico
Baixo teor de amônia (dissulfeto de tetrametil tiuram - TMTD)	0,2% de amônia + 0,013 TMTD +0,013% de óxido de zinco + 0,05% de ácido láurico

Fonte: KURIAKOSE, 1992.

A Figura 2 ilustra o esquema resumido de produção de látex concentrado a partir da centrifugação. Ao chegar à usina de beneficiamento, parte do látex é encaminhado a um tanque para análise do teor de borracha seca (DRC), bem como para a adição de mais amônia. Após essas etapas, a matéria prima é direcionada a um tanque de diluição passando, antes, por um sistema de peneiramento. Jawjit e colaboradores reforçam que o principal objetivo do tanque de diluição é promover a adequação de DRC aos padrões de qualidade exigidos pela indústria, ou seja, de 60 a 64% (ASTM, 2012). Tais níveis de concentração também tornam o transporte da matéria prima economicamente vantajosa (KURIAKOZE, 1992).

Figura 2. Etapas envolvidas na produção de látex concentrado.



Adaptado de: JAWJIT *et al.*, 2013.

Após a centrifugação, o látex concentrado recebe carga extra de conservante. Caso sejam adicionados 0,6% (no mínimo) de hidróxido de amônio, tem-se um látex classificado como de alto teor (HA-*high ammonia*). Há, também, a possibilidade de preservação com teores mais baixos (0,2%), sendo o látex classificado como de baixo teor (LA-*low ammonia*). Dessa forma, NRL estará apto a ser estocado e transportado, mantendo estabilidade mecânica desejada.

1.1.3. Principais aplicações do látex de NR

Por se tratar de um biomaterial dificilmente substituído por similares sintéticos, tais como poli(butadieno-estireno), borracha butílica, policloropreno e poliisopreno sintético, a borracha natural assume posição estratégica no mercado (BONFILS *et al.*, 2004; RIPPEL; BRAGANÇA, 2009). NRL centrifugado tem aplicação diversificada, destacando-se seu uso na confecção de preservativos, balões, tintas, bens para artesanato e decoração (KEHLET *et al.*, 2014), cateteres, bicos de chupetas, luvas cirúrgicas etc. Até início dos anos 2000, o consumo mundial de NRL teve um crescimento médio de 4,2% ano. Entre a década de 1960 e o ano de 1983, o crescimento médio foi de 2,1%/ano, havendo uma retomada no ritmo até o ano de 2003, com taxa média de crescimento de 5,6%/ano. Um dos responsáveis pelo aumento nas décadas de 1980, 1990 e 2000 no consumo mundial de NRL foi, e ainda é, a indústria produtora de luvas cirúrgicas. Muito devido às preocupações constantes contra propagação de vírus (YIP, CACIOLI, 2002; RAJAN *et al.*, 2006).

Outro exemplo de aplicação de látex pode ser encontrado pela Lemgruber. Única fabricante de luvas cirúrgicas no Brasil, a empresa instalou-se em Paraíba do Sul (RJ), iniciando sua produção em 2011. Objetivando abastecer integralmente o setor e evitando a importação, por parte do Ministério da Saúde, de luvas para procedimentos cirúrgicos, a empresa previa uma capacidade anual de produção de 3 bilhões de unidades (PORTAL DA SAÚDE, 2012).

Ainda na área médica, aplicações mais específicas também são relevantes, merecendo destaque seu uso como suporte para regeneração de tecidos (HERCULANO *et al.*, 2009).

Aplicações menos usuais, mas com potencial impacto no mercado estão no uso de NRL para confecção de colchões. O presidente da Latex Global (produtora de colchões

localizada no Estado da Califórnia, EUA), pretende investir recursos financeiros e de capital humano para expandir seus negócios na América do Norte (Estados Unidos e Canadá), onde ele identifica potencial crescimento para produtos de origem orgânica e roupas de cama (BEDTIMES, 2015).

1.2.Mudanças climáticas e o incentivo à produção de seringueiras

Não é de hoje que os estudos relacionados à composição da atmosfera terrestre e o modo como a mesma se relaciona com o clima tem chamado atenção da comunidade científica. O cientista francês Joseph Fourier, em 1824, por exemplo, ao investigar os fenômenos associados à incidência solar na Terra, estimou que a temperatura média de sua superfície deveria ser 30°C abaixo do que a realmente registrada. Como conclusão, Fourier creditou a algo desconhecido e presente na atmosfera terrestre a responsabilidade por essa compensação de temperatura. Anos mais tarde, cientistas atribuíram a determinados gases existentes na atmosfera da Terra a capacidade de retenção de radiação infravermelha, contribuindo, portanto, para elevação da temperatura além dos valores calculados por Fourier em seu trabalho pioneiro. Tais gases, denominados gases de efeito estufa, a partir de então, passaram a permear uma série de outros estudos acadêmicos que viriam a ser realizados ao longo dos séculos XX e XXI, merecendo destaque os estudos conduzidos pelo observatório de Mauna Loa (Havaí). Sob a coordenação do Dr. Charles Keeling, os dados levantados por sua equipe de pesquisadores revelaram que a concentração de dióxido de carbono na atmosfera elevou-se a uma taxa de 1,3% ao ano, no período de 1958 a 2004 no hemisfério norte, atingindo uma concentração de 375 ppm (OMETTO; NOBRE, 2010). De posse dessas informações, diversos cientistas iniciaram pesquisas para avaliação de impactos locais exercidos pela elevação da temperatura média global. Ainda que os modelos de predição atuais relativos a mudanças climáticas não sejam precisos ao ponto de prever o comportamento real do futuro climático (AUSSENAC, 2010), muitos acadêmicos estão certos de que as atividades antrópicas e, especialmente as industriais, influenciarão de algum modo os efeitos do clima. Levantamento realizado pelo Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas da ONU (IPCC) aponta, por exemplo, que as mudanças do clima, ao contribuírem para níveis de precipitação mais intensos, acentuarão os índices de doenças e mortes em países menos desenvolvidos, tanto pela transmissão de doenças quanto pela destruição de lares e de áreas de plantio (LOUIS; HESS, 2008). Essas vulnerabilidades humanas foram analisadas por Lioubimtseva *et al* (2009) na Ásia Central, caracterizada por ser uma região de

clima continental árido e semi-árido, com verões secos e invernos rigorosos ao norte. Valendo-se de um simulador, os autores estimaram uma elevação da temperatura para 2080 de 3 a 5°C, tornando a área mais árida e menos propícia para as práticas de agricultura, atualmente a base econômica de países como Uzbequistão e Cazaquistão.

Diante desse cenário, cujo principal vilão é, notadamente, o dióxido de carbono, muitos são os estudos atrelados à tentativa de se reduzir a concentração desse gás na atmosfera terrestre. Acredita-se que, só assim, será possível alterar o cenário de elevação da temperatura média global, um dos efeitos mais diretos do acúmulo de GEE´s. Dentre os projetos ambientais capazes de atingir tal objetivo, encontram-se os de caráter florestal. Capazes de serem inseridos na filosofia de Mecanismos de Desenvolvimento Limpos (MDL´s), esses projetos envolvem as ações de conservação, recomposição de áreas com baixo estoque de carbono e produção de madeira a ser empregada para aproveitamento energético, constituindo-se como boa oportunidade de negócios para o setor florestal brasileiro (SOARES *et al*., 2009), incluindo a heveicultura.

1.3. Políticas públicas voltadas ao pequeno produtor

Atualmente vivemos em um período de constantes mudanças, sejam elas de cunho social, econômico ou político. Mas nenhuma delas faz-se tão presente quanto às tecnológicas. Enquanto aquelas demandam uma escala de tempo maior para se consolidarem, essas ocorrem em prazos muito curtos, a tal ponto de banalizarmo-nas e não darmos conta de sua capacidade transformadora. Um grande exemplo dessa mudança radical é o computador. Idealizado desde os tempos das Guerras Mundiais, era amplamente utilizado para decifrar códigos e criptografias de mensagens a serem enviadas para generais no *front* de batalhas ou para espiões nas mais diversas localidades da Europa. Seu tamanho e robustez em nada se assemelhavam aos computadores atualmente utilizados. No entanto, desde sua idealização até final da década de 1970, sua grandiosidade pouco se alterou. Na década posterior, no entanto, através do empreendedorismo e visão de jovens estudantes universitários, foi possível reduzir seu tamanho e levá-lo para casa de milhares de consumidores. A partir de então, em um prazo pouco superior a dez anos, milhões em todo o mundo já o possuíam em casa e com acesso à grande rede de informações, a *internet*. E, após essa novidade ter sido mostrada ao mundo, em um prazo de cinco anos já era possível ter o computador integrado a telefones móveis e mais diversos dispositivos portáteis, muito menores em tamanho, mas com capacidade de armazenamento de dados muito superior aos modelos concebidos na década de 1940. Se

considerarmos a possibilidade de integração dos mais diferentes tipos de conhecimento, as pequenas revoluções a que estamos expostos são ainda maiores, contribuindo para as inovações tecnológicas que, segundo Hawken (2007), não correm risco de definhamento. Para ilustrar tal comentário, o autor menciona que os conhecimentos associados a novos materiais, o emprego do *design*, as técnicas de fabricação, a eletrônica e a engenharia de software, quando fundidos, podem dar origem a tecnologias muito mais eficientes que a soma das partes, constituindo uma miríade de técnicas e ciências, conforme as próprias palavras do autor.

A agricultura também é um setor muito influenciado pelas inovações tecnológicas. Segundo Silva (2003), a partir do momento em que essa atividade apresentou entraves para a forma de produção capitalista (maior produção em menor tempo de trabalho), houve necessidade de incorporação de mecanismos que interferissem nos ciclos de produção natural. Assim, o autor classificou tais inovações como *mecânicas*, *físico-químicas*, *biológicas* e *agronômicas*. Todas exercem um papel fundamental para atendimento de uma demanda cada vez crescente de produtos agrícolas. No entanto, é indiscutível o impacto social que a incorporação de tais tecnologias traz ao meio rural. A mecanização substitui ou praticamente elimina os postos de trabalho no campo; a produção de clones geneticamente mais resistentes a determinadas pragas descarta a necessidade de emprego de mão-de-obra para monitoramento das plantações; o uso de fertilizantes "inteligentes", que liberam de forma gradual as fontes minerais para as plantas, reduz a quantidade de homens necessários para manutenção dos plantios etc. À medida que tais inovações são adotadas pela agricultura, mais excludente ela se torna, uma vez que a garantia de sua aplicação depende de aporte financeiro vultoso para custear a compra e manutenção de maquinários e a aquisição de fertilizantes, por exemplo. Ocorre que o pequeno produtor não dispõe de tais recursos, ficando às margens da cadeia produtiva e servindo, muitas vezes, como reserva de mão-de-obra (SILVA, 2003) e incapaz de manter a produtividade agrícola compatível com os grandes produtores. Como consequência mais evidente, tem-se a desmotivação para o trabalho no campo, cuja renda passa a ser insignificante frente às políticas atuais de distribuição de renda, e o estímulo ao êxodo rural.

Para impedir ou reduzir os impactos dos avanços tecnológicos sobre a forma de produção agrícola, torna-se, pois, fundamental a participação do Estado como definidor e orientador de políticas públicas capazes de gerar emprego no meio rural bem como fornecer condições satisfatórias para manutenção das atividades agrícolas. Assim, diretrizes relacionadas ao acesso ao crédito bancário, com taxas de juros mais acessíveis e políticas de

subsídios poderiam constituir uma forma de estímulo aos pequenos agricultores que, auxiliados por técnicas apropriadas de plantio, podem ser produtores competitivos no mercado.

1.4. Ciência e tecnologia como ferramentas geradoras de competitividade

Sem sombra de dúvidas, ao longo das últimas décadas houve uma inserção e disseminação muito ampla da tecnologia no setor agrícola brasileiro. Esse movimento que, segundo Silva (2003) marcou o desfecho do complexo rural e o desenvolvimento da divisão do trabalho no campo, foi gradual. Tendo ganhado impulso com a Lei das Terras, acelerou-se com a crise de 1929, consolidando-se nos anos de 1950 com a internalização do setor produtivo. Ainda segundo o autor, à medida que o capital apropriava-se dos meios de produção agrícolas, a agricultura deixava de ser auto-suficiente, passando a dedicar-se a uma atividade específica, produtora de mercadorias. A partir de então, a dinâmica do setor rural se altera, com a agricultura comportando-se como indústrias, comprando força de trabalho e insumos para manutenção da produção e da produtividade, além de comercializar seus produtos, muitas vezes para atendimento das necessidades das próprias indústrias. A associação entre atividades rurais e industriais exige das primeiras prazos mais curtos de produção, cujo obstáculo encontra-se notavelmente não apenas nas condições naturais necessárias para o crescimento de uma dada espécie vegetal, mas também nos próprios ciclos biológicos dessas espécies. Agora participante da cadeia produtiva industrial, a agricultura atinge um novo patamar, caracterizado pela incorporação de maquinários e insumos capazes de reduzir, conforme as palavras de Silva (2003), a dependência do processo produtivo das condições naturais. As inovações tecnológicas, antes quase exclusivas da indústria, passam a representar engrenagem fundamental para essa nova evolução da agricultura.

Essa simbiose entre agricultura e indústria pode ser notada pela produção de látex de borracha natural (NRL). Extraída de uma planta nativa brasileira de origem amazônica (*Hevea brasiliensis*), a NRL tem como principal consumidor a indústria de preservativos, luvas e materiais cirúrgicos. Nesse sentido, dentro da lógica de produção, é imprescindível que o látex seja extraído no menor tempo possível, incluindo a fase de plantio e os procedimentos de sangria das árvores. Embora haja os limites óbvios ao encurtamento da fase de plantio, dados pelas forças da natureza, esse estágio pode ser otimizado pela aplicação de inovações tecnológicas que, de acordo com Silva (2003), podem ser de caráter físico-químico, biológico e agronômico. Através de fertilizantes, pode-se interferir na ordem cronológica de

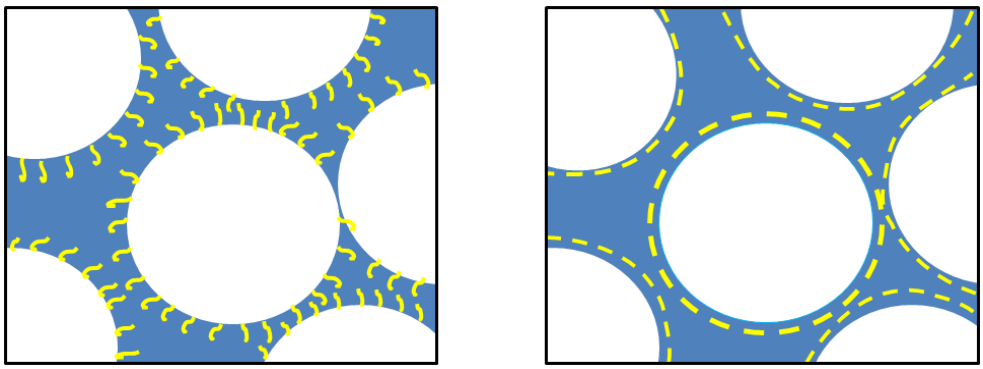
enriquecimento do solo, tornando-o mais adequado para nutrição das seringueiras. Ao mesmo tempo, o uso de defensores agrícolas garante uma plantação livre de pragas (Mal das folhas, por exemplo, causada pelo fungo *Microcyclus ulei*), permitindo que as espécies vegetais completem seu ciclo de vida. Aliado a esse processo que o autor denominou de *quimificação* da agricultura, encontra-se o uso de recursos biológicos para favorecimento dos seringais. Baseadas em técnicas de melhoramento genético, as inovações biológicas permitem a obtenção de clones adaptados não só às condições climáticas do local, mas também pedológicas. A Embrapa, por exemplo, tem se destacado no aperfeiçoamento genético de seringueiras resistentes ao Mal das folhas. Através do desenvolvimento de uma espécime resultante do cruzamento (pela técnica de enxertia) entre *Hevea guianensis*, *Hevea pauciflora* e *Hevea rigidifolia*, os pesquisadores obtiveram uma árvore tricomposta comprovadamente produtiva em látex e mais resistente (EMBRAPA, 2015). Desse modo, a convergência de todas essas tecnologias contribui para adequação dessa prática agrícola (em especial) às necessidades da indústria, recomendando-se aplicação de metodologia científica ao longo de todas as fases de plantio, desde as etapas de aplicação de fertilizantes e defensores agrícolas, passando pelas técnicas de sangria, até o monitoramento da qualidade do látex extraído.

1.4.1. O látex como dispersão coloidal

O látex é caracterizado por uma emulsão formada por partículas esféricas de polímeros hidrofóbicos dispersas em uma matriz aquosa. As partículas presentes no sistema coloidal são constantemente submetidas a ações de natureza externa, tais como agitação térmica (movimento browniano), gravitação, forças atrativas de van der Waals, atrações ou repulsões de natureza eletrostática e efeitos estéricos (GOTO, 2006).

Ainda segundo a autora, uma suspensão coloidal é considerada estável quando todas as partículas constituintes da fase dispersa encontram-se independentes e uniformemente distribuídas na fase contínua que, no caso do látex, é a água. Assim, para assegurar a estabilidade coloidal do látex, é essencial a manutenção das barreiras energéticas existentes entre as partículas, sejam elas de origem estérica, eletrostática ou a combinação de ambas, conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3. Ilustração dos principais sistemas de estabilização do látex.



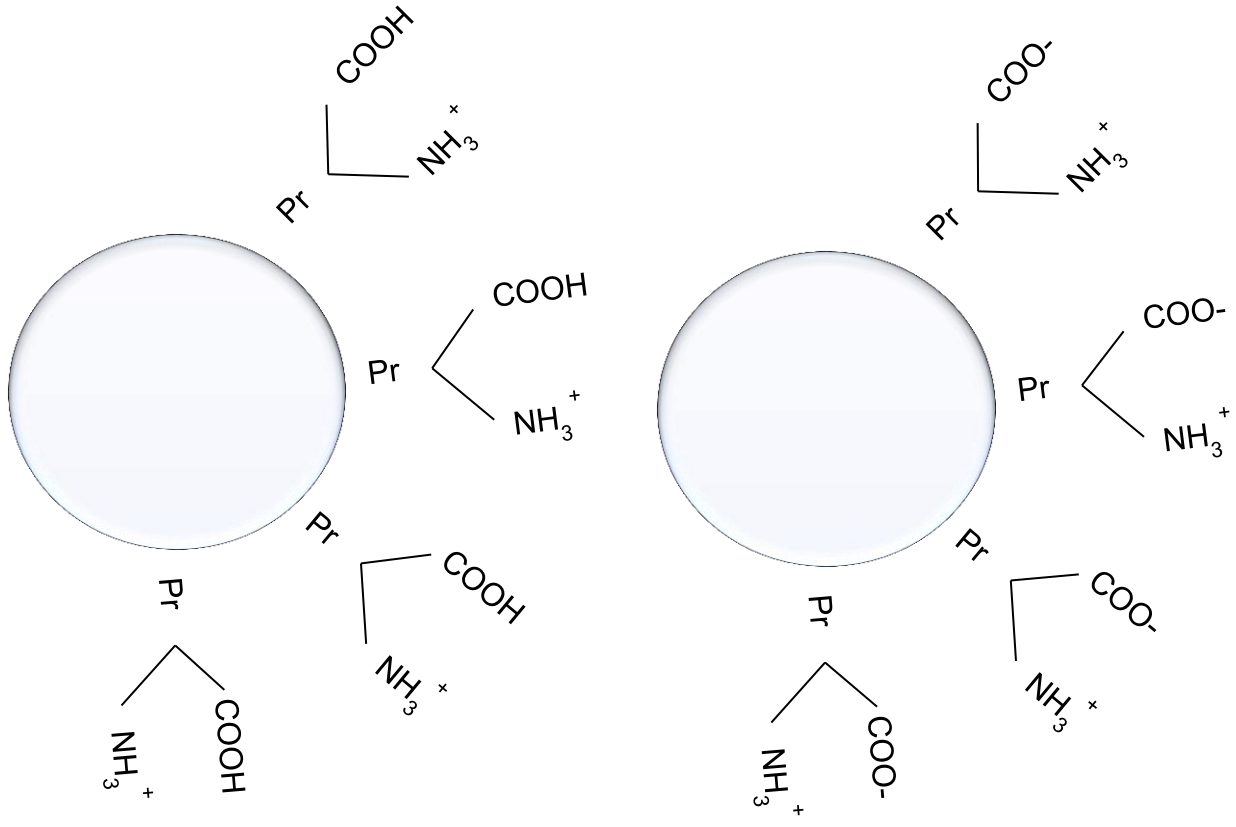
Fonte: GOTO, 2006.

A respeito da estabilização estérica, a floculação é dificultada pela fração hidrofílica das partículas poliméricas ou pela presença de tensoativos no meio. Caso as forças de repulsão geradas pelas barreiras estéricas sejam superiores às interações de van der Waals, não há floculação havendo, portanto, estabilidade do coloide. Vale ressaltar que a estabilização é promovida também pelas forças de solvatação, as quais permitem que a partícula hidrofóbica tenha afinidade pela fase contínua (água), graças à porção hidrofílica presente no polímero.

No que se refere à estabilização eletrostática, a mesma é alcançada pela introdução de cargas elétricas na superfície das partículas. Usualmente, tais cargas têm origem nos grupamentos sulfato – $(SO_4)^{2-}$, sulfonato – $(SO_3)^-$ ou carboxílico – (COO^-). A força de repulsão é gerada, então, pela presença de uma dupla camada iônica em torno da superfície do polímero. A repulsão se produz quando, sob ação do movimento browniano, as partículas eletricamente carregadas se aproximam, mas são impedidas de interagirem por terem, qualitativamente, cargas iguais que se repelem.

Honorato (2005), no entanto, ressalta que a simples presença de proteínas ao redor das partículas de polímero pode ser suficiente para garantir a estabilidade eletrostática. Segundo a autora, a formação de cargas pode ser explicada pela presença de uma camada periférica de proteínas que envolve a partícula adsorvida na interface borracha/água, formando ligações por meio de determinados grupos funcionais, sendo que outros permanecem livres, conforme Figura 4.

Figura 4. Representação das cargas elétricas geradas pelas proteínas do látex.



pH ≤ 4,7
Carga positiva

pH = 4,7
Carga neutralizada

Fonte: HONORATO, 2005.

Uma molécula de proteína pode ser representada genericamente por NH_2-Pr-COOH, onde NH_2 é o grupo funcional básico e COOH é o grupo funcional ácido, sendo Pr a cadeia da proteína. A molécula proteica tem um ponto isoelétrico em pH de 4,7. Nesse ponto, apresenta-se como um íon misto NH_3^+-Pr-COO^-.

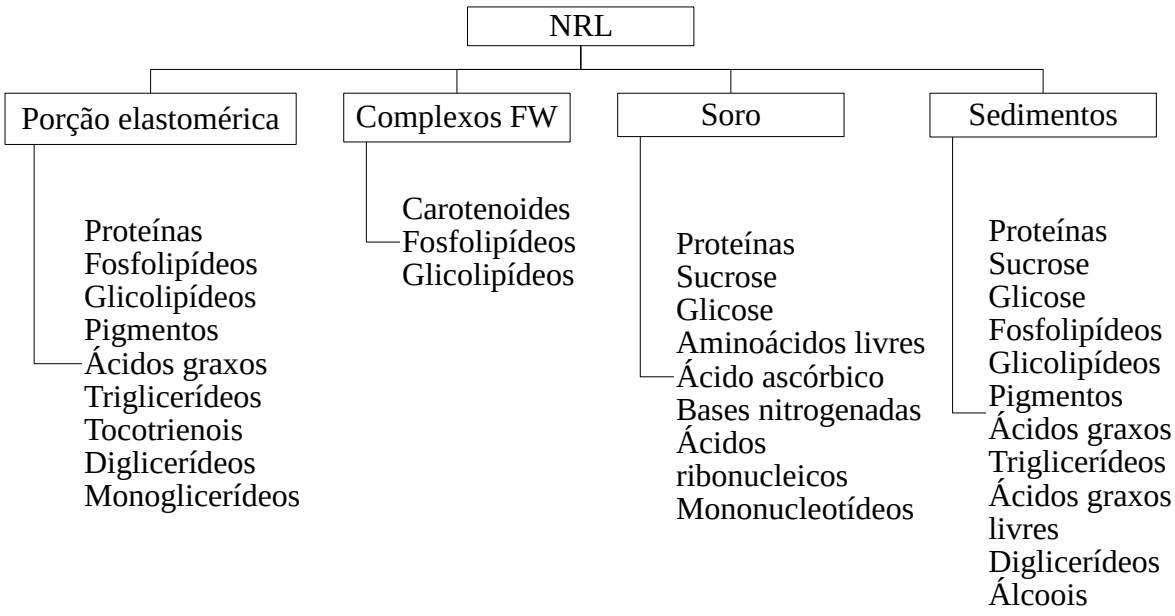
1.4.2. Natureza e composição de NRL

1.4.2.1 Constituintes orgânicos não elastoméricos

O látex extraído da *Hevea brasiliensis* constitui-se de um citoplasma complexo contendo uma suspensão de borracha e de partículas não-borrachosas em meio aquoso. Submetendo amostras de NRL à centrifugação é possível gerar quatro frações, a saber: uma

porção de topo, cremosa e branca, contendo majoritariamente partículas de borracha; uma camada alaranjada ou amarela, com complexos de Frey-Wyssling (FW); o soro, incolor; e um sedimento gelatinoso rico em lutoides (PAKIANATHAN *et al.*, 1992). Ao longo de muitas décadas, NRL vem sendo estudado do ponto de vista de sua composição, para além da porção elastomérica. A Figura 5 resume os principais constituintes orgânicos não elastoméricos encontrados em NRL de *Hevea brasiliensis*.

Figura 5 - Principais constituintes orgânicos não-borrachosos presentes em NRL de *Hevea brasiliensis*.



Fonte: PAKIANATHAN *et al.*, 1992.

De todos os componentes orgânicos não elastoméricos presentes em NRL, as proteínas são as mais investigadas. O estudo mais antigo relacionado às proteínas de látex data de 1908, sendo identificadas enzimas do tipo peroxidase. Em 1953, Bowler observou que algumas proteínas encontravam-se associadas com fosfolipídeos, na superfície de partículas de borracha. Essa camada, segundo seus estudos, conferia às partículas de borracha cargas negativas, contribuindo para a estabilidade coloidal. As investigações também apontaram a existência de mais de um tipo de proteínas adsorvidas nas partículas de borracha. Quanto às enzimas, apesar de numerosas, apenas duas foram encontradas envolvendo as partículas de poli(*cis*-1,4 isopreno): a transferase e a isopentenil pirofosfato polimerase, ambas associadas à biossíntese da borracha (PAKIANATHAM, 1992).

Assim como as proteínas, os lipídeos e fosfolipídeos desempenham papel fundamental na estabilidade do sistema coloidal de NRL. Estudos datados da década de 1960

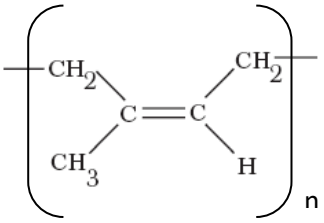
demonstraram que as partículas de borracha são envolvidas por complexas camadas de proteínas e lipídeos. Na década de 1970, Ho e colaboradores isolaram os lipídeos presentes na porção cremosa e sedimentada de NRL, dividindo-os em lipídeos e fosfolipídeos. Dois anos depois, Sheriff e Sethuraj associaram a estabilidade coloidal também a esses componentes (PAKIANATHAM, 1992).

1.4.2.2 Tamanho de partículas de borracha

As partículas de borracha presentes nos látices geralmente apresentam um diâmetro médio que varia de 0,0050 a 3 μm (PANIKKAR; PREMAKUMARI, 1992), embora outros estudos têm revelado tamanhos diferenciados. Davidson (1976), por exemplo, ao empregar a técnica de campo escuro, evidenciou partículas com dimensões entre 0,07 a 0,5 μm. Sansatsadeekul e colaboradores (2011), em estudos mais recentes relacionados à morfologia do látex, verificaram que o diâmetro médio das partículas era de 0,1 a 0,75 μm. Para tanto, empregaram a microscopia eletrônica de varredura (SEM). Nawamawat e colaboradores (2011), ao investigarem a superfície das partículas de borracha por microscopia de força atômica (AFM) evidenciaram tamanhos entre 0,1 e 2 μm, além de uma camada fosfolipídica e proteica de 20 nm de espessura.

Em árvores jovens, as partículas apresentam-se esféricas. Em espécimes maduras, porém, assumem um formato tipo pêra. Uma partícula com tamanho médio de 0,1 μm contem centenas de moléculas de hidrocarbonetos do tipo poli(*cis*,1-4)isopreno (Figura 6) envolvidas por camadas de proteínas e lipídeos. Triglicerídeos, esteróis e tocotrienóis também podem estar associados às partículas (PANIKKAR; PREMAKUMARI, 1992).

Figura 6 - Unidade química repetitiva da molécula poli(*cis*-1,4-isopreno).



1.4.3. <u>Diagnóstico de NRL</u>

Embora essas propriedades sejam fundamentais para avaliação da qualidade de NRL, outras características também devem ser monitoradas para composição de um quadro de

análise mais satisfatório sobre o produto natural. Nesse sentido, com base em conhecimentos adquiridos ao longo dos anos em pesquisas relacionadas à NR, os pesquisadores do CIRAD (*Centre de Coopération Internationale em Recherche Agronomique pour le Développement*) estabeleceram um diagnóstico baseado em indicadores capazes de representar os aspectos mais importantes relacionados à dinâmica de escoamento do látex. Tais características, que compõem o diagnóstico do látex, são: *sólidos totais*, *teor de sacarose*, *teor de tióis*, *teor de magnésio*, *teor de fósforo inorgânico*, *pH*, *potencial redox* e *índice de ruptura de lutoides* (MESQUITA *et al*., 2006).

O diagnóstico do látex, em outras palavras, permite monitorar as condições fisiológicas da *Hevea* na sua fase de sangria. Isso é possível graças à comparação entre os dados coletados em campo e as características fisiológicas associadas ao metabolismo de síntese do isopreno. Essa análise ampla de informações possibilita a adequação da intensidade de exploração dos seringais às demandas de produção sem, contudo, comprometer o equilíbrio fisiológico das plantas.

Como observou Virgens e colaboradores (2003), reforçando os comentários de Jacob (1987, 1988), a análise do látex pelas características fisiológicas permite a definição de uma condição de sub ou superexploração da espécie vegetal. Tal conclusão pode ser obtida, ainda segundo os autores, pela avaliação, entre duas sangrias, da influência de cada variável analisada no látex e pela correlação entre as mesmas, além da duração do fluxo de látex e a regeneração do isopreno *in situ* no sistema laticífero.

A determinação do teor de nitrogênio na borracha seca também fornece bases de análises importantes para avaliação do grau de desgaste por que passa a espécie vegetal, como também permite uma estimativa da qualidade final do produto. Um excesso de substâncias nitrogenadas na borracha confere, à mesma, propriedades mecânicas insatisfatórias (MORENO, 1998). Segundo o autor, mencionando Esah (1990), as borrachas naturais de boa qualidade devem exibir teores de nitrogênio entre 0,2 e 0,6%, cuja faixa afeta não só as propriedades mecânicas, mas também a capacidade de regeneração celular que acontece entre as sangrias, já que o nitrogênio disponível no ciclo metabólico é utilizado para reconstituição proteica.

Dall´antonia e colaboradores (2006) explicam que o extrato acetônico é constituído por elementos não elastoméricos de NR, dos quais os lipídeos são os principais componentes, estando localizados ao redor das partículas poliméricas e exercendo influência na estabilidade mecânica do látex e na estocagem em amônia. Uma composição típica de lipídeos no látex de borracha natural, conforme observa a autora, consiste de 54% em lipídeos neutros, 33% em

glicolipídeos e 14% em fosfolipídeos. Os lipídeos neutros são extraídos em acetona e os polares (glico e fosfolipídeos) são insolúveis. Os lipídeos neutros são compostos de mais de 14 substâncias incluindo os esterois, ésteres de esterois, mono, di e triglicerídeos, substâncias fenólicas, ésteres de ácidos graxos e ácidos graxos livres, sendo esses últimos representados pelos ácidos esteárico, araquidônico, linoleico, oleico e palmítico.

Outra característica costumeiramente avaliada nos diferentes tipos de NRL produzidos é o teor de cinzas, traduzido pela presença de componentes inorgânicos resistentes à degradação térmica quando submetidos a temperaturas próximas de 550°C, valor onde já inexistem as substâncias de natureza orgânica. O excesso de cinzas pode influenciar negativamente as propriedades de envelhecimento da espécie vegetal, uma vez que as cinzas estão correlacionadas com o nível de absorção, pela planta, de nutrientes como N, K, P, S e Cl, os quais podem ser reincorporados à medida que ocorre decomposição da folhagem perdida, num processo biológico para formação de novas folhas (DALL´ANTONIA *et al.*, 2006; GALIANI, 2010). A origem de tais componentes inorgânicos deve-se à presença de matéria orgânica em decomposição no solo, também fonte de elementos minerais como N, P, Mg, Ca e S, além de micronutrientes. À medida que se decompõe, a matéria orgânica libera os nutrientes, tornando-os disponíveis às plantas para manutenção dos ciclos bioquímicos, incluindo os associados à produção de látex, o que pode ser avaliado pela medida do teor de cinzas.

Os teores de fósforo inorgânico (P_i) estão relacionados com a atividade metabólica dos sistemas laticíferos, mais especificamente à energia de síntese do isopreno. Valores de P_i tendem a cair quando os sistemas laticíferos tornam-se menos ativos (FERREIRA *et al.*, 1999).

De acordo com os comentários de Ferreira (1999), o enxofre presente no sistema bioquímico das seringueiras, sob a forma de tiois, desempenha papel fundamental na proteção das células contra oxidação por ação de radicais livres. As moléculas do tipo R-SH (tiois) seriam capazes de neutralizar formas tóxicas de oxigênio resultantes do metabolismo celular (subprodutos), responsáveis por danos aos genes, organelas e membranas. Um aumento na concentração de tiois é um indício de aumento também da atividade metabólica.

1.4.4. O processo de degradação de NRL

O comportamento térmico de NRL é uma das características fundamentais para aplicação industrial de látex, uma vez que temperaturas de processamento usadas para

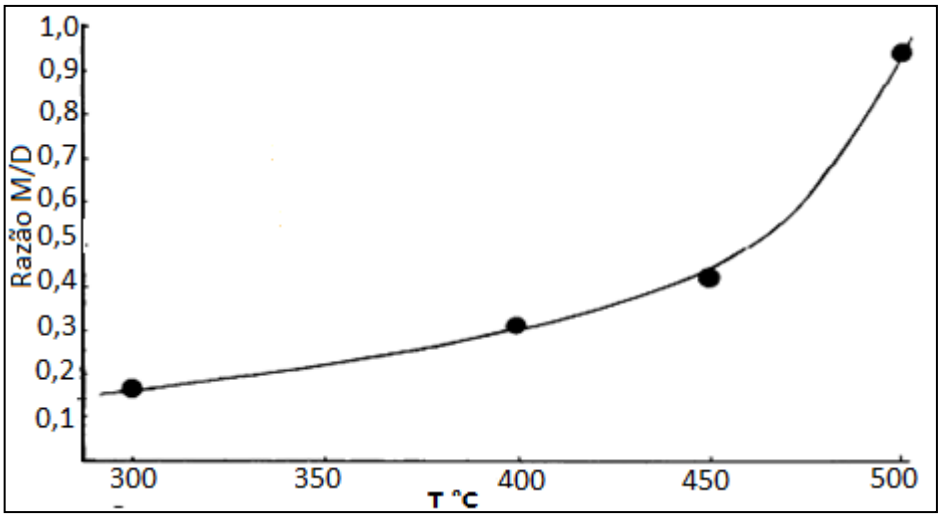
produção de determinados artefatos à base de NR podem atingir valores próximos à sua degradação. Atualmente, o método mais empregado para estudo das propriedades térmicas de materiais poliméricos é o termogravimétrico (ASALETHA *et al.*, 1997; MARTINS *et al.*, 2008). A análise termogravimétrica (TGA) permite que a massa de uma dada amostra seja monitorada em função do tempo ou da temperatura programada (isotérmica, elevação a taxa constante etc.). A mudança na massa da amostra pode estar associada a uma série de fenômenos, tais como perda de compostos voláteis, absorção de compostos químicos etc. (BURLETT, 2002), degradação sob a forma de monômeros e dímeros (GROVE *et al*., 1991) etc.

Como destacou Bó (2007), em sua Tese de Doutorado, as membranas (ou filmes) de NRL são susceptíveis aos processos de degradação *oxidativa*, *fotoxidativa*, *termoxidativa* e *termoquímica*. No primeiro caso, há participação preponderante de oxigênio nas reações, enquanto que na fotoxidativa, a perda das duplas ligações ocorre por indução de luz e oxigênio associados. Nas etapas térmicas, calor e oxigênio podem atuar em conjunto na degradação do polímero (termoxidação) como, também, agentes químicos associados ao calor, caracterizando o processo termoquímico. Os agentes térmicos promovem a quebra de cadeias principais, além da formação e quebra de ligações cruzadas (KURIAKOSE *et al.*, 1994). Ainda segundo Bó (2007), a literatura tem apontado que filmes de NR degradam-se a temperaturas entre 200 e 475°C, praticamente não havendo perda mássica abaixo de 200°C e sob atmosfera com ausência de oxigênio. No entanto, Oliveira e colaboradores (2003), em seus estudos sobre estabilidade térmica de filmes de NR gerados a partir de clones cultivados no Estado de São Paulo, obtiveram faixa de degradação entre 193 e 552°C e emissão de voláteis entre 27 e 210°C. Em estudos posteriores (2006), os mesmos autores avaliaram amostras de filmes de NR provenientes de uma plantação experimental (Votuporanga, SP) e observaram faixas de degradação entre 158 e 576°C. Identificaram, ainda, a faixa de ocorrência de emissão de voláteis (20 – 179°C) e a faixa de obtenção de resíduos carbonáceos (576 – 850°C). O primeiro estágio de perda de massa foi atribuído à eliminação de compostos voláteis, como água e provavelmente resíduo de sal de amônio, incorporado aos látices para evitar coagulação.

Groves e co-autores (1991) investigaram a degradação térmica de filmes de NR através da pirólise acoplada à cromatografia gasosa. Nos estudos, os autores observaram a formação de monômeros e dímeros resultantes da degradação polimérica, entre 300 e 500°C. Embora essas espécies tenham sido produzidas em maior quantidade, oligômeros também puderam ser identificados, como hexâmeros. Monitorando a razão monômero/dímero (M/D),

os autores constataram aumento desse índice com a elevação da temperatura, conforme Figura 7.

Figura 7 - Razão monômero/dímero (M/D) em função da temperatura de pirólise de filmes de NR.

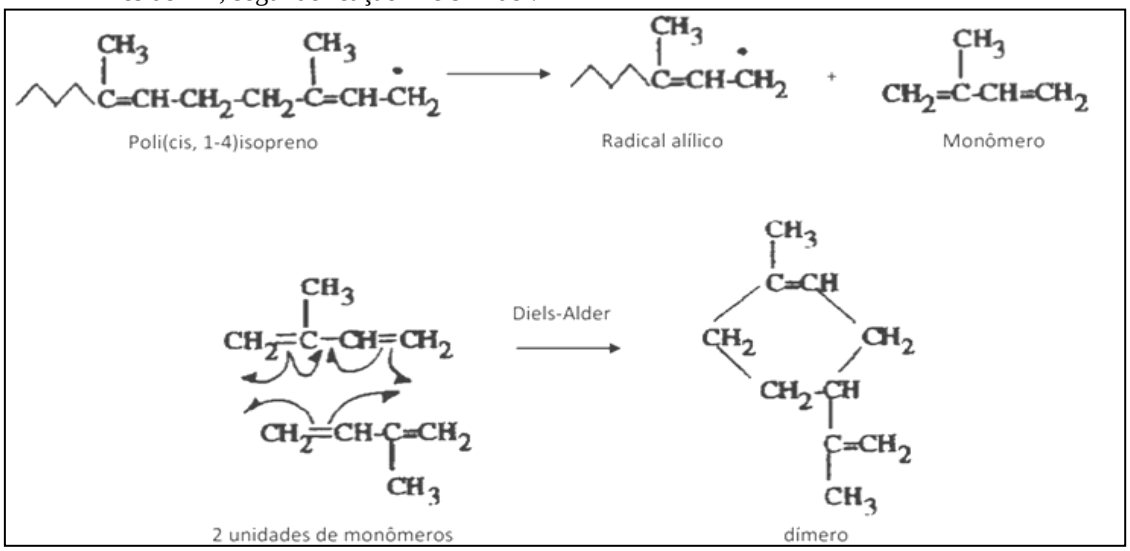


Fonte: GROVES *et al.*, 1991.

Uma das justificativas levantadas pelos pesquisadores para esclarecer a elevação de M/D proporcional à temperatura de pirólise deve-se ao fato de que o dímero, uma vez formado, ainda possa sofrer degradação, gerando mais monômeros.

Os autores propuseram, também, um possível mecanismo reacional para produção do dímero, baseado na reação de Diels-Alder, conforme Figura 8.

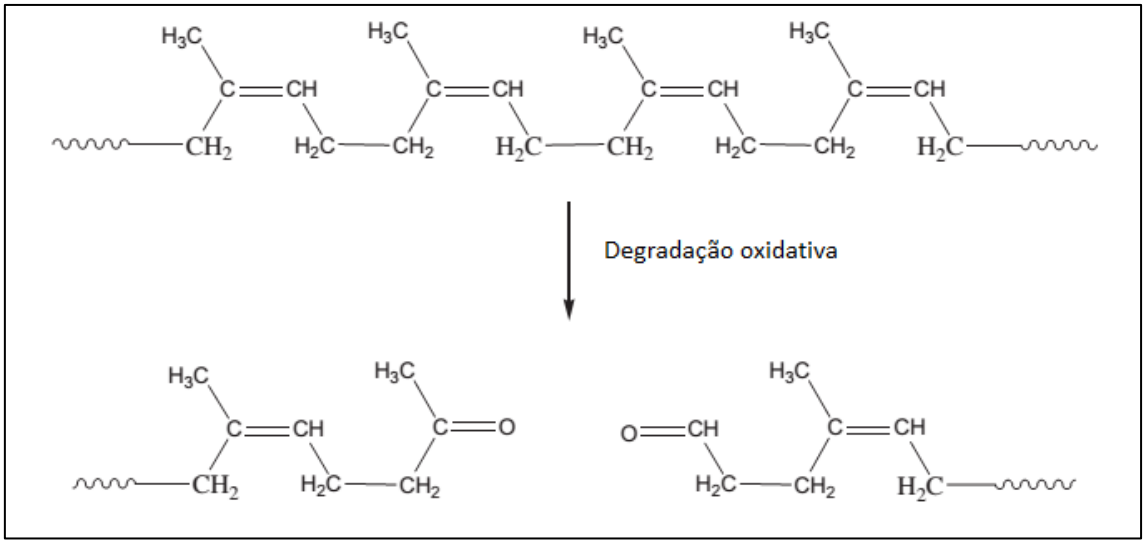
Figura 8 – Geração de dímero a partir da recombinação de monômeros obtidos pela degradação de filmes de NR, segundo reação Diels-Alder.



Fonte: GROVES *et al.*, 1991.

Baseados em estudos sobre reações de olefinas, Chaikumpollert e colaboradores (2011) propuseram mecanismos de degradação oxidativa e fotodegradativa de NR, os quais são mostrados nas Figuras 9 e 10. Os autores empregaram NRL de origem asiática, preservada em alto teor de amônia.

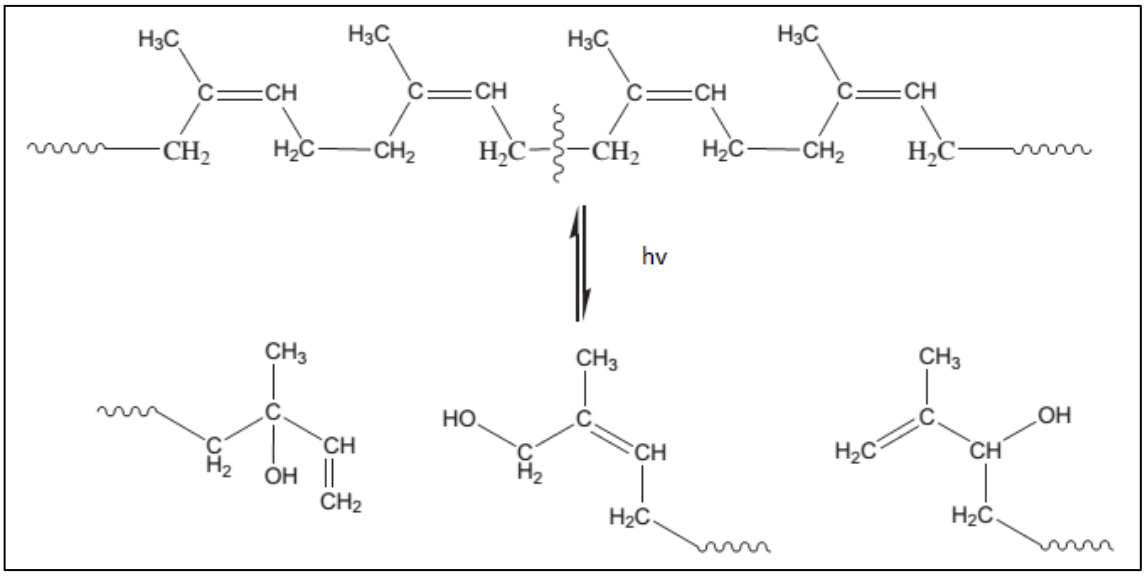
Figura 9 – Mecanismo de degradação oxidativa de NR.



Fonte: CHAIKUMPOLLERT *et al.*, 2011.

Frações de baixo peso molecular, com terminais carbonilas, resultantes da clivagem do poliisopreno também foram observadas nos estudos de degradação de NRL conduzidos por Tsuchii e Takeda (1985) e por Hiessl e co-autores (2014). Os pesquisadores, no entanto, analisaram o papel da enzima oxigenase, presente em uma população microbiana, sobre a biodegradação de NRL.

Figura 10 –Mecanismo de fotodegradação de NR.

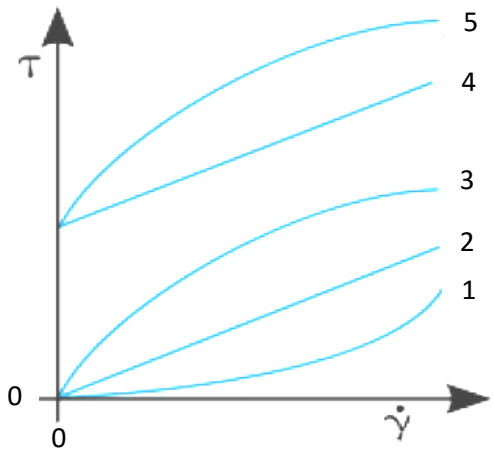


Fonte: CHAIKUMPOLLERT *et al.*, 2011.

1.4.5. Reologia de NRL

Estudos acerca das propriedades reológicas de um determinado fluido são fundamentais para melhor compreensão do comportamento do material quando submetido às condições de processamento (temperatura, taxa de deformação, tensão etc.). Atualmente, há no mercado uma quantidade considerável de equipamentos habilitados a tais investigações. Dentre eles, destacam-se os reômetros. Com a tensão aplicada ao fluido, aliada à resistência que o próprio material oferece à força exercida pelo reômetro, é possível obter dados de viscosidade. Gráficos gerados a partir da taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento são denominados reogramas (RATKOVICH *et al.*, 2013), cujos perfis podem estar de acordo com os apresentados na Figura 11.

Figura 11 – Perfis típicos de reogramas (taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento): 1-fluido dilatante; 2-Newtoniano; 3-Pseudoplástico; 4-Bingham; 5-Casson.



Fonte: RATKOVICH *et al.*, 2013.

As medidas reológicas de um material constituem-se, também, em ferramenta importante para avaliação da estrutura organizacional de componentes presentes em uma emulsão (McCLEMENTS, 1999) ou suspensão, por exemplo. Quando ajustados em modelo apropriado, a caracterização reológica torna-se ampla, permitindo investigações mais detalhadas. Estudos sobre influência da concentração de sólidos presentes em um líquido ou sobre o fenômeno de agregação de partículas são exemplos que podem ser discutidos tendo como base um modelo matemático. Buffo e Reineccius (2002), por exemplo, caracterizaram a reologia de bebidas emulsionadas, ajustando os dados experimentais ao modelo teórico de Dougherty-Krieger (Equação 1), o qual relaciona a viscosidade do fluido com a fração volumétrica das gotas emulsionadas (φ_c é o parâmetro de ajuste à fração volumétrica, onde as gotas estariam empacotadas; η_o, a viscosidade da fase contínua e φ, a fração volumétrica).

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_c}\right)^{-[\eta]\varphi_c}$$

(Equação 1)

Em estudos envolvendo determinação da viscosidade de suspensões coloidais, Hao (2008) comparou o modelo da Equação 1 com o de Frankel-Acrivos (Equação 2). Os resultados demonstraram que ambas, geradas a partir da expansão da equação de Einstein (Equação 3), ajustaram-se satisfatoriamente aos dados empíricos.

$$\eta_s = \frac{9}{8}\eta_m \left[\frac{(\phi/\phi_m)^{1/3}}{1-(\phi/\phi_m)^{1/3}}\right]$$

(Equação 2)

onde η_m é a viscosidade no máximo empacotamento

$$\eta = \eta_o(1 + [\eta].\phi) \qquad \text{(Equação 3)}$$

Há na literatura muitos desses modelos capazes de predizer a viscosidade aparente do fluido com diferentes graus de complexidade, ou seja, número de parâmetros neles contidos (fração volumétrica, tamanho de partícula, forma de partícula, floculação etc). Muitos deles baseiam-se em dados empíricos que correlacionam a viscosidade com a taxa de cisalhamento ou tensão de cisalhamento. Tais modelos têm como referência os reogramas gerados experimentalmente, que podem ser descritos pela Lei da Potência ou por uma das equações descritas na Tabela 2 (RATKOVICH *et al.*, 2013).

Tabela 2 – Modelos usualmente empregados para correlacionar tensão de cisalhamento (σ) com taxa de cisalhamento ($\dot{y}$).

Modelo	Equação
Lei da Potência	$\sigma = K.\dot{y}^n$
Bingham	$\sigma = \sigma_o + K.\dot{y}^n$
Herschel and Bulkley ($0 < n < \infty$)	$\sigma = \sigma_o + K.\dot{y}^n$
Casson	$\sigma^{0,5} = \sigma_0^{0,5} + \mu_\infty^{0,5}.\dot{y}^{0,5}$
Cross	$\frac{\mu - \mu_\infty}{\mu_o - \mu_\infty} = \frac{1}{1 + (k.\dot{y})^m}$

1.4.6. Energia de ativação de escoamento

Pesquisas relacionadas à caracterização química e fisiológica do látex são inúmeras e imprescindíveis para produção de um material especificado e de qualidade (NAWAMAWAT *et al.*, 2011; SILER *et al.*, 1995; SRITANYARAT *et al.*, 2006; YEANG *et al.*, 1995). Quando se trata de estudos relacionados à aplicação de dados reológicos na determinação de alguns parâmetros de escoamento, incluindo a energia de ativação de escoamento, a literatura recente tem sido escassa.

A verificação de estudos sobre NRL já publicados, em especial, daqueles que porventura pudessem estar associados à reologia do material foi realizada junto ao banco de dados da sciencedirect.com. Para tanto, foram empregadas as seguintes palavras chave: “rheology”+”NRL”; “rheology”+”latex”; “rheology”+”natural rubber”; “rheology”+”natural rubber latex”. Foram estipulados filtros de busca considerando-se todos os anos cobertos pelo

sítio, bem como buscas por palavras contidas nos títulos de trabalhos científicos. A Tabela 3 resume o resultado das buscas.

Tabela 3 – Resultado de buscas em sítio acadêmico sciencedirect.com para as palavras chave relacionadas à reologia de látex de borracha natural.

Palavras chave	Quantidade de artigos
“rheology”+”NRL”	Nenhum
“rheology”+”latex”	25 (nenhum relacionado a látex de borracha natural, mas aos látices sintéticos)
“rheology”+”natural rubber”	Nenhum
“rheology”+”natural rubber latex”	Nenhum

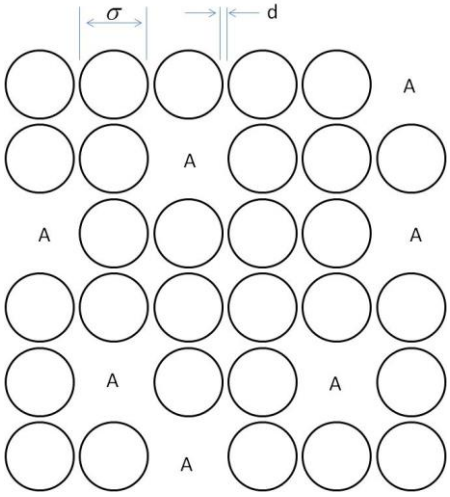
Aplicando como filtro de busca as palavras que fossem mencionadas nas palavras chave contidas nos artigos, também não houve resultado que caracterizasse estudo reológico de látex de borracha natural. A associação das palavras “rheology”+”latex” retornou 35 artigos, dos quais apenas um estava associado a NRL. No entanto, o trabalho não caracterizava o comportamento reológico do látex natural, mas a composição de uma mistura empregada para desenvolvimento de adesivos sensíveis à pressão (PSA – *pressure sensitive adhesives*), onde NRL era empregado como um dos constituintes (RAJA *et al.*, 2013).

O escoamento de diferentes sistemas viscosos é convenientemente estudado por viscosímetros rotacionais, a taxa de deformação constante, ou a tensão de cisalhamento constante (BARTENEV, 1964). As medidas viscosimétricas podem, então, ser avaliadas em função da força (F) aplicada à superfície de um fluido ou da velocidade (V) a qual esse fluido é submetido. Os resultados, em geral, são expressos pela tensão (σ, Pa) e taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$, 1/s), obtidas pela conversão, respectivamente de F e de V. Esses resultados são possíveis devido ao emprego das constantes geométricas típicas de cada dispositivo de medição (cone-placa, placa-placa, cilindros coaxiais etc.), podendo ser colocados em gráficos para determinação da viscosidade (BARNES, 2000). Esse item abordará a modelagem matemática como ferramenta para determinação da energia de ativação de escoamento de látices de borracha natural, através de dados reológicos gerados com geometria de cilindros coaxiais.

Quando uma solução ou líquido são submetidos a um gradiente positivo de temperatura, a tendência é que ocorra um maior grau na agitação de suas estruturas moleculares. Considerando que tais estruturas encontram-se de alguma forma interagindo através de forças intermoleculares, promover qualquer esforço sobre essa solução ou líquido

dependerá necessariamente da aplicação de uma força mínima capaz de romper essa união e, por consequência, resultar no escoamento do fluido. Diferentemente do que ocorre com a teoria cinética dos gases, a qual se encontra muito bem definida, a teoria que trata da cinética de líquidos não se encontra tão bem organizada, inexistindo uma única teoria aceita (FOUST *et al.*, 1982). Uma delas trata o líquido como um meio constituído por uma fase contínua de moléculas, representadas por esferas, em uma estrutura limitada, mantida por forças intermoleculares intensas. Nesse modelo, o espaçamento entre as moléculas é diminuto, havendo a possibilidade de vazios coexistirem na fase contínua, como mostra a Figura 12.

Figura 12 – Modelo simplificado de um líquido. O diâmetro molecular é σ e a distância livre entre as moléculas é d



Fonte: FOUST *et al.*, 1982.

Quando fornecida energia suficiente para romper as interações moleculares, a molécula pode migrar para um desses vazios (A), gerando um novo vazio, o qual pode ser preenchido por outra molécula e, assim, sucessivamente. Vencer essa barreira energética depende de fatores como pressão, tensão fornecida ao sistema e da temperatura, as quais se relacionam com a energia de ativação através da equação de Arrhenius (Equação 4) (BARNES, H, 2000; BARTENEV, G.M., 1964). A energia de ativação é dita como a medida do grau da barreira de energia potencial associada à força necessária para gerar um nível de movimentação do fluido, em nível molecular (BARNES, 2000). Para vislumbrar um cenário em que os dados de energia de ativação possam ser aplicados pela indústria de processamento de látex de borracha natural como parâmetro de ajustes de maquinários, a modelagem matemática torna-se fundamental. Entendendo o modelo matemático como uma formulação ou equação que expressa as características essenciais de um dado sistema físico ou de um

processo em termos matemáticos (CHAPRA, 2006), seu emprego pode auxiliar pesquisadores e industriais no melhor entendimento dos fenômenos macroestruturais observados durante as etapas de processamento de látex de borracha natural.

$$\ln[\eta o(T)] = \ln[\eta o(To)] + \frac{E}{R}.\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{To}\right) \qquad \text{(Equação 4)}$$

Em que T é a temperatura de teste (em K), T_o a temperatura de referência (em K), R é a constante dos gases ideais (8,314 J/mol.K) e η_o é a viscosidade à cisalhamento zero.

Evidenciando o termo E, obtem-se a expressão (Equação 5) capaz de estimar a energia mínima necessária para promover a movimentação em escala molecular de um dado fluido.

$$E = \left(\frac{T.To}{To - T}\right).R.\ln\left[\frac{\eta o(T)}{\eta o(To)}\right] \qquad \text{(Equação 5)}$$

1.5. Borracha natural – análise preliminar de um mercado em ascensão no Estado do Rio de Janeiro

A demanda cada vez maior por artefatos poliméricos, de origem essencialmente petroquímica, associada à busca por processos de produção industrial inseridos no contexto de desenvolvimento sustentável, faz do uso de recursos vegetais para produção de borrachas uma alternativa tecnológica e ambientalmente interessante. Inserido nesse cenário, o cultivo de seringueiras (heveicultura) revela-se promissor. Como prova disso, o *International Rubber Study Group* previa um aumento mundial na produção de borracha natural (NR) em 7,8% para o ano de 2012, totalizando 11,8 milhões de toneladas. Esse volume deve-se, ainda segundo o grupo, à expansão de áreas destinadas à heveicultura ocorrida em meados dos anos 2000 (IRSG, 2012). Os indicativos de expansão para o ano de 2012 foram reforçados pelo Banco Goldman Sachs Group Inc., que projetou para esse ano a maior produção desde 2004.

Conforme apontamentos de Oliveira e colaboradores (2009), a seringueira (*Hevea brasiliensis*) constitui-se em uma planta nativa brasileira, de origem amazônica sendo, atualmente, a principal fonte de NR no mundo. A partir de sua descoberta, dada no início do século XVIII, sua disseminação por todo o sudeste asiático ocorreu devido à exploração inglesa. Assim, com a expansão da produção no continente, o Brasil deixou de ser o maior produtor mundial, já em 1912 (OLIVEIRA *et al.*, 2009). Aliado ao desenvolvimento da

indústria automobilística no país e, consequentemente, ao setor pneumático, cuja produção de 2007 a 2010 aumentou em 17,5% (ANIP, 2012) torna-se evidente que a demanda por NR para atendimento do mercado interno é grande. Como reflexo desse comportamento, tem-se que a balança comercial é desfavorável, demonstrando que o país é essencialmente importador dessa matéria prima.

Do total de área agricultável no Estado do Rio de Janeiro (mais de dois milhões de hectares) 85% é empregado para pastagem. Além de fatores climáticos que possam impedir a disseminação de determinadas culturas no Estado, as condições topográficas (de relevo acidentado) e o emprego da pecuária extensiva também desfavorecem a inclusão e fixação de determinadas espécies vegetais na região (OLIVEIRA *et al.*, 2009). De uma forma resumida, a inserção das seringueiras no Estado foi estimulada nos anos de 1980, por meio de um Programa Federal de Incentivo à Produção da Borracha Natural (PROBOR). Seu principal objetivo, segundo Haag e co-autores (1986) era reduzir a dependência das importações da matéria prima em virtude da redução da capacidade produtiva nacional e do aumento da demanda por parte de uma indústria em pleno crescimento. Até início de 1990, segundo dados da Pesagro-RJ (Empresa de Pesquisa Agropecuária do Estado do Rio de Janeiro), foram implantados no Estado 18 seringais nas regiões das Baixadas Litorâneas (Silva Jardim e Casimiro de Abreu), Metropolitana (Guapimirim), Norte (Campos e Conceição de Macabu), Noroeste (Bom Jesus de Itabapoana, Itaperuna), Serrana (São Sebastião do Alto), Centro-Sul (Sapucaia) e Costa Verde (Parati). A extinção do principal órgão responsável pela coordenação dos seringais no Brasil e o desconhecimento de boas práticas de manejo inviabilizaram o sucesso do projeto no Estado.

Em 1999, por iniciativa da Federação das Indústrias do Rio de Janeiro (FIRJAN), um levantamento foi realizado para avaliar as condições dos seringais remanescentes do PROBOR. Nele, evidenciou-se que os mesmos apresentavam perímetro de caule adequado para início de produção, reforçando a ideia de que a região fornecia condições propícias para o cultivo em questão. Após realização de estudos para zoneamento da cultura no Estado, baseados na identificação de solos profundos, porosos e com disponibilidade de água (CARMO, 1985), seguiu-se para adequação dos seringais nos municípios de Casimiro de Abreu, Silva Jardim e Guapimirim (OLIVEIRA *et al.*, 2009).

Atualmente, o Estado do Rio de Janeiro conta com o apoio da Pesagro-RJ que, integrado a outras instituições públicas e privadas, visa à promoção da heveicultura na região, permitindo a garantia de recursos técnicos e humanos para o setor, ainda carente quanto à capacitação de pequenos agricultores interessados na produção de NR. Acreditando em tal

impulso regional, reconhecida empresa fabricante de luvas de látex instalou-se no Parque Industrial situado no Paraíba do Sul (RJ). Seu objetivo é abastecer integralmente o setor de saúde brasileiro com as luvas para procedimentos médicos, as quais são totalmente importadas do sudeste asiático (BRASIL, 2012).

Diante da demanda interna por NR e da recente tentativa em explorar comercialmente a heveicultura no Estado, é de extrema importância que estudos preliminares sobre a comercialização dessa matéria prima no Brasil e na unidade federativa sejam realizados a fim de que diretrizes governamentais sejam fixadas para o desenvolvimento desse setor econômico.

2. OBJETIVOS

Pelo exposto, a presente Tese de Doutorado tem como objetivo geral investigar a reologia de látex de borracha natural empregado pela indústria de processamento e propor uma metodologia que permita correlacionar determinados parâmetros reológicos com os requisitos de controle de processabilidade exigidos pelo setor industrial que, na prática, faz uso de matérias-primas originárias de vários seringais. Considerando como amostra modelo o látex oriundo do sudeste asiático, testes comparativos foram realizados com os similares nacionais, ainda preteridos por parte do segmento industrial.

Para que tal proposta fosse alcançada, foram considerados como objetivos específicos:

1. Caracterização dos látices;
2. Estudo da estabilidade térmica dos látices;
3. Estudos dos espectros de infravermelho com Transformada de Fourier dos filmes de NR obtidos a partir dos látices;
4. Determinação do tamanho médio das partículas de borracha, por espalhamento de luz, complementado por microscopia eletrônica de varredura;
5. Avaliação da viscosidade de diferentes amostras de látex de NR empregadas pela indústria de processamento, tendo uma amostra do sudeste asiático como referência;
6. Análise da influência da temperatura e da taxa de cisalhamento sobre a viscosidade dos látices estudados;
7. Estimativa dos valores de energia de ativação de escoamento para as amostras de látex (nacionais e importadas);
8. Avaliação das amostras de látex (nacional e importada) em relação à Lei da Potência e demais modelos disponíveis na literatura.
9. Estipulação de um protocolo de ensaios reológicos capaz de fornecer dados referentes à homogeneidade de cada amostra.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo serão abordados os procedimentos adotados para coleta de dados oficiais sobre comércio de látex de borracha natural envolvendo o Brasil e seus principais parceiros, localizados no Sudeste Asiático, bem como os dados relacionados ao comércio dessa matéria-prima no Estado do Rio de Janeiro. Além disso, serão apresentados todos os procedimentos usados no trabalho experimental.

3.1. Materiais e equipamentos

Os materiais/reagentes e equipamentos utilizados para condução da parte experimental estão listados nas Tabelas 4 e 5, respectivamente.

Tabela 4 – Materiais e reagentes empregados.

Materiais	Fornecedores
Látex de borracha natural 60% centrifugada NH_4OH (0,2% p/p) / NH_4OH (>0,6% p/p)	Colitex Indústria e Comércio de Látex Ltda (SP)
Látex de borracha natural 60% centrifugada	Teadit Indústria e Comércio (RJ)
Látex de borracha natural	Bassan Indústria e Comércio de Látex Ltda (SP)
Látex de borracha natural 60% centrifugada NH_4OH (>1,5% p/p)	Artlátex Indústria e Comércio de Artefatos de Látex (RJ)
Tolueno	Merck Química

Tabela 5 – Equipamentos empregados.

Equipamentos / modelo	Fabricantes	Local
Reômetro de cilindros coaxiais / MCR-301	Anton Paar	Laboratório de Reologia e Imagem (IQ/UERJ)
Microscópio eletrônico de varredura / JCM6510LV	JEOL	Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (IQ/UERJ)
Analisador termogravimétrico / Q500	TA	Laboratório de Engenharia de Petróleo e Petroquímica (LETPP/UERJ)
Difractômetro de raios X / FRX-EDX-720	Shimadzu	Laboratório de Engenharia de Petróleo e Petroquímica (LETPP/UERJ)
Analisador de partículas / Zetasizer nano S90	Malvern Instruments	Laboratório de Desenvolvimento de Materiais Poliméricos (IQ/UERJ)
Analisador de infravermelho / Spectrum 100	Perkin Elmer	Laboratório de Membranas (COPPE/UFRJ)

3.2. Coleta de dados oficiais

Para a realização do estudo preliminar do fluxo de comercialização de NR no Brasil e no Estado do Rio de Janeiro, foram consultadas as bases de dados AliceWeb 2.0 e o Radar Comercial, ambas do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior Brasileiro. A consulta foi delimitada para o período de 2010 a 2014, sendo analisados dados de importação e exportação de látex de borracha natural (parâmetro de consulta NCM 40011000) referentes ao Brasil e à unidade da Federação (Rio de Janeiro). Estipulou-se como parâmetro de busca apenas o bloco econômico "Ásia", no qual se encontram os já reconhecidos fornecedores de NR para o Brasil. Os dados, fornecidos em planilhas, foram convertidos em gráficos para posterior análise.

3.3. Caracterização do látex

3.3.1 Determinação do teor de sólidos totais (TST)

O teor de sólidos totais (TST) foi determinado de acordo com a norma ASTM D1076-10. Aproximadamente 2,5 g de amostra de látex foram transferidos a um cadinho para pesagem. O conjunto foi encaminhado a uma estufa para secagem de NRL diluído, a temperatura de 100°C por 2h. Transcorrido o tempo de secagem, o filme obtido foi mantido em dessecador à temperatura ambiente e pesado. Esse procedimento foi realizado até que a massa permanecesse constante, com diferença aceitável de 1 mg entre as pesagens.

O cálculo de TST (%) seguiu a Equação 6:

$$TST\ (\%) = [(C-A)/(B-A)].100 \qquad \text{(Equação 6)}$$

Onde A é a massa de cadinho, em gramas; B, a massa de cadinho mais a amostra de NRL original (sem diluição), em gramas e; C, a massa de cadinho mais a amostra seca, em gramas.

3.3.2 Determinação do teor de borracha seca (DRC)

O teor de borracha seca (DRC) foi determinado baseando-se na norma ASTM D1076-10, a qual define que a amostra de NRL deva ser previamente diluída em água destilada até que TST seja de 25%. Após o preparo da amostra, a mesma foi misturada com ácido acético à medida que se mantinha a agitação constante. O coágulo formado foi lavado em água corrente e prensado manualmente até que se obtivesse uma espessura máxima de 2 mm. O material

obtido foi, então, submetido à secagem a 70°C. Foram definidos intervalos a partir dos quais a pesagem foi feita periodicamente, sendo interrompida quando a diferença entre os valores fosse de 1 mg ou menos. Duplicatas foram realizadas e o valor de DRC foi considerado como a média das duas medições. A Equação 7 foi utilizada para determinação de DRC (%).

$$\text{DRC (\%)} = (\text{massa de coágulo seco / massa de amostra}) \times 100 \qquad \text{(Equação 7)}$$

3.3.3 Determinação de compostos inorgânicos

Elementos inorgânicos eventualmente presentes nas amostras de NRL foram quantificados através de um difrator de raios X. As amostras foram analisadas in natura e na forma líquida, não havendo necessidade de preparação de filmes. As amostras foram inseridas em uma cubeta e as análises foram realizadas em atmosfera de hélio.

3.3.4 Determinação da densidade

A densidade das amostras de NRL foi determinada pelo método indireto, tendo como base os procedimentos sugeridos pela norma ASTM D-1076-10. Para tanto, foram empregados um balão volumétrico de 100 cm^3, uma balança analítica com precisão mínima de 1 mg e um termômetro.

Após a pesagem do balão limpo e seco, o mesmo foi preenchido com água destilada e pesado novamente. De posse dos valores obtidos, o volume da vidraria pode ser calculado pela Equação 8.

$$V = (B - A)/d \qquad \text{(Equação 8)}$$

Onde V é o volume (cm^3) do balão; B, a massa da vidraria mais a água, em gramas; A, a massa do balão vazio, em gramas e; d, a densidade da água destilada (mg/cm^3) à temperatura de condução do ensaio.

Realizado o procedimento de calibração da vidraria, o balão (seco e limpo) foi pesado novamente e preenchido com látex até aproximadamente a metade do seu volume, o qual foi repesado. Posteriormente, água destilada foi adicionada até preenchimento total do balão, cujo novo peso foi determinado. A densidade foi obtida pela Equação 9.

$$D = [(B - A)/V - (C - B)/d] \qquad \text{(Equação 9)}$$

Onde D é a densidade do látex, em mg/cm^3; B, a massa do balão calibrado mais o látex, em gramas; A, a massa do balão calibrado, em gramas; V, o volume do balão calibrado, em cm^3; C, a massa do balão calibrado preenchido com látex e água e; d, a densidade de água destilada, em g/cm^3.

3.3.5 Análise da estabilidade térmica (análise termogravimétrica) do látex

Os estudos termogravimétricos foram realizados visando à avaliação da estabilidade térmica das amostras de látex coagulado, em função do teor de sólidos totais (TST) e de agente preservante (NH_4OH). Os testes foram conduzidos sob fluxo de N_2, com aquecimento realizado a uma taxa de 20°C/min.

As amostras *in natura* dos diferentes látices foram diluídas até obtenção de ST de 25 e 50%. Após as diluições, procedeu-se à etapa de preparo dos filmes, os quais foram obtidos em uma placa de vidro até evaporação completa do solvente (por 72 horas e 25°C).

3.3.6 Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) do látex

A caracterização dos principais grupamentos químicos presentes no látex foi realizada por espectroscopia por infravermelho, com transformada de Fourier. Para tanto, empregou-se um espectrômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, na região de 650 a 4000 cm^{-1}.

Os testes foram conduzidos a partir de filmes de NRL, de origem brasileira e asiática. Os filmes foram preparados através da transferência de NRL a uma superfície lisa e limpa, a temperatura média de 25°C por 72h, até a evaporação completa do solvente.

3.3.7 Estudo da morfologia do látex

Objetivando avaliar o formato e o tamanho médio das partículas de poli(*cis*, 1-4 isopreno), amostras de filmes de NRL foram submetidas a análises por microscopia eletrônica de varredura. Para tanto, utilizou-se o modelo JEOL JCM6510LV. Os filmes foram impregnados com solução aquosa de tetróxido de ósmio (2% p/p), através da técnica de vaporização. Essa etapa foi conduzida no Laboratório de Parasitologia (Instituto de Biologia/UERJ). Como a literatura disponível não explicita o tempo de impregnação adotado para amostras de NR, estudos exploratórios para determinação do tempo ótimo foram

requeridos. Tempos de 15, 20, 25 e 30 minutos foram empregados para amostras de NR gerados a partir de látex nacional e importado.

Privilegiou-se a caracterização de amostras analisadas pelo protocolo de homogeneidade implementado no reômetro, ou seja, NRL2, NRL3 e M1. Assim, quaisquer alterações verificadas no comportamento reológico poderiam ser entendidas a partir das características microestruturais das partículas de borracha.

3.3.8 Determinação do tamanho médio de partículas de borracha

A distribuição do tamanho médio das partículas de poli(cis, 1-4) isopreno foi determinada pelo método de espalhamento de luz dinâmica (*Dynamic Light Scattering*, DLS). Para tanto, empregou-se um analisador de partículas da marca Malvern Instruments, modelo Zetasizer nano S90.

A distribuição do tamanho de partículas é um parâmetro crítico quando se analisam emulsões. Isso se deve às influências das propriedades físicas do próprio látex. Várias técnicas tem sido desenvolvidas para determinação da distribuição do tamanho de partículas em dispersões coloidais. As técnicas baseadas no espalhamento de luz constituem-se em métodos rápidos, suficientemente acurados e reprodutíveis. A técnica de espalhamento de luz dinâmica (DLS) é muito empregada para o controle de qualidade de muitos produtos, sendo capaz de caracterizar amostras em escalas submicrométricas. Talvez o ponto mais crítico relacionado à técnica esteja na determinação do diluente mais apropriado bem como da diluição ótima a ser empregada para manter a suspensão nas condições adequadas para medição (KOURTI *et al.*, 1990).

Partículas submicrométricas, quando em suspensão, movem-se randomicamente na fase contínua (movimento Browniano) devido às colisões com as moléculas do meio líquido. Desse modo, quando a dispersão é iluminada por uma fonte de luz, as diferentes fases das ondas espalhadas oscilam randomicamente em função do tempo. Ou seja, à medida que uma onda eletromagnética incide sobre uma partícula qualquer, essa partícula passa a atuar como fonte secundária de emissão de radiação. Essas, por sua vez, ao se movimentarem continuamente, provocam uma frequência de radiação deslocada para valores maiores ou menores (PIRES, 2004) A técnica DLS baseia-se no fato que as oscilações de intensidade luminosa variam no tempo, estando relacionadas à difusão translacional das partículas que,

por sua vez, relaciona-se ao tamanho de partícula por meio da equação de Stokes-Einstein (KOURTI *et al.*, 1990).

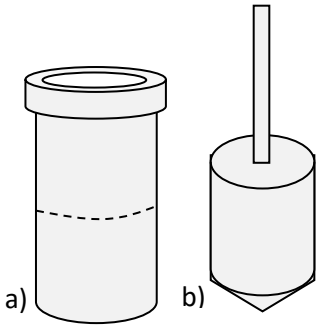
3.3.9 Caracterização reológica

Para a realização dos testes reológicos, empregou-se um reômetro de cilindros coaxiais, dotado de sistema próprio de controle de temperatura (aquecimento/resfriamento) pelo sistema Peltier, da marca Anton Paar, modelo MCR-301, passível de ser acoplado a um microscópio ótico para avaliação em tempo real da deformação microestrutural da amostra, conforme mostra a Figura 13.

Figura 13 - Reômetro de cilindros coaxiais, Anton Paar, modelo MCR-301, com sistema Peltier de controle de temperatura (Laboratório de Reologia e Imagem/IQ/UERJ).

O reservatório (‘cup’) foi preenchido com uma quantidade de amostra que garantisse completa cobertura do dispositivo de medição (‘bob cup’) após penetração desse na amostra. Nesse caso, empregou-se uma quantidade de látex de 16,5g, suficiente para preenchimento do reservatório até sua marcação interna, conforme Figura 14.

Figura 14 - a) Reservatório para contenção de amostra ('bob cup'). Em detalhe (linha tracejada), indicação interna de volume máximo a ser preenchido (elaborado pelo autor); b) Dispositivo de medição ('bob').



A transferência da amostra até o reservatório deu-se após agitação manual vigorosa do látex, sendo o reservatório mantido à temperatura ambiente de 25°C.

Para os estudos reológicos acerca de um dado material, viscosímetros tradicionais dotados de dispositivos de medição do tipo cone-placa, placa-placa e cilindros concêntricos são normalmente empregados, sob condições constantes de cisalhamento (*steady shear*). Tais equipamentos podem ser operados sob regime oscilatório, para determinação das propriedades viscoelásticas das amostras analisadas (STEFFE, 1996).

O dispositivo do tipo cilindros concêntricos foi adotado por permitir testes segundo uma faixa moderada de cisalhamento, constituindo-se em uma opção adequada para obtenção de dados usados em muitos cálculos de engenharia (STEFFE, 1996).

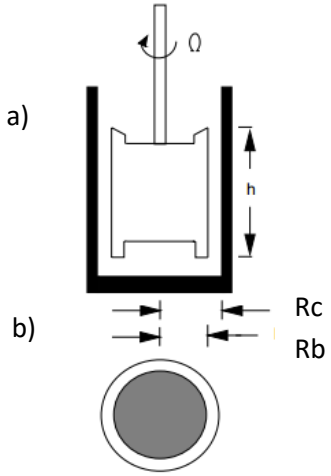
Quando a amostra é cisalhada, processo conseguido pela rotação do dispositivo 'bob' a uma velocidade constante, o equipamento é capaz de medir o torque (M) necessário para manter uma velocidade angular constante do 'bob' (Ω). Como consequência, tem-se a resistência gerada pelo fluido a esse movimento (tensão de cisalhamento – *shear stress*).

O torque (M) pode ser calculado através da Equação 10.

$$M = 2.\pi.h.r^2.\sigma \qquad \text{(Equação 10)}$$

Onde r é qualquer ponto no fluido, localizado entre R_b e R_c ($R_b \leq r \leq R_c$), h é a altura do reservatório e σ, a tensão de cisalhamento, conforme demonstrado na Figura 15.

Figura 15 – Representação típica de dispositivo de medição de cilindros concêntricos (baseado na norma DIN53018). a) Vista longitudinal do conjunto 'bob cup' e 'bob'. b) Vista superior dos cilindros concêntricos, com o respectivo espaçamento entre eles (STEFFE, 1996), onde R_c é o raio do cilindro externo e Rb, o do cilindro interno.



Assim, reescrevendo a Equação 10 em função da tensão de cisalhamento (σ), tem-se a Equação 11:

$$\sigma = \frac{M}{2.\pi.h.r^2} \qquad \text{(Equação 11),}$$

A partir da qual se verifica o decréscimo da tensão de cisalhamento, desde o 'bob' até o reservatório. Ou seja, essa tensão é máxima nos pontos próximos ao dispositivo em rotação e mínima quando se aproxima da parede do reservatório ('cup').

Para se determinar a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), deve-se considerar a velocidade linear (u) do dispositivo em função de sua velocidade angular (ω) a uma dado ponto r.

$$u = r.\omega \qquad \text{(Equação 12)}$$

Derivando a velocidade linear (u) em relação ao raio r, chega-se à Equação 13:

$$\frac{du}{dr} = \frac{r.d\omega}{dr} + \omega \qquad \text{(Equação 13)}$$

Como a velocidade angular está associada à rotação de todo o dispositivo e não ao cisalhamento interno, a equação anterior pode ser reduzida à Equação 14:

$$\frac{du}{dr} = \frac{r.d\omega}{dr} \qquad \text{(Equação 14)}$$

Como o gradiente de velocidade no ponto r é função da tensão aplicada no fluido, pode-se entender, pela Equação 15, que:

$$-\frac{du}{dr} = f(\sigma) \qquad \text{(Equação 15)}$$

Considerando que a taxa de cisalhamento pode ser descrita em função das derivadas da velocidade linear e da posição r (gradiente de velocidade no ponto r), tem-se:

$$\dot{y} = -\frac{du}{dr} \qquad \text{(Equação 16)}$$

Igualando as Equações 15 e 16, obtem-se a Equação 17, a partir da qual conclui-se que a taxa de cisalhamento ($\dot{y}$) pode ser descrita, também, em função da tensão aplicada (σ) ao fluido.

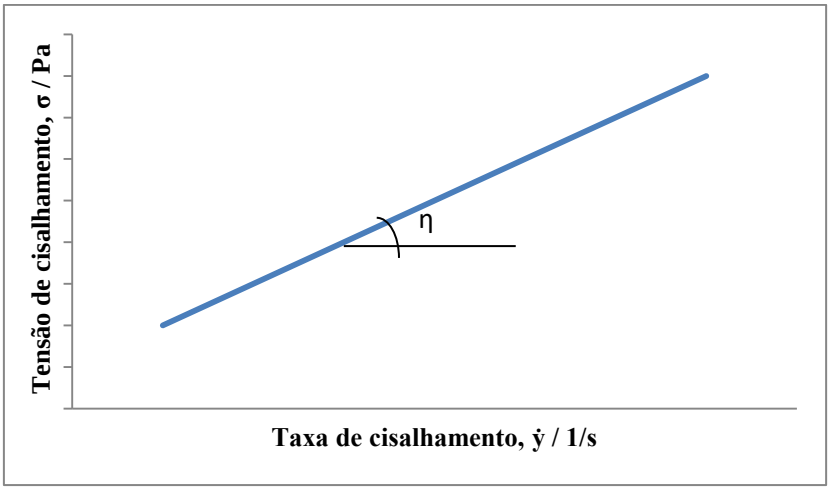
$$\dot{y} = f(\sigma) \qquad \text{(Equação 17)}$$

Para fluidos Newtonianos, a razão entre a tensão e a taxa de cisalhamento é a viscosidade (η) do fluido, a qual pode variar com a temperatura e pressão, mas não com a variação de $\dot{y}$ e σ. Assim, para fluidos com tal comportamento, a construção de um gráfico em que $\dot{y}$ seja a abscissa e σ a ordenada, tem-se uma reta (tal como Figura 16), cuja tangente do ângulo de inclinação fornecerá o valor da viscosidade, conforme Equação 18:

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{y}} \qquad \text{(Equação 18),}$$

Sendo a unidade dada, pelo Sistema Internacional (SI), em Pa.s.

Figura 16 – Curva típica de um fluido com comportamento Newtoniano.



Fonte: BARNES, 2000.

3.3.9.1 Tratamento matemático de dados reológicos

Os resultados reológicos experimentais foram gerados e tratados em planilhas Excel. Nas situações em que se desejou obter um ajuste dos dados aos modelos reológicos encontrados na literatura (Cross e Casson), adotou-se o programa MatLab 2008 como ferramenta complementar de análise.

$$\frac{\eta - \eta_o}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (K.\dot{y})^m} \qquad (Modelo\ de\ Cross)$$

$$\sigma^{1/2} = \sigma_o^{1/2} + (k.\dot{y})^{\frac{1}{2}} \qquad (Modelo\ de\ Casson)$$

3.3.9.1.1 Estimativa da massa molar

A massa molar média da fração polimérica contida nas diferentes amostras de NRL foi determinada através de reômetro de cilindros coaxiais Anton Paar, MCR-301, empregando-se taxa de cisalhamento de 10 a 100 s^{-1} a 30°C. As amostras de NR obtidas pela coagulação dos látices foram solubilizadas em tolueno e diluídas a diferentes concentrações, a saber: 0,001 / 0,002 / 0,003 / 0,004 e 0,005 g/mL, as quais foram analisadas em reômetro nas condições pré-estabelecidas. As viscosidades obtidas das soluções foram, então, relacionadas à equação de Mark-Houwink-Sakurada (Equação 19). Utilizaram-se como parâmetros ‘a’ e ‘K’, os valores de 0,71 mL/g e 0,0331, determinados pela literatura (SUBRAMANIAN, 1972).

$$\eta = K.M^{a} \qquad \text{(Equação 19)}$$

3.3.9.1.2 Estimativa da fração máxima de empacotamento (ϕ_m)

A concentração máxima na qual os sólidos presentes no látex mantêm-se unidos a ponto de garantir uma viscosidade infinita foi estimada pela Equação de Krieger-Dougherty (BARNES, 2000; MACOSKO, 1994). Para tanto, quatro amostras de NRL (duas nacionais e duas importadas) foram submetidas a diluições de 5, 25, 50% em função de TST. As respectivas curvas de escoamento foram obtidas a temperaturas de 25, 30 e 40°C. Os dados experimentais foram ajustados segundo polinômio de grau 2, utilizando-se o programa Matlab 2008.

3.3.9.1.3 Cálculo da energia de ativação de escoamento

Para se utilizar a Equação 14, para a determinação da energia de ativação de escoamento, é fundamental que sejam conduzidos ensaios de curva de escoamento a três diferentes temperaturas, no mínimo. No caso das amostras de látex de NR, optou-se pelas temperaturas de 25, 30, 45 e 50°C, por serem próximas as de processamento nas usinas.

As respectivas curvas de escoamento das amostras de látices nacionais e asiáticas foram geradas em reômetro de cilindros coaxiais, Anton Paar, modelo MCR-301.

3.3.9.2 Protocolo para avaliação da homogeneidade

A adoção de técnicas de ensaios confiáveis que assegurem a procedência e a caracterização de insumos empregados pela indústria constitui-se em meta a ser alcançada pelo setor industrial. Quando se trata da indústria de processamento de látex de NR, caracterizações usuais e amplamente difundidas por toda a cadeia produtiva são baseadas em testes como: determinação do teor de sólidos totais e de borracha seca, estabilidade mecânica, estabilidade térmica, odor, cor, presença de voláteis, entre outros. Esses, em sua maioria, subsidiam satisfatoriamente a indústria de transformação de látex. Na maioria dos casos, a matéria prima em questão é processada em conjunto com látices de origens diversificadas, o que pode afetar o processamento da mistura nas indústrias. Testes sobre caracterização da mistura baseiam-se na quantificação de elementos presentes no látex (teor de cobre, fósforo, nitrogênio etc), contemplado pelo seu diagnóstico. No entanto, não há na literatura referências sobre técnicas que associem a reologia com a homogeneidade do fluido (NRL) a ser processado.

São inúmeros os trabalhos relacionados aos estudos dos componentes de látex de borracha natural, sendo que alguns se referem ao seu diagnóstico (BONFILS *et al.*, 2007; SANSATSADEEKUL *et al.*, 2011). Seus resultados são importantes para o setor produtivo e extrativo, servindo de base para manutenção dos seringais. No entanto, trabalhos acadêmicos relacionados à homogeneidade de NRL, capazes de fomentar a indústria de processamento são escassos. A indústria de transformação de látex emprega matérias primas de fontes diversificadas, onde a distinção encontra-se não apenas nas zonas produtoras, mas também nos clones empregados e nas técnicas de extração e coleta. Como resultado, tem-se um *mix* de NRL com especificações variadas cuja resposta às condições de processamento pode resultar em material fora de especificação, afetando a qualidade do produto final (RATTANASOM, 2005). A reologia constitui-se em ferramenta importante para estudos de processabilidade de materiais. A literatura mostra aplicações de estudos reológicos para discussão sobre homogeneidade de misturas e compósitos poliméricos, mas não de emulsões. É possível, por exemplo, investigar quais componentes e a partir de que teores os mesmos interferem na processabilidade de uma mistura polimérica (IBARRA *et al.*, 2004), inferir sobre a qualidade de lotes de NR (LEBLANC, 2010), ou avaliar a influência que uma determinada carga pode exercer sobre os parâmetros de processamento de um compósito elastomérico (CORRÊA, 2008). Entender a reologia de misturas de NRL torna-se fundamental, a fim de que condições de processamento possam ser adequadas às características particulares de cada amostra de látices processado, sem prejuízo à qualidade do artefato final.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

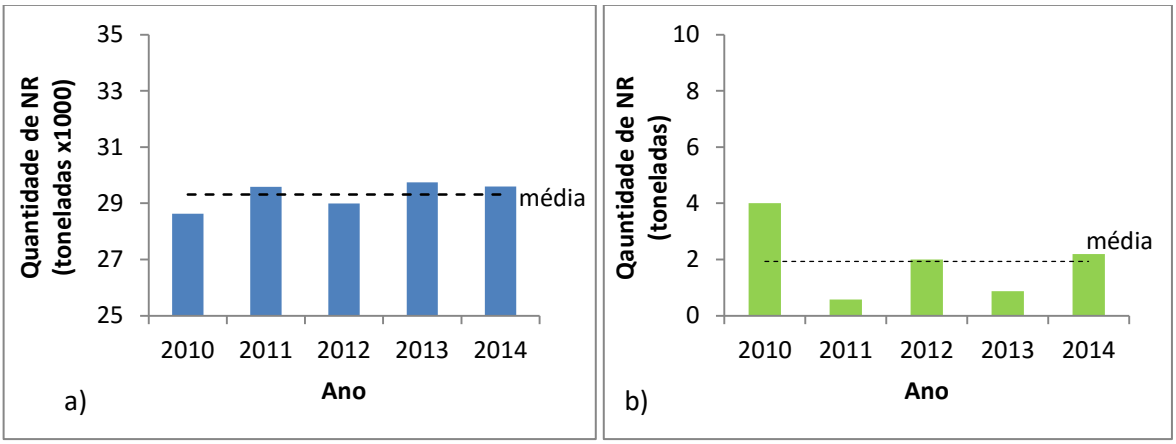
Nesse capítulo serão mostrados os resultados referentes ao levantamento de dados oficiais obtidos em sítios governamentais (AliceWeb 2.0 e o Radar Comercial), relacionados ao fluxo de comércio de látex de borracha natural. Os resultados, analisados sob a forma de gráficos, serão discutidos para o período de 2010 a 2014, a partir dos quais será possível discutir a real demanda pela matéria prima no Brasil, em especial no Estado do Rio de Janeiro.

Os dados reológicos obtidos em reômetro de cilindros coaxiais serão analisados e discutidos de acordo com a fundamentação teórica existente e estabelecida pela academia no que tange à reologia. Modelos de comportamento de curvas de escoamento (disponíveis na literatura) serão avaliados quanto à sua adequação aos dados experimentais permitindo, por exemplo, discussões mais detalhadas sobre a natureza reológica do látex estudado.

4.1. Comércio de látex de borracha natural no Brasil e no Estado do Rio de Janeiro

No período de 2010 a 2014, foram importados quase 150 mil toneladas de látex de borracha natural. Em contrapartida, o Brasil exportou tão somente 9,7 toneladas. A quantidade de matéria-prima exportada, ligeiramente superior a 0,5% do total das importações, demonstra claramente a dependência do mercado interno ao látex produzido em outros países. A Figura 17 mostra o volume (t) de látex de NR comercializado no período de 5 anos.

Figura 17 - Quantidade, em toneladas, de látex de NR importado (a) e exportado (b) pelo Brasil no período de 2010 a 2014.



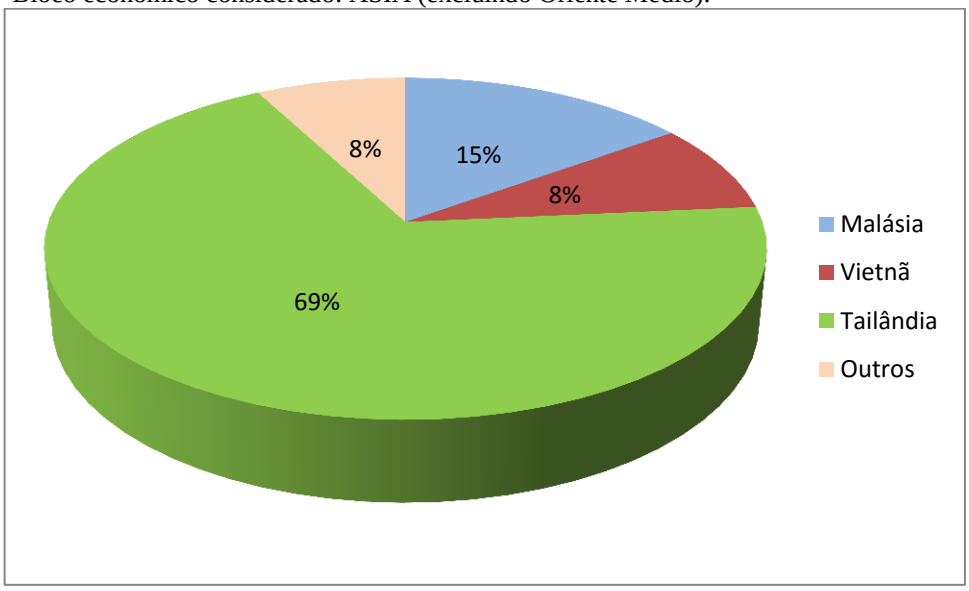
Adaptado de: MDIC, 2015.

A média de importação anual ficou acima de 29300 toneladas. O maior volume de importação ocorreu no ano de 2013 (1,5% superior à média). Os anos de 2010 e 2012 tiveram

índice de importação ligeiramente abaixo da média para o período, mais ainda assim superior aos índices registrados nos anos de 2008 e 2009, cujos valores foram 8,15 e 5,8% inferiores à média daquele período, respectivamente.

Os principais exportadores de NRL para o Brasil são, conforme dados do Ministério (2015), a Malásia, Tailândia e Vietnã que, juntamente, contribuíram para remessa de mais de 120 mil toneladas da matéria prima no período de 2010-2014. Os três países, juntos, representaram mais de 90% do fornecimento de NRL ao Brasil, mesmo considerando o bloco econômico Ásia (excluindo Oriente Médio), o qual inclui, entre outros países, a Índia, Cingapura e Indonésia. A Figura 18 mostra a participação de países asiáticos no mercado brasileiro de látex.

Figura 18 - Principais fornecedores de látex de NR ao Brasil, no período de 2010 a 2014. Bloco econômico considerado: ÁSIA (excluindo Oriente Médio).

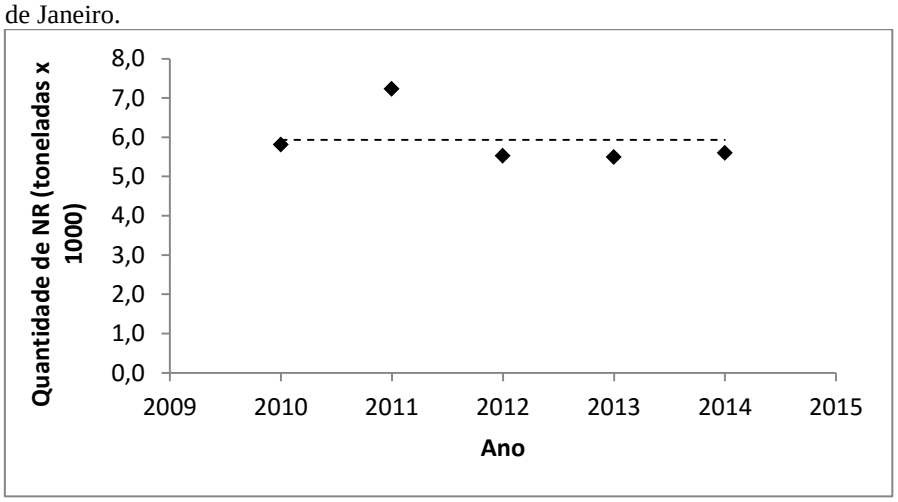


Adaptado de: MDIC, 2015.

Nos últimos 5 anos, o principal fornecedor de NRL ao Brasil ainda é a Tailândia. Esse país foi responsável por mais de 60% do fornecimento de todo látex importado pelo Brasil, considerando-se os parceiros globais que nos remetem a matéria prima.

Durante os últimos anos, a demanda por látex de NR tem crescido no Brasil, sendo esse ritmo também acompanhado pelas indústrias de processamento existentes no Estado do Rio de Janeiro, incluindo a de confecção de balões e de luvas descartáveis. A Figura 19 mostra o total importado pela unidade federativa, considerando-se o bloco econômico da Ásia (excluindo o Oriente Médio).

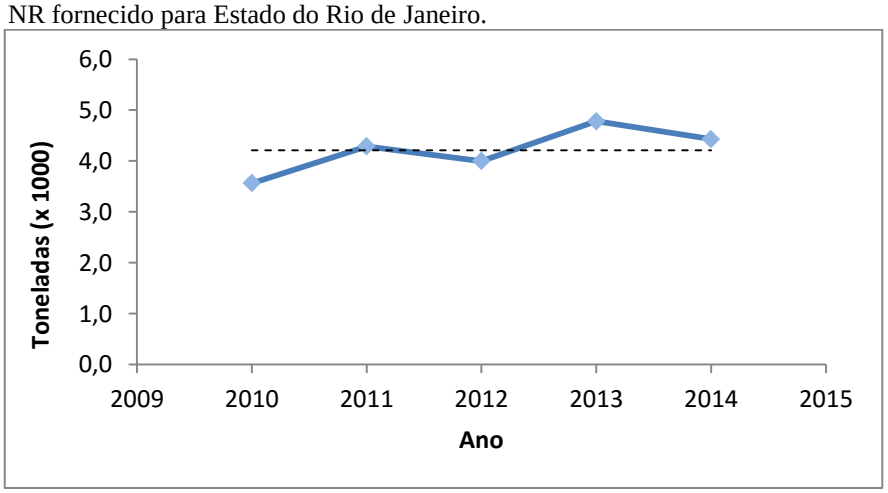
Figura 19 - Quantidade, em toneladas, de látex de NR importado pelo Estado do Rio de Janeiro.



Adaptado de: MDIC, 2015.

Desde 2008 observava-se uma tendência de aumento nas importações de látex de NR. Os anos de 2010 e 2011 representaram maiores elevações nas importações, atingindo valores de 29 e de 61% acima da média do período compreendido entre 2008 e 2011 (CORRÊA *et al.*, 2012). A partir de 2012, no entanto, houve uma redução na quantidade importada (em relação à média para o período de 2010 a 2014) em aproximadamente 7%, mantendo-se esse ritmo até 2014. Do total de NRL importado a partir do bloco econômico em questão, pouco mais de 22% foram destinados ao Estado do Rio de Janeiro. Desse montante, Tailândia, Vietnã e Malásia, nessa ordem, contribuíram com quase 91% de toda a quantidade negociada. Tendo a Tailândia como o principal fornecedor, a venda para o mercado fluminense segue uma tendência de aumento ao longo dos últimos 5 anos, dos quais 2013 e 2014 estiveram 13,5% e 5% acima da média para o período, respectivamente, conforme Figura 20.

Figura 20 - Participação, em percentagem, da Tailândia no mercado de látex de NR fornecido para Estado do Rio de Janeiro.



Adaptado de: MDIC, 2015.

4.2. Caracterização do látex

O Quadro 1 mostra as propriedades típicas das amostras de NRL empregadas.

Quadro 1 - Propriedades típicas das amostras de NRL.

Amostras	Propriedades					
	TST (%)	DRC (%)	Densidade (g/cm^3)	pH	Cor	Cor do filme
NRL1(n)	59	60	0,941	10	Branca	s/ tonalidade azul ou cinza
NRL2(n)	61	60	0,967	11	Branca	s/ tonalidade azul ou cinza
NRL3(i)	60	60	0,953	10	Branca	s/ tonalidade azul ou cinza
NRL4(i)	61	60	0,950	10	Branca	s/ tonalidade azul ou cinza
NRL5(i)	62	60	0,943	10	Branca	s/ tonalidade azul ou cinza
NRL6(n)	62	61	0,945	10	Branca	s/ tonalidade azul ou cinza
NRL8(n)	54	53	0,956	11	Branca	s/ tonalidade azul ou cinza
M1(i)	54	53	0,941	10	Branca	s/ tonalidade azul ou cinza
M2(i)	5	-	0,971	10	Branca	s/ tonalidade azul ou cinza

n – amostras nacionais; i – amostras importadas; TST – teor de sólidos totais; DRC – teor de borracha seca.

Pode-se observar uma grande semelhança entre as amostras NRL1 a NRL6 e as amostras NRL8 e M1.

As amostras M1 e M2 referem-se a misturas de látices importados. A amostra M1 foi obtida a partir da mistura de lotes variados. A amostra M2 foi gerada pelas diluições desses látices. Essas amostras, em particular, foram preparadas para ensaios de homogeneidade, a serem discutidos posteriormente.

Coloração azul ou cinza nos filmes gerados pela evaporação do látex é indicativo de contaminação por ferro, muito devido à estocagem inapropriada em containers (ASTM, 2012). Todas as amostras tiveram ausência dessas tonalidades.

4.3. Análise da estabilidade térmica do látex (análise termogravimétrica)

Por se tratar de uma matéria prima com aplicações variadas e, consequentemente, sujeita a condições diversificadas de estocagem e processamento, NRL torna-se suceptível à degradação térmica.

O estudo de estabilidade térmica foi conduzido em amostras de NRL nacionais e asiáticas, cujo teor de agente preservante variou de 0,2% a valores superiores a 1,6% (p/p).

Neste estudo foram utilizadas duas amostras nacionais de NRL (NRL1 e NRL2) e duas importadas (NRL3 e NRL4)

Os estudos termogravimétricos foram realizados visando à avaliação da estabilidade térmica das amostras de látex coagulado, em função do teor de sólidos totais (TST) e de NH_4OH. As amostras *in natura* dos diferentes látices foram diluídas até obtenção de ST de 25 e 50%. Após as diluições, procedeu-se à etapa de preparo dos filmes, os quais foram obtidos em uma placa de vidro até evaporação do solvente (por 72 horas a 25°C).

As Figuras 21, 22, 23, 24 mostram os termogramas obtidos das amostras de NRL nacionais e asiáticas, *in natura* e sem diluição.

Figura 21 - Termograma de amostra de NRL nacional *in natura* (NRL1, com 0,2% de NH_4OH).

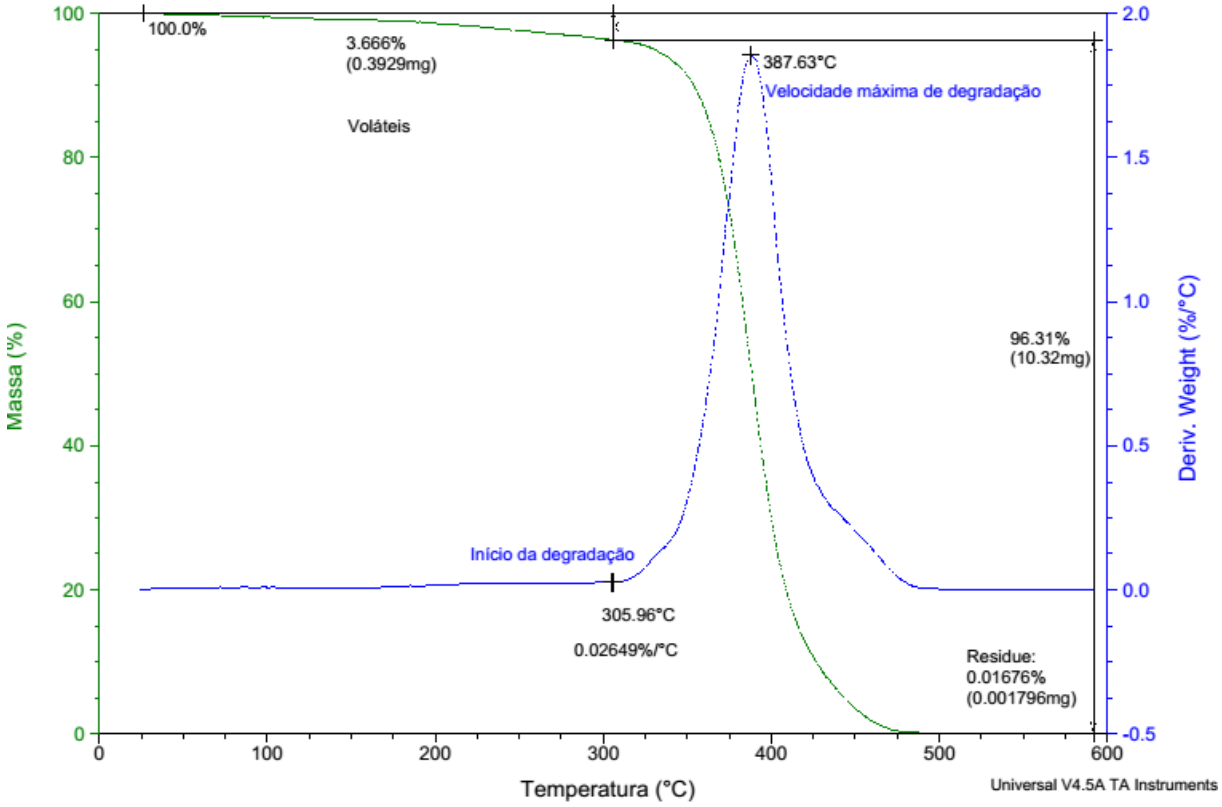


Figura 22 - Termograma de amostra de NRL nacional *in natura* (NRL2, com teor de NH_4OH superior a 0,6%).

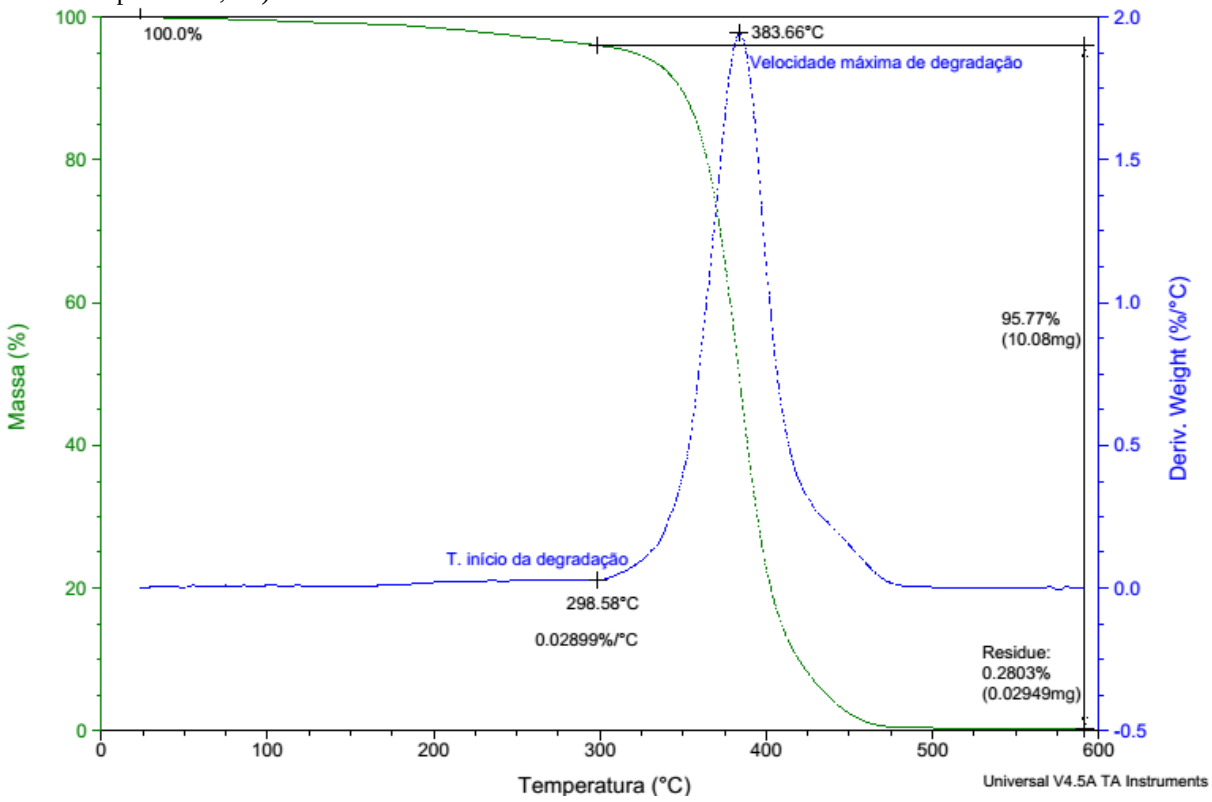


Figura 23 - Termograma de amostra de NRL importada *in natura*(NRL3, com teor de NH_4OH superior a 1,5%).

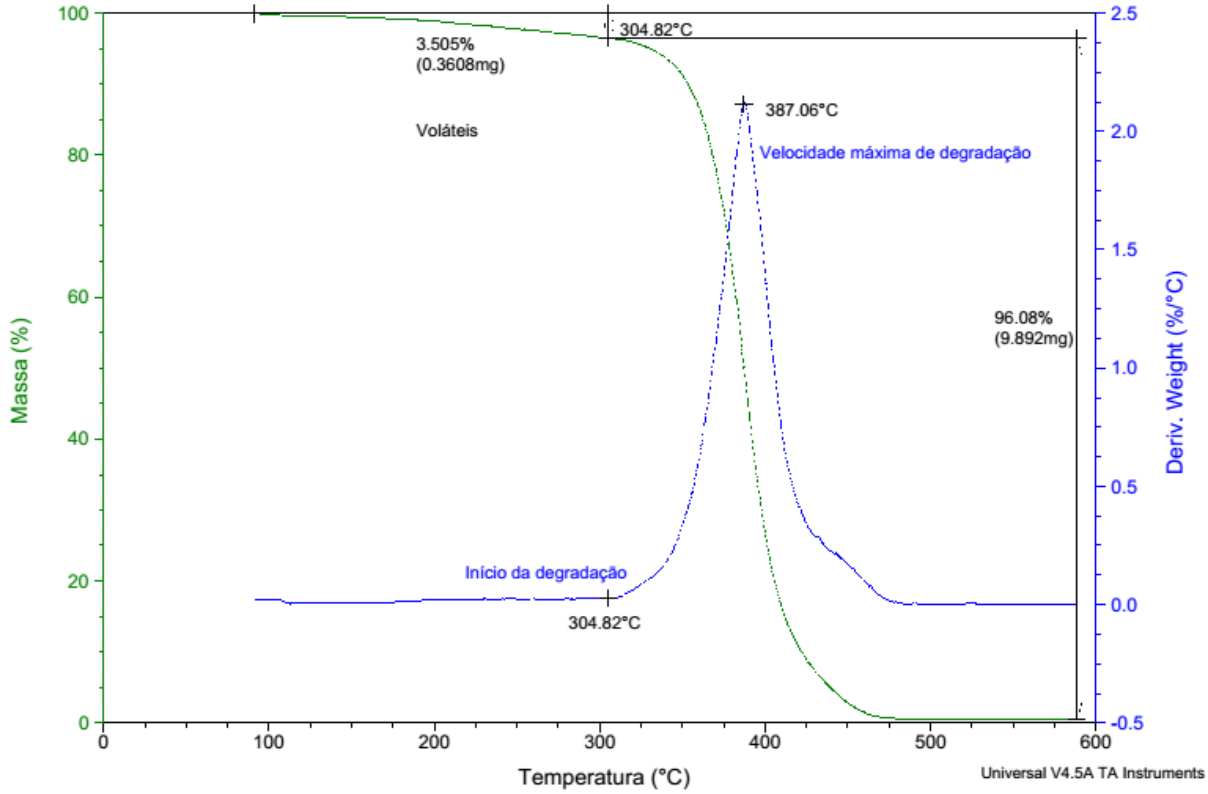
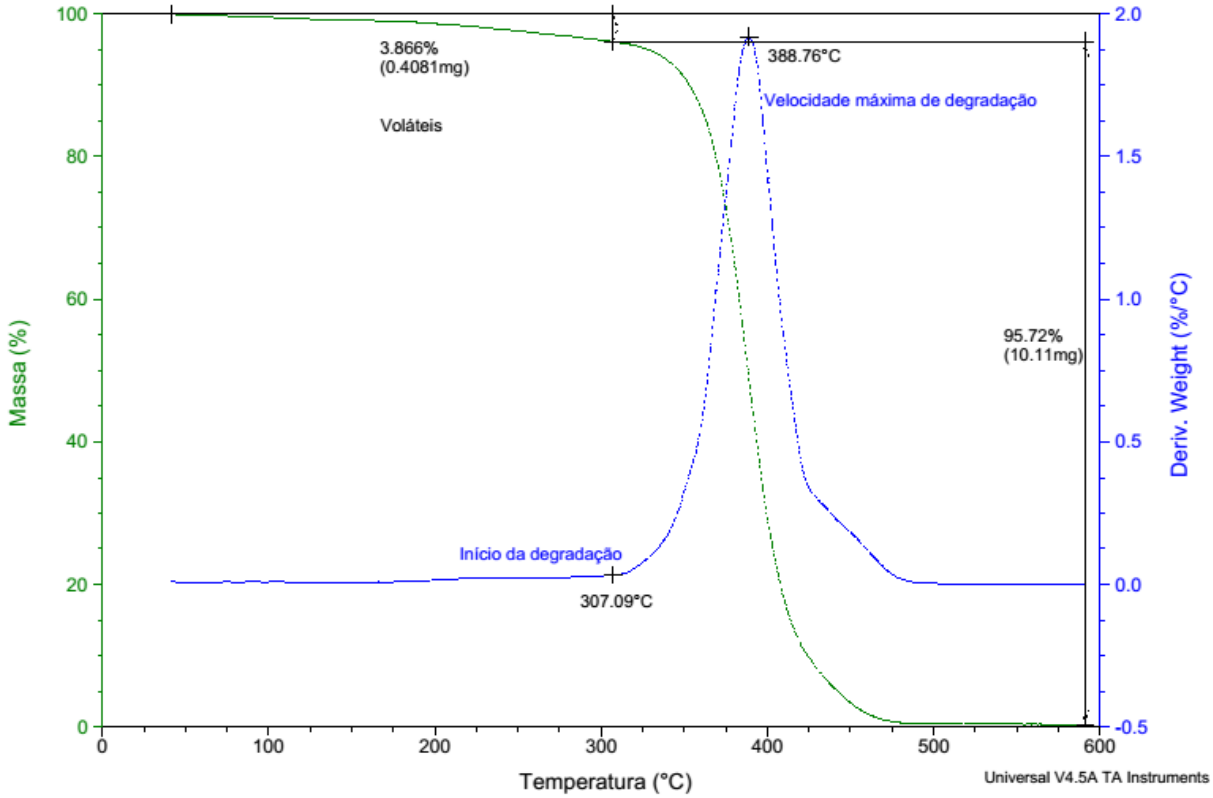


Figura 24 - Termograma de amostra de NRL importada *in natura* (NRL4, com teor de NH_4OH superior a 1,5%).



Os termogramas de látices *in natura* revelam comportamento similar para todas as amostras de látex: presença de um único estágio de perda de massa. Os mecanismos de decomposição parecem similares, independente do teor de estabilizante adicionado e da origem da matéria prima. O primeiro processo de degradação ocorre na faixa de 299 a 307°C, para todas as amostras de látex nacional e asiática. Nesse estágio, há liberação de H_2O e NH_3, devido à decomposição de agente preservante, a qual ocorre a 133°C (OLIVEIRA *et al.*, 2006).

Quanto à temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima, as amostras nacionais e asiáticas praticamente tiveram o mesmo valor, em torno de 388°C.

O primeiro estágio de perda de massa é atribuído à eliminação de compostos voláteis, como água e provavelmente resíduo de sal de amônio, incorporado aos látices para evitar coagulação (OLIVEIRA *et al.*, 2006).

Os termogramas das amostras diluídas (Anexo A) foram similares entre si. Apresentaram, também, similaridade quando comparadas aos termogramas das amostras *in natura*. A Tabela 6 mostra os resultados consolidados, indicando a temperatura inicial de degradação e na qual a velocidade de degradação é máxima.

Tabela 6 – Análise termogravimétrica dos filmes obtidos a partir de NRL in natura e diluídos.

Amostras	Início da degradação(°C)	Temp. Vel. Máxima de degradação (°C)
NRL1 *in natura*	306	388
NRL1 50%	316	417
NRL2 *in natura*	299	384
NRL2 25%	314	416
NRL2 50%	318	416
NRL3 *in natura*	304	387
NRL3 25%	326	417
NRL3 50%	333	418
NRL4 *in natura*	307	389
NRL4 25%	331	418
NRL4 50%	332	416

Os filmes de NRL nacionais obtidos por diluições apresentaram um perfil de degradação térmica similar aos látices *in natura*, com uma única etapa de perda de massa. Amostras NRL2 a 25 e 50% de TST tiveram o primeiro estágio de degradação iniciado em 314 e 318°C, respectivamente.

As amostras geradas pela diluição de NRL3, com valores de TST de 25 e 50% igualmente apresentaram um único estágio de degradação térmica, com início do processo próximo a 330°C. Amostras NRL4 com teores de TST de 25 e 50% apresentaram temperatura inicial de degradação de 331°C.

Em princípio, a concentração de hidróxido de amônio (variando na faixa de 0,25 a 1,5%) não interfere de forma considerável na estabilidade térmica de filmes obtidos a partir de látices nacionais ou importados. A temperatura inicial de degradação aumenta ligeiramente à medida que as amostras *in natura* são diluídas, sendo essa tendência também observada para a temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima.

As amostras de látex conservadas em maior quantidade de hidróxido de amônio (>1,5%) apresentaram estabilidade térmica similar às amostras nacionais, preservadas com teores menores (0,2% e 0,6%). Considerando-se a complexidade química dos sólidos totais (K, Mg, N, S, Fe etc.) e os estudos disponíveis na literatura que relacionam a degradação polimérica com a catálise metálica (ADNAN *et al.*, 2014; CAKIC *et al.*, 2007; OBALI *et al.*, 2012; SHAH *et al.*, 2014), incluindo a ação pró-oxidante de Cu sobre a borracha natural (SHERIEF *et al*, 1978), torna-se imprescindível conhecer a quantidade de alguns desses elementos presentes no látex. Shah e co-autores (2014) estudaram a influência de metais como Mg, Zn, Al, Fe e Cu como agentes de catálise da reação de degradação de resíduos de poliestireno (PS). Os resultados mostraram que Zn teve maior atividade catalítica e

seletividade. GUOXI e colaboradores (1999), ao estudarem a influência de cobre metálico na degradação de filmes de PS, perceberam elevada formação de monômero (estireno). Como Zn e Cu encontram-se naturalmente na composição do látex de NR, os mesmos poderiam contribuir para aceleração do processo de degradação de filmes de NR.

A Tabela 7 mostra os resultados obtidos por difração de raios-X, para as amostras NRL1, NRL2, NRL3 e NRL4.

Tabela 7 – Resultados quantitativos de compostos inorgânicos, obtidos por difração de raio X.

NRL1		**NRL2**		**NRL3**		**NRL4**	
Elementos	*ppm*	*Elementos*	*ppm*	*Elementos*	*ppm*	*Elementos*	*ppm*
K	652,139	K	679,866	K	708,063	K	714,090
P	212,381	P	-	P	259,702	P	269,399
S	116,887	S	116,425	S	135,771	S	137,074
Zn	9,572	Zn	11,270	Zn	34,751	Zn	33,435
Cu	9,075	Cu	9,832	Cu	10,873	Cu	10,214
CH	99,900%	CH	99,918%	CH	99,885%	CH	99,881%

Verifica-se que as amostras asiáticas (NRL3 e NRL4) apresentaram maior teor de Cu e, especialmente, de Zn, quando comparadas as NRL nacionais. Embora a concentração desses elementos tenha sido superior nas amostras asiáticas (NRL3 e NRL4), os teores de Cu e Zn não foram responsáveis por qualquer mudança na estabilidade térmica de filmes de NR, o que pode ser avaliado através dos respectivos termogramas.

4.4. Análise por espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) do látex

Filmes de NRL nacionais e importados foram submetidos à análise de espectrometria por infravermelho, com Transformada de Fourier (FT-IR). A espessura média das membranas ficou abaixo de 1,0 mm, sem rugosidade ou bolhas que pudessem ser visualizadas a olho nu. Os espectros de infravermelho das amostras foram comparados com o espectro padrão de NR encontrado na literatura (ROLERE *et al*,. 2015).

A Figura 25 refere-se aos espectros das amostras de NR obtidos a partir de látices nacionais e asiáticos. A Figura 26 refere-se ao espectro de NR sintético (padrão).

Figura 25 – Espectros de infravermelho de amostras nacionais e importadas. NRL1 (nacional com teor de preservante de 0,2%), NRL2 (nacional com teor de preservante superior a 0,6%), NRL3, NRL4, NRL5 (asiáticas com teor de preservante > 1,5%).

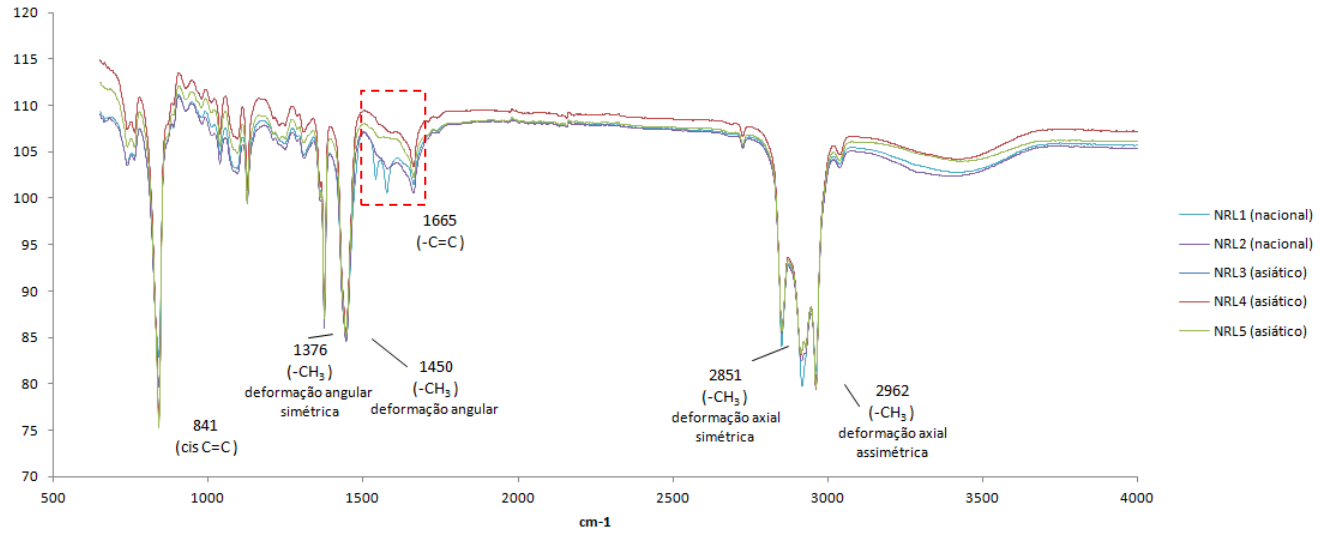
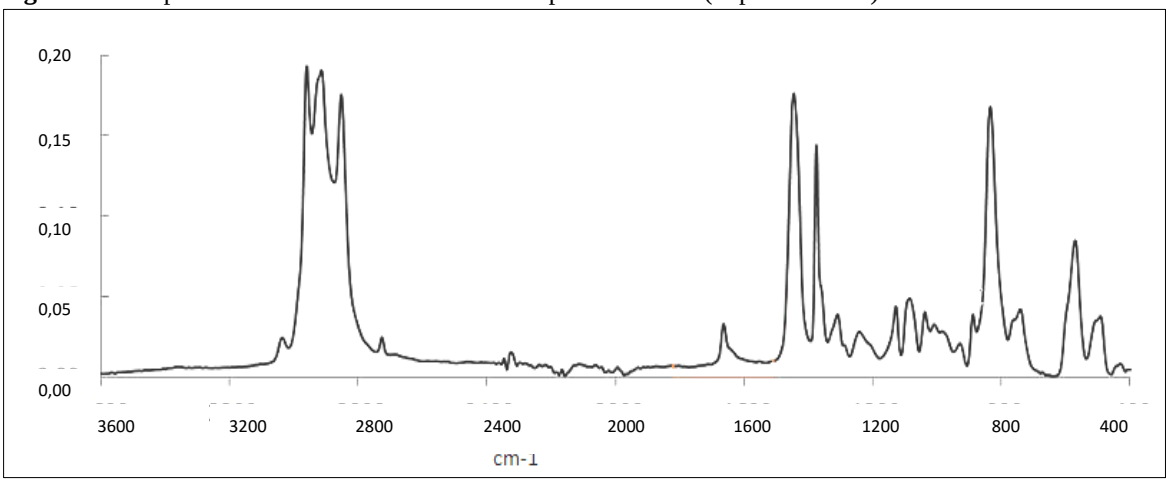


Figura 26 – Espectro de infravermelho de amostra padrão de NR (Nipol NR2200).



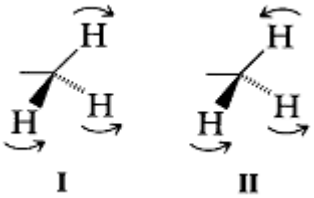
Fonte: ROLERE *et al.*, 2015.

Todas as amostras de NR apresentadas na Figura 25 (NRL1 a NRL5) tiveram, em seus respectivos espectros, as absorções características do poli(*cis*,1-4, isopreno). Destacam-se as bandas de 841, 1376, 1450, 1665, 2851 e 2962 cm^{-1}.

Os resultados obtidos pelos espectros dos filmes de NR permitem que algumas considerações sejam feitas sobre a estrutura da porção elastomérica contida nas amostras. Sinal de 841 cm^{-1} corresponde à ligação C-H (fora do plano) presente em C=C. Bandas com

sinais de 1376 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} referem-se ao grupamento metila presente no poli(cis, 1-4, isopreno). O primeiro sinal está associado à vibração de deformação angular simétrica, enquanto que o segundo, à vibração de deformação assimétrica. Segundo Silverstein e colaboradores (2005), o grupamento metila origina duas vibrações de deformação angular: uma *simétrica* e outra *assimétrica*. Na simétrica, as ligações C-H movem-se conforme um comportamento de 'abertura' e 'fechamento', similar a pétalas. No segundo caso, enquanto há 'abertura' de uma das ligações, ocorre o 'fechamento' de outras duas. A Figura 27 ilustra os comportamentos descritos acima.

Figura 27 – Deformações angulares do grupamento metila: I-simétrica; II-assimétrica.

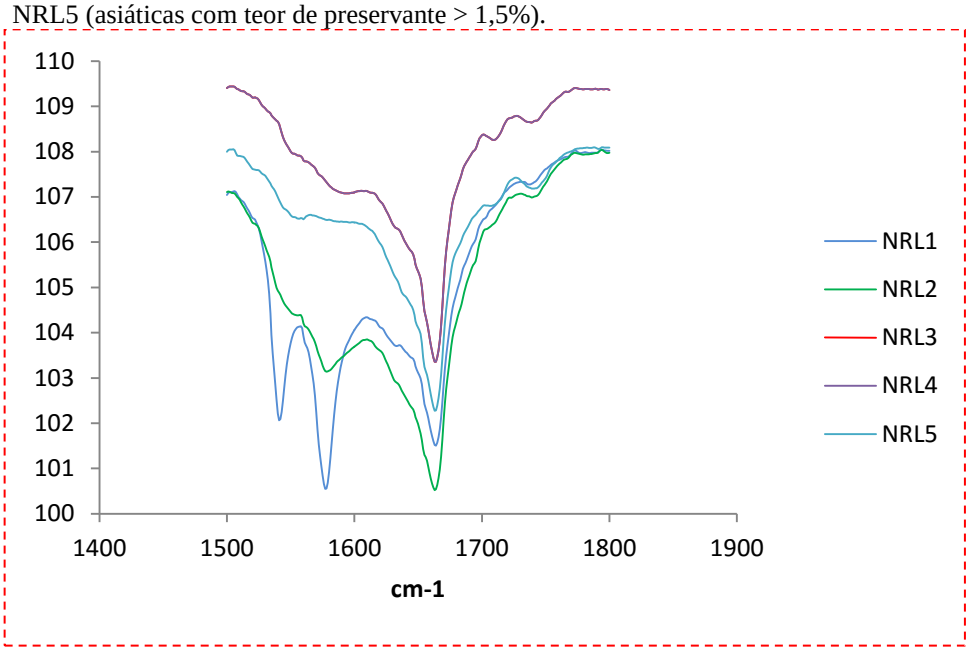


Fonte: SILVERSTEIN *et al.*, 2005.

A absorção entre 2840 e 3000 cm^{-1} corresponde aos sinais de deformação axial das ligações C-H presentes no grupamento metila. O exame dos espectros permite a identificação de duas bandas: uma em 2851 cm^{-1} e outra em 2962 cm^{-1}. A primeira refere-se à vibração de deformação axial simétrica, onde todas as ligações C-H se estendem e se contraem em fase. A última banda está relacionada à vibração de deformação axial assimétrica, em que duas ligações C-H se estendem enquanto que uma se contrai. Em 1665 cm^{-1} identifica-se uma banda de absorção, de moderada a fraca, típica de deformação axial da ligação C=C de alquenos não-conjugados.

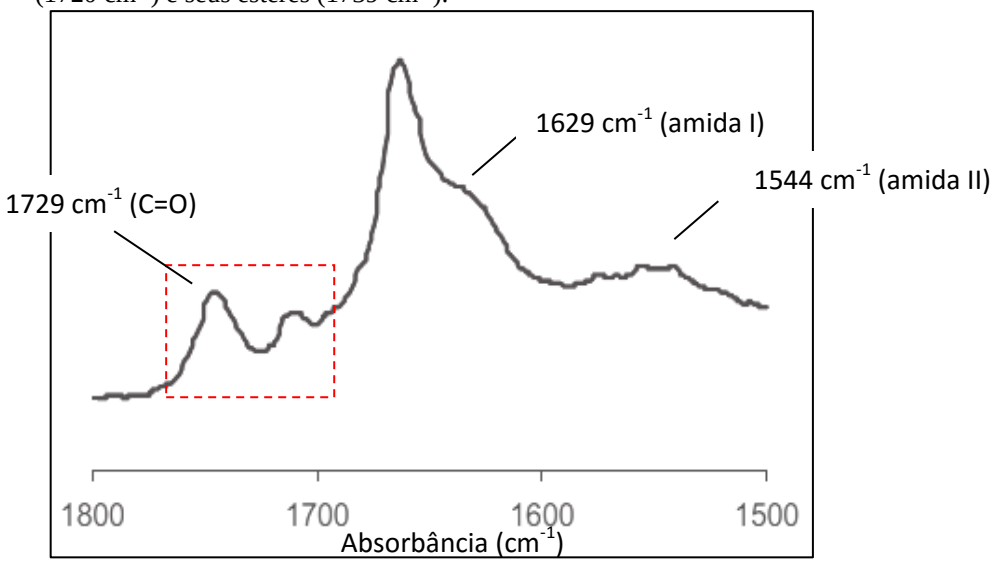
Em princípio, os espectros de NR das amostras nacionais e asiáticas tem o mesmo perfil. No entanto, diferem-se notadamente na região entre 1500 e 1800 cm^{-1}. A Figura 28 mostra as bandas ampliadas a partir dos espectros contidos na Figura 25.

Figura 28 – Ampliação das bandas com sinais entre 1500 e 1800 cm^{-1}, geradas pelos espectros das amostras de NR nacionais e importadas. NRL1 (nacional com 0,2% de preservante), NRL2 (nacional com teor de preservante superior a 0,6%), NRL3, NRL4, NRL5 (asiáticas com teor de preservante > 1,5%).



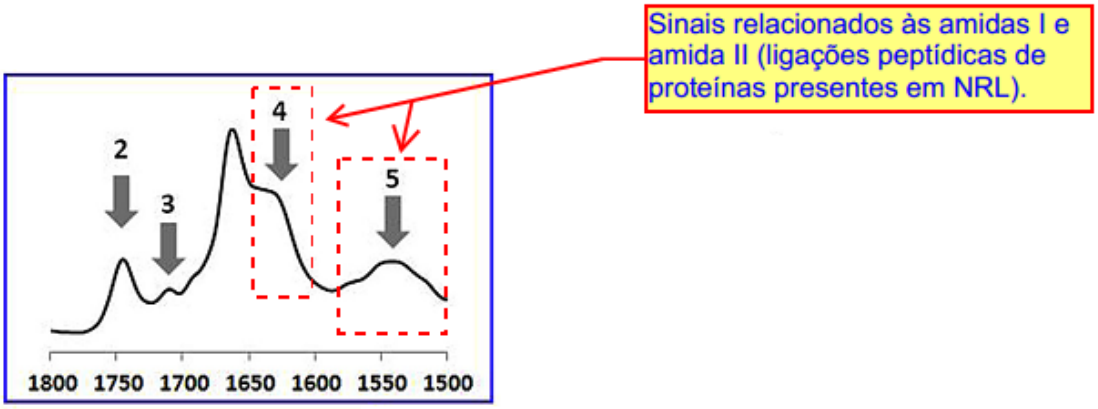
Na faixa delimitada de 1500 a 1800 cm^{-1}, quatro sinais merecem destaque, considerando-se NRL conservado em amônia: bandas de 1629 e 1544 cm^{-1}, referindo-se à Amida I e Amida II, respectivamente; e sinais em 1710 e 1739 cm^{-1}, correspondentes aos ácidos graxos e seus ésteres reforçando, assim, a presença de lipídeos no látex (CHAIKUMPOLLERT *et al.*, 2011). A Figura 29 mostra o espectro típico de amostra de NRL preservado com alto teor de hidróxido de amônio, na região de 1500 a 1800 cm^{-1}. O sinal de Amida I refere-se basicamente à vibração de estiramento da ligação C=O aliada ao movimento de estiramento da ligação C-N e de flexão de N-H. A banda de Amida II associa-se ao estiramento de C-N e à flexão de N-H no plano (GLASSFORD *et al.*, 2013). Rolere e colaboradores (2015), ao propor uso de FT-IR para quantificação de proteínas presentes em NR, obtiveram espectro na região de 1500 a 1800 cm^{-2} similar, com as bandas de Amida I e Amida II e as de carbonila (Figura 30).

Figura 29 – Espectro de amostra de NRL preservada em alto teor de NH_4OH. Em destaque (retângulo tracejado), sinais referentes a ácidos graxos (1720 cm^{-1}) e seus ésteres (1739 cm^{-1}).



Fonte: CHAIKUMPOLLERT *et al.*, 2011.

Figura 30 – Espectro de NR para faixa de 1500 a 1800 cm-1. Em detalhe, bandas referentes à Amida I e Amida II.



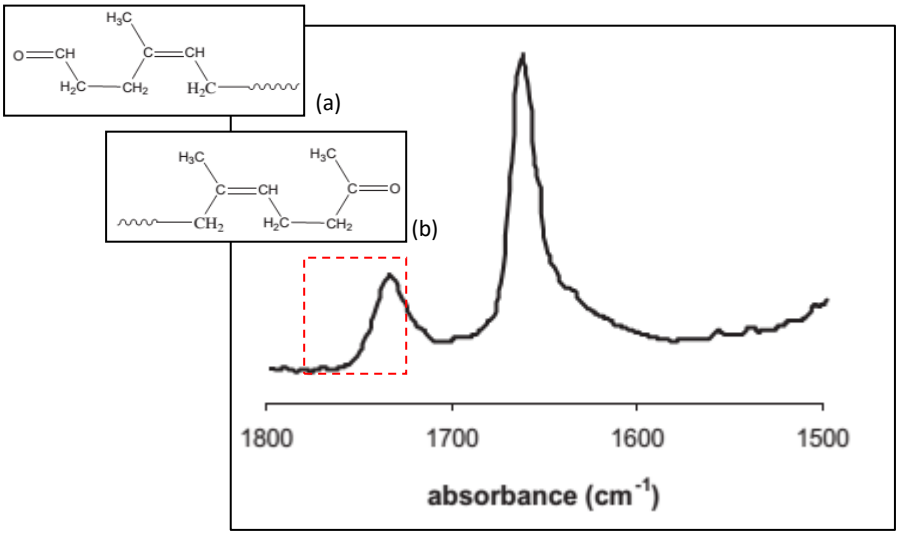
Adaptado de: ROLERE *et al.*, 2015.

Em seus estudos acerca da degradação oxidativa de filmes de NR obtidos de látex preservado com alto teor de amônia (HANR), Chaikumpollert e colaboradores (2011) notaram diferenças no espectro gerado após reação de NR com 1,0 phr de persulfato de potássio. As bandas de 1720 e 1739 cm^{-1} se sobrepuseram, gerando um único sinal de 1710 cm^{-1}, correspondente aos grupamentos formila e carbonila de aldeídos e cetonas, como

apontado na Figura 31. Essa variação entre os espectros forneceu indícios sobre a degradação oxidativa de NR.

Como bem ressaltaram Rolere e co-autores (2015) os sinais referentes a ácidos graxos e ésteres devem-se à presença de lipídeos, constituintes naturais de NRL. Os sinais correspondentes às amidas, por sua vez, são indicadores da existência de proteínas, importantes elementos não-isoprênicos obtidos por processos fisiológicos da *Hevea brasiliensis*.

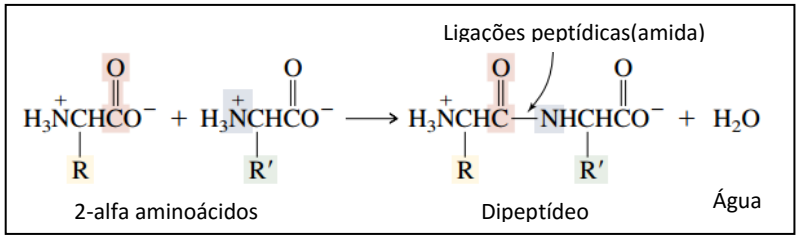
Figura 31 – Espectro de amostra de NR reagido com 1,0 phr de persulfato de potássio. O sinal em destaque refere-se à superposição das bandas de 1720 e 1730 cm^{-1}. A banda gerada está associada aos aldeídos (a) e cetonas (b) provenientes da degradação oxidativa de NR.



Fonte: CHAIKUMPOLLERT *et al.*, 2011.

Ligações peptídicas são aquelas formadas entre aminoácidos, ou seja, ácidos orgânicos que contem um grupamento amina. Quando a reação envolve dois aminoácidos, o produto gerado é um dipeptídeo o qual, por sua vez, pode reagir com outros aminoácidos até ocorrer aumento da cadeia e gerar um polipeptídeo (Figura 32). As proteínas são polipeptídeos naturais que possuem mais de 50 unidades químicas do tipo aminoácidos (CAREY, 2001).

Figura 32 – Reação genérica entre dois aminoácidos, gerando uma ligação peptídica.



Fonte: CAREY, 2001.

Como já mencionado anteriormente, a literatura traz muitos exemplos relacionados à estabilização de NRL graças às camadas proteicas que envolvem as partículas de borracha. A depender da distribuição de cargas elétricas sobre tais camadas, haverá favorecimento ou não do processo de coagulação do látex. Wititsuwannakul e co-autores (2008), em seus estudos sobre agregação de estruturas isoprênicas presentes em NRL, notaram papel fundamental da proteína lecitina no mecanismo de coagulação do látex. Os pesquisadores empregaram a espectrometria de massa para identificação das ligações peptídicas, as quais foram correlacionadas com a presença da referida proteína. Hamberg e colaboradores (2000) investigaram a influência das proteínas sobre agregação de partículas presentes no látex. Concluíram que tanto as proteínas presentes na camada de cobertura das partículas quanto as que se encontram livres na fase contínua são responsáveis pela união entre as partículas e, consequentemente, pela coagulação. Nota-se, portanto, que a estabilização mecânica de NRL depende de fatores que possam retardar a formação de ligações peptídicas entre proteínas presentes na porção elastomérica. A adição de agente preservante, como hidróxido de amônio, é capaz de evitar a coagulação precoce de NRL. Esse retardamento na autocoagulação deve-se à atuação do preservante como bactericida, como envenenador de enzimas do tipo *coagulase* e como fornecedor de cargas elétricas negativas às partículas de borracha (KURIAKOSE, 1992).

Nesse sentido, considerando a influência das cargas elétricas do estabilizante sobre a porção polimérica, amostras de NRL preservadas com elevado teor de hidróxido de amônio (>1,6% p/p) teriam suas partículas de poli(*cis*,1-4 isopreno) mais afastadas entre si, com o mínimo de agregação possível. Por outro lado, látices com menor teor de conservante (0,2 a 0,6% p/p) tenderiam a se coagular mais facilmente, uma vez que as cargas eletrostáticas geradas pela adição de hidróxido não seriam suficientes em promover dispersão total das partículas. Haveria, assim, possibilidade de interação entre moléculas de proteínas existentes ao redor de cada partícula. Como resultado, novas ligações peptídicas seriam constituídas,

cujas existências podem ser determinadas pela verificação das bandas de Amida I e Amida II no espectro de infravermelho por Transformada de Fourier.

A Figura 28, ao detalhar os espectros das amostras de NRL com diferentes teores de preservantes, mostra que as bandas de Amida I e Amida II são mais pronunciadas nas amostras nacionais (NRL1 e NRL2). Por se tratar de NRLs conservadas em menor quantidade de NH_4OH, a deficiência de cargas elétricas dispostas nas camadas proteicas que envolvem as partículas elastoméricas contribui para aproximação entre as mesmas. Assim, novas ligações peptídicas são formadas. Como NRL1 tem menor concentração de preservante (0,2% p/p), sua tendência à coagulação é maior quando comparada às demais amostras, que receberam maior quantidade de agente conservante. Por esse motivo, as bandas de Amida I e Amida II são mais pronunciadas no espectro dessa amostra. No outro extremo, os espectros das amostras NRL3, NRL4, NRL5 (asiáticas) tiveram os sinais de amidas demasiadamente atenuados. Isso porque receberam em seu processamento teores elevados de agente conservante (>1,6% p/p), os quais dificultaram a formação de novas ligações peptídicas entre aminoácidos presentes nas camadas proteicas, encontradas nas partículas de isopreno. A amostra NRL2 (nacional), cujo teor de conservante foi intermediário, teve sinais de Amida I e Amida II menos intensos do que NRL1, no entanto, de maior intensidade do que os sinais obtidos nos espectros das amostras asiáticas.

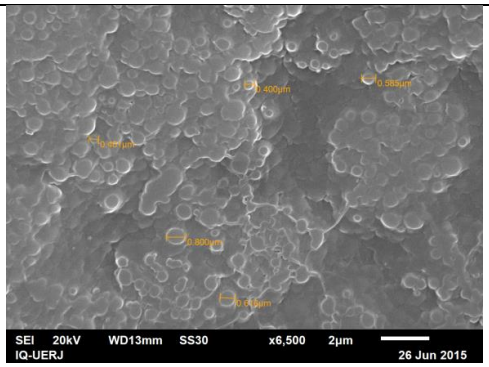
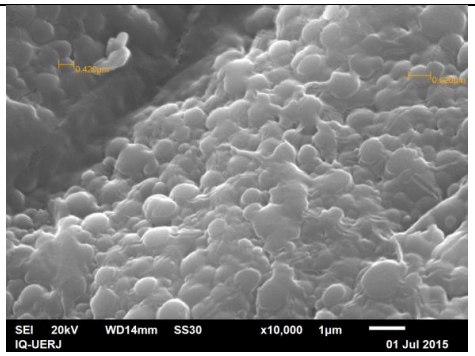
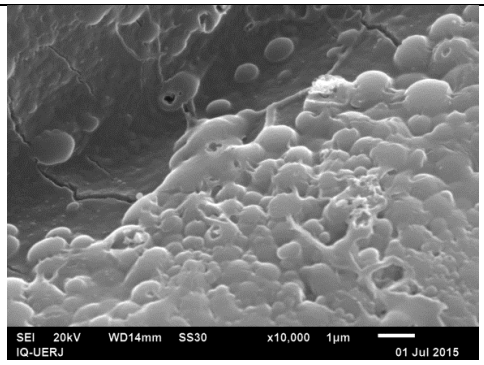
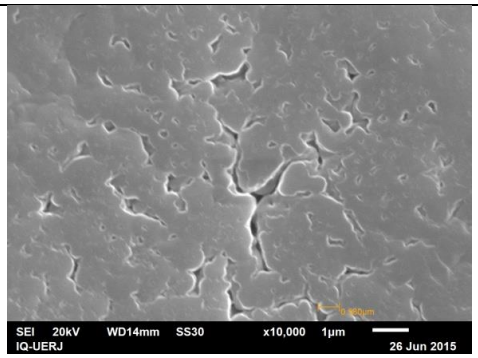
Estudos envolvendo a potencial aplicação de FT-IR para quantificação de proteínas presentes em NR foram conduzidos por Rolere e co-autores (2015). Analisando vários espectros na região de 1500 a 1800 cm^{-1} e normalizando-os com o sinal de 1630 cm^{-1} (maior sinal de amida), os pesquisadores puderam correlacionar a intensidade dos sinais com a concentração de nitrogênio referente às ligações peptídicas. Os resultados mostraram-se satisfatórios, com correlação de 0,916 e com perspectiva de ser aplicada pelos produtores de NR.

Embora os testes realizados com amostras NRL1-NRL5 não tenham focado a quantificação de proteínas por FT-IR, os espectros obtidos permitiram a análise qualitativa, coincidindo com os resultados apresentados na literatura (ROLERE *et al.*, 2015).

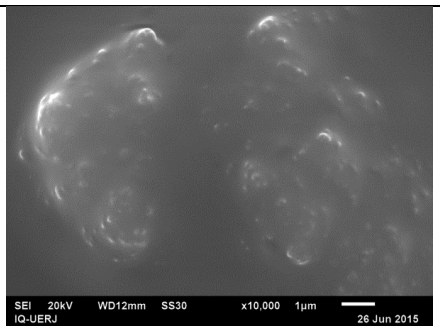
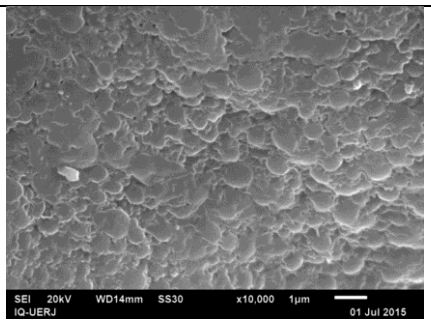
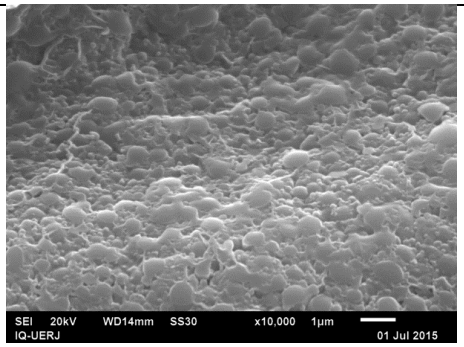
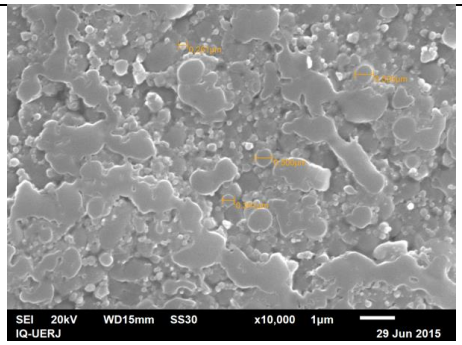
4.5. Determinação do tamanho médio de partículas de borracha por SEM

Os Quadros 2 e 3 mostram as fotomicrografias obtidas para filmes de NRL nacional e importado, respectivamente.

Quadro 2 – Fotomicrografias por SEM de filmes de NRL2 (nacional) impregnados com solução aquosa de tetróxido de ósmio, a diferentes tempos.

15 minutos	20 minutos
	
25 mintuos	**30 minutos**
	

Quadro 3 – Fotomicrografias por SEM de filmes de NRL3 (importado) impregnados com solução aquosa de tetróxido de ósmio, a diferentes tempos.

15 minutos	20 minutos
	
25 mintuos	**30 minutos**
	

As fotomicrografias obtidas em função do tempo de tratamento com tetróxido de ósmio indicam que a técnica empregada, assim como a faixa de tempo inicialmente estipulada, foram suficientes para identificação (no SEM) de partículas de poli(cis, 1-4 isopreno), bem como suas características arredondadas.

Impregnação por 15 minutos parece ser pouco para garantir percepção das partículas esféricas de isopreno natural, embora a amostra de NR nacional já apresente indícios de partículas sendo 'reveladas' pelo tetróxido de ósmio. Trinta minutos de impregnação, conforme as fotomicrografias sugerem, não são suficientes para garantir identificação (na sua totalidade) das partículas de borracha. Provavelmente, as amostras começam, a partir desse tempo, a ser totalmente impregnadas. Consequentemente, a geração de contrastes fica comprometida.

Tempo ideal de impregnação de amostras de filmes obtidos a partir de NRL, por vaporização de solução aquosa de tetróxido de ósmio a 2%, está entre 20 e 25 minutos. Tratamento nesse intervalo permite, inclusive, a percepção de topografias na amostra.

4.6. Determinação do tamanho médio de partículas de borracha por DLS

O emprego da técnica de espalhamento de luz em amostras de látex requer cuidados relacionados principalmente à sua diluição. Amostras nacionais (NRL2 e NRL6) e importadas (NRL3 e NRL4) de látex foram submetidas a diluições sucessivas para posterior análise por DLS. As Figuras de 33 a 36 mostram as respectivas curvas de distribuição de tamanhos de partículas.

Figura 33 – Curva de distribuição de tamanho de partículas de NRL nacional (NRL2).

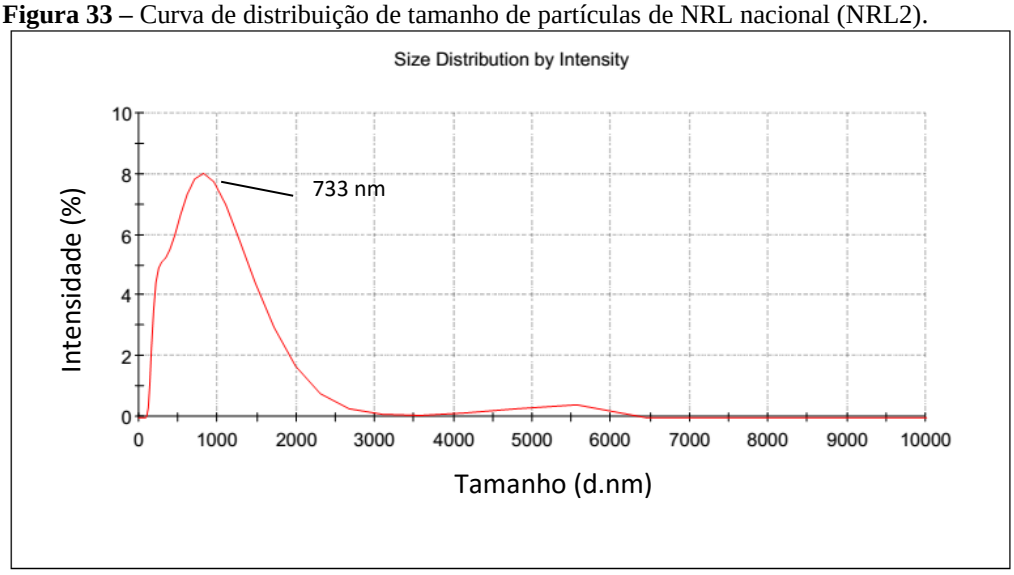


Figura 34 – Curva de distribuição de tamanho de partículas de NRL nacional (NRL6).

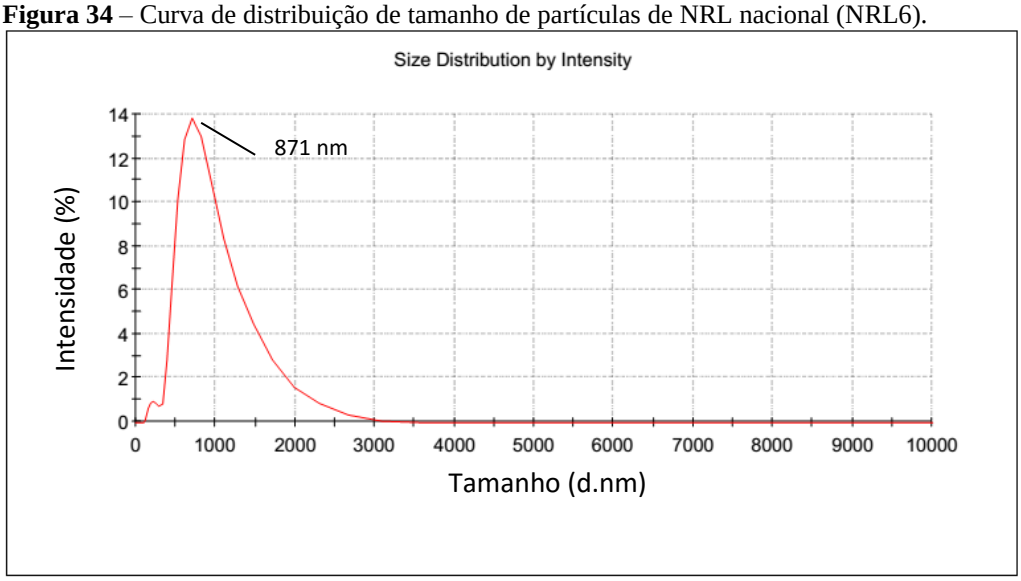


Figura 35 – Curva de distribuição de tamanho de partículas de NRL importada (NRL3).

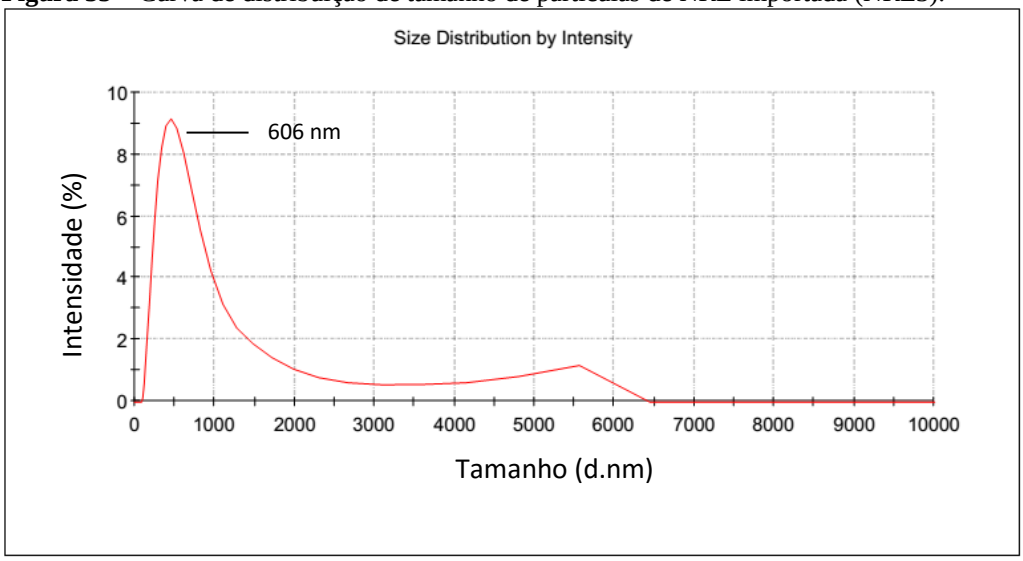
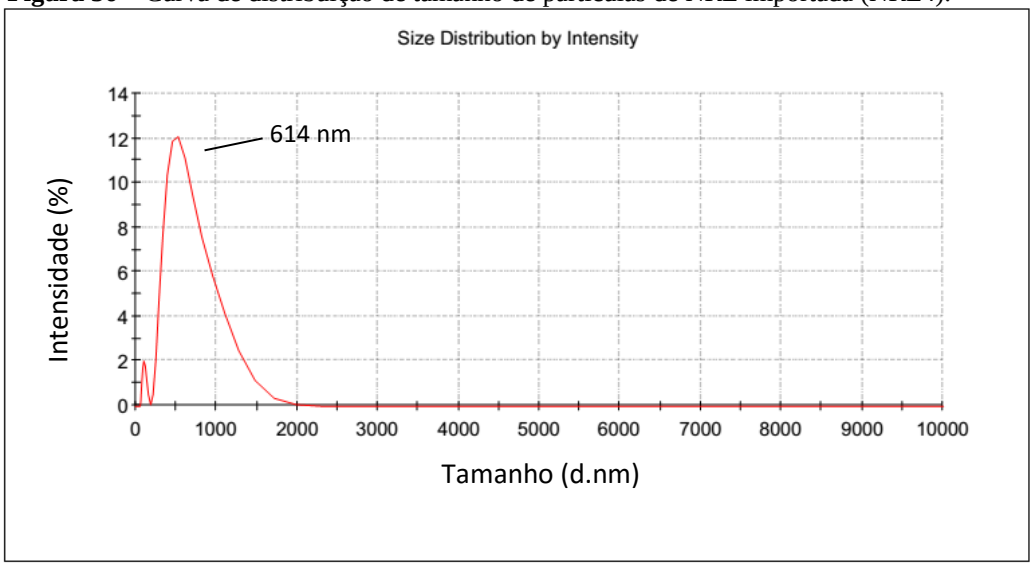


Figura 36 – Curva de distribuição de tamanho de partículas de NRL importada (NRL4).



Os resultados evidenciam que as amostras de látex nacional têm, em média, tamanho de partículas superior ao diâmetro médio das partículas de borracha presentes em látices asiáticos. As dimensões médias estão de acordo com as encontradas na literatura, com valores reportados na faixa de 630 a 1340 nm (CORNISH, 2000; SANSATSADEEKUL *et al.*, 2011).

4.7. Caracterização reológica

4.7.1 Tratamento matemático dos dados reológicos

Visando à proposição de uma metodologia científica em que seja possível correlacionar o comportamento de látex de borracha natural às necessidades das indústrias de processamento, conciliando agilidade na qualificação da matéria prima com precisão, procedeu-se à avaliação das curvas de escoamento (*flow curves*) para diferentes amostras obtidas junto ao setor industrial. Para caracterização dos limites de escoamento Newtoniano e não-Newtoniano, testes dinâmicos de varredura de deformação são recomendados. Através deles, é possível avaliar a dependência do material à deformação aplicada. Na prática, uma tensão controlada pelo reômetro é aplicada ao material e ajustada a uma função senoidal. A amplitude da função senoidal é progressivamente aumentada até o fluido adquirir comportamento não-linear, enquanto que a frequência oscilatória é mantida constante. Desse modo, um valor de deformação crítica é determinado e correlacionado à medida da extensão de linearidade do material (BOUTELIER *et al.*, 2008).

Para determinação do comportamento da viscosidade das amostras em função da taxa de cisalhamento (*shear rate*, $\dot{y}/s^{-1}$), os látices de NR foram submetidos a um protocolo de ensaio em que se definiram duas faixas de cisalhamento a serem usadas: 10-100 s^{-1} (mais usual na indústria de processamento) e 10-1000 s^{-1}, de tal modo que se possa determinar o limite de comportamento newtoniano.

As temperaturas de testes foram previamente programadas para 25, 30 e 40°C, em função de temperaturas prováveis de serem atingidas nas etapas de acondicionamento e transporte do látex de borracha natural, conforme condições do ensaio reológico demonstrado em Tabela 8.

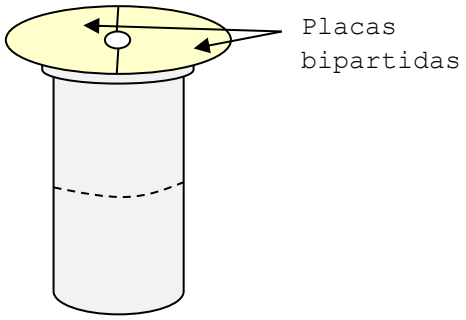
Tabela 8 – Condições de ensaio reológico para determinação das curvas de escoamento.

Parâmetros	Valores estipulados
Tempo total de ensaio (s)	930
Temperaturas de ensaios (°C)	25 / 30 / 40
Faixas de cisalhamento (s^{-1})	10 a 100 / 10 a 1000

Observações quanto ao comportamento da amostra durante o ensaio:

a) À medida que a amostra era avaliada, independente da temperatura de análise, a evaporação era visível, devido à formação de condensado nas placas móveis e bipartidas colocadas na parte superior do reservatório, segundo Figura 37.

Figura 37 - Reservatório para contenção de amostra. Em detalhe, placas móveis e bipartidas instaladas durante os ensaios reológicos.



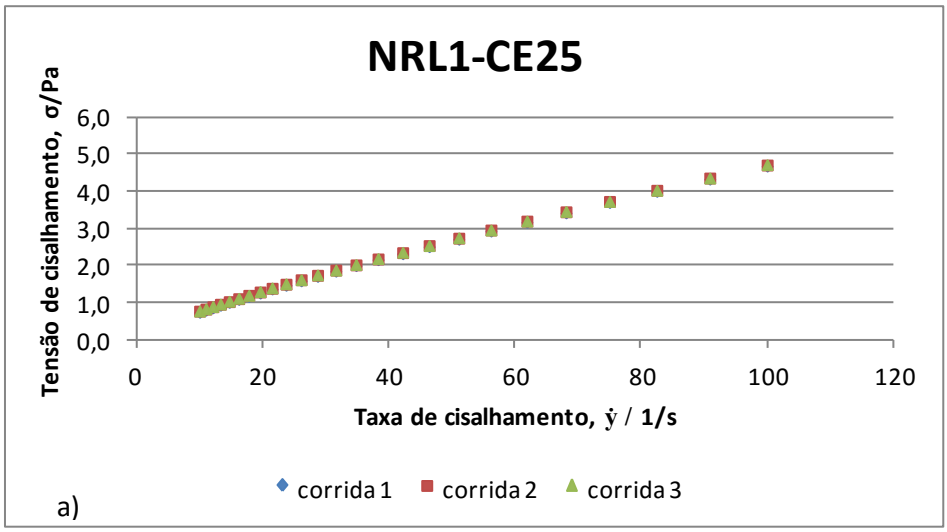
b) Após o término dos ensaios, com a retirada do dispositivo ‘bob’, verificou-se coagulação gradual do látex na superfície do cilindro, com a consequente formação de filme. A formação da película era tanto mais rápida quanto maior fosse a temperatura de ensaio.

5.7.1.1 Curvas de escoamento de amostras empregadas pela indústria de processamento

Duas amostras provenientes da empresa Colitex Indústria e Comércio de Látex Ltda. tiveram sua viscosidade avaliada em função da taxa de cisalhamento empregada. Ambas diferiam-se basicamente pelo teor de hidróxido de amônio usado para estabilização do látex. As amostras foram denominadas segundo codificação alfa numérica ‘XXX-CEXX’, em que o primeiro grupo de letras representa o tipo de amostra (NRL, látex de borracha natural). O segundo grupo está associado à identificação do teste (CE – curva de escoamento) e à temperatura empregada (25 / 30 / 40°C).

Para avaliar a repetibilidade dos ensaios, as amostras foram submetidas a três corridas, sob as mesmas condições (temperatura e faixa de cisalhamento). As Figuras 38, 39 e 40 mostram o comportamento da tensão (σ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para as três diferentes temperaturas, assim como a evolução da viscosidade (η) em relação à taxa de cisalhamento, para as amostras NRL1, NRL2 (nacionais).

Figura 38 – Curvas de escoamento (25°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Colitex (0,2% NH_4OH): a) Tensão *versus* taxa de cisalhamento; b) viscosidade *versus* taxa de cisalhamento.



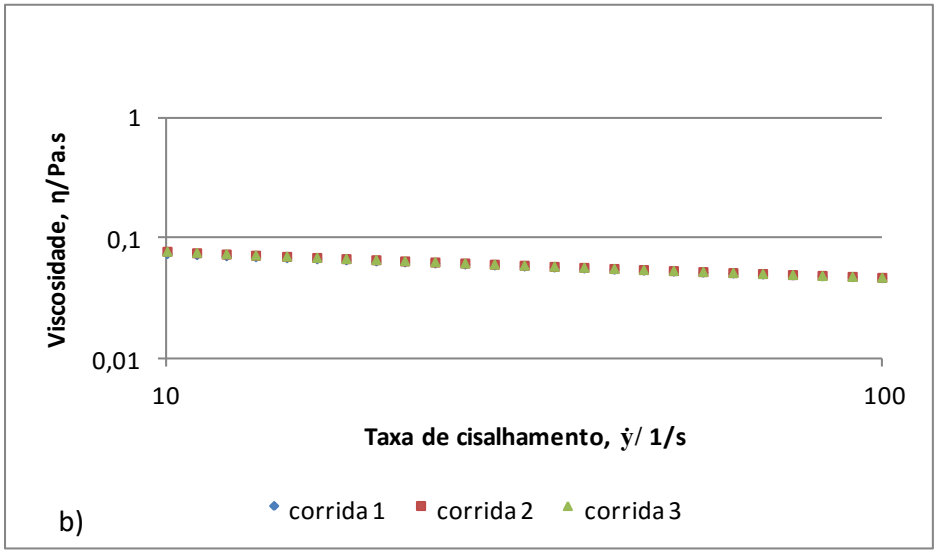
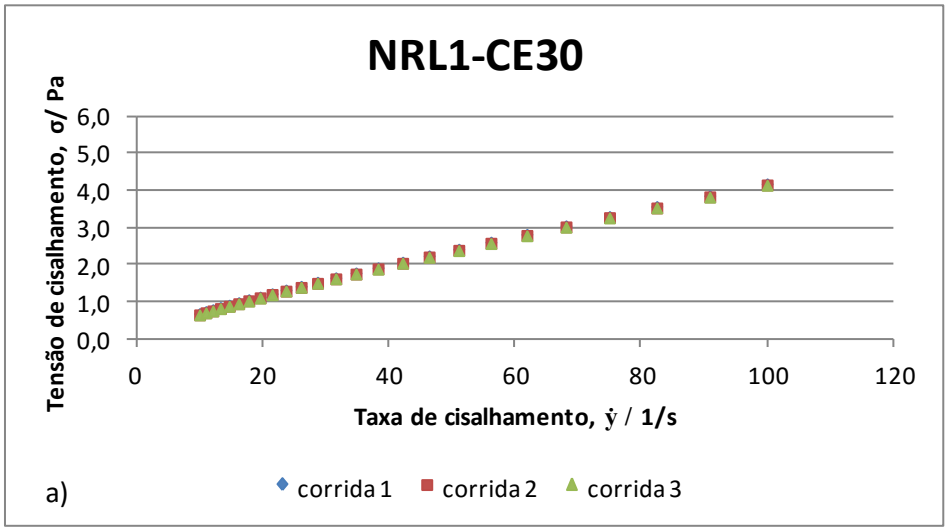


Figura 39 – Curvas de escoamento (30°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Colitex (0,2% NH_4OH): a) Tensão *versus* taxa de cisalhamento; b) viscosidade *versus* taxa de cisalhamento.



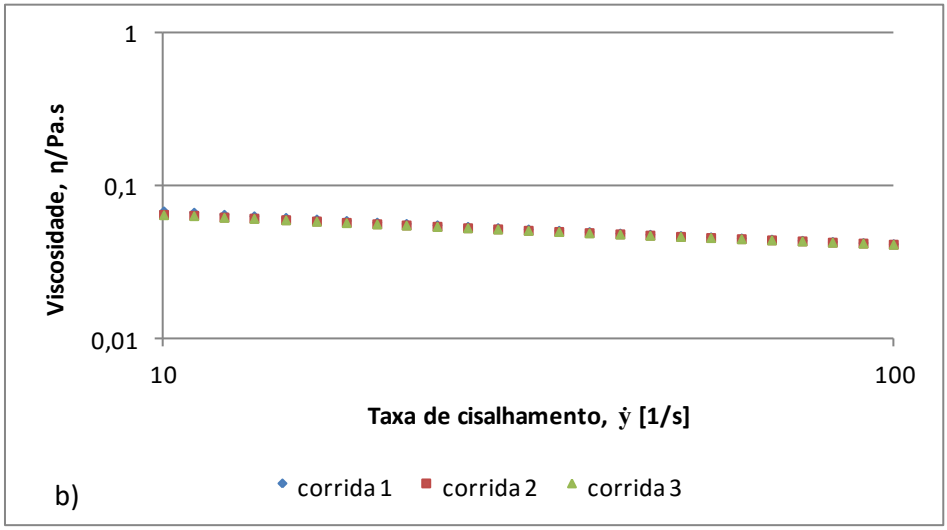
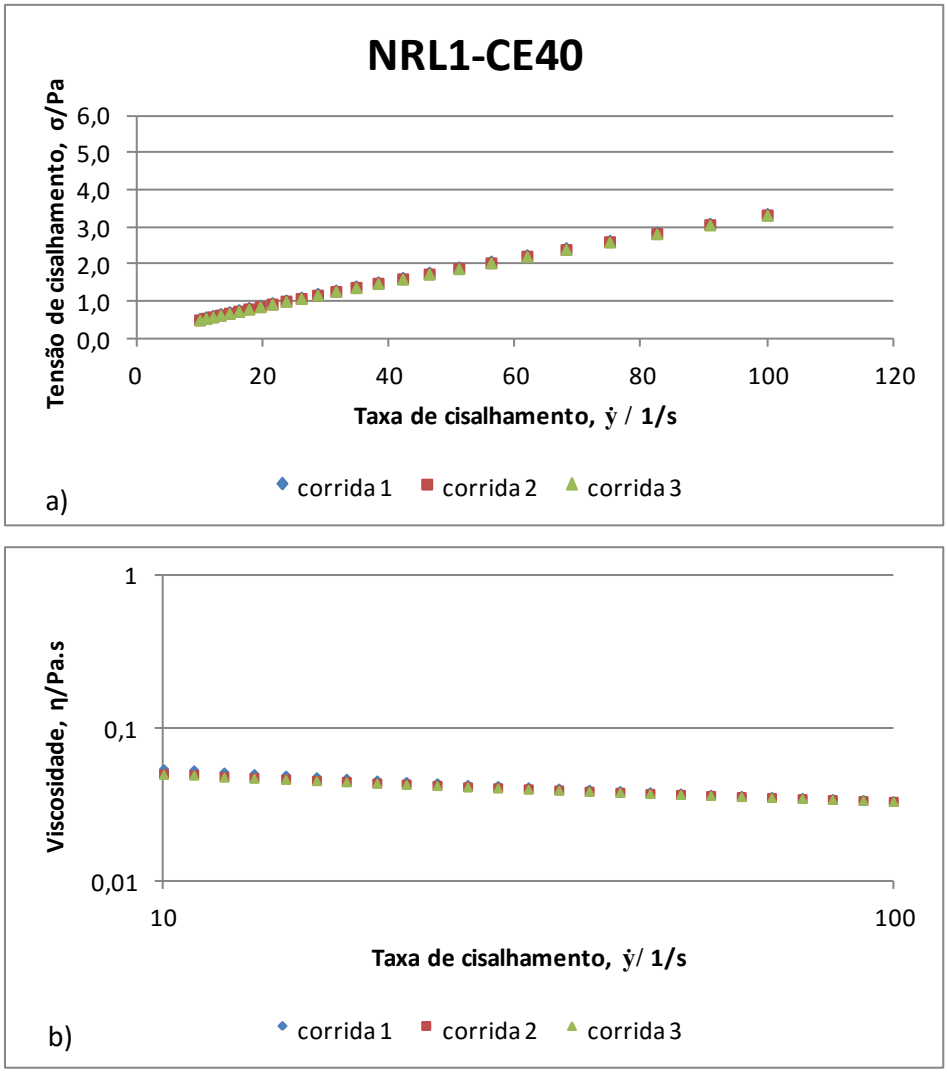


Figura 40 – Curvas de escoamento (40°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Colitex (0,2% NH_4OH): a) Tensão *versus* taxa de cisalhamento; b) viscosidade *versus* taxa de cisalhamento.



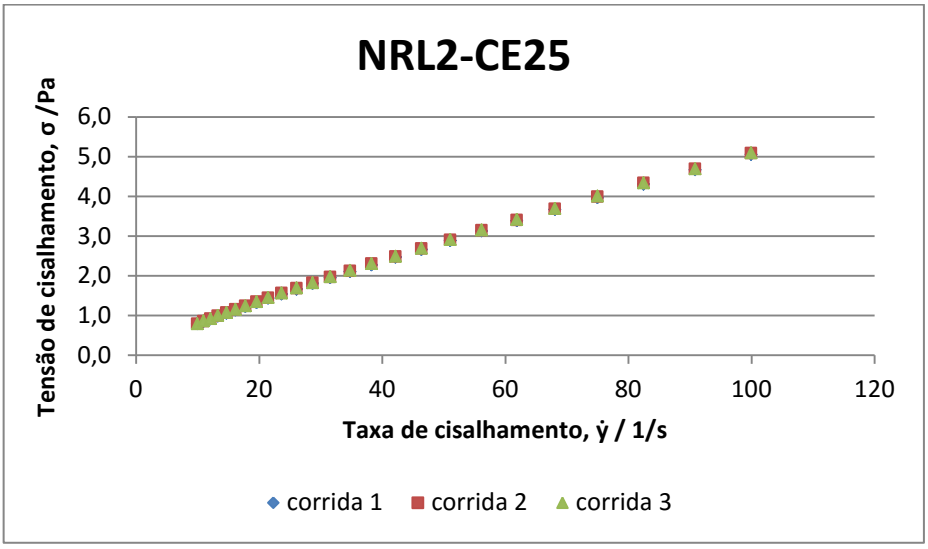
A julgar pela superposição de todas as três curvas geradas pelos ensaios, percebe-se que o método aplicado, aliado ao rigor no preparo das amostras (agitação, condicionamento, pesagem e transferência) e à calibração do equipamento, houve repetibilidade nos resultados para as condições empregadas.

Independente da temperatura utilizada, a amostra comporta-se como um fluido não-Newtoniano, tendo sua viscosidade decrescendo à medida que se aumenta a taxa de cisalhamento. Nesse caso, a amostra de látex de borracha natural comporta-se como um fluido pseudoplástico.

As Figuras 41, 42 e 43, associadas às curvas de escoamento das amostras com concentração de NH_4OH superior a 0,6% (p/p), NRL2, também revelam comportamento

similar: decréscimo da viscosidade com aumento da taxa de cisalhamento, região não definida do limite de fluido Newtoniano e repetibilidade dos resultados.

Figura 41 – Curvas de escoamento (25°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Colitex (>0,6% NH_4OH) a) Tensão *versus* taxa de cisalhamento; b) viscosidade *versus* taxa de cisalhamento.



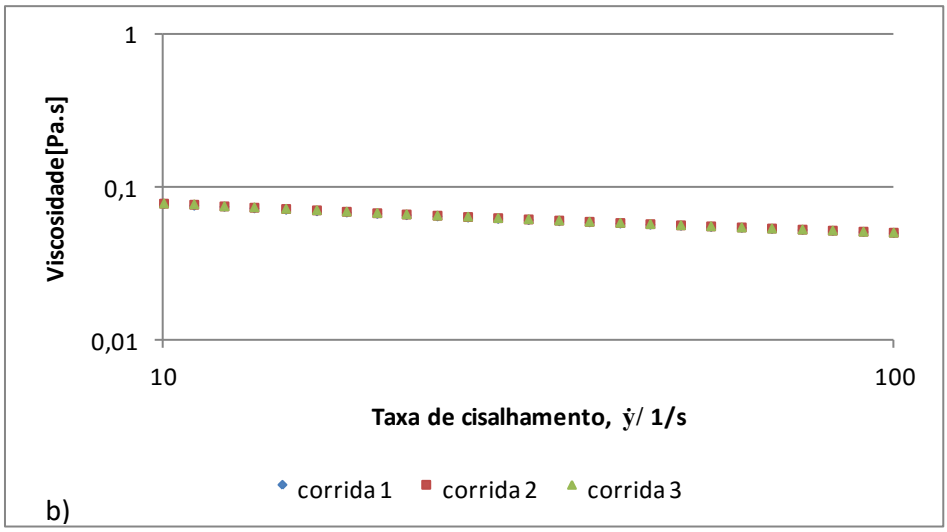
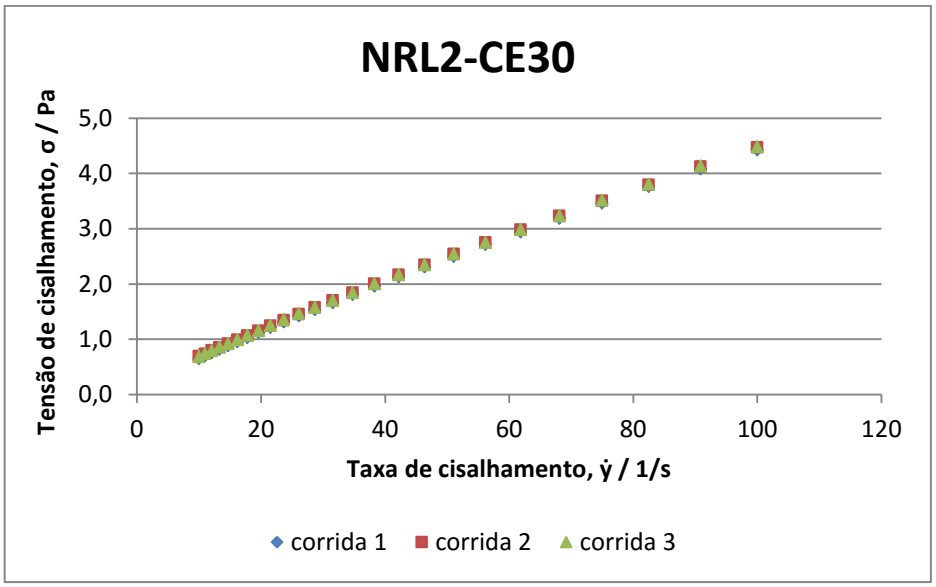


Figura 42 – Curvas de escoamento (30°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Colitex (>0,6% NH_4OH): a) Tensão *versus* taxa de cisalhamento; b) viscosidade *versus* taxa de cisalhamento.



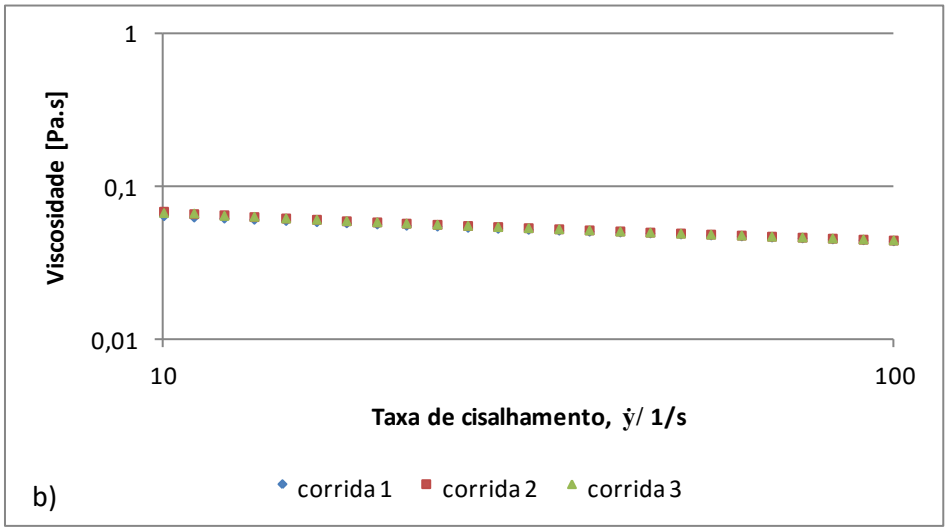
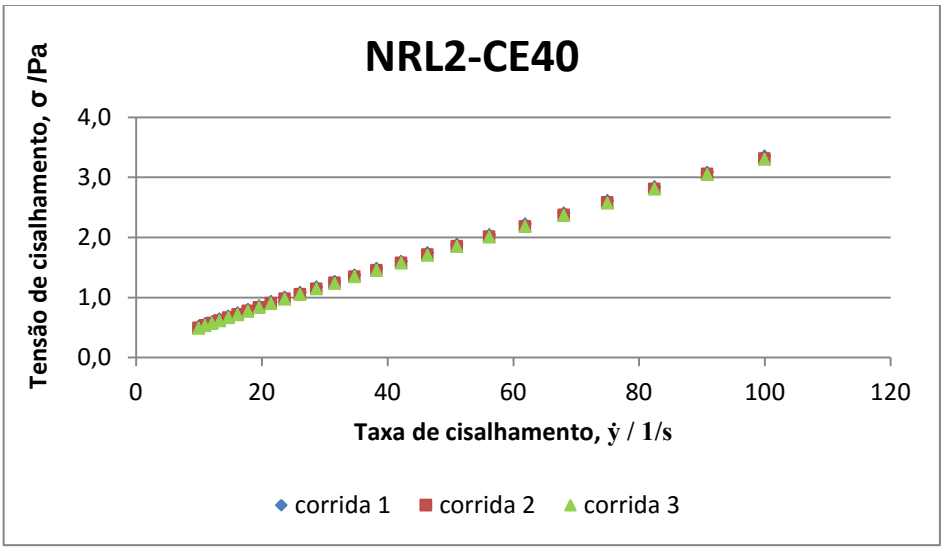
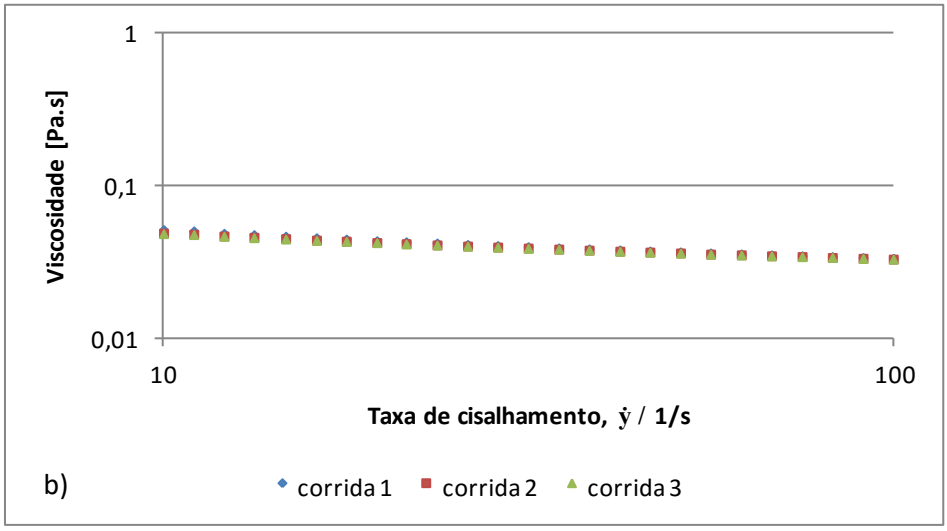


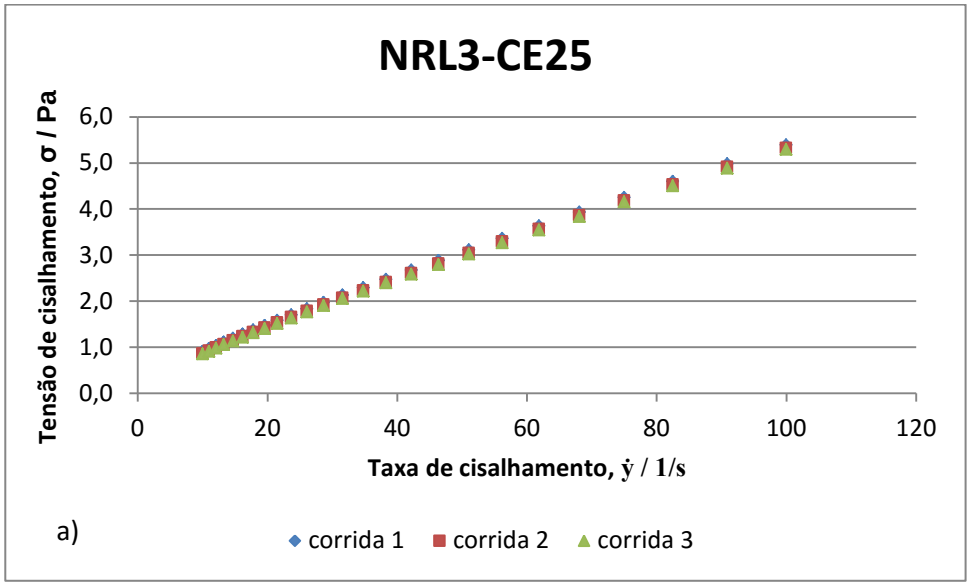
Figura 43 – Curvas de escoamento (40°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Colitex (>0,6% NH_4OH): a) Tensão *versus* taxa de cisalhamento; b) viscosidade *versus* taxa de cisalhamento.





As Figuras de 44 a 49 referem-se às curvas de escoamento para as amostras NRL3 e NRL4 (importadas).

Figura 44 – Curvas de escoamento (25°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Artlátex (>1,5% NH_4OH), NRL3: a) Tensão *versus* taxa de cisalhamento; b) viscosidade *versus* taxa de cisalhamento.



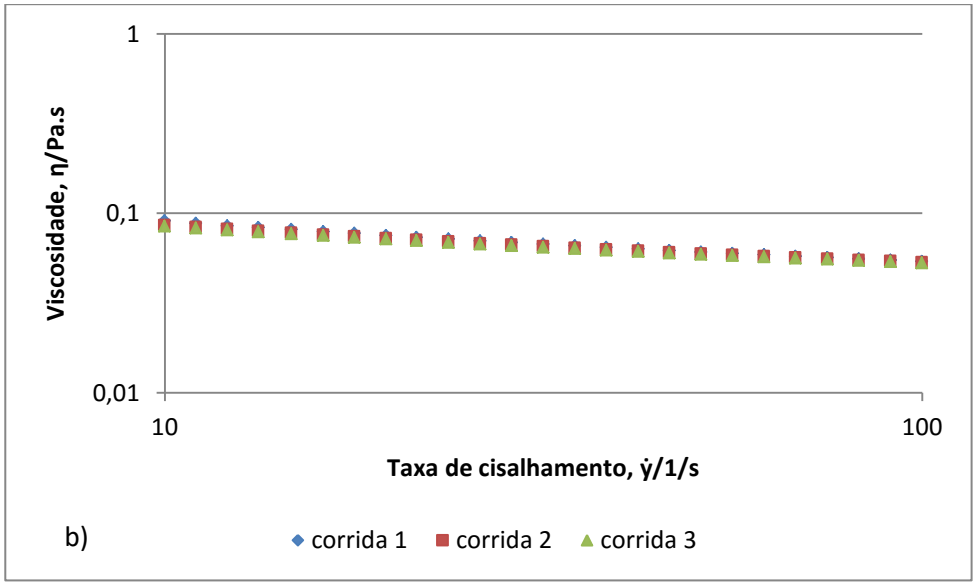
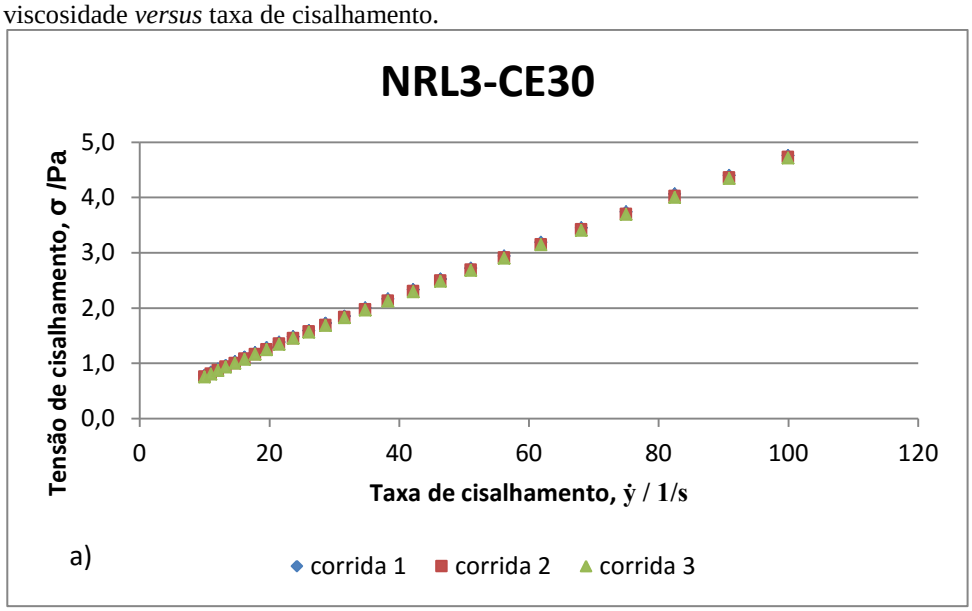


Figura 45 – Curvas de escoamento (30°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Artlátex (>1,5% NH_4OH), NRL3: a) Tensão *versus* taxa de cisalhamento; b) viscosidade *versus* taxa de cisalhamento.



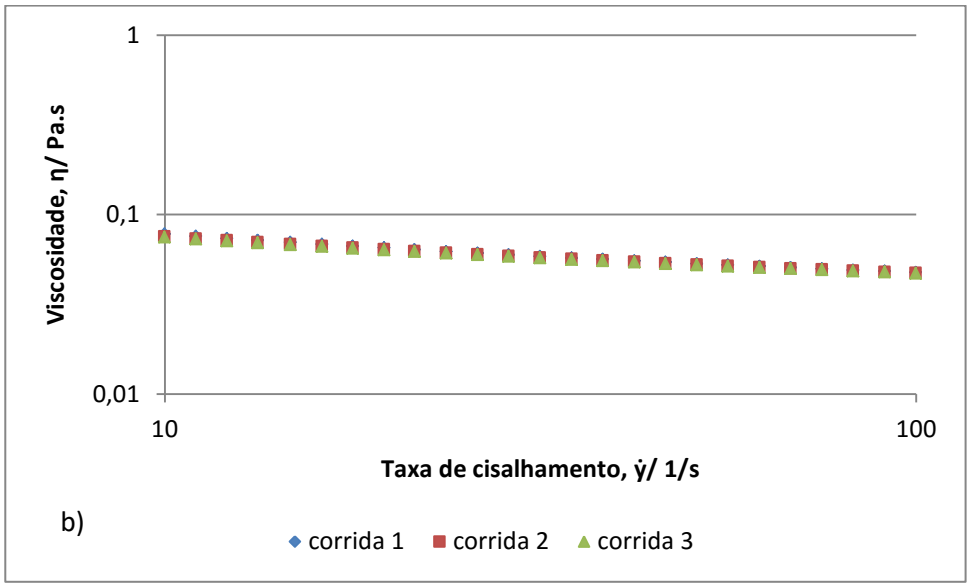
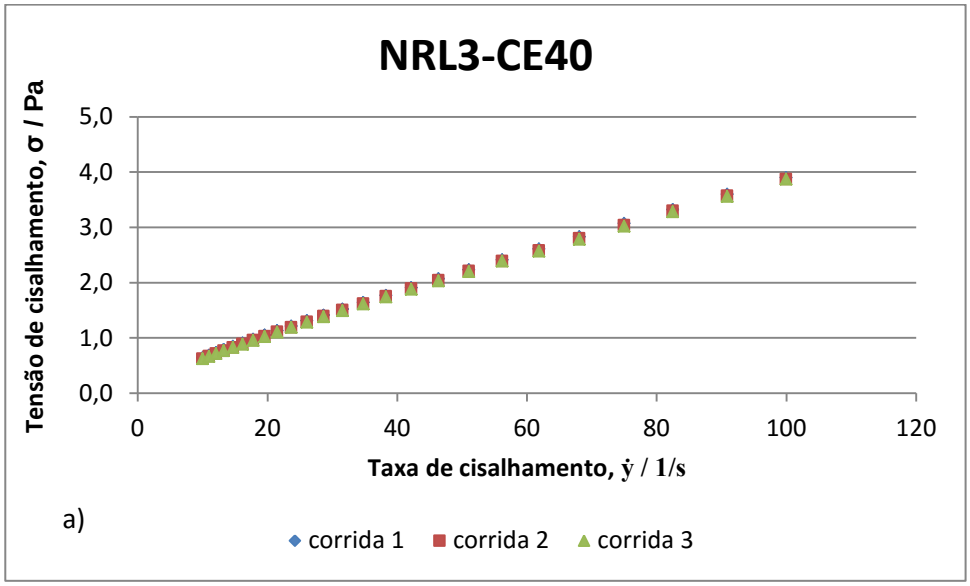


Figura 46 – Curvas de escoamento (40°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Artlátex (>1,5% NH_4OH), NRL3: a) Tensão *versus* taxa de cisalhamento; b) viscosidade *versus* taxa de cisalhamento.



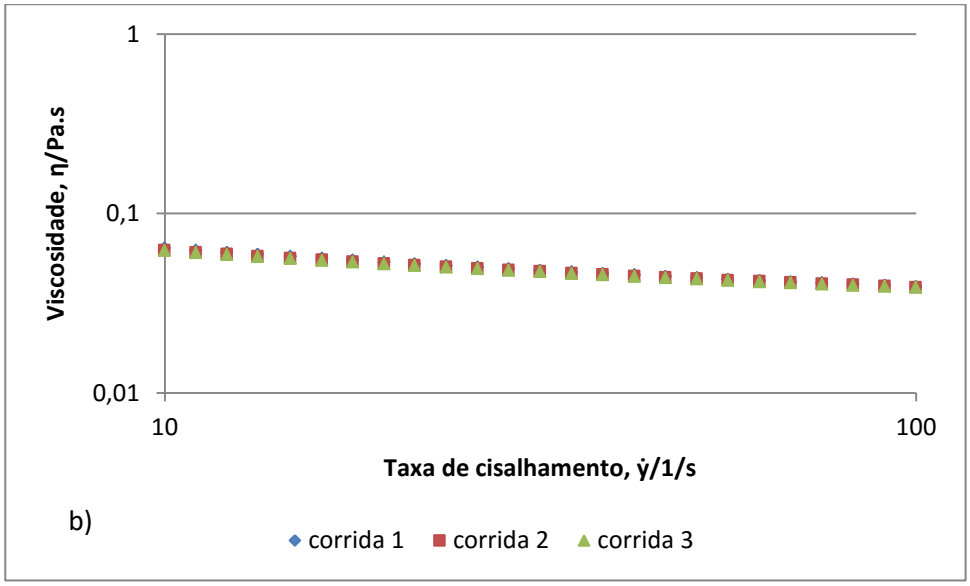
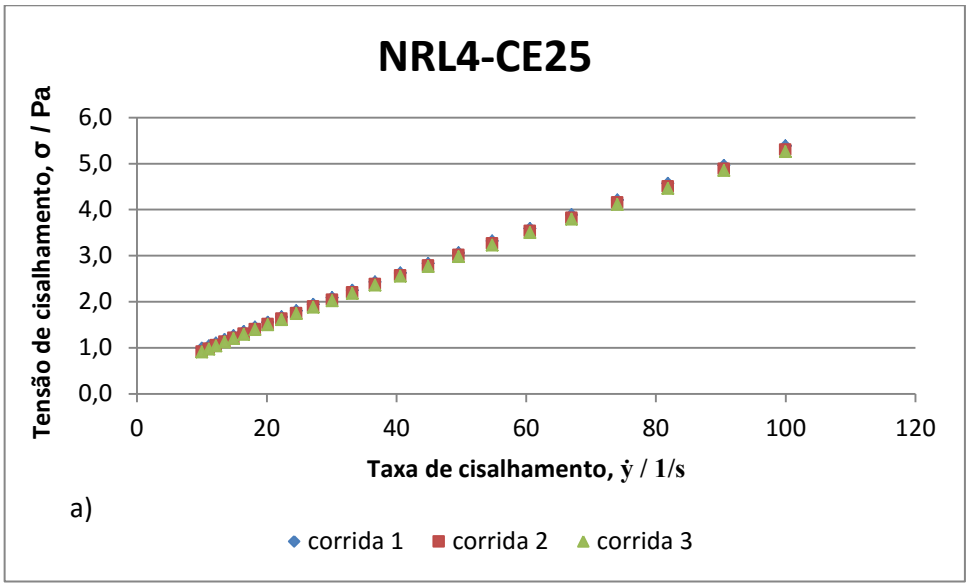


Figura 47 – Curvas de escoamento (25°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Artlátex (>1,5% NH_4OH), NRL4: a) Tensão *versus* taxa de cisalhamento; b) viscosidade *versus* taxa de cisalhamento.



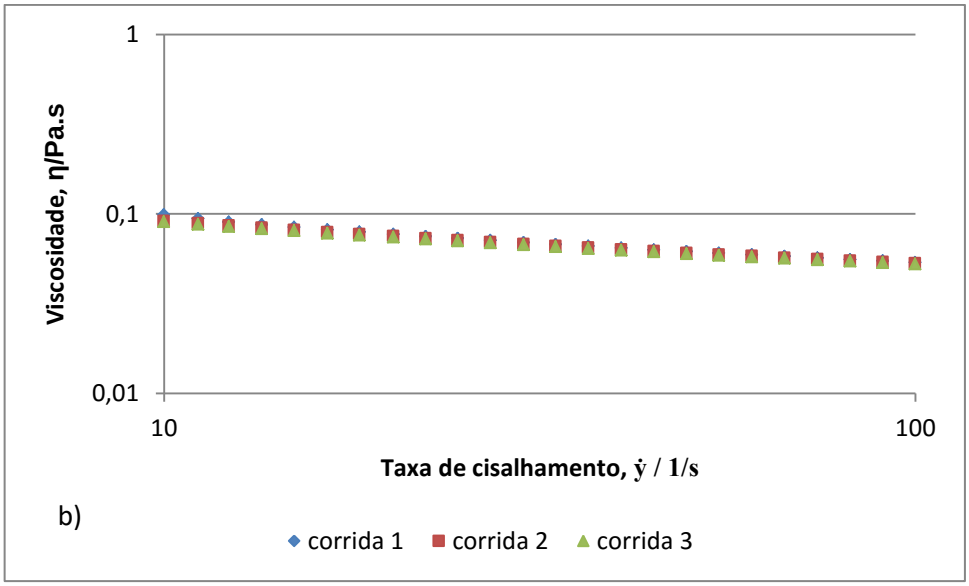
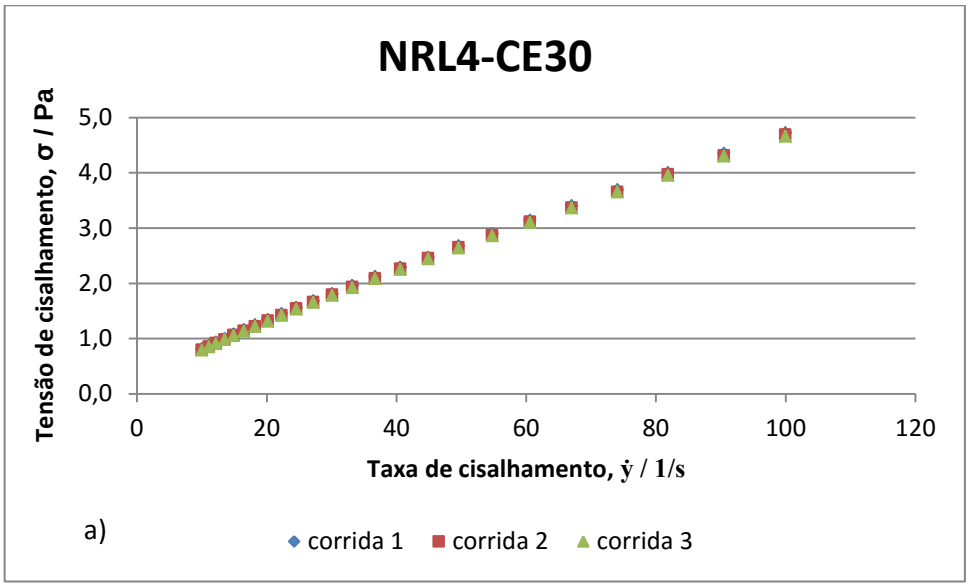


Figura 48 – Curvas de escoamento (30°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Artlátex (>1,5% NH_4OH), NRL4: a) Tensão *versus* taxa de cisalhamento; b) viscosidade *versus* taxa de cisalhamento.



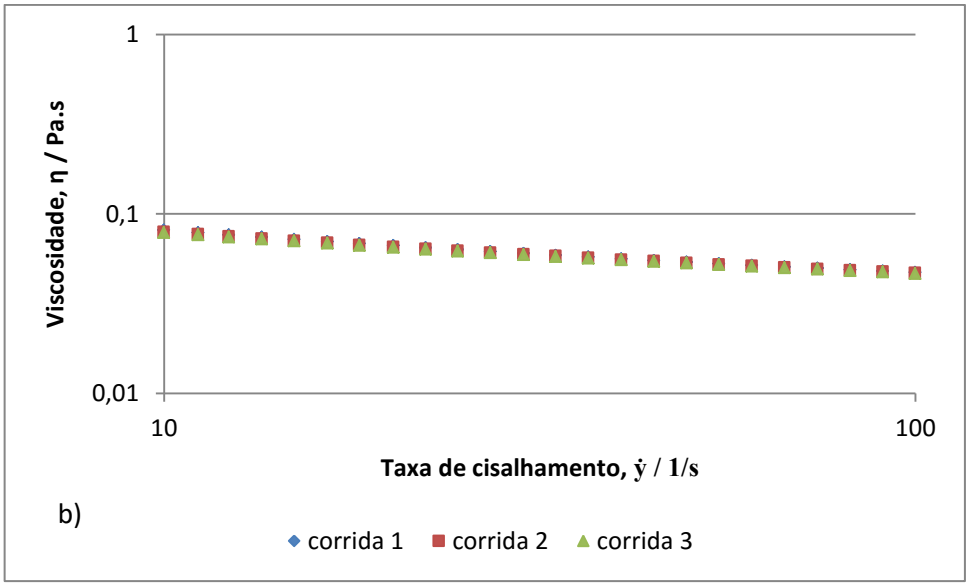
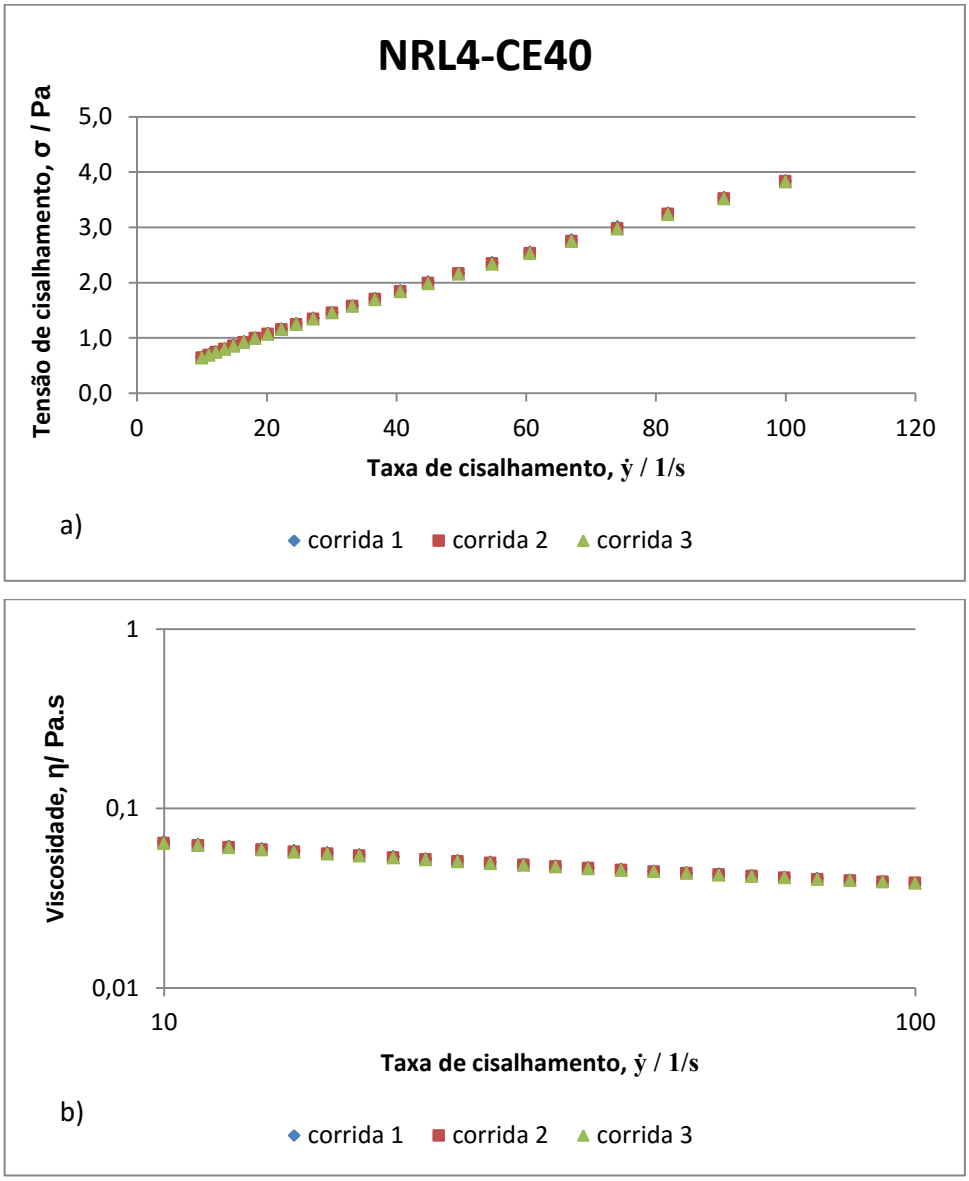


Figura 49 – Curvas de escoamento (40°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Artlátex (>1,5% NH_4OH), NRL4: a) Tensão *versus* taxa de cisalhamento; b) viscosidade *versus* taxa de cisalhamento.

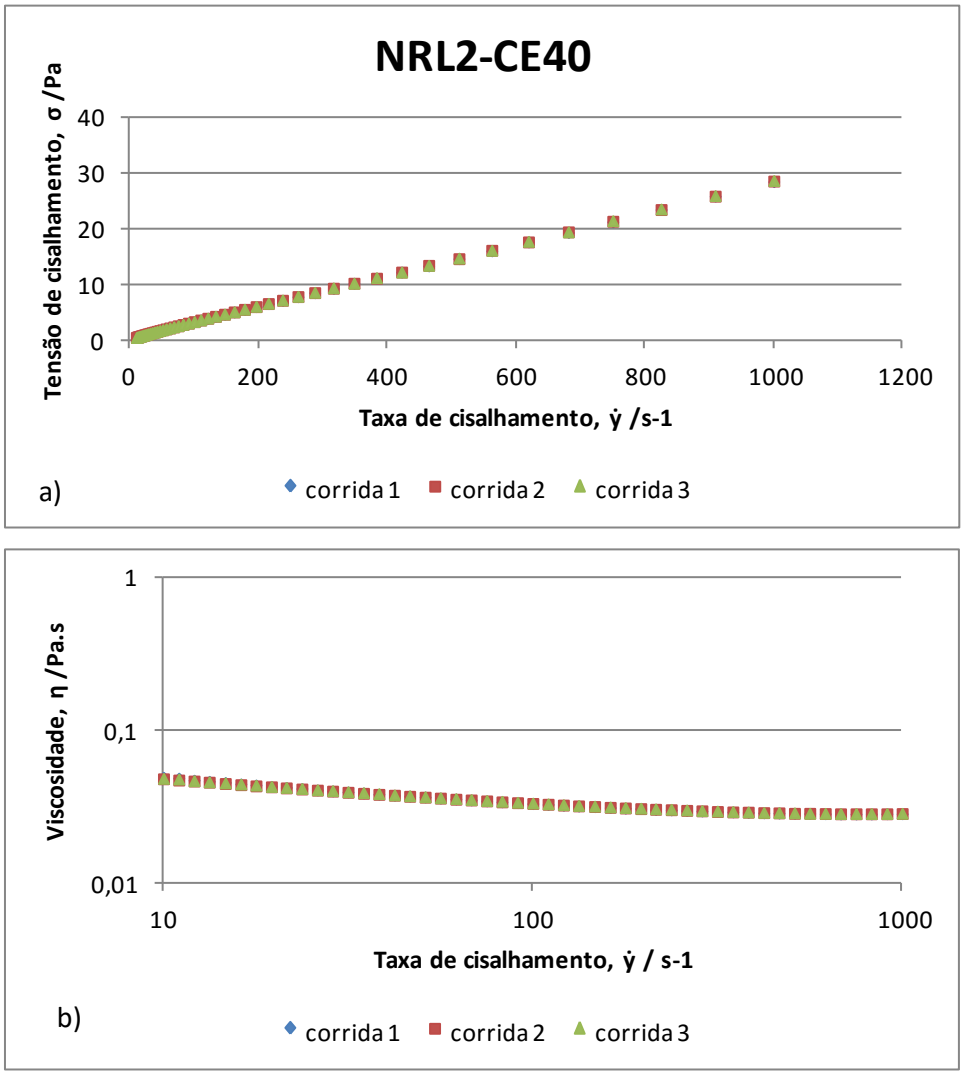


4.7.2. Aplicação de modelos aos dados experimentais

Prever o comportamento de fluidos diante de um esforço mecânico sempre é muito útil para a indústria de processamento, especialmente para a de materiais poliméricos. Nesse sentido, o uso de modelos matemáticos capazes de reproduzir o fenômeno observado torna-se primordial para o setor produtivo, o qual pode se apropriar de tais informações previamente geradas em escala de laboratório para ajustá-las às condições reais de processamento (escala industrial).

Analisando as Figuras de 38b a 49b, pode-se concluir que as amostras investigadas comportam-se como fluidos não-Newtonianos. Mais especificamente, como fluidos pseudoplásticos (*thinning*), uma vez que a viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento. No entanto, um observador mais atento pode questionar o comportamento não-Newtoniano das amostras, visto que as curvas σ *x* $\dot{\gamma}$ (Figuras 38a a 49a) mostram-se, em princípio, como retas (sugerindo comportamento ideal e, portanto, Newtoniano). Nesse caso, a taxa de cisalhamento empregada (0 a 100 s^{-1}) poderia estar suficientemente baixa a ponto de não revelar o domínio não-Newtoniano dos látices. Testes conduzidos a taxas superiores (0 a 1000 s^{-1}) reafirmam o comportamento notado: curvas σ *x* $\dot{\gamma}$ sugerindo forma de retas e, portanto, provável comportamento Newtoniano, como pode ser verificado na Figura 50a.

Figura 50 – Curvas de escoamento (40°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Colitex (>0,6% NH_4OH): a) Tensão *versus* taxa de cisalhamento (10 a 1000 s^{-1}); b) viscosidade *versus* taxa de cisalhamento.



Como, então, discutir essa eventual discordância entre os dados experimentais? As curvas η *x* ẏ não deixam dúvidas de que as amostras investigadas apresentam-se como fluidos pseudoplásticos. Evidencia-se, por exemplo, reduções na viscosidade de 37 a 39%, para amostra com teor de NH_4OH em 0,2% (p/p), e de 31 a 36% para amostra com teor superior a 0,6% (p/p). A confirmação do comportamento não-ideal das amostras pode ser dada em função de modelos reológicos aplicados aos dados experimentais e seus respectivos coeficientes de correlação.

4.7.2.1. Modelo aplicado aos fluidos Newtonianos

Como visto anteriormente, os fluidos com comportamento ideal apresentam-se de tal forma que a resistência do fluido à deformação é diretamente proporcional à taxa de cisalhamento aplicada ao mesmo fluido, de acordo com a Equação 18.

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{y}} \qquad \text{(Equação 18),}$$

Pela discussão anteriormente levantada, as amostras de látex avaliadas poderiam ter, pela dispersão dos dados experimentais, comportamento ideal.

As Figuras 51 a 62 mostram os dados empíricos ajustados ao modelo da Equação 18.

Figura 51 – Curva de escoamento (25°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Colitex (0,2% de NH_4OH) ajustada à Equação 18.

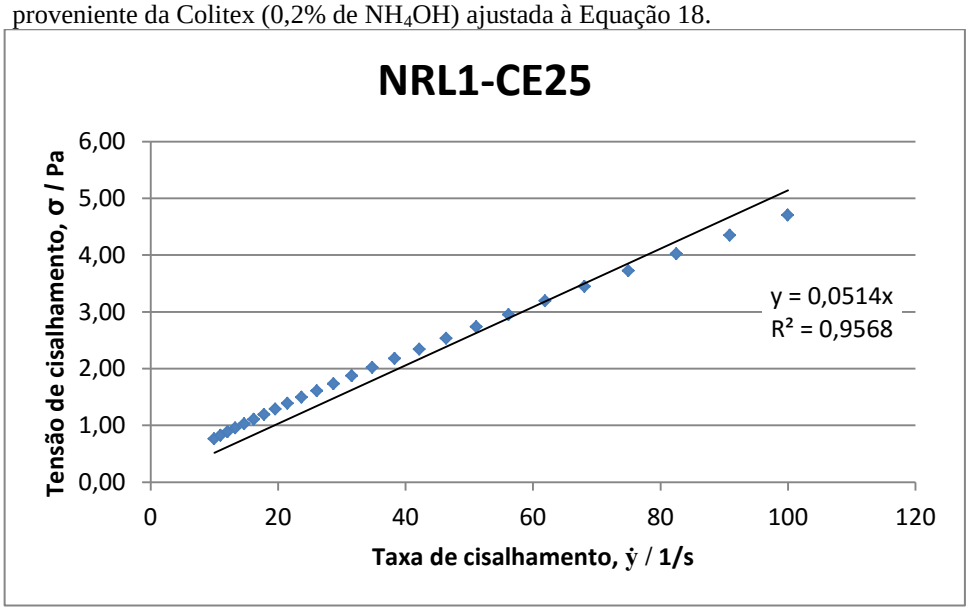


Figura 52 – Curva de escoamento (30°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Colitex (0,2% de NH_4OH) ajustada à Equação 18.

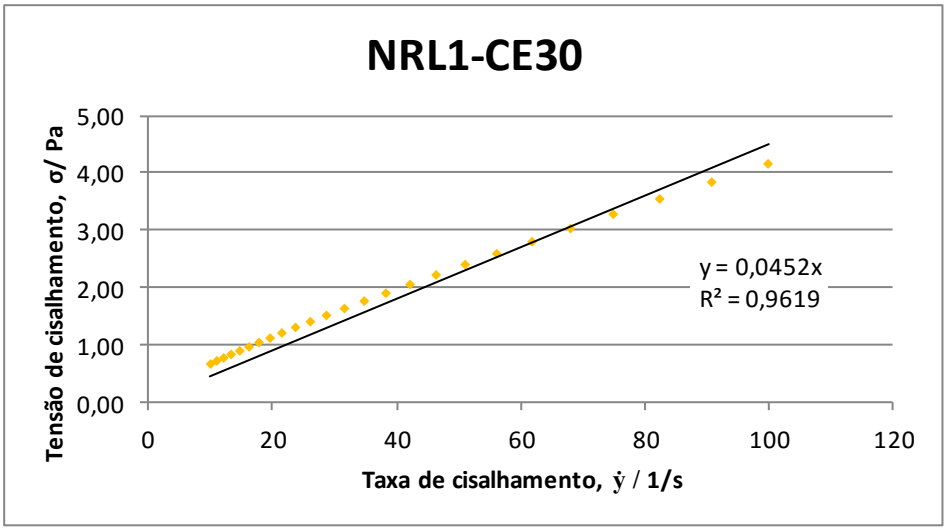


Figura 53 – Curva de escoamento (40°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Colitex (0,2% de NH_4OH) ajustada à Equação 18.

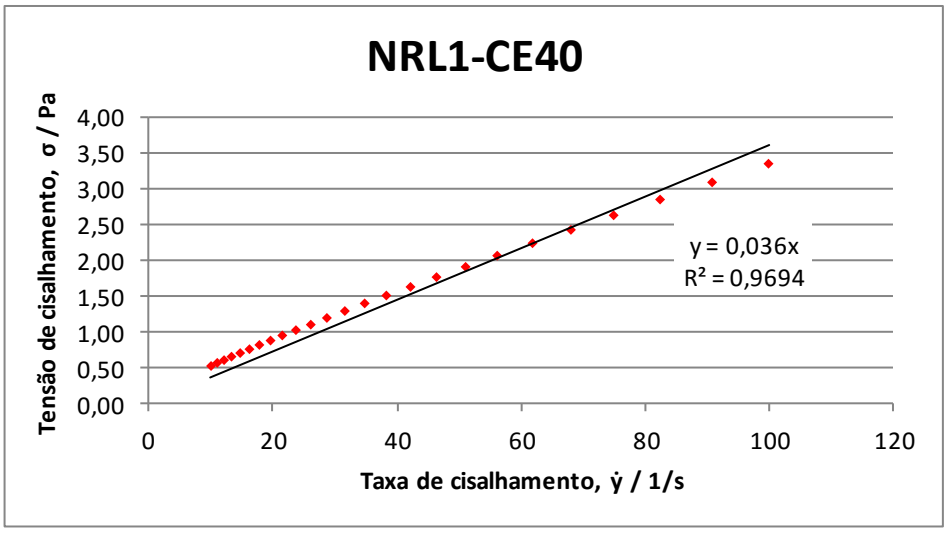


Figura 54 – Curva de escoamento (25°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Colitex (>0,6% de NH_4OH) ajustada à Equação 18.

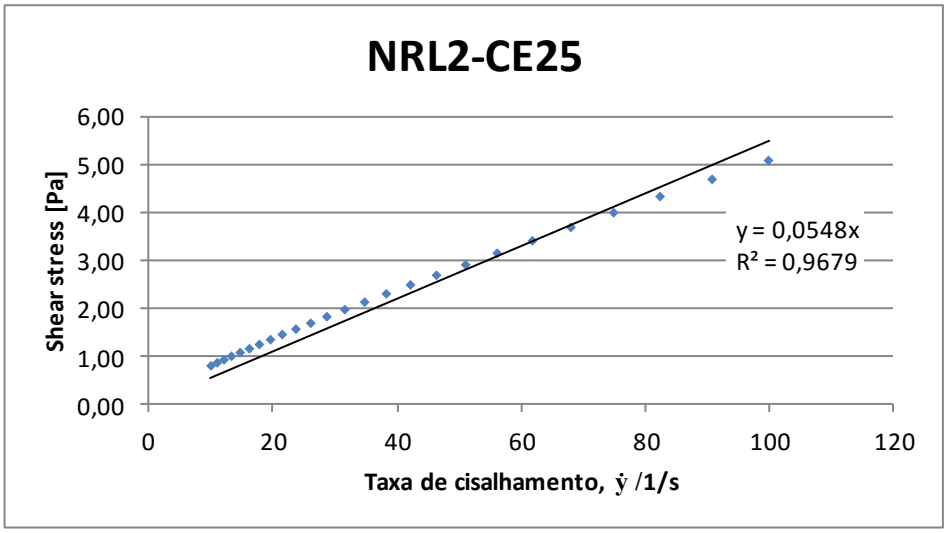


Figura 55 – Curva de escoamento (30°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Colitex (>0,6% de NH_4OH) ajustada à Equação 18.

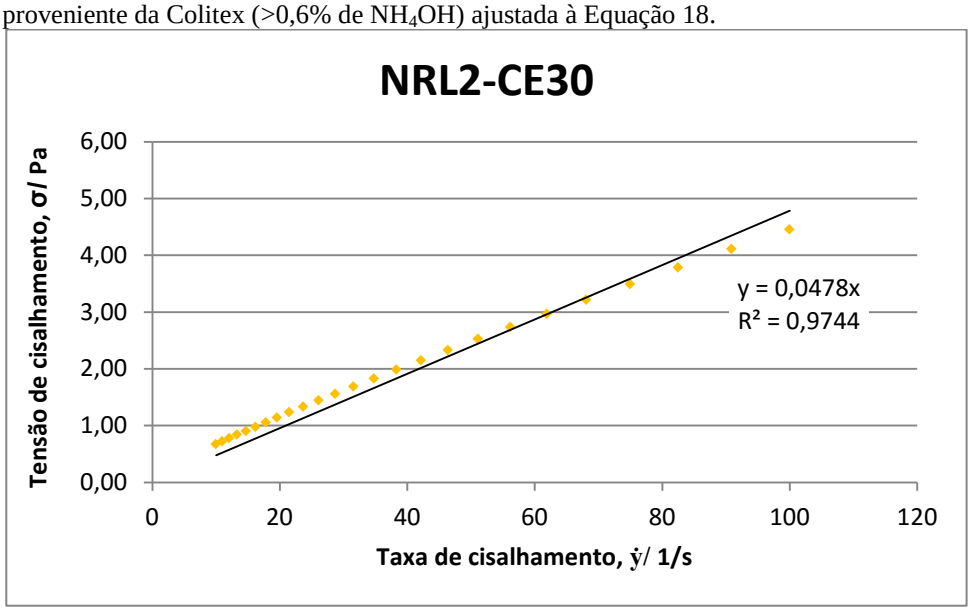


Figura 56 – Curva de escoamento (40°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Colitex (>0,6% de NH_4OH) ajustada à Equação 18.

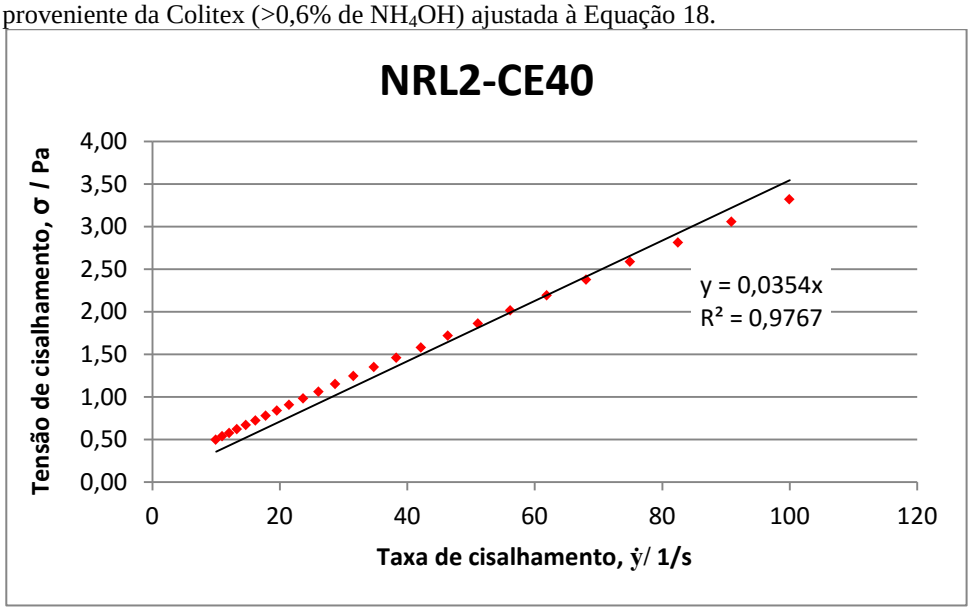


Figura 57 – Curva de escoamento (25°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Artlátex (>1,5% de NH_4OH), NRL3, ajustada à Equação 18.

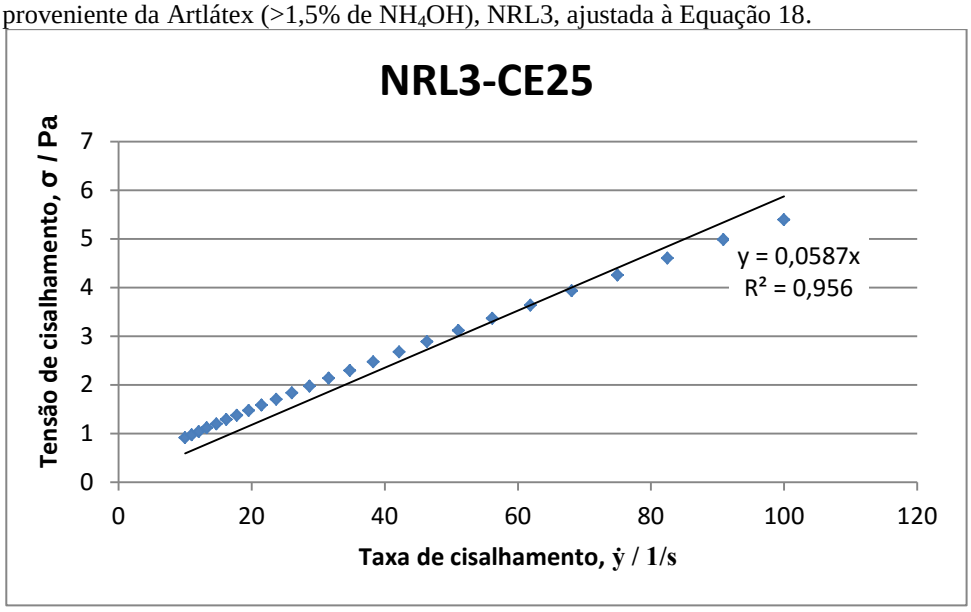


Figura 58– Curva de escoamento (30°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Artlátex (>1,5% de NH_4OH), NRL3, ajustada à Equação 18.

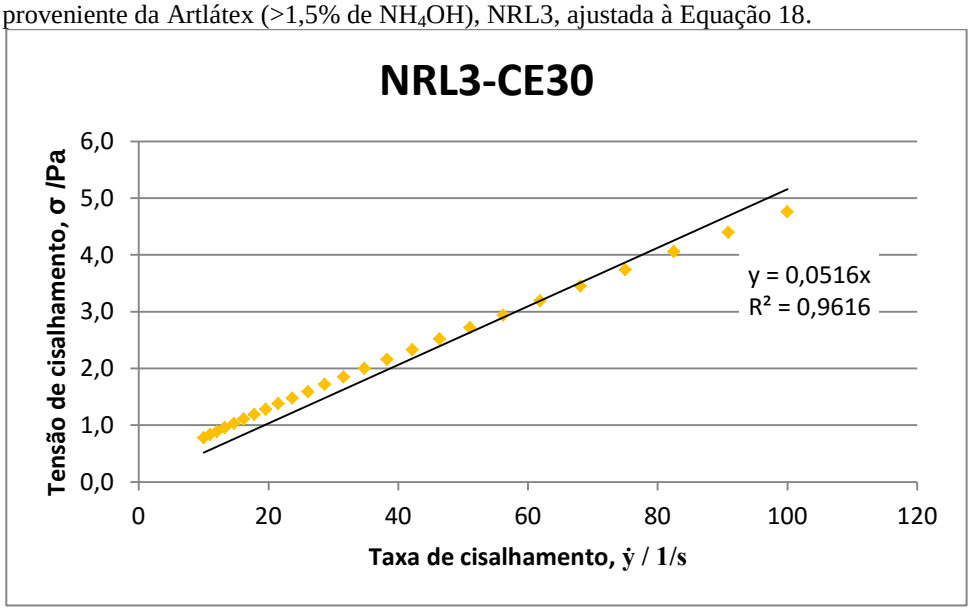


Figura 59 – Curva de escoamento (40°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Artlátex (>1,5% de NH_4OH), NRL3, ajustada à Equação 18.

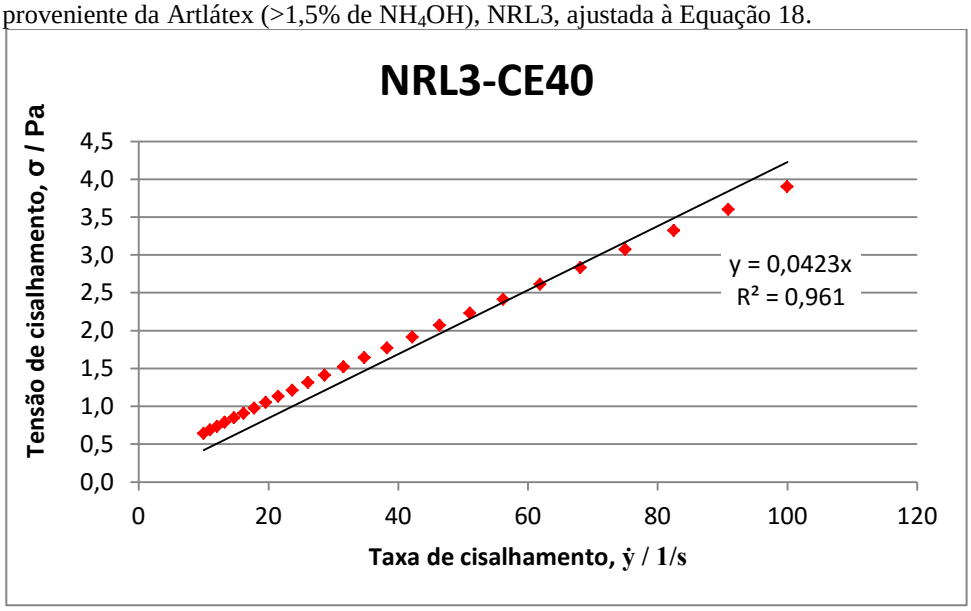


Figura 60 – Curva de escoamento (25°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Artlátex (>1,5% de NH_4OH), NRL4, ajustada à Equação 18.

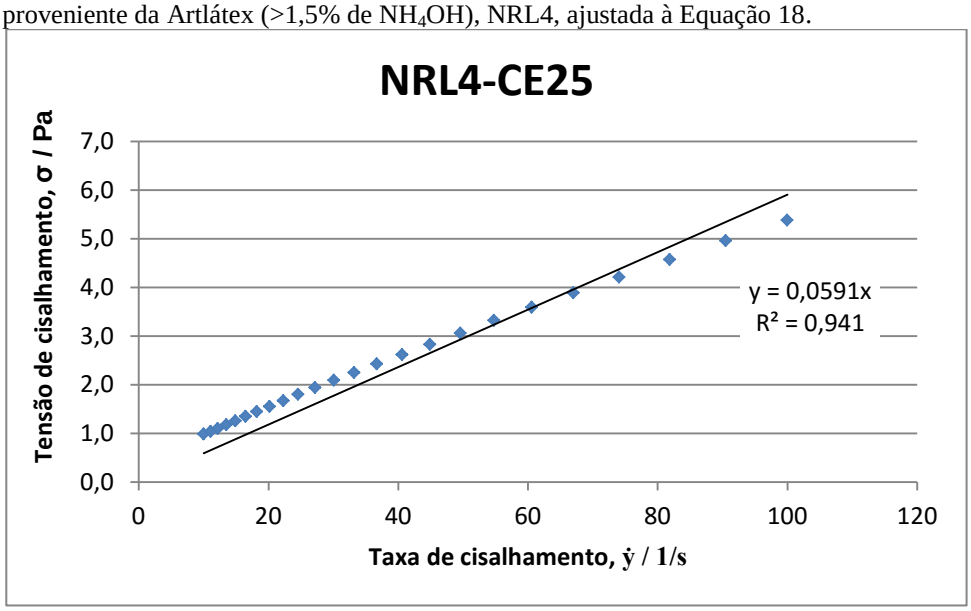


Figura 61 – Curva de escoamento (30°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Artlátex (>1,5% de NH_4OH), NRL4, ajustada à Equação 18.

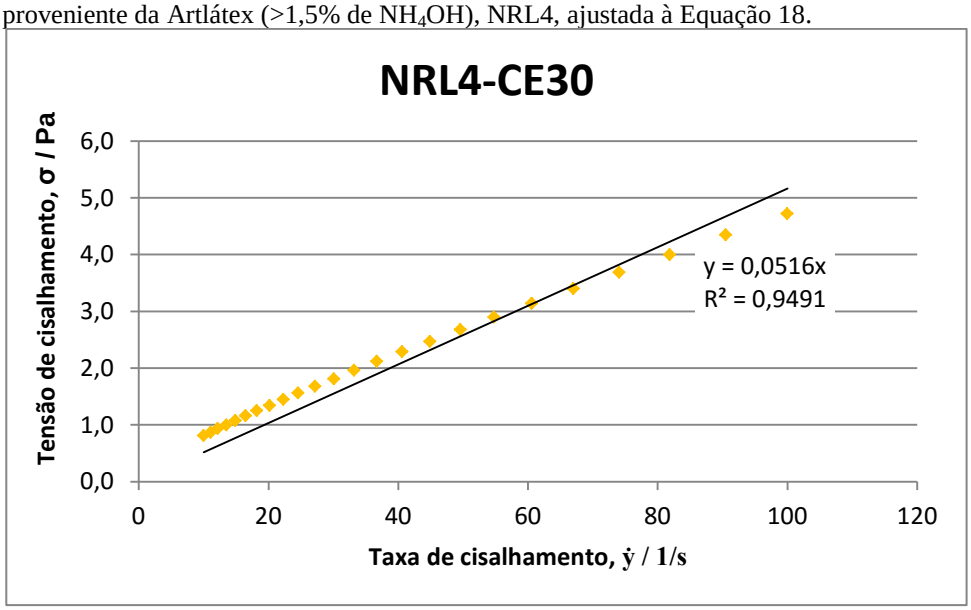
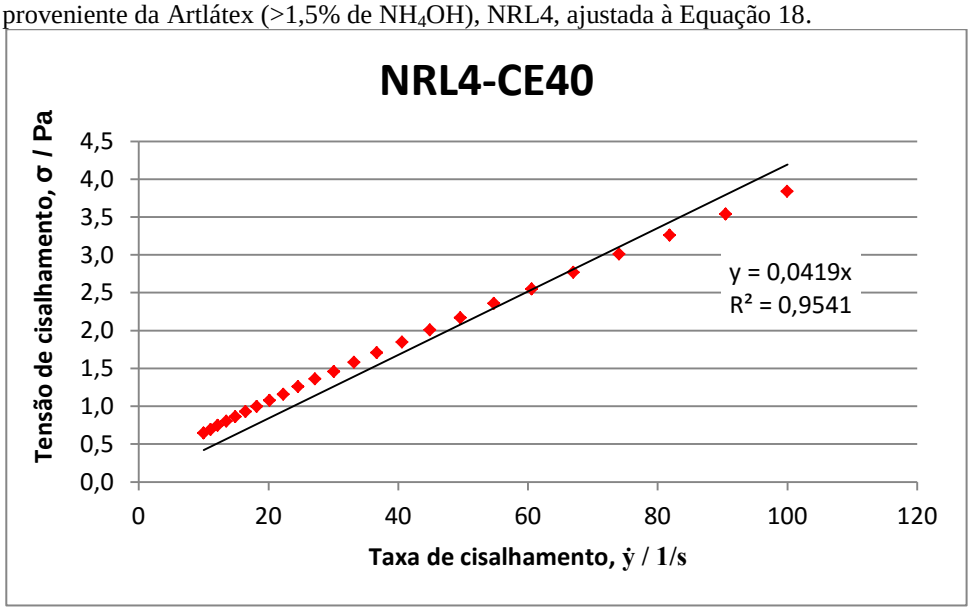


Figura 62 – Curva de escoamento (40°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Artlátex (>1,5% de NH_4OH), NRL4, ajustada à Equação 18.



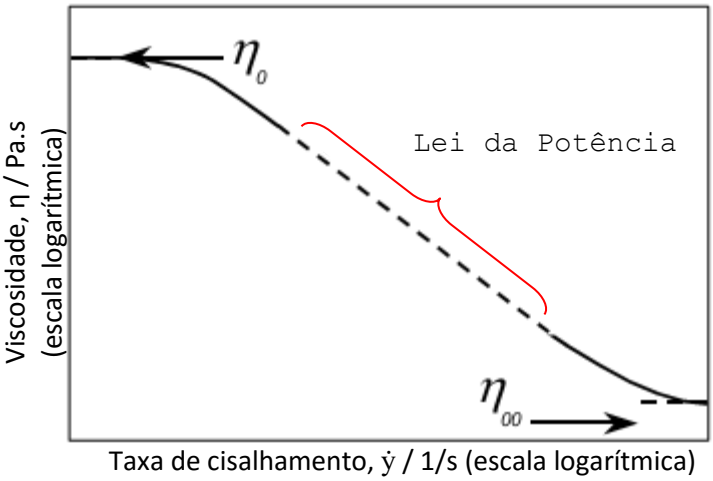
Os ajustes realizados de acordo com a Equação 18 mostram uma viscosidade decrescente (o que é previsível) das amostras de látex com teor de NH_4OH em 0,2% (p/p), com coeficientes de correlação (R^2) entre 0,9568 a 0,9694.

Sendo esses coeficientes essenciais para se verificar a concordância entre os dados empíricos e os propostos pelo modelo, os mesmos podem variar de 0 a 1. Quanto mais próximo da unidade, melhor o ajuste proposto (D´URSO, 2006), mostrando que os valores de *x* conhecidos permitem predizer com acurácia os respectivos valores de *y* (BROWN, 2001).

4.7.2.2. Modelo aplicado aos fluidos não-Newtonianos (Lei da Potência)

Sob uma determinada faixa de cisalhamento, alguns fluidos podem apresentar regiões bem distintas no gráfico η *x* $\dot{y}$, como mostra a Figura 63.

Figura 63 – Comportamento genérico de um reograma.



Adaptado de: BARNES, 2000.

Para o reograma acima (curva descrita através das informações de taxa de cisalhamento *x* viscosidade) (PERRY, 1999), há um modelo capaz de representá-lo, sob toda a região. Esse modelo, denominado de Cross, em homenagem ao célebre reologista Malcom Cross (BARNES, 2000), é expresso pela Equação 20.

$$\frac{\eta - \eta_o}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (K.\dot{y})^m} \qquad \text{(Equação 20),}$$

Onde K tem a dimensão do tempo e *m* é uma constante adimensional, associada à natureza pseudoplástica do fluido. Quanto mais próximo da unidade estiver essa constante, mais pseudoplástico será o material. Ao contrário, quando tender a zero, maior a característica newtoniana do fluido.

Assumindo, porém, algumas considerações, tais como: $\eta_0 >> \eta_\infty$, $K.\dot{y} >> 1$ e η_∞ como um valor diminuto, a Equação 20 pode ser desenvolvida como segue:

$$\eta - \eta_0 = \frac{\eta_0}{K^m} \cdot \frac{1}{\dot{y}^m}$$

$$\eta = \eta_0 + \frac{\eta_0}{K^m} \cdot \frac{1}{\dot{y}^m}$$

$$\eta = \eta_0 . \left(1 + \frac{1}{K^m} \cdot \frac{1}{\dot{y}^m}\right)$$

Através da mudança de variáveis K e m, pelas variáveis k e n, obtém-se Equação de Ostwald-de Waele (Equação 21), também chamada de Lei da Potência.

$$\eta = k.\dot{y}^{n-1} \qquad \text{(Equação 21)}$$

Ou

$$\sigma = k.\dot{y}^{n} \qquad \text{(Equação 22)}$$

Onde k é denominado de consistência e n o índice da Lei de Potência (ou índice de escoamento). Nesse caso, como m passa a ser igual a (n-1), o novo índice indicará comportamento Newtoniano quanto mais próximo da unidade for o valor de n.

Sob esse ponto de vista, partindo-se do pressuposto que o fluido é não-Newtoniano e, portanto, com dados experimentais dispostos segundo uma tendência descrita pela Lei da Potência, as Figuras 64 a 66 e Figuras 67 a 69 mostram os respectivos ajustes pelo modelo descrito pela Equação 22, para amostras com teor de NH_4OH em 0,2% e superior a 0,6% (p/p), respectivamente.

Figura 64 – Curva de escoamento (25°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Colitex (0,2% de NH_4OH) ajustada às Equações 18 e 22.

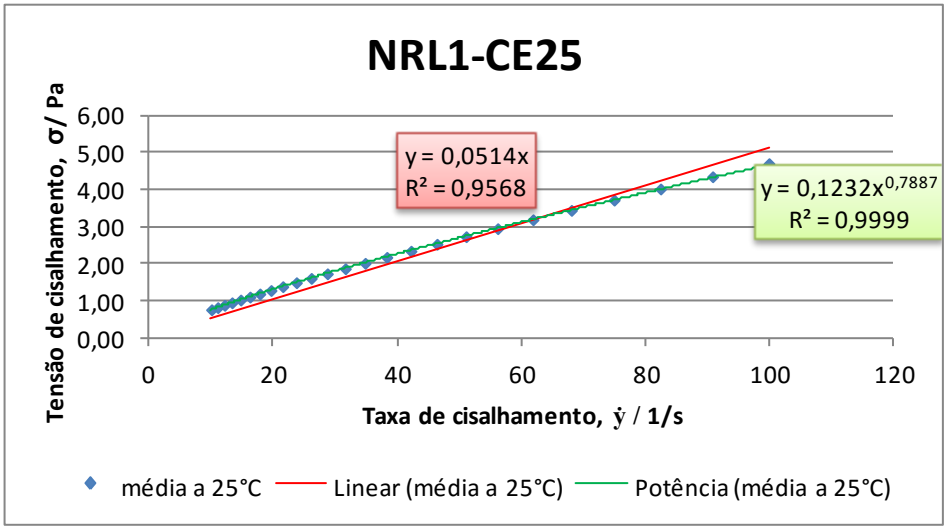


Figura 65 – Curva de escoamento (30°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Colitex (0,2% de NH_4OH) ajustada às Equações 18 e 22.

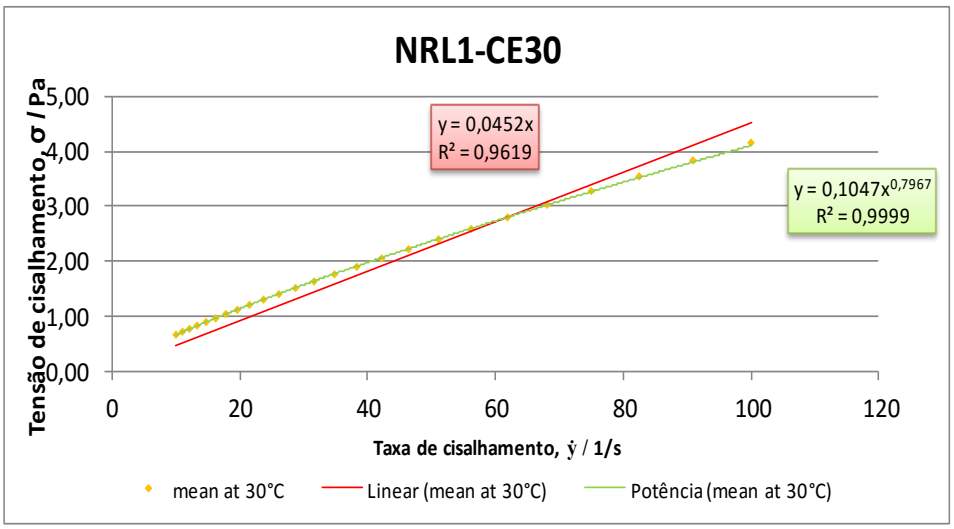
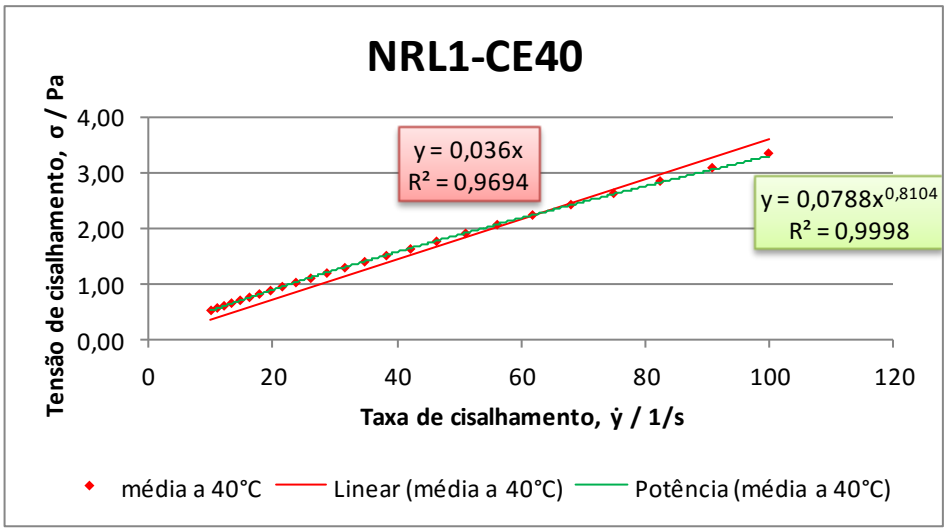


Figura 66 – Curva de escoamento (40°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Colitex (0,2% de NH_4OH) ajustada às Equações 18 e 22.



Os ajustes pelo modelo Ostwald, em todos os três casos analisados (temperaturas distintas) revelam, pelo coeficiente de correlação próximo à unidade (0,999) que a Lei da Potência é capaz de representar mais adequadamente os dados experimentais. Os coeficientes *m*, superiores a 0,7, reforçam a natureza não-Newtoniana das amostras de látex analisadas (0,2% de NH_4OH).

Figura 67 – Curva de escoamento (25°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Colitex (>0,6% de NH_4OH) ajustada às Equações 18 e 22.

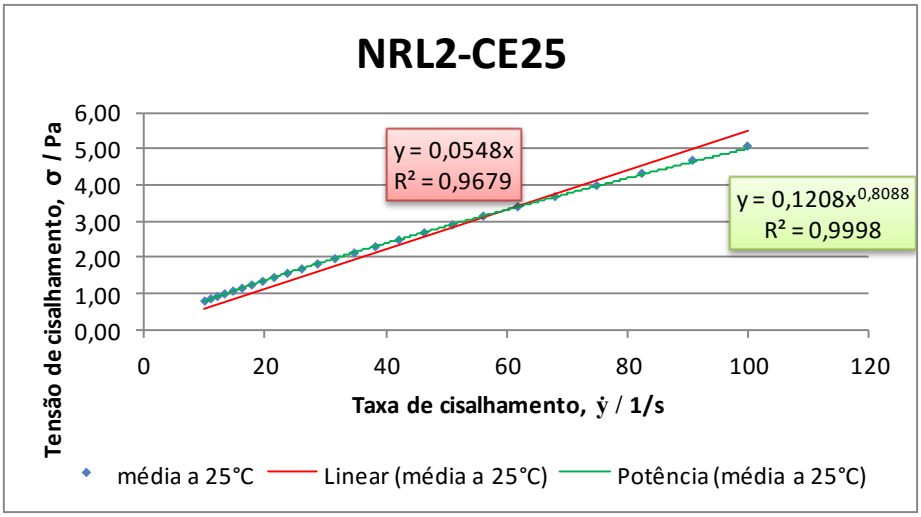


Figura 68 – Curva de escoamento (30°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Colitex (>0,6% de NH_4OH) ajustada às Equações 18 e 22.

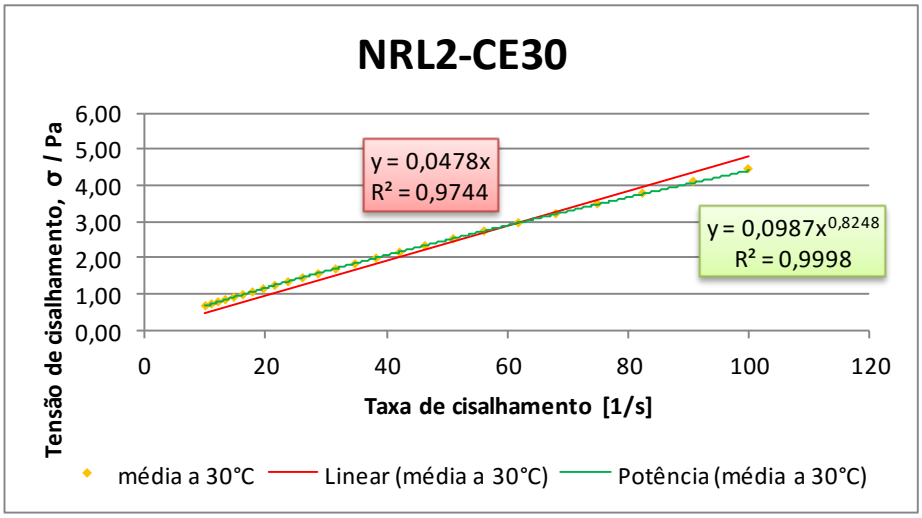
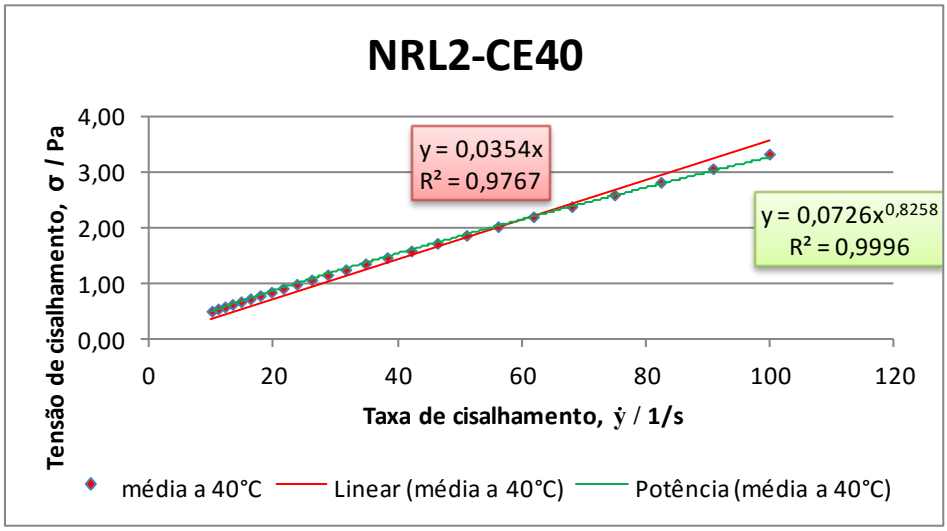


Figura 69 – Curva de escoamento (40°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Colitex (>0,6% de NH_4OH) ajustada às Equações 18 e 22.



Assim como se notou nos ajustes realizados para as amostras com baixo teor de preservante, os dados experimentais obtidos em ensaios reológicos para amostras de látex com teor de NH_4OH superior a 0,6% (p/p) adequaram-se com maior acurácia ao modelo Ostwald-de Waele. Em comparação aos ajustes fornecidos pelo modelo Newtoniano, a Lei da Potência permitiu uma convergência entre os resultados experimentais de forma mais precisa, obtendo-se coeficientes de correlação de 0,999. Os valores de *m* obtidos (superiores a 0,8) reafirmam o comportamento não-ideal da amostra analisada.

As Figuras de 70 a 75 mostram os ajustes dos dados experimentais de amostras importadas (NRL3 e NRL4) à Lei da Potência.

Figura 70 – Curva de escoamento (25°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Artlátex (>1,5% de NH_4OH) ajustada às Equações 18 e 22.

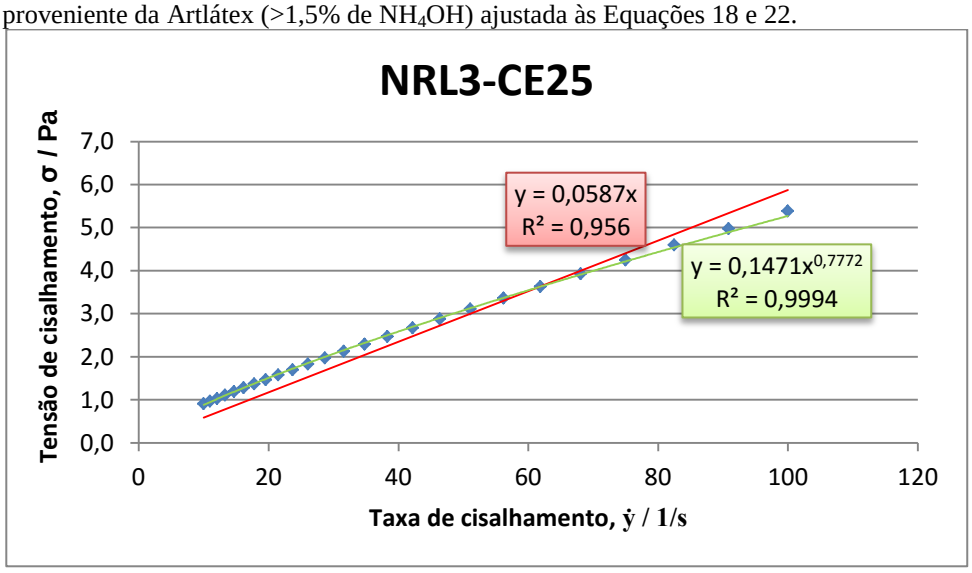


Figura 71 – Curva de escoamento (30°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Artlátex (>1,5% de NH_4OH) ajustada às Equações 18 e 22.

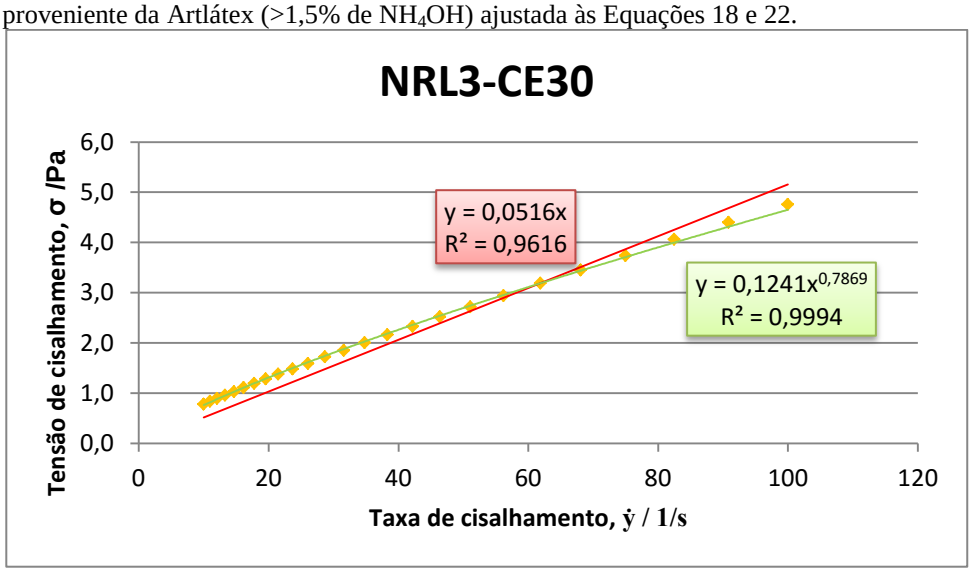


Figura 72 – Curva de escoamento (40°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Artlátex (>1,5% de NH_4OH) ajustada às Equações 18 e 22.

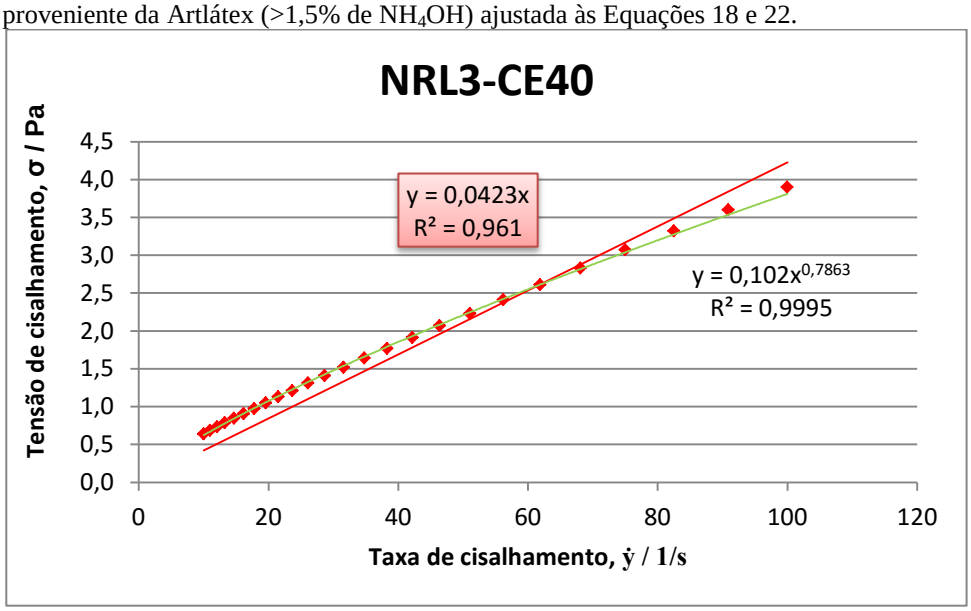


Figura 73 – Curva de escoamento (25°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Artlátex (>1,5% de NH_4OH), NRL4, ajustada às Equações 18 e 22.

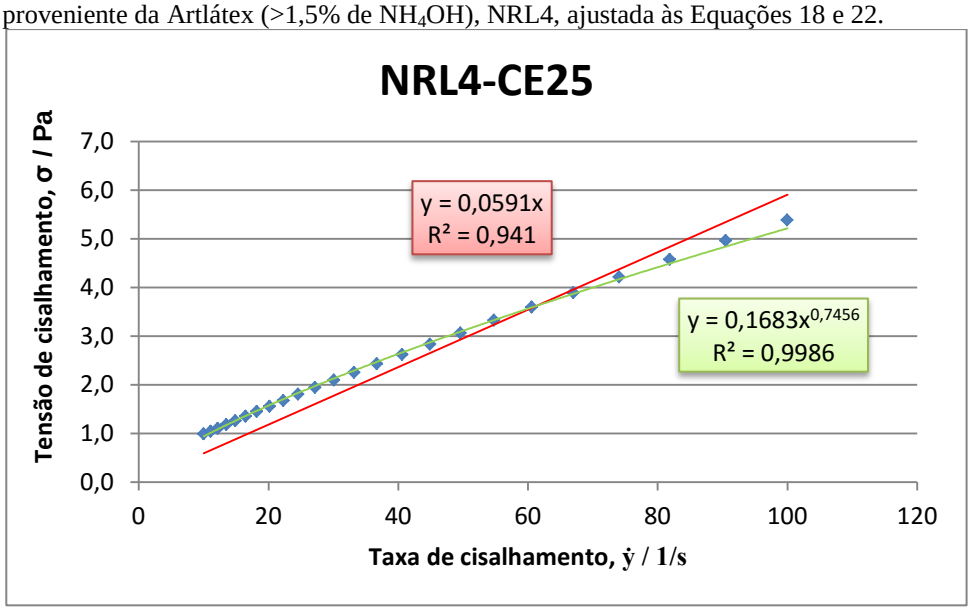


Figura 74 – Curva de escoamento (30°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Artlátex (>1,5% de NH_4OH), NRL4, ajustada às Equações 18 e 22.

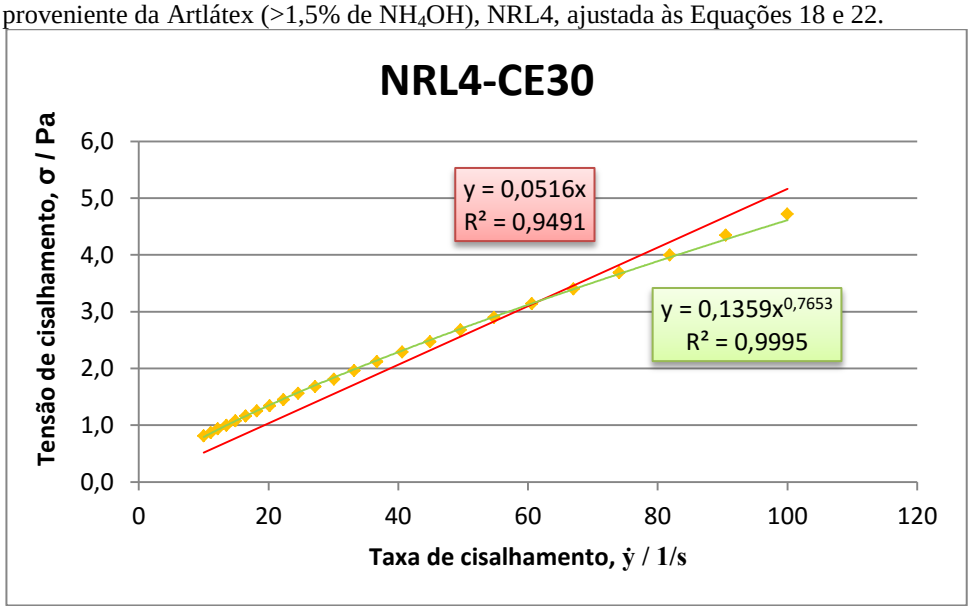
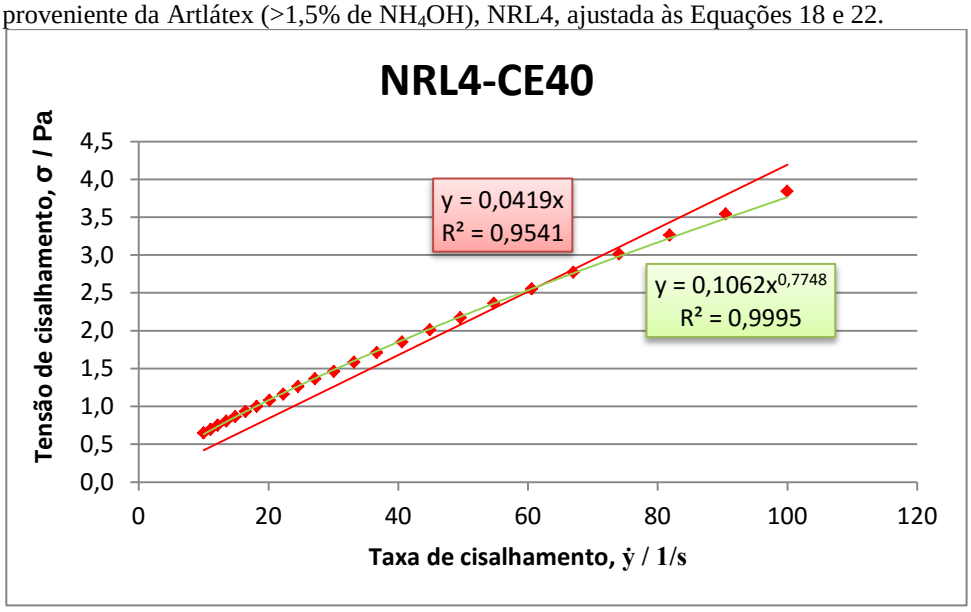


Figura 75 – Curva de escoamento (40°C) para amostra de látex de borracha natural proveniente da Artlátex (>1,5% de NH_4OH), NRL4, ajustada às Equações 18 e 22.



A aplicação do modelo Ostwald (Lei da Potência) aos dados empíricos e sua consequente convergência permite interpretar que a redução da viscosidade das amostras, com a evolução da taxa de cisalhamento, indica comportamento não-ideal, já a partir de taxas de cisalhamento entre 0 e 100 s^{-1}.

4.7.2.2.1. Ajustes ao modelo de Casson

O conhecimento das propriedades reológicas de um fluido é fundamental para a indústria que o processa. No caso de NRL, a relação entre viscosidade e taxa de cisalhamento,

por meio das curvas de escoamento, permite melhor compreensão do comportamento reológico do material nas condições avaliadas. A busca por modelos que mais se adequem aos dados contribui de sobremaneira para caracterização mais precisa da natureza do fluido estudado. O modelo de Casson, por exemplo, evidencia que o fluido além de ser não-Newtoniano, requer uma tensão mínima para haver escoamento (tensão crítica-σ_o).

A equação do tipo Casson (Equação 23) comporta-se muito similarmente ao do tipo Bingham. À exceção que todos os componentes são elevados à potência (1/2).

$$\sigma = \sigma_o^{1/2} + (k.\dot{y})^{1/2} \qquad \text{(Equação 23)}$$

Esse modelo tem se adequado à descrição do comportamento de muitos fluidos, de sangue a produtos alimentícios (MACOSKO, 1994).

4.7.2.2.2. Ajustes ao modelo de Cross

O modelo de Cross foi proposto com o intuito de descrever toda a curva de escoamento de muitas suspensões, desde faixas de baixa deformação, até altas deformações. Em seus estudos, Malcom Cross verificou que a viscosidade dos fluidos estudados comportava-se segundo a Equação 20, a qual é obtida empiricamente através de muitos estudos relacionados a líquidos poliméricos (CHYNOWETH, 1997). Pelo modelo, o grau da natureza pseudoplástica do material é determinada pelo índice ‘m’. Quando seu valor tende a zero, o fluido aproxima-se do comportamento Newtoniano. Valores próximos à unidade traduzem o perfil pseudoplástico do material estudado (BARNES, 2000).

Uma vez definido, pela Lei da Potência, que as amostras de NRL comportam-se como fluidos não-Newtonianos para as faixas de cisalhamento aplicadas, procedeu-se à caracterização mais precisa de um modelo capaz de se adequar aos dados experimentais. Dessa forma, foram empregados os modelos de Casson e de Cross para avaliação das curvas de escoamento. Os parâmetros de ajustes obtidos por cada modelo são apresentados no Quadro 4.

Quadro 4 – Parâmetros de ajustes aos modelos Casson e Cross para a taxa de cisalhamento testada (10 a 100 s^{-1}).

T(°C)	Amostra	Casson				Cross				
		σ_o (Pa)	k (Pa.s)	m	r^2	η_∞(Pa.s)	η_o(Pa.s)	K(s)	m	r^2
25	NRL1(n)	0,077989	0,036724	2	0,992	0,0311	0,2683	0,39	0,79	0,997
	NRL2(n)	0,067533	0,040534	2	0,995	0,0405	0,2127	0,46	0,8	0,999
	NRL3(i)	0,051947	0,045435	2	0,999	0,0311	0,2455	0,31	0,79	0,999
	NRL4(i)	0,11913	0,038903	2	0,999	0,0309	0,3363	0,46	0,76	0,999
	NRL5(i)	0,10541	0,038444	2	0,998	0,0490	0,2712	0,94	0,77	0,998
	NRL6(n)	0,088953	0,044848	2	0,999	0,0556	0,3955	1,84	0,75	0,999
	NRL7(n)	0,10455	0,044094	2	0,997	0,0451	0,2109	0,30	0,78	0,999
30	NRL1(n)	0,063192	0,032703	2	0,992	0,0327	0,2405	0,75	0,79	0,998
	NRL2(n)	0,048557	0,036465	2	0,996	0,0365	0,1692	0,38	0,82	0,999
	NRL3(i)	0,044579	0,040356	2	0,999	0,0359	0,2222	0,49	0,8	0,999
	NRL4(i)	0,094592	0,035044	2	0,998	0,0350	0,2448	0,46	0,77	0,999
	NRL5(i)	0,090149	0,034915	2	0,998	0,0349	0,2373	0,45	0,77	0,999
	NRL6(n)	0,079923	0,040704	2	0,999	0,0407	0,2240	0,37	0,79	0,999
	NRL7(n)	0,090991	0,039609	2	0,998	0,0396	0,1985	0,29	0,78	0,999
40	NRL1(n)	0,043227	0,026713	2	0,994	0,0267	0,1923	0,85	0,81	0,998
	NRL2(n)	0,035733	0,026947	2	0,999	0,0269	0,1247	0,38	0,83	0,999
	NRL3(i)	0,041198	0,033185	2	0,999	0,0292	0,1498	0,35	0,74	0,999
	NRL4(i)	0,071905	0,028955	2	0,998	0,0289	0,1921	0,44	0,78	0,999
	NRL5(i)	0,078942	0,029217	2	0,998	0,0292	0,2042	0,47	0,76	0,999
	NRL6(n)	0,068476	0,033909	2	0,999	0,0339	0,1988	0,41	0,79	0,999
	NRL7(n)	0,072498	0,032219	2	0,999	0,0322	0,1542	0,26	0,77	0,999

(n)-nacional; (i)-importado

Para a taxa de cisalhamento considerada (10 a 100 s^{-1}), o modelo de Cross ajustou-se melhor aos dados experimentais, o que pode ser verificado pelo coeficiente de correlação r^2. No entanto, esse modelo não se mostrou satisfatório para estimar a viscosidade a taxas de cisalhamento muito baixas. Para cisalhamentos próximos a 0,01 s^{-1}, por exemplo, o modelo retornou valores negativos de viscosidade. O modelo de Casson, por sua vez, permitiu estimativa de valores de viscosidade mais condizentes com o cenário real, demonstrando ser mais apropriado para o tratamento de dados relacionados a NRL, independente da origem (nacional ou importada).

As Figuras 76 e 77 exemplificam a discussão acima mencionada, com as projeções de valores de viscosidades realizadas pela aplicação dos dois modelos (Casson e Cross). Os modelos foram avaliados a faixa de cisalhamento entre 0,01 e 150 s^{-1}. Percebe-se que o modelo de Cross fornece valores negativos de viscosidade quando inseridos dados de taxa de cisalhamento próximos a 0,01 s^{-1}.

Figura 76 – Curvas de escoamento (a 25°C) para amostra NRL1 (nacional). Em tracejado preto, o ajuste por Casson; em tracejado vermelho, o ajuste por Cross. Ambos testados para cisalhamento entre 0,01 a 150 s^{-1}.

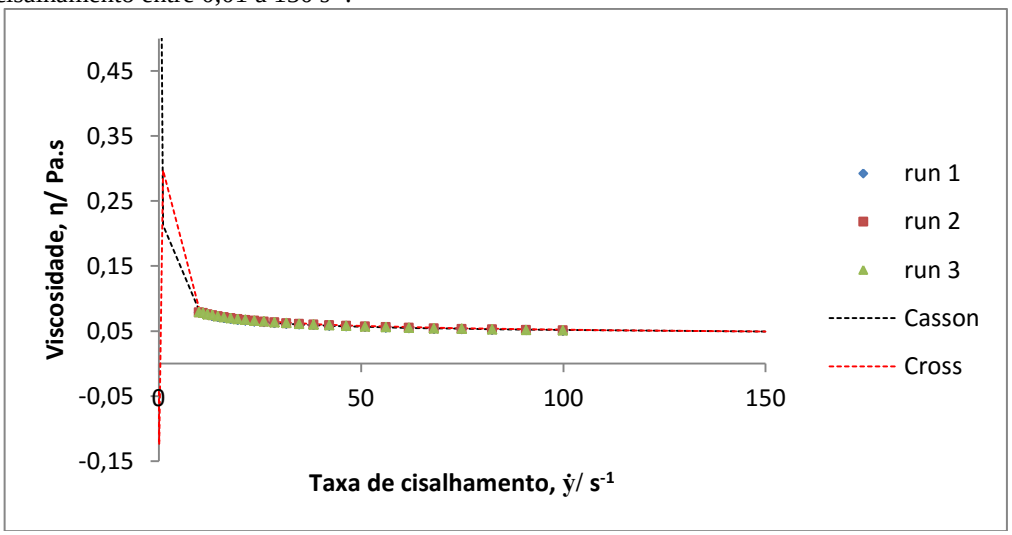
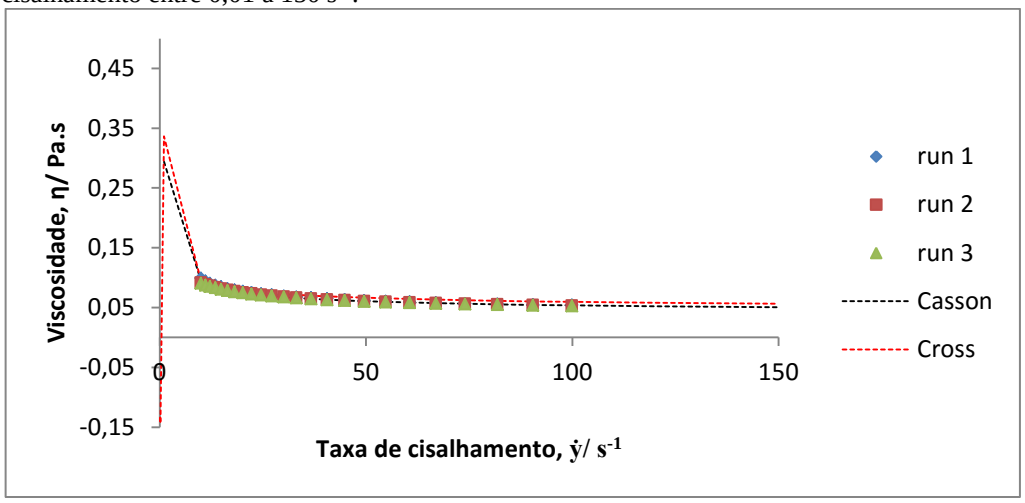


Figura 77 – Curvas de escoamento (a 25°C) para amostra NRL3 (importada). Em tracejado preto, o ajuste por Casson; em tracejado vermelho, o ajuste por Cross. Ambos testados para cisalhamento entre 0,01 a 150 s^{-1}.



4.7.3. Estimativa da massa molar média

A massa molecular média foi estimada pela aplicação da equação de Mark-Houwnik. Para tanto, amostras de filmes de NRL foram solubilizadas em tolueno, a diferentes concentrações (0,001, 0,002, 0,003, 0,004, 0,005 g/mL) e submetidas a análises viscosimétricas em um reômetro de cilindros coaxiais Anton Paar (MCR-301) a temperatura de 30°C. Para constantes ‘K’ e ‘a’ da equação foram empregados valores obtidos na literatura (K = 0,0331 g/mL e a = 0,71) (SUBRAMANIAN, 1972).

Devido ao comportamento reológico similar entre as amostras, a estimativa foi realizada somente para quatro amostras (NRL1 e NRL2, nacionais e NRL3 e NRL4, importadas). A Tabela 9 mostra os valores das massas molares médias (Mw).

Tabela 9 – Valores de *K* e *a* obtidos na literatura e massa molar média estimada

Amostra	K (mL/g)	A	Mw $_{estimado}$(g/mol)
NRL1	0,0331	0,71	$1{,}58.10^5$
NRL2	0,0331	0,71	$1{,}62.10^5$
NRL3	0,0331	0,71	$1{,}15.10^5$
NRL4	0,0331	0,71	$1{,}18.10^5$

Os valores obtidos são bem similares aos dados encontrados na literatura ($0{,}7.10^5$ a $2{,}5.10^5$ g/mol), quando empregados testes a partir de viscosímetro do tipo Ubbelohde (BRISTOW, 1967; BHOWMICK *et al.*, 1986). Portanto, o reômetro de cilindros coaxiais revelou-se importante ferramenta para estimativa de massa molar de amostras de filmes de NR, com possibilidade de uso para controle de qualidade da matéria prima.

4.7.4 Estimativa da fração máxima de empacotamento (ϕ_m)

É indiscutível que NRL é, por natureza, uma emulsão. No entanto, para uma abordagem reológica preliminar, em que se deseja relacionar a influência de TST sobre a viscosidade do fluido, considerar o látex como uma suspensão parece adequado. Sua composição média (após extração) contem de 30 a 45 % (volume) de partículas de poli(*cis*,1-4 isopreno) dispersas em meio aquoso (JACOB *et al.*, 1993). Tais partículas, em geral, apresentam-se sob a forma esférica e com distribuição relativamente homogênea de tamanho, sendo envolvidas por camadas de lipídeos e proteínas que, em princípio, são as responsáveis pela sua estabilidade mecânica. Além da própria borracha, NRL contem outros elementos particulados que se somam ao isopreno natural, fornecendo o valor de TST. Assim, através da aplicação da Equação de Krieger-Dougherty expandida (Equação 24), é possível estimar importante parâmetro das suspensões: a *fração máxima de empacotamento* (ϕ_m) (MACOSKO, 1994; FITCH, 1997; BARNES, 2000).

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_o} - 2.\frac{\phi}{\eta_o \phi_m} + \frac{\phi^2}{\eta_o \phi_m^2} \qquad \text{(Equação 24)}$$

Onde η é a viscosidade do fluido (suspensão) a diferentes concentrações de TST, em Pa.s; η_o, a viscosidade da fase contínua, em Pa.s; ϕ a concentração de partículas em suspensão e, ϕ_m, a fração máxima de empacotamento.

Para que a Equação 24 seja satisfatoriamente aplicada a NRL, algumas considerações devem ser feitas: as partículas que constituem TST estão suspensas, sendo esféricas e rígidas; a fase contínua (água) é incompressível e comporta-se como Newtoniano para a faixa de cisalhamento e temperatura aplicadas e; não há sedimentação de partículas. A partir dessas considerações, as amostras de NRL *in natura* e diluídas foram submetidas ao cisalhamento (10 a 100 s^{-1}) a temperaturas de 25, 30 e 40°C. As diluições foram realizadas para obtenção de TST em valores de 5, 25 e 50%.

Os dados de viscosidade obtidos a partir de cada amostra foram empregados para construção das curvas $1/\eta$ x ϕ_m e ajustados à equação polinomial de grau 2. A fração máxima de empacotamento foi estimada pela igualdade entre o termo de grau 1 da Equação 24 com o ajuste obtido. O Quadro 5 mostra os valores de ϕ_m calculados para cada amostra.

Quadro 5 – Fração máxima de empacotamento (ϕ_m) estimado para amostras de NRL nacionais e importadas, com os respectivos coeficientes de correlação (r^2) gerados pelo ajuste ao modelo Krieger-Dougherty.

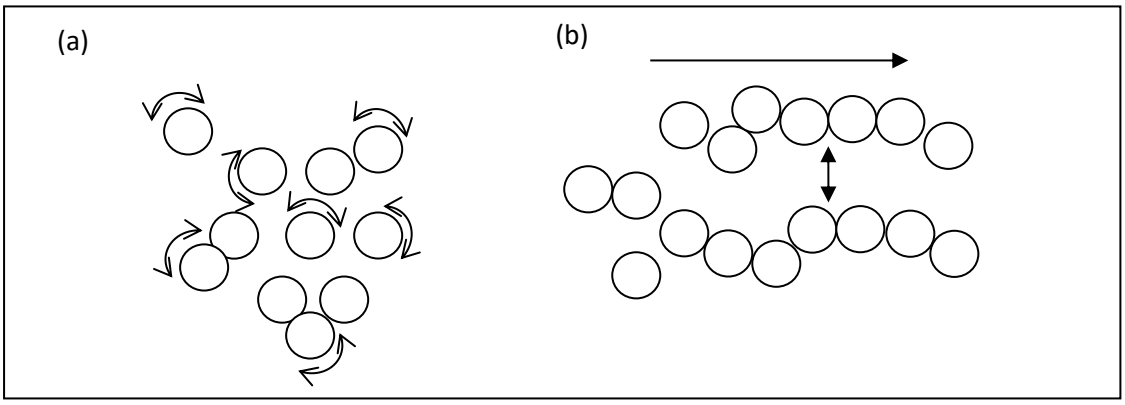
T(°C)	Amostra	TST (%)	ϕ_m (%)	r^2	T(°C)	Amostra	TST (%)	ϕ_m (%)	r^2
25	NRL1(n)	60	53,5	0,989	25	NRL3(i)	60	59,0	0,999
30			52,3	0,987	30			59,0	0,999
40			51,7	0,985	40			58,7	0,999
25	NRL2(n)	60	52,3	0,989	25	NRL5(i)	62	59,6	0,996
30			50,9	0,986	30			61,6	0,998
40			50,9	0,987	40			56,9	0,991

(n)-nacional; (i)-importado

Os resultados demonstraram que as amostras de NRL importadas ajustaram-se melhor ao modelo de Krieger-Dougherty, o que pode ser constatado pelo coeficiente de correlação (r^2). As amostras de NRL importadas apresentaram fração máxima de empacotamento superior às similares nacionais. Entendendo ϕ_m como a concentração na qual partículas permanecem suficientemente unidas a ponto de garantir uma viscosidade infinita (BARNES, 2000), os dados sugerem que as partículas de poli(*cis*, 1-4 isopreno) de amostras de NRL importadas acomodam-se mais adequadamente umas às outras. Como consequência, tem-se

um arranjo espacial mais ordenado na fase contínua. Isso porque, em média, as partículas de borracha nas amostras importadas são menores do que as encontradas em NRL nacionais, fato evidenciado pelos estudos de espalhamento de luz (DLS). As partículas quando submetidas ao cisalhamento e, portanto, ao deixarem a situação de repouso inicial (onde o movimento Browniano é dominante), se reorganizam na fase aquosa. Acompanhando a direção do cisalhamento realizado, as partículas esféricas alinham-se sob a forma de camadas individuais. A distância entre as esferas torna-se mínima na direção do escoamento e máxima perpendicular ao mesmo. A situação em que se tenha proximidade máxima longitudinalmente com o máximo distanciamento entre as camadas está relacionada a ϕ_m. A Figura 78 ilustra o fenômeno.

Figura 78 – Formação de camadas por aproximação de partículas em suspensão: (a) situação de repouso, com prevalência do movimento Browniano; (b) camadas geradas pelo cisalhamento.



Adaptado de BARNES, 2000.

Vale ressaltar que estudos sobre ϕ_m carecem de mais detalhes. Em particular aos referentes à influência da taxa de cisalhamento sobre ϕ_m, uma vez que valores muito altos de deformação podem ser capazes de promover melhor acomodação das partículas elevando, consequentemente, a fração máxima de empacotamento. Mas uma análise preliminar sugere que as partículas de NRL importados são mais suceptíveis à deformação, pois mesmo tendo TST similar às amostras nacionais, o empacotamento foi superior em 6-7%.

4.7.5. Efeito da temperatura sobre a viscosidade

O processamento de qualquer material, independente de sua natureza, requer o conhecimento prévio de seu comportamento em função não apenas das tensões aplicadas, mas também da temperatura empregada.

A viscosidade pode ser definida como a tensão de cisalhamento por unidade de área, tomada a qualquer ponto dentro de um fluido, dividida pelo gradiente de velocidade na direção perpendicular à direção do escoamento (PERRY, 1999). Sua unidade de medição mais usual é o *poise* (1 g/cm.s), sendo a unidade no Sistema Internacional (SI), em *pascal-segundo* (Pa.s). A definição dada anteriormente refere-se à viscosidade absoluta (μ). No entanto, a viscosidade pode ser também escrita em função da densidade do fluido, sendo uma razão entre a viscosidade absoluta e a densidade à mesma temperatura e pressão. Como resultado, tem-se a viscosidade cinemática (v), expressa em m^2/s, no SI. A viscosidade pode ser medida através de um torque gerado pela movimentação de um elemento através de um fluido (PERRY, 1999) sendo possível, por meio da curva de escoamento, obter um valor médio.

A partir das equações obtidas pelas curvas de escoamento, torna-se possível estimar a viscosidade média das amostras de látex de NR para as temperaturas avaliadas. A Tabela 10 mostra os dados referentes à viscosidade em função das temperaturas de ensaio, estimadas em função da Lei de Potência simplificada (Equação 18).

Tabela 10 – Viscosidade média das amostras de látex nacional a temperaturas de 25, 30 e 40°C.

Amostra	Temperatura (°C)	Viscosidade (Pa.s)
NRL1	25	0,0600
	30	0,0524
	40	0,0413
NRL2	25	0,0629
	30	0,0543
	40	0,0401

Para ambas as amostras avaliadas, o aumento da temperatura resultou em um decréscimo de viscosidade. A amostra NRL1 teve uma redução de viscosidade de quase 32%, para um aumento em 15°C na temperatura inicial. A amostra NRL2, por sua vez, teve uma redução de quase 36% para a mesma elevação na temperatura.

4.7.6. Determinação da viscosidade e cálculo da energia de ativação

Como dito anteriormente, a energia de ativação de escoamento permite que determinados parâmetros de ajustes sejam considerados durante o processamento de um

fluido. No caso de amostras de NRL, conhecê-la pode auxiliar o modo como a matéria prima seja transferida (por meio de bombas) ou até mesmo agitada, na etapa de mistura. Assim, estudos referentes a possível interferência de TST presentes nos látices também foram conduzidos, simulando situações cotidianas na unidade de mistura da usina de processamento.

Três amostras de látex de borracha natural nacional e importada, todas centrifugadas e conservadas em solução de hidróxido de amônio, foram analisadas (NRL1, NRL2 e NRL3). Antes dos ensaios reológicos, os látices foram submetidos à agitação manual durante 20 segundos.

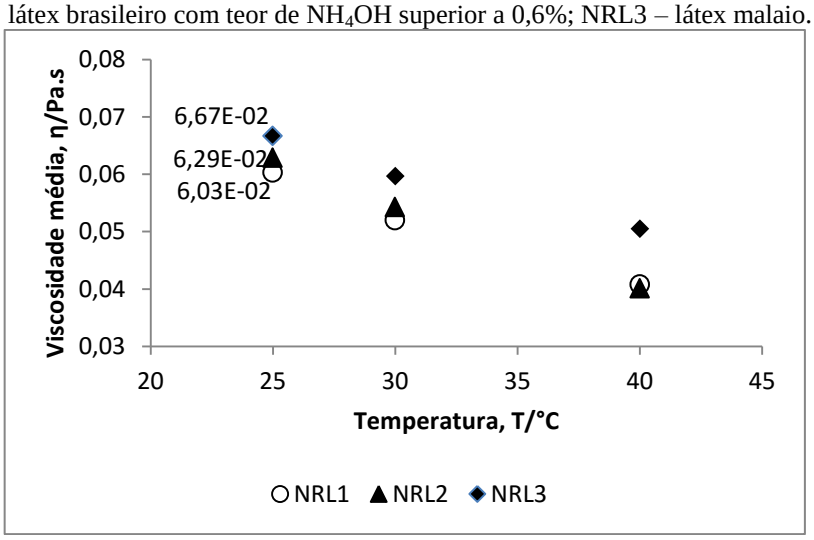
As amostras *in natura* foram diluídas em água deionizada a fim de se obter diferentes concentrações de sólidos totais (5, 25, 50% p/p).

Determinação da viscosidade

Para a avaliação do comportamento reológico dos látices utilizou-se um reômetro de cilindros coaxiais (Anton Paar, modelo MCR-301) dotado de um dispositivo de controle de temperatura baseado no sistema Peltier. As amostras foram submetidas a um protocolo de testes no qual se estabeleceu uma taxa de cisalhamento de 10 a 100 s^{-1}. As temperaturas utilizadas foram de 25, 30, 40°C. As amostras foram submetidas a três corridas para cada temperatura, sendo a viscosidade obtida pela média dos resultados gerados. A determinação da viscosidade para as amostras diluídas foi realizada imediatamente após o processo de diluição.

A Figura 79 mostra os valores médios de viscosidade para o látex nacional (NRL1, NRL2) e malaio (NRL3). Os resultados evidenciam a tendência de redução da viscosidade com o aumento da temperatura para todas as amostras. Para um aumento de temperatura em 15°C, a amostra NRL1 (baixo teor) apresentou uma redução de sua viscosidade em 34%. A amostra NRL2 (teor normal) teve uma redução nessa propriedade em 36%, para o mesmo incremento de temperatura. A amostra malaia *in natura* apresentou uma redução de sua viscosidade em 24%.

Figura 79 - Valores médios de viscosidade em função da temperatura, para amostra de látex: NRL1 –látex brasileiro com 0,2% de NH_4OH; NRL2 – látex brasileiro com teor de NH_4OH superior a 0,6%; NRL3 – látex malaio.



Látex de borracha natural (NRL) é constituído basicamente por frações elastoméricas e por porções não isoprênicas (lipídios, açúcares e proteínas). Embora os estudos relacionados às proteínas adsorvidas sejam deficitários, devido à dificuldade de se promover sua extração, sabe-se que até 20% da quantidade total de proteínas contidas no látex encontram-se adsorvidos nas superfícies esféricas da borracha (CORNISH *et al.*,1995; SANSATSADEEKUL *et al.*, 2011). O principal representante desse grupo é a α-globulina, insolúvel em água e cuja massa molar é de aproximadamente 200 kDa (SANSATSADEEKUL *et al.*, 2011). Em se tratando de estruturas passíveis de sofrerem desnaturação devido ao aumento da temperatura e, portanto, consequente coagulação, os látices podem ser mais ou menos sensíveis à variação da temperatura à medida que as partículas isoprênicas encontram-se mais ou menos estabilizadas. Tal estabilização é conferida pela dispersão da camada proteica em torno da porção elastomérica e como a mesma interage com a fase contínua (água). Sais dissolvidos também interferem na estabilização do coloide, muitos dos quais são adicionados para conservação, como o hidróxido de amônio.

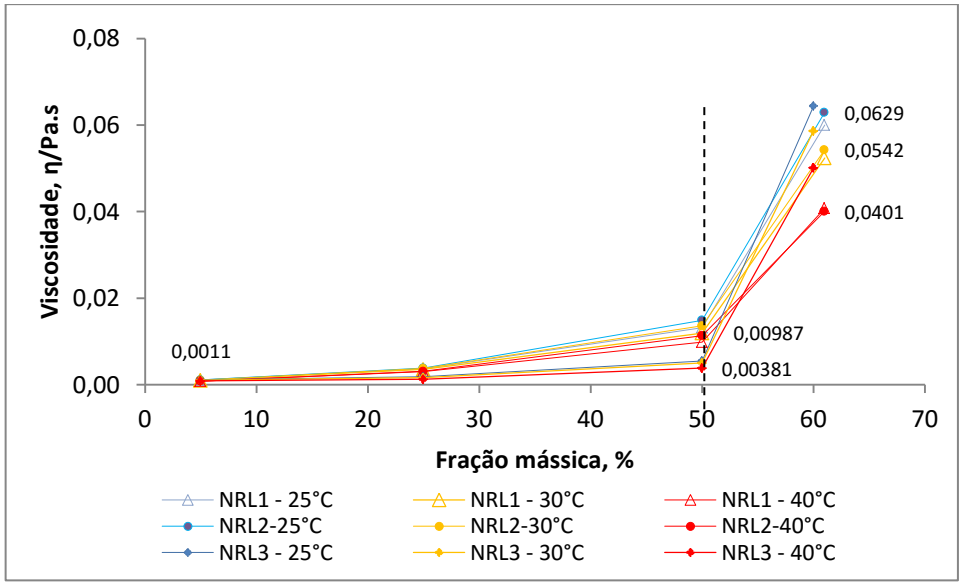
Considerando que a amostra NRL3 tem sua origem malaia e foi transportada de navio, sua conservação necessitou de elevada concentração de NH_4OH. Amostras nacionais (NRL1, NRL2) empregadas para consumo interno, cujo tempo de estocagem e transporte são menores em comparação à importada, necessitaram de menor concentração de conservante (até 0,6%). Por ser um látex mais estável, NRL3 foi menos sensível à variação de temperatura, tendo menor grau de coagulação ao final de cada ensaio e, possivelmente, maior número de partículas de borracha ainda em suspensão. A agitação do meio também pode favorecer a

formação de agregados, uma vez que aumenta a probabilidade de choque entre as partículas (HAMBERG *et al.*, 2001). Nesse sentido, partículas menos volumosas tenderiam a se chocar mais facilmente, contribuindo para o fenômeno de agregação e posterior coagulação.

A distribuição do tamanho médio de partículas, conduzida em um equipamento do tipo DLS (Dynamic Light Scattering), Zetasizer Nano (Malvern), indicou que os látices brasileiro e malaio tinham partículas isoprênicas com diâmetro médio de 802 nm e 610 nm, respectivamente. Admitindo que as partículas de borracha são esferas uniformes (NAWAMAWAT *et al.*, 2011), rígidas e não-porosas (MACOSKO, 1994) , conclui-se que as partículas contidas em NRL1 e NRL2 tem área superficial inferior a das partículas presentes em NRL3. Nesse caso, partículas menores tem maior atividade quanto à adsorção de moléculas de proteínas. Uma vez constituídas, as camadas proteicas são capazes de conferir maior ou menor grau de estabilização do látex, a depender do pH do meio, da temperatura e das cargas iônicas dispersas (HAMBERG *et al.*, 2001; NAWAMAWAT *et al.*, 2011). O hidróxido de amônio, quando adicionado ao meio, altera as cargas elétricas da camada proteica, contribuindo para a separação das partículas de borracha e, consequentemente, para a estabilização do látex. Observação semelhante foi verificada por Rojruthai *et al.* (2010), mas quanto ao que se refere à incorporação de difosfato isopentenil em partículas de borracha. Em seus estudos sobre síntese *in vitro*, os autores verificaram que a atividade das partículas por unidade de área aumentava com o decréscimo do tamanho das partículas.

A Figura 80 mostra a influência do teor de sólidos totais sobre a viscosidade das amostras, para as temperaturas de 25, 30 e 40°C.

Figura 80 - Influência do teor de sólidos totais (TST) sobre a viscosidade de látices brasileiros (NRL1/NRL2) e malaio (NRL3).



Independente da temperatura avaliada, as amostras NRL1, NRL2 e NRL3 tiveram suas viscosidades reduzidas para valores decrescentes de TST. Para a amostra NRL3, uma redução no teor de sólidos totais de 45% foi capaz de promover uma redução na viscosidade entre 92-94%, para todas as temperaturas avaliadas. As amostras NRL1 e NRL2 tiveram redução de viscosidade máxima de 94%, para temperatura de 25°C, considerando a condição inicial (61% de TST) e diluição de 25%.

Os resultados revelam a dependência da viscosidade em relação a TST. Admitindo-se que NRL trata-se de uma dispersão coloidal tendo como principal solvente água e como materiais dispersos a porção polimérica (poliisoprênica) e não polimérica (lipídios, açúcares, proteínas, minerais etc.), o estudo sobre sua viscosidade pode ser interpretado a partir de um modelo de suspensões diluídas cuja fração polimérica encontra-se sob a forma de sólidos esféricos. Assim, quanto maior a concentração de sólidos suspensos e, portanto, de TST, maior a viscosidade do meio. Esse comportamento é similar ao estudado por Cornish e Brichta (2002). Ao analisarem as propriedades reológicas de três amostras diferentes de NRL (*Partheniun argentatum*, *Hevea brasiliensis*, *Ficus elastica*), os autores notaram aumento da viscosidade proporcionalmente ao teor de partículas presentes nas amostras, e redução à medida que a temperatura era elevada.

Para todas as amostras, evidenciou-se um teor de sólidos totais crítico de 50%. Para TST´s superiores a esse número, a viscosidade aumenta de modo mais pronunciado. A Tabela 11 mostra as taxas de variação da viscosidade em função do teor crítico de sólidos totais (φ).

Tabela 11 - Taxa de variação da viscosidade de látices de NR a partir do teor crítico de sólidos totais (φ).

Amostra	T(°C)	Taxa de variação da viscosidade (TST < 50%)	Taxa de variação da viscosidade (TST > 50%)
NRL1	25	0.00027 Pa.s/TST	0.0043 Pa.s/TST
	30	0.00024 Pa.s/TST	0.0037 Pa.s/TST
	40	0.00020 Pa.s/TST	0.0028 Pa.s/TST
NRL2	25	0.00031 Pa.s/TST	0.0044 Pa.s/TST
	30	0.00028 Pa.s/TST	0.0037 Pa.s/TST
	40	0.00023 Pa.s/TST	0.0026 Pa.s/TST
NRL3	25	$9.8.10^{-5}$ Pa.s/TST	0.0059 Pa.s/TST
	30	$8.9.10^{-5}$ Pa.s/TST	0.0054 Pa.s/TST
	40	$6.5.10^{-5}$ Pa.s/TST	0.0046 Pa.s/TST

Energia de ativação de escoamento

As energias de ativação (E_a) foram calculadas através dos dados de viscosidade, a partir dos quais foi possível construir as curvas de Arrhenius, mostradas nas Figuras de 81 a 83, para as amostras diluídas de NRL1, NRL2 e NRL3, respectivamente.

Figura 81 - Curvas de Arrhenius para amostras de NRL1, diluídas a 5, 25 e 50% de teor de sólidos totais (TST).

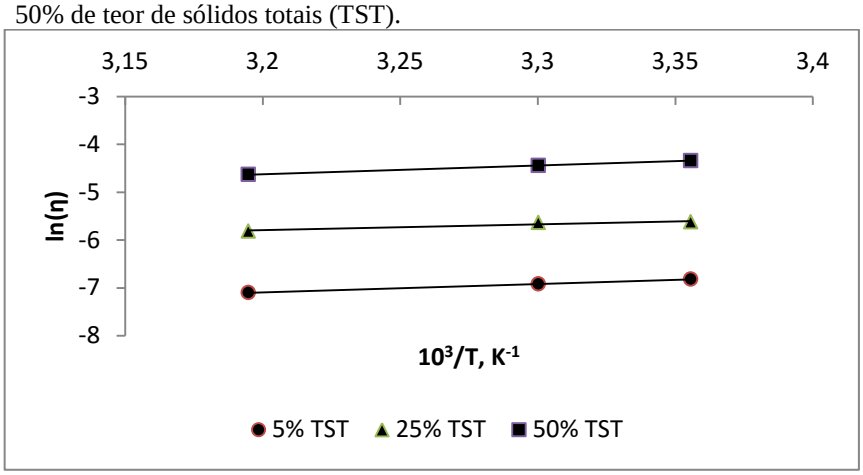


Figura 82 - Curvas de Arrhenius para amostras de NRL2, diluídas a 5, 25 e 50% de teor de sólidos totais (TST).

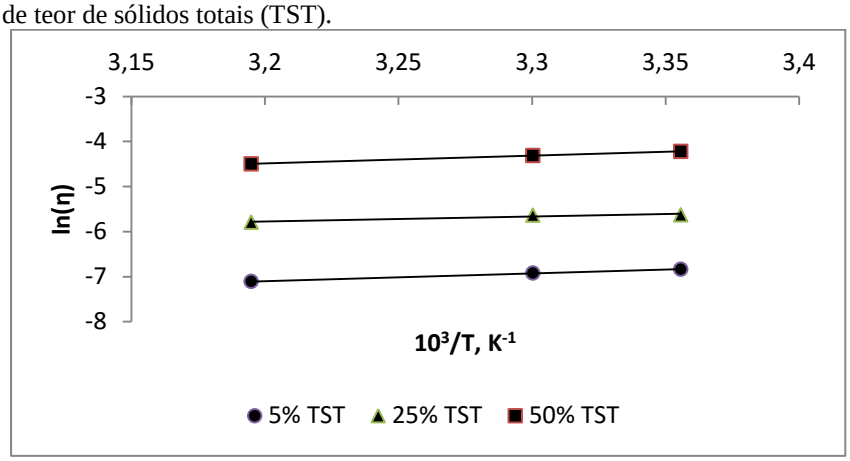
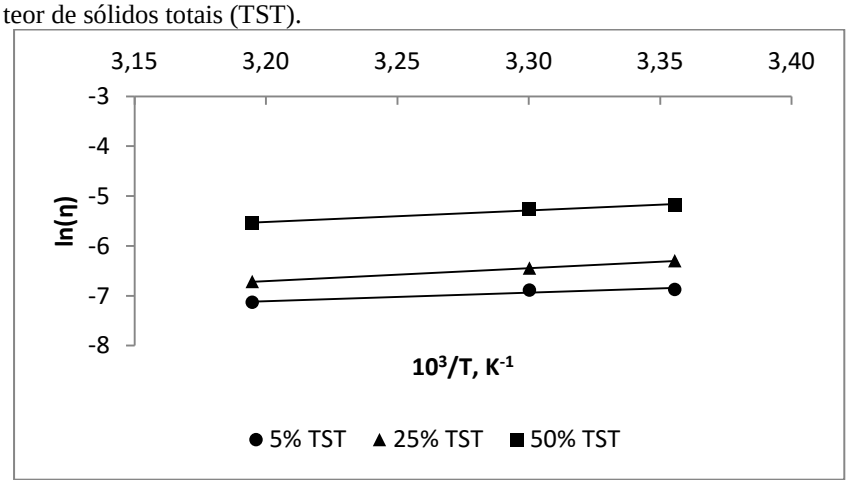


Figura 83 - Curvas de Arrhenius para amostras de NRL3, diluídas a 5, 25 e 50% de teor de sólidos totais (TST).



Os valores de E foram obtidos pela multiplicação dos respectivos coeficientes angulares pela constante universal dos gases (R = 8.314 J.mol-1.K-1). A Tabela 12 mostra as equações geradas, com os respectivos valores de Ea.

Tabela 12 - Equações de Arrhenius geradas para amostras de NRL diluídas, com as respectivas energias de ativação de escoamento calculadas (Ea).

Amostras	Equação de Arrhenius	Energia de ativação (E)	R^2
NRL1-60%TST *In natura*, sem diluição.	$\ln(\eta) = 2.082.T^{-1} - 9.97$	17.3 ± 1.4 J/mol	0.99
NRL1-50% TST	$\ln(\eta) = 1.810.T^{-1} - 10.42$	15.1 ± 1.2 J/mol	1.0
NRL1-25% TST	$\ln(\eta) = 1.245.T^{-1} - 9.78$	10.4 ± 0.9 J/mol	0.92
NRL1-5% TST	$\ln(\eta) = 1.745.T^{-1} - 12.68$	14.5 ± 1.2 J/mol	1.0
NRL2-60%TST *In natura*, sem diluição	$\ln(\eta) = 1.964.T^{-1} - 9.50$	16.3 ± 1.3 J/mol	1.0
NRL2-50%TST	$\ln(\eta) = 1.714.T^{-1} - 9.97$	14.2 ± 1.2 J/mol	0.99
NRL2-25%TST	$\ln(\eta) = 1.102.T^{-1} - 9.30$	9.2 ± 0.8 J/mol	0.91
NRL2-5%TST	$\ln(\eta) = 1.714.T^{-1} - 12.58$	14.2 ±1.2 J/mol	0.99
NRL3-60%TST *In natura*, sem diluição.	$\ln(\eta) = 1.556.T^{-1} - 7.97$	12.9 ± 1.1 J/mol	0.99
NRL3-50%TST	$\ln(\eta) = 2.182.T^{-1} - 11.26$	18.1 ± 1.5 J/mol	0.99
NRL3-25%TST	$\ln(\eta) = 2.617.T^{-1} - 15.08$	21.8 ± 1.8 J/mol	0.99
NRL3-5%TST	$\ln(\eta) = 1.551.T^{-1} - 12.03$	12.9 ± 1.1 J/mol	0.99

Considerando que a energia de ativação de escoamento é tida como a medida da barreira de energia potencial associada à força necessária para gerar no material movimento em nível molecular (BARNES, 2000) e que, através de seu valor é possível analisar o efeito da temperatura sobre os parâmetros reológicos do fluido, de forma que quanto maior Ea maior sua sensibilidade à temperatura (SATO; CUNHA, 2007), o resultado revela que, independente

do teor de sólidos totais presentes na amostra, a sensibilidade de látices nacionais à temperatura é praticamente igual, para diluições de 50 e 5%. Os dados revelam que para todas as amostras analisadas existe um ponto crítico (25% de diluição) a partir do qual Ea tem sua tendência alterada. Enquanto NRL1 e NRL2 tem Ea mínima nesse ponto (10.4 ± 0.9 J/mol e 9.2 ± 0.8 J/mol, respectivamente), NRL3 tem Ea máxima (21.8 ± 1.8 J/mol).

Aplicando o teste de significância (teste t), verifica-se que, para uma mesma população, as amostras *in natura* e com 5% TST não tem energias de ativação diferentes, para um nível de confiabilidade de 99%. Essa observação é válida somente para NRL3. No entanto, a comparação entre amostras *in natura* e 25%TST revela, com um nível de confiança de 99%, que existem diferenças significativas entre Ea para todas as amostras avaliadas, reforçando que o teor de sólidos totais de 25% é crítico para a situação em estudo.

4.8. Avaliação da homogeneidade das amostras de látex

O estudo da homogeneidade de NRLs oriundos do sudeste do Brasil e do sudeste asiático foi realizado através de reogramas. Para tanto, reômetro de cilindros coaxiais foi empregado para geração de dados, sendo estabelecido um protocolo de ensaios baseados em varredura de deformação a temperatura e frequência constantes. Os resultados preliminares indicaram que a partir de interpretações reológicas é possível inferir sobre a homogeneidade de NRL, de modo cofiável e rápido.

Neste estudo foram utilizadas amostras nacionais de NRL (NRL1, NRL2), bem como amostras provenientes do sudeste asiático (NRL4 e NRL5). As amostras nacionais foram recebidas com teor de preservante (NH_4OH) de 0,2 e 0,6%, respectivamente. As amostras importadas foram conservadas com teor superior a 1,5%. Todas as amostras referem-se aos látices 60% centrifugados. Além das amostras *in natura*, foram empregadas duas misturas: uma contendo lotes variados de NRL importado (M1), provenientes do descarte de amostras já cisalhadas e, outra, com tipos diferentes de NRL asiáticos (M2) diluídos em água e igualmente cisalhados .

Os testes foram planejados segundo um protocolo de ensaios já adotado para investigação da homogeneidade de compósitos elastoméricos (CORRÊA, 2008), cujo resumo pode ser apresentado na Tabela 13.

Tabela 13 –Protocolo de avaliação implementado no reômetro de cilindros coaxiais.

SSweep_25C_1Hz_A			**SSweep_25C_1Hz_B**		
Condições de ensaio (MCR-301): Temperatura: 25°C; Freqüência: 1 Hz			**Condições de ensaio (MCR-301):** Temperatura: 25ºC; Freqüência: 1 Hz		
Condicionamento da amostra: Pré-aquecimento: 60 s; 1 Hz; 0,5%			**Condicionamento da amostra:** Pré-aquecimento: 60 s; 1 Hz; 0,5%		
SS (corrida 1) Deformação	Tempo de repouso	SS (corrida 2) Deformação	SS (corrida 1) Deformação	Tempo de repouso	SS (corrida 2) Deformação
1 %	1 min	4,95 %	1 %	1 min	4,95 %
5 %		5,95 %	5 %		5,95 %
10 %		10,90 %	10 %		10,90 %
15 %		15,85 %	15 %		15,85 %
20 %		20,80 %	20 %		20,80 %
25 %		25,75 %	25 %		25,75 %
30 %		30,70 %	30 %		30,70 %
35 %		35,65 %	35 %		35,65 %
40 %		40,60 %	40 %		40,60 %
45 %		45,55 %	45 %		45,55 %
50 %		50,50 %	50 %		50,50 %
55 %		55,45 %	55 %		55,45 %
60 %		60,40 %	60 %		60,40 %
65 %		65,35 %	65 %		65,35 %
70 %		70,30 %	70 %		70,30 %
75 %		75,25 %	75 %		75,25 %
80 %		80,20 %	80 %		80,20 %
85 %		85,15 %	85 %		85,15 %
90 %		90,10 %	90 %		90,10 %
95 %		95,05	95 %		95,05
100%		-	100%		-

Antes de cada corrida, realizada a frequência de 1Hz e deformações variando de 1 a 100% (corrida 1) e de 4,95 a 95,05% (corrida 2), as amostras foram submetidas a deformação constante de 0,5% a 1Hz, durante 60s e 25°C. Pelo protocolo, para cada amostra de NRL testado são usadas duas alíquotas (Amostra A/Amostra B), as quais são submetidas a deformações variadas e complementares, estabelecidas por Corrida 1 e Corrida 2. Os resultados são apresentados em gráficos de *deformação (γ/%)* x *Módulo Complexo (G*/Pa)*.

As Figuras 84 e 85 referem-se aos reogramas das amostras NRL1 e NRL2.

Figura 84 - Gráfico de NRL nacional *in natura* (NRL1 com 0,2% de NH_4OH).

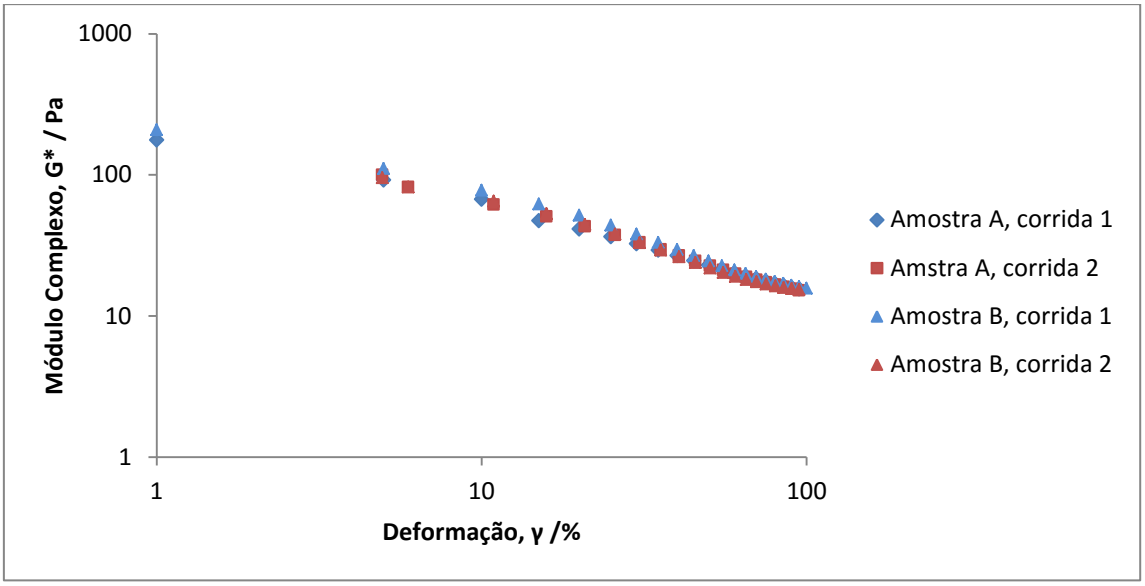
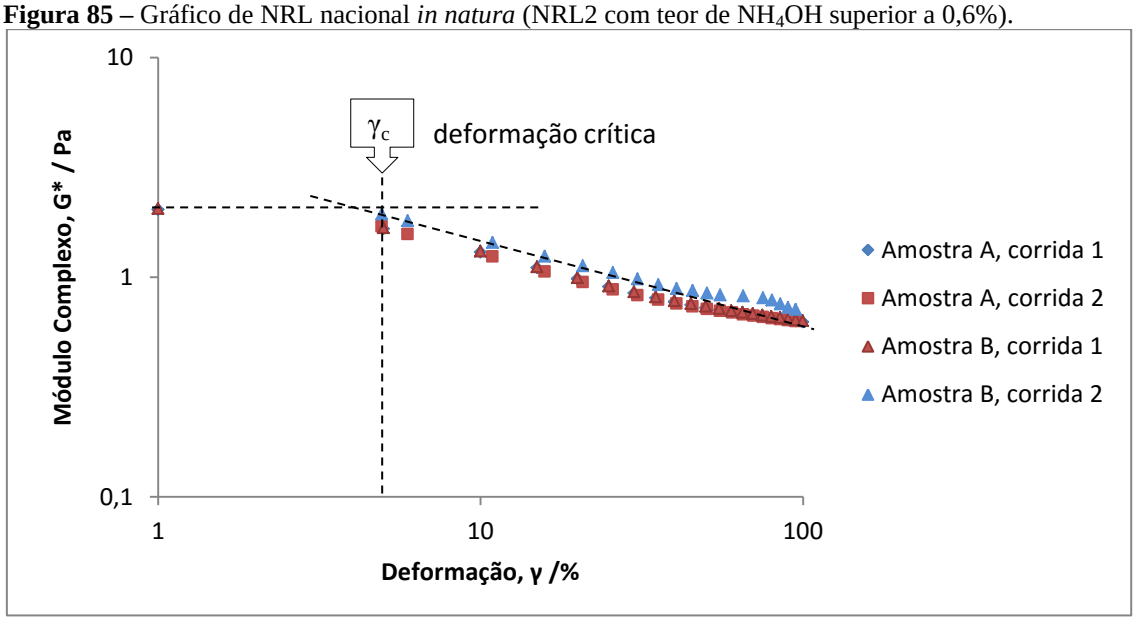


Figura 85 – Gráfico de NRL nacional *in natura* (NRL2 com teor de NH_4OH superior a 0,6%).



A implementação do protocolo objetiva à avaliação da homogeneidade de NRL pela superposição das curvas geradas a partir da análise de cada alíquota, em associação com as respectivas corridas (A1/B1, A2/B2). A comparação entre as corridas geradas por faixas de deformação complementares (A1/A2, B1/B2), definiria a sensibilidade da amostra à deformação (CORRÊA, 2008). Ou seja, diferenças entre as corridas 1 e 2 são esperadas para amostras que tenham memória à deformação, muito comum em materiais com sistemas poliméricos complexos (LEBLANC, 2010).

Embora a Figura 91 não revele com exatidão um domínio linear (Newtoniano), a Figura 92 fornece um indício sobre esse domínio, o qual provavelmente é definido em

deformações entre 1 e 5%. Acima desse valor, NRL2 recai sobre o domínio não-linear. A superposição de todas as curvas geradas na Figura 91 sugere homogeneidade da amostra NRL1, no que se refere a teor de sólidos totais (TST), teor de borracha seca (DRC) e tamanho de partículas de borracha. Esses fatores exerceriam, em um estudo reológico, influência sobre o comportamento das amostras diante das deformações aplicadas. Distinções observadas entre as curvas geradas pelas alíquotas A e B da amostra NRL2 revelam heterogeneidade da amostra para a faixa de deformação analisada.

As Figuras 86 e 87 referem-se aos dados das amostras NRL4 e NRL5, respectivamente.

Figura 86 - Gráfico de NRL importada *in natura* (NRL4, com teor de NH_4OH superior a 1,5%).

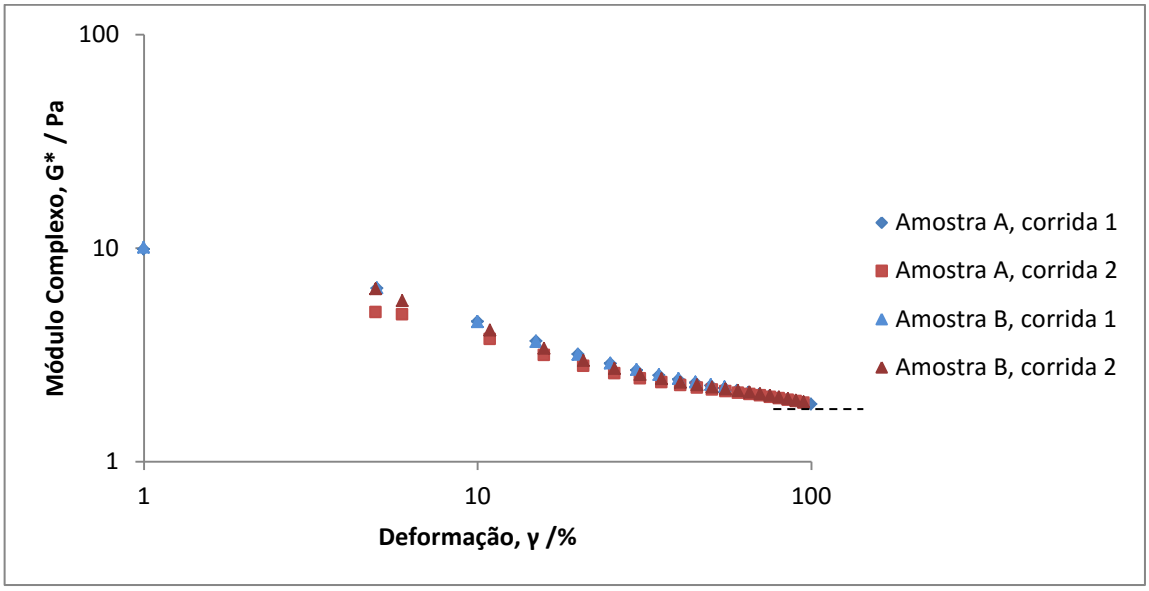
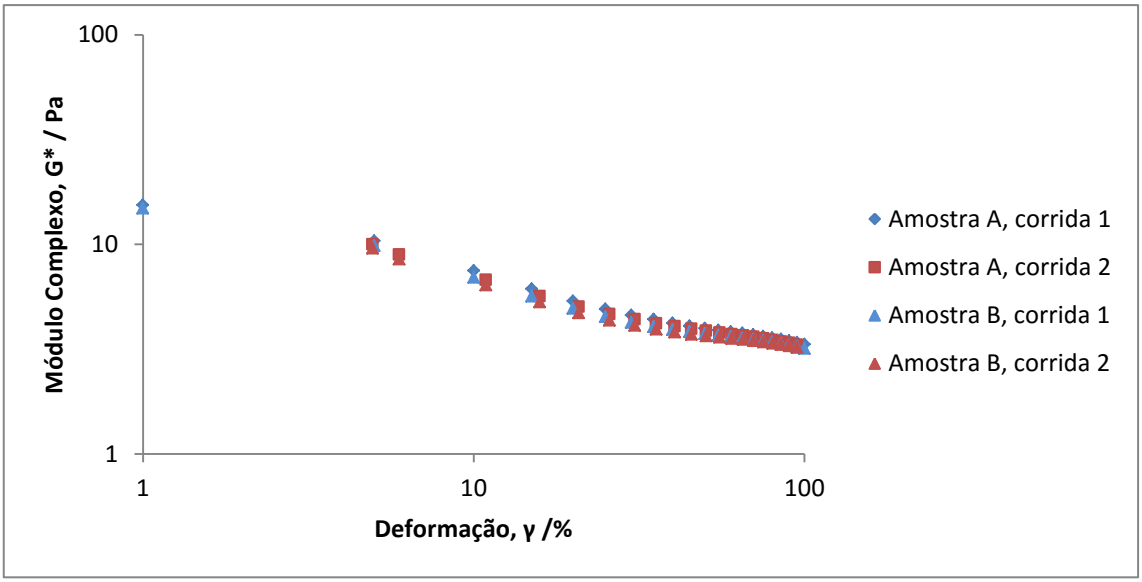


Figura 87 - Gráfico de NRL importada *in natura* (NRL5, com teor de NH_4OH superior a 1,5%).



As Figuras 93 e 94 revelam comportamento similar ao apresentado pelas amostras nacionais: redução do módulo complexo (G*) com aumento da deformação exercida ao material. Embora não seja possível verificar com precisão o limite do domínio linear, percebe-se que o domínio não-Newtoniano já é observado a deformação de 10%. A partir de 90 e 100%, as curvas sugerem a retomada do platô Newtoniano. O superposicionamento das curvas A1/B1 e A2/B2, para amostras NRL4 e NRL5, sugerem homogeneidade dos látices. Os gráficos revelam, também, que NRL4 e NRL5 não são sensíveis à deformação, o que é comprovado pela sobreposição das curvas A1/A2 e B1/B2.

Visando à confirmação da aplicabilidade do protocolo, misturas aleatórias, envolvendo amostras importadas (após já terem sido cisalhadas), também foram analisadas (Figura 88). A Figura 89 refere-se às misturas de NRL importados, diluídos em água.

Figura 88 – Gráfico de mistura de NRL *in natura* importadas e cisalhadas (M1).

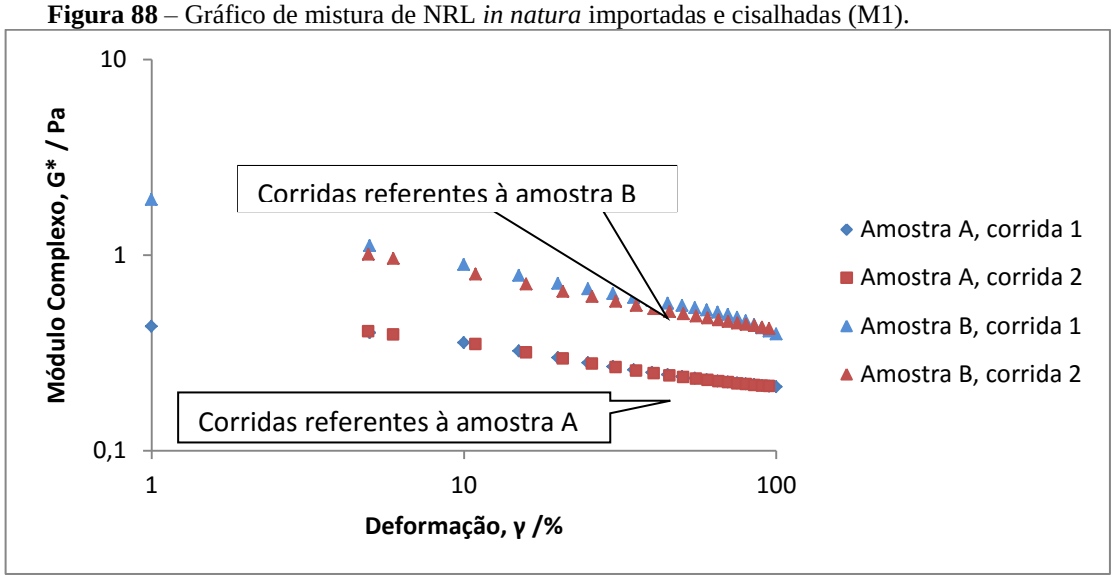
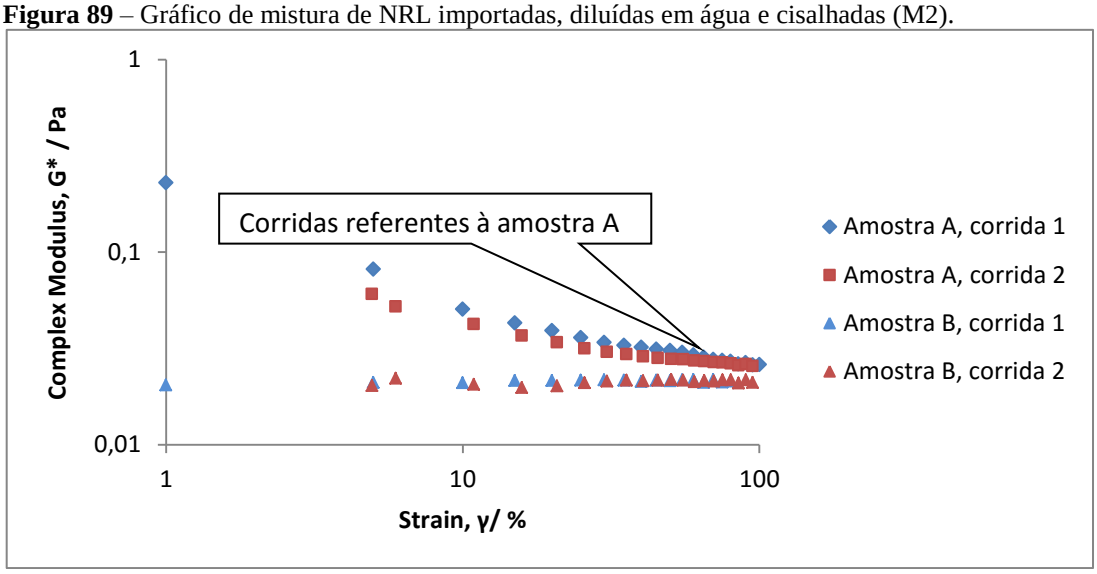


Figura 89 – Gráfico de mistura de NRL importadas, diluídas em água e cisalhadas (M2).



As amostras M1 e M2, que serviram de base para simulação de misturas de látices provenientes de origens distintas, ilustram a aplicação do protocolo para amostras heterogêneas. Em ambos os casos notam-se dois grupos de curvas: o primeiro, relacionado às corridas realizadas com alíquota A e, outro, referente às corridas da alíquota B. As corridas 1 e 2 de cada grupo apresentam-se superpostas a partir da faixa de deformação de 10%. Esse comportamento indica que as amostras M1 e M2 não são sensíveis à variação da deformação na faixa de 10 a 100%. Deformações inferiores a 10%, no entanto, promoveram uma dispersão maior entre os dados de um mesmo grupo, sugerindo aumento da sensibilidade das amostras a baixas deformações. Comparando-se as curvas intergrupais (A/B), verifica-se que as mesmas diferem entre si, deslocando-se uma das outras ao longo de toda a faixa de deformação estudada. Esse comportamento evidencia a heterogeneidade das amostras simuladas M1 e M2.

Embora esses resultados tenham se mostrado satisfatórios quanto à capacidade do protocolo em determinar o grau de homogeneidade de NRL, recomenda-se que estudos mais detalhados sejam realizados. O volume de água presente na emulsão, bem como TST e DRC, devem ser considerados, determinando-se um ponto crítico a partir do qual se determine o limite entre a homogeneidade e heterogeneidade do sistema servindo, pois, de importante parâmetro para ajustes na indústria de processamento.

5. ATIVIDADES FUTURAS

Para melhor compreensão das diferenças existentes entre NRL nacionais e importadas, são sugeridas as seguintes atividades:

- Levantamento das diretrizes políticas, econômicas e sociais necessárias para a produção de seringueiras no Estado do Rio de Janeiro;

- Avaliação e caracterização reológica de amostras de látex produzidas no Estado do Rio de Janeiro.

- Identificação e quantificação dos componentes que participam mais efetivamente do mecanismo de degradação da porção isoprênica;

- Aplicação do método de quantificação de proteínas através de análises de espectros de infravermelho.

- Analisar modelos matemáticos que sejam capazes de correlacionar o fenômeno de coagulação de látex com a taxa de cisalhamento.

CONCLUSÕES

Sólidos totais demonstraram exercer influência sobre a viscosidade e a energia de ativação de escoamento do NRL.

Análises termogravimétricas revelaram que as amostras de NRL nacionais comportam-se similarmente às asiáticas, independente do teor de preservante.

A técnica de espectroscopia por infravermelho com Transformada de Fourier demonstrou ser viável em correlacionar o teor de preservante com a capacidade de coagulação de NRL, a partir da identificação de sinais de Amida I e Amida II.

A caracterização morfológica por SEM das partículas de poli(*cis*, 1-4 isopreno) é possível através de impregnação de filmes de NRL por solução aquosa de tetróxido de ósmio (2% p/p). A técnica de impregnação por evaporação demonstrou ser satisfatória para tempos entre 20 e 25 minutos, a partir dos quais pode-se identificar o formato arredondado das partículas de borracha.

O reômetro de cilindros coaxiais demonstrou ser ferramenta útil para estimativa da massa molar de amostras de NRL. Os resultados obtidos convergiram para os valores de massa molar média encontrados na literatura, quando empregado o viscosímetro de Ubbelohde.

Filmes obtidos a partir de NRL nacional apresentaram massa molar média superior aos similares importados.

O modelo de Casson mostrou-se mais adequado para ajustar os dados reológicos na faixa de cisalhamento empregada e para prever a viscosidade das amostras a cisalhamentos muito baixos (0 – 0,1 s^{-1}).

O uso de modelos teóricos permitiu a caracterização reológica de látex de borracha natural, tanto para investigação mais precisa de sua natureza pseudoplástica, como também para obtenção de dados associados à energia de ativação de escoamento, à estimativa da massa molar de NR e à determinação da fração máxima de empacotamento.

O protocolo de ensaios implementado para análise da homogeneidade de compósitos poliméricos, por meio da avaliação reológica, parece se adequar às amostras de NRL.

REFERÊNCIAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Látex concentrado de borracha natural. NBR 11598, 1989.

ABRAMOV, Ricardo, PIKETTY, Marie-Gabrielle. Política de crédito do programa nacional de fortalecimento da agricultura familiar – resultados e limites da experiência brasileira nos anos 90. Cadernos de Ciência e Tecnologia, v.22, n.1, p. 53-66, 2005.

ADNAN, SHAH, Jasmin, JAN, Muhammad Rasul. Polystyrene degradation studies using Cu supported catalysts. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 109, p. 196-204, 2014.

ANIP. Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos. Disponível em < http://www.anip.com.br/?cont=conteudo&area=32&titulo_pagina=Produção>. Acesso em 10 de fevereiro de 2012.

ASALETHA, R., KUMARAN, M., THOMAS, Sabu. Thermal behaviour of natural rubber/polystyrene blends: thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis. Polymer Degradation and Stability, 61, p. 431-439, 1997.

ASTM – American Society for Testing Materials. Standard terminology relating to rubber. D1566-09, Estados Unidos da América, 2009.

ASTM – American Society for Testing Materials. Standard specification for rubber, concentrated, ammonia preserved, creamed and centrifuged natural latex. D1076-10, Estados Unidos da América, 2012.

AUSSENAC, G.; GUEHL, M. Impacts sur la forêt et la sylviculture. Disponível em <http://www.agora21.org/mies/chan-clim12.html>. Acesso em: 10/05/2010.

BARNES, H.A. A Handbook of Elementary Rheology. Aberystwyth: Cambrian Printers, 2000.

BARTENEV, G.M. Determining the activation energy of polymeric viscous flow from experimental data. Vysokomol. soyed, 6, p. 335-340, 1964.

BASTOS, Teresa Raquel. Brasil produz apenas 35% da demanda nacional por borracha natural. GloboRural. Disponível em < http://revistagloborural.globo.com/Noticias/Agricultura/noticia/2014/06/brasil-produz-apenas-35-da-demanda-nacional-por-borracha-natural.html>. Acesso em 18/05/2015.

BEDTIMES. The business journal for the sleep products industry. Disponível em <http://bedtimesmagazine.com/2014/06/growing-naturally-at-latex-global/>. Acesso em: 13/05/2015.

BÓ, Maria Cristina. Borracha natural – modelagem do processo e previsão do tempo de validade. Tese de doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros, UFRJ/IMA, Rio de Janeiro, 2007.

BONFILS, Frederic, EHABE, Eugene, AYWARD, Christian, VAYSSE, Laurent, SAINTE-JAWJIT, Warit, PAVASANT, Prasert, KROESE, Carolien. Evaluation environmental performance of concentrated latex production in Thailand. Journal of Cleaner Production, 2013.

BONFILS, Frederic, EHABE, Eugene, AYWARD, Christian, VAYSSE, Laurent, SAINTE-BEUVE, Jerome. Enhanced solvent extraction of polar lipids associated with rubber particles from hevea brasiliensis. Phytochemical Analysis 18, p. 103-108, 2007.

BONFILS, F., LAIGNEAU, J., SILLA, S., SAINTE-BEUVE, J. DSC valuation of PRI of raw natural rubber. Journal of Applied Polymer Science, v.79, p. 2354-2359, 2001.

BONFILS, F., DOUMBIA, A., CHAR, C., BEUVE, J. Evolution in the natural rubber native structure and plasticity retention index from the first tapping of clonal trees. Journal of Applied Polymer Science, 97, p. 903-909, 2005.

BHOWMICK, Anil, CHO, J., MacARTHUR, A., McINTYRE, D. Influence of gel and molecular weight on the properties of natural rubber. Polymer, 27, p. 1889-1894, 1986.

BRISTOW, G.M., WESTALL, B. The molecular weight distribution of natural rubber. Polymer, 8, p. 609-617, 1967.

BROWN, Angus. A step-by-step guide to non-linear regression analysis of experimental data using Microsoft Excel spreadsheet. Computer Methods and Programs in Biomedicine, v. 65, p. 191-200, 2001.

BUFFO, Roberto, REINECCIUS, Gary. Modeling the rheology of concentrated beaverage emulsions. Journal of Food Engineering, 51, p. 267-272, 2002.

BURLETT, Donald, ALTMAN, Mark. Thermal analysis and calorimetry of elastomers. Handbook of thermal analysis and calorimetry. Elsevier Science, 3, 2002.

CAKIC, Suzana, NIKOLIC, Goran, LACNJEVAC, Caslav, GLIGORIC, Miladin, RAJKOVIC, Milos. The thermal degradation of aqueous polyurethanes with catalysts of different selectivity. Progress in Organic Coatings, 60, p. 112-116, 2007.

CAREY, Francis A. Organic Chemistry, 4 ed, McGraw-Hill, 2001.

CARREGA, Pierre, DUBREUIL, Vincent, RICHARD, Yves. Climatologie et développment durable. Revue Hist. & Géographes, n. 387, p. 205-209, 2005.

CHAIKUMPOLLERT, Oraphin, SAE-HENG, Kewwarin, WAKISAKA, Osamu, MASE, Akio, YAMAMOTO, Yoshimasa, KAWAHARA, Seiichi. Low temperature degradation and characterization of natural rubber. Polymer Degradation and Stability, 96, p.1989-1995, 2011.

CHYNOWETH, S., MICHOPOULOS, Y. Generic properties of rheological flow curves. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 69, p. 1-14, 1997.

COLITEX. Látex e borracha natural. Disponível em < http://www.colitex.com.br/latex.php>. Acesso em 18/05/2015.

CORNISH, K.; SILER, D. Measurement of protein in natural rubber latex. Analytical Biochemistry, 229, p. 278-281, 1995.

CORNISH, K., BRICHTA, J. Some rheological properties of latex from *Parthenium argentatum* gray compared with latex from *Hevea brasiliensis* and *Ficus elastic*. Journal of Polymer and the Environment, v.10, n.1/2, 2002.

CORRÊA, Harrison Lourenço. Avaliação das propriedades mecânicas e reológicas de composições de butadieno-estireno (SBR) com resíduos elastoméricos de pneus inservíveis.

Dissertação de Mestrado em Química de Polímeros, Programa de Pós Graduação em Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2008.

CORRÊA, H.L.; da SILVA, R.A.; FURTADO, C. R. G. Natural rubber – preliminary analysis of a growing market in State of Rio de Janeiro. 12th International Seminar on Elastomer, Búzios, Rio de Janeiro, 2012.

DAIK, R., BIDOL, S., ABDULLAH, I. Effect of molecular weight on the droplet size and rheological properties of liquid natural rubber emulsion. Malaysian Polymer Journal, v. 2, n.1, p. 29-38, 2007.

DALL'ANTONIA, A., MARTINS, M., MORENO, R., MATTOSO, L., JOB, A., FERREIRA, F., GONÇALVES, P. Avaliação de Clones de Borracha Natural Crua por Ensaios Padrão e Análise Dinâmico Mecânica. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 16, n. 3, 2006, 239-245.

DAVIDSON, J., HALLER, H. Latex particle size. Latex particle size by dark field miscroscopy, a light scattering method. Journal of Colloid and Interface Science, 55, 1, 1976.

D´URSO, Pierpaolo, SANTORO, Adriana. Goodness of it and variable selection in the fuzzy multiple linear regression. Fuzzy Sets and Systems. v.157, 2006, p. 2627-2647.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Seringueiras tricompostas para resolver desafio de um século. Disponível em <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/1949116/seringueiras-tricompostas-para-resolver-desafio-de-um-seculo>. Acesso em 18/05/2015.

ESHA, Y. Clonal characterization of latex and rubber properties. J. Nat. Rubber Res., v.5, n.1, 1990, p. 52-80.

FERNANDES, Tarcísio Jorge Gualberto. Contribuição dos certificados de emissões reduzidas na viabilidade econômica da heveicultura. Dissertação de mestrado em Ciência Florestal da Universidade Federal de Viçosa, 2003.

FERREIRA, M., MORENO, R., GONÇALVES, P., MATTOSO, L. Avaliação dos parâmetros fisiológicos do látex de clones de seringueiras da região de Presidente Prudente (SP). Boletim de Pesquisa, Ministério da Agricultura e do Abastecimento, n.8, 1999.

FERREIRA, V., RÊGO, I., PASTORE, F., MANDAI, M., MENDES, L., SANTOS, K., RUBIM, J., SUAREZ, P. The use of smoke acid as na alternative coagulating agent for natural rubber sheets´production. Bioresource Technology, v.96, 2005, p. 605-609.

KALIL FILHO, A., KALIL, G., GRAÇA, M., MEDEIROS, A. Análise da plasticidade e do teor de borracha seca (DRC) do látex de clones de seringueira. Bol. Pesq. Fl., Colombo, 41, 2000, p. 3-11.

VIRGENS FILHO, A., MOREIRA, A., CASTRO, P. Características físicas e químicas do látex e crescimento da seringueira em função da calagem e da adubação NPK em dois sistemas de explotação. Ciência Agrotécnica, Lavras, v.27, n.6, 2003, p. 1237-1245.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, B. Princípios das Operações Unitárias. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 1982.

FUJIHARA, M. A.; LOPES, F. G. Sustentabilidade e mudanças climáticas – guia para o amanhã. São Paulo: Editora Senac, 2009.

GAMERO, A. H., SARETTA, C. B. Regulamentação pública e conduta das firmas no sistema agroindustrial da borracha natural entre 1997 e 2000. Revista Economia Sociológica Rural, v.30, n.3, 2002.

GLASSFORD, Stefanie, BYRNE, Bernadette, KAZARIAN, Sergei. Recent applications of ATR FTIR spectroscopy and imaging proteins. Biochimica et Biophysica Acta, 1834, p.2849-2858, 2013.

GOLDTHORP, C.; TAN LAY IM. A review of environmental issues in natural rubber production . The Planter, 72, 1996.

GONÇALVES, P.;MORAES, M.; BORTOLETTO, N.; COSTA, R.; GONÇALVES, E. Genetic variation in growth traits and yield of rubber trees (Hevea brasiliensis) growing in the Brazilian state of São Paulo. Genetics and Molecular Biology, v.28, n.4, 2005, p. 765-772.

GOTO, T. Influence des paramètres moléculaires du latex sur l'hydratation, la rhéologie et les propriétés mécaniques des composites ciment/látex. Tese de doutorado da Université Paris VI – Pierre et Marie Curie, 2006.

GROVES, Sally, LEHRLE, Roy. Natural rubber pyrolisis: study of temperature and thickness dependence indicates dimer formation mechanism. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 19, p. 301-309, 1991.

GUOXI, X. RUI, L., QINHU, T., JINGHUA, L. Journal of Applied Polymer Science, 73, p. 1139, 1999.

HAAG, H., BUENO, N., PEREIRA, J. Exigências minerais em uma cultura de seringueira. In: Simpósio sobre a cultura da seringueira no Estado de São Paulo (1986).

HAMBERG, L.; WALKENSTRÖM, P.; STADING, M.; HERMANSSON, A. Aggregation, viscosity measurements and direct observation of protein coated latex particles under shear. Food Hydrocolloids, 15, p. 139-151 (2001).

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F.X. Thermal analysis – fundamentals and applications to polymer science. Inglaterra: John Wiley & Sons Ltd., 1999.

HAO, Tian. Viscosities of liquids, colloidal suspensions and polymeric systems under zero or non-zero electric field. Advances in Colloid and Interface Science, 142, p. 1-19, 2008.

HAWKEN, P.; LOVINS, A.; LOVINS, H. Capitalismo natural – criando a próxima revolução industrial. São Paulo: Editora Pensamento Cultrix, 2007.

HERCULANO, Rondinelli, SILVA, Cecília Pereira, ERENO, Cibele, GUIMARÃES, Sérgio Augusto, KINOSHITA, Angela, GRAEFF, Carlos Frederico. Natural rubber used as drug delivery system in guided bone regeneration. Materials Research, 12, 2, p. 253-256, 2009.

HIESSL, Sebastian, BÖSE, Dietrich, OETERMANN, Sylvia, EGGERS, Jessica, PIETRUSZKA, Jörg, STEINBÜCHEL, Alexander. Applied and Environmental Microbiology, 80, p. 5231-5240, 2014.

HONORATO, S. Efeito antioxidante de componentes do látex da seringueira e mangabeira sobre a degradação termo-oxidativa do poli (1,4-cis-isopreno) sintético. Dissertação de Mestrado em Química da Universidade Federal do Ceará, 2005.

IBARRA, L., POSADAS, P., ESTEBAN-MARTINEZ, M. Influence of some additives on rheological properties, viscosity, and dynamic mechanical properties in NR compounds. Journal of Applied Polymer Science, 94, p. 332-344, 2004.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICAS. Produção da extração vegetal e da silvicultura, 28, Rio de Janeiro, 2013.

IRSG. International Rubber Study Group. Disponível em < http://rubberasia.com/v2/index.php?option=com_content&view=section&layout=blog&id=8&Itemid=15> . Acesso em: 10 de fevereiro de 2012.

KEHLET, Cindie, CATALANO, Amelia, DITTMER, Jens. Degradation of natural rubber in works of art studied by unilateral NMR and high field NMR spectroscopy. Polymer Degradation and Stability, 107, p. 270-276, 2014.

KURIAKOSE, Baby, VARGHESE, Siby. Short sisal fibre reinforced natural rubber composites: high energy radiation, thermal and ozone degradation. Polymer Degradation and Stability, 44, p. 55-61, 1994.

JACOB, J., LACROTTE, R., SERRES, E., ROUSSEL, D. Le parametres physiologiques du látex d'Hevea brasiliensis. Paris: IRCA, 1987, p. 169.

JACOB, J. L.; LACROTTE, R.; SERRES, E. PRÉVÔT, J., VIDAL, A., ESCHABACH, J., D´AUZAC, J. Mise au point du diagnostic du latex chez l´Hevea. Agritop, v.12, 1988, p. 95-115.

JACOB, Jean Louis, D´AUZAC, Jean, PRÉVÔT, Jean Claude. The composition of natural latex from Hevea brasiliensis. Clinical Reviews in Allergy, 11, p. 325-337, 1993.

JANSSEN, F.; SINCLAIR, E. Plasticity Index Improvers and Method of Use. US Patent 4,020,026 (1977).

JATUPORN, Sridee. Rheological properties of natural rubber latex. Thesis, Suranaree University of Technology, 2006.

JAWJIT, W.; PAVASANT, P.; KROEZE, C. Evaluating environmental performance of concentrated latex production in Thailand. Journal of Cleaner Production, 2013.

KNIGHT, G. Treatment of Rubber Latex. US Patent 4,062,906 (1977).

KURIAKOSE, Baby. Primary processing. Natural rubber: biology, cultivation and technology. Elsevier Science Publishers, 1992.

KOURTI, Theodora, McGREGOR, John, HAMIELEC, Archie, NICOLI, David, ELINGS, Virgil. On line particle size determination during latex production using dynamic light scattering. Polymer Characterization – physical properties, spectroscopic, and chromatographic methods. American Chemical Society, 1990.

LEBLANC, Jean. Nonlinear viscoelasticity of (unvulcanized) natural rubber, derived materials and compounds through LAOS testing. Rubber Chemistry and Technology, 83, p. 65-96, 2010.

LIOUBIMTSEVA, E.; HENEBRY, G. Climate and environmental change in arid Central Asia – impacts, vulnerability and adaptations. Journal of Arid Environmentals, 73, 2009, 963-977.

LITINOV, Victor, DE, Prajna. Spectroscopy of rubbers and rubbery materials. Rapra Technology Ltda., 2002.

LÓPEZ-MORENO, J.; BENISTON, M.; GARCÍA-RUIZ, J.Environmental change and water management in the Pyrenees – facts and future perspectives for Mediterranean mountais. Global and Planetary Change, 61, 2008, 300-312.

LOUIS, M.; HESS, J. Climate change – impacts on and implications for global health. American Journal of Preventive Medicine, 35, 2008.

LUKMAN. International notation for explotation systems. Natural rubber: biology, cultivation and technology. Elsevier Science Publishers, 1992.

MANO, E.; MENDES, L. Introdução a Polímeros. Editora Edgar Blücher, 2ª edição, 1999.

MACOSKO, Christopher. Rheology: principles, measurements and applications. Wiley-VCH, Estados Unidos da América, 1994.

MARK, James. Polymer Data Handbook. Oxford University Press, 1999.

MARK, J.; ERMAN, B.; EIRICH, F. The Science and Technology of Rubber. Elsevier Academic Press, 2005.

MARTINS, M.; MORENO, R.; MCMAHANC, C.; BRICHTAC, J.; GONÇALVES, P.; MATTOSO, L. Thermooxidative study of raw natural rubber from Brazilian IAC 300 series clones. Thermochimica Acta, 474, 2008, p. 62–66.

McCLEMENTS, D.J. Food emulsions: principles, practices and techniques. Boca Raton, CRC Press, 1999.

MESQUITA, A.; OLIVEIRA, L.; CAIRO, P.; VIANA, A. Sazonalidade da produção e características do látex de clones de seringueira em lavras (MG). Bragantia, Campinas, v.65, n.4, 2006, p.633-639.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Brasil será autossuficiente em luvas de látex. Disponível em <http://portalsaude.saude.gov.br/portalsaude/noticia/2792/162/brasil-sera-autossuficiente-em-luvas-de-latex.html> . Acesso em: 13 de fevereiro de 2012.

MORENO, R., GONÇALVES, P., VAIDERGORIN, E.,MATTOSO, L. Avaliação das propriedades da borracha natural de clones da região de Matão –SP. Trabalho apresentado no I Ciclo de Palestras sobre a Heveicultura Paulista, Barretos-SP, 10 a 11 de Novembro, 1998.

MORENO, R.; GONÇALVES, P.; MATTOSO, L. Desempenho da borracha natural crua de novos clones de seringueira (*hevea spp.*) da série IAC para recomendação ao plantio no Estado de São Paulo: I - as propriedades tecnológicas P_0 , PRI (%) e V_R. Circular Técnica, 27, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2005, p. 1-5.

NAWAMAWAT, K.; SAKDAPIPANICH, J.; HO, C.; MA, Y.; SONG, J.; VANCSO, J. Surface nanostructure of Hevea brasiliensis natural rubber latex particles. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 390, p. 157-166 (2011).

OBALI, Zeynep, SEZGI, Naime Asli, DOGU, Timur. Catalytic degradation of polypropylene over alumina loaded mesoporous catalysts. Chemical Engineering Journal, 207-208, p. 421-425, 2012.

OLIVEIRA, A. B.; CRUZ, R. B. da. Seringueira, recomendações básicas para cultivo no Estado do Rio de Janeiro. Nietrói: Pesagro_Rio, 2013.

OLIVEIRA, A. B.; CARMO, C.; CRUZ, R. B. da. A cultura da seringueira no Estado do Rio de Janeiro – perspectivas e recomendações técnicas. Niterói: Pesagro-Rio, 2009.

OLIVEIRA, L., ARRUDA, E de, FAVARO, S., COSTA, R., GONÇALVES, P., JOB, E. Evaluation of thermal behavior of látex membranes from genetically improved rubber tree (*Hevea brasiliensis*). Thermochimica Acta, 445, p. 27-31, 2006.

OMETTO, J. P.; NOBRE, C. Mudanças ambientais globais – desafios para o futuro. Regional Office of the International Geosphere-Biosphere Programme (IGBP). Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Disponível em: <http://www.mudancasglobais.com.br/mudancasglobais/releases/Mudancas_ambientais.pdf>. Acesso em: 20 de maio de 2010.

PAKIANATHAN, S.W.; TATA, S.J.; CHON, L.F. Certain aspects of physiology and biochemistry of latex production, Elsevier Science Publishers, 1992.

PEREIRA, J. E. de Alves. Frutificultura irrigada e agroindústria no Norte-Noroeste Fluminense. Tese de doutorado da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002.

PERRY, R.;, GREEN, D.; MALONEY, J. Perry´s chemical engineers´ handbook. 7a ed., McGraw-Hill, 1999.

POLIFER. Viabilidade econômica – heveicultura x sustentabilidade. Disponível em <http://www.grupopolifer.com.br/index.php?link=implantacao/viabilidade>. Acesso em: 24 de setembro de 2010.

PORTAL DA SAÚDE. Ministério da Saúde. Brasil será autossuficiente em luvas de látex.Disponível em:<http://portalsaude.saude.gov.br/portalsaude/noticia/2792/162/brasil-sera-autossuficiente- em- luvas- delatex.htm>. Acesso em: 13 de fevereiro de 2012.

PORTAL DIA DE CAMPO. Considerações para empreendimentos florestais com seringueira no Brasil. Disponível em <http://www.diadecampo.com.br/zpublisher/materias/Materia.asp?id=31296&secao=Artigos%20Especiais>. Acesso em 18/05/2015.

PIRES, Paulo Agusto, SEOUD, Omar. Espalhamento de luz. Técnicas de caracterização de polímeros. Artliber Editora, São Carlos (SP), 2004.

PREMAKUMARI, D., PANNIKAR, A. Anatomy and ultracytology of latex vessels. Natural rubber: biology, cultivation and technology. Elsevier Science Publishers, 1992.

RAJA, Rajesh, HAGOOD, A., PETERS, M., CROLL, S. Evaluation of natural rubber latex-based PSAs containing aliphatic hydrocarbon tackifier disersions with different softening

points – adhesive properties at different conditions. International Journal of Adhesion and Adhesives, 41, p.160-170, 2013.

RAJAN, V., DIERKES, W., JOSEPH, R., NOORDERMEER, J. Science and technology of rubber reclamation with special attention to NR-based waste latex products. Progress in Poly,er Science, 31, p. 811-834, 2006.

RATTANASOM, R., SUCHIVA, K. Rheological and processing properties of purified natural rubber. Journal of Applied Polymer Science, 98, p. 456-465, 2005.

RATKOVICH, N., HORN, W., HELMUS, F.P., ROSENBERGER, S., NAESSENS, W., NOPENS, I., BENTZEN, T.R. Activated sludge rheology: a critical review on data collection and modeling. Water Research, 47, p. 463-482, 2013.

RIPPEL, Márcia Maria, BRAGANÇA, Fábio do Carmo. Borracha natural e nanocompósitos com argila. Química Nova, 32, 3, p. 818-826, 2009.

ROLERE, Sébastien, LIENGPRAYOON, Siriluck, VAYSSE, Laurent, SAINTE-BEUVE, Jérôme, BONFILS, Frédéric. Investigating natural rubber composition with Fourier Transform Infrared spectroscopy: a rapid and non-destructive method to determine both protein and lipid contents simultaneously. Polymer Testing, 43, p. 83-93, 2015.

SAINTE-BEUVE, J., BONFILS, F., FLORI, A. Relations between Wallace Plasticity and Mw for natural rubber. Journal of Applied Polymer Science, v. 74, 1999, p. 3078-3087.
SANSATSADEEKUL, J.; SAKDAPIPANICH, J.; ROJRUTHAI, P. Characterization of associated proteins and phospholipids in natural rubber látex. Journal of Bioscience and Bioengineering, 111, p. 628-634 (2011).

SANTOS, G. R. dos; MOTHÉ, C. G. Prospecção e perspectivas da borracha natural, Hevea brasiliensis. Revista Analytica, n. 26, 2007.

SANTOS, K., Estudo da fotodegradação de poliisoprenos naturais (borrachas naturais) em radiações específicas do ultravioleta (UV). Univ. Ci. Saúde, Brasília, 2005, p. 303-312.

SATO, A.; CUNHA, R. Influence of temperature on the rheological behavior of jaboticaba pulp. Ciência e Tecnologia de Alimentos, 27, p. 890-896 (2007).

SOARES, N. S.; SILVA, M. L. da; REZENDE, A. M.;, MOURA, A. D. de. Mudanças climáticas e oportunidades de negócios para o setor florestal brasileiro. Centro de Inteligência em Florestas. Análise Conjuntural, 2009.

SOCIOAMBIENTAL. Camisinha de látex nativo é 7% mais resistente e contém menos minerais. Disponível em: <http//: www.socioambiental.org/uc/626/noticia/52714>>. Acesso em: 23 de setembro de 2010.

SHAH, Jasmine, JAN, Muhammad Rasul, ADNAN. Catalytic activity of metal impregnated catalysts for degradation of waste polystyrene. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20, p. 3604-3611, 2014.

SHERIEF, P.M., SETHURAJ, M.R. The role of lipids and proteins in the mechanism of latex vessel plugging in Hevea brasiliensis. Physiologia Plantarum, 42, p. 351-353, 1978.

SILER, D.; CORNISH, K. Measurement of protein in natural rubber latex. Analytical Biochemistry, 229, p.278-281 (1995).

SILVESTEIN, Robert, WEBSTER, David, KIEMLE, David. Spectrometric identification of organic compounds. John Wiley and Sons, 2005.

STEFFE, J. F. Rheological methods in food process engineering. Michigan: Freeman Press, 1996.

SRIDEE, Jatuporn. Rheological properties of natural rubber latex. Dissertação de mestrado em Engenharia de Polímeros, Suranaree University of Technology, Índia, 2006.

SRITANYARAT, W.; PEARCE, G.; SIEMS, W.; RYAN, C.; WITITSUAWANNAKUL, R.; WITITSUAWANNAKUL, D. Isolation and characterization of isoinhibitors of the potato protease inhibitor I family from the latex of the rubber trees, Hevea brasiliensis. Phytochemistry, 67, p.1644-1650 (2006).

SUBRAMANIAN, A. Gel permeation chromatography of natural rubber. Rubber Chemistry and Technology, 45, p. 346-358, 1972.

TONNEAU, J. P.; SABOURIN, E. Agricultura familiar – interação entre políticas públicas e dinâmicas locais. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2007.

TORMENTO, L. Borracha natural. Disponível em: <http://www.borrachaatual.com.br/abtb/73/abtb_ed73_3pag.pdf> Acesso em: 04 de julho de 2009.

TSUCHII, A, SUZUKI, T, TAKEDA, K. Microbial degradation of natural rubber vulcanizates. Applied Environmental Microbiology, 50, p. 965-970, 1985.

VINOD, V., VARHESE, S., KURIAKOSE, B. Degradation behavior of natural rubber aluminium powder composites: effect of heat, ozone and high energy radiation. Polymer Degradation and Stability, v.75, 2001, p.405-412.

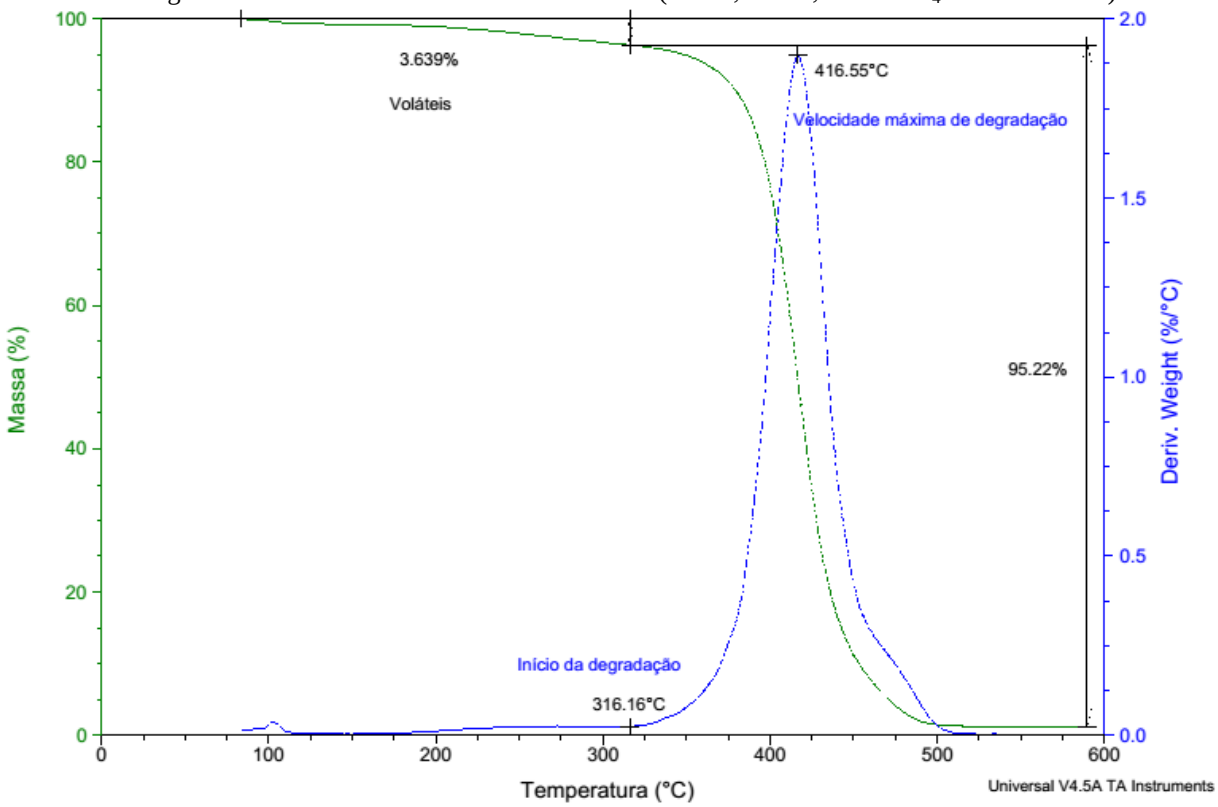
WITITSUWANNAKUL, Rapepun, RUKSEREE, Kamonchanok, KANOKWIROON, Kamonwan, WITITSUWANNAKUL, Dhyraios. A rubber particle protein specific for Hevea latex lectin binding involved in latex coagulation. Phytochemistry, 69, p. 1111-1118, 2008.

YEANG, Hoong Yeet, YUSOF, Faridah, ABDULLAH, Latifah. Precipitation of Hevea brasiliensis latex proteins with trichloroacetic acid and phosphotungstic acid in preparation for the lowry protein assay. Analytical Biochemistry, 226, p. 35-43, 1995.

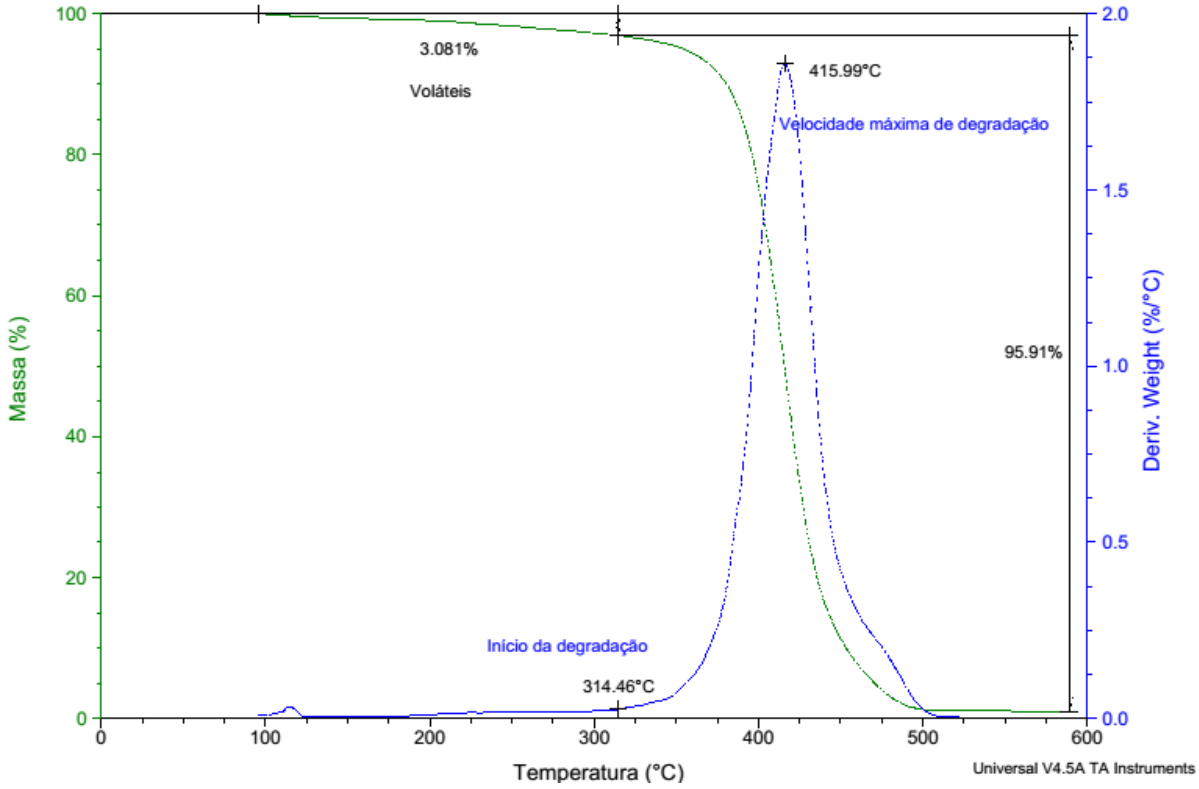
YIP, Esah, CACIOLI, Paul. The manufacture of gloves from natural rubber latex. Journal of Allergy and Clinical Immunology, 110, 2, p. 3-14, 2002.

APÊNDICE A – Termogramas de filmes obtidos a partir de NRL diluídos

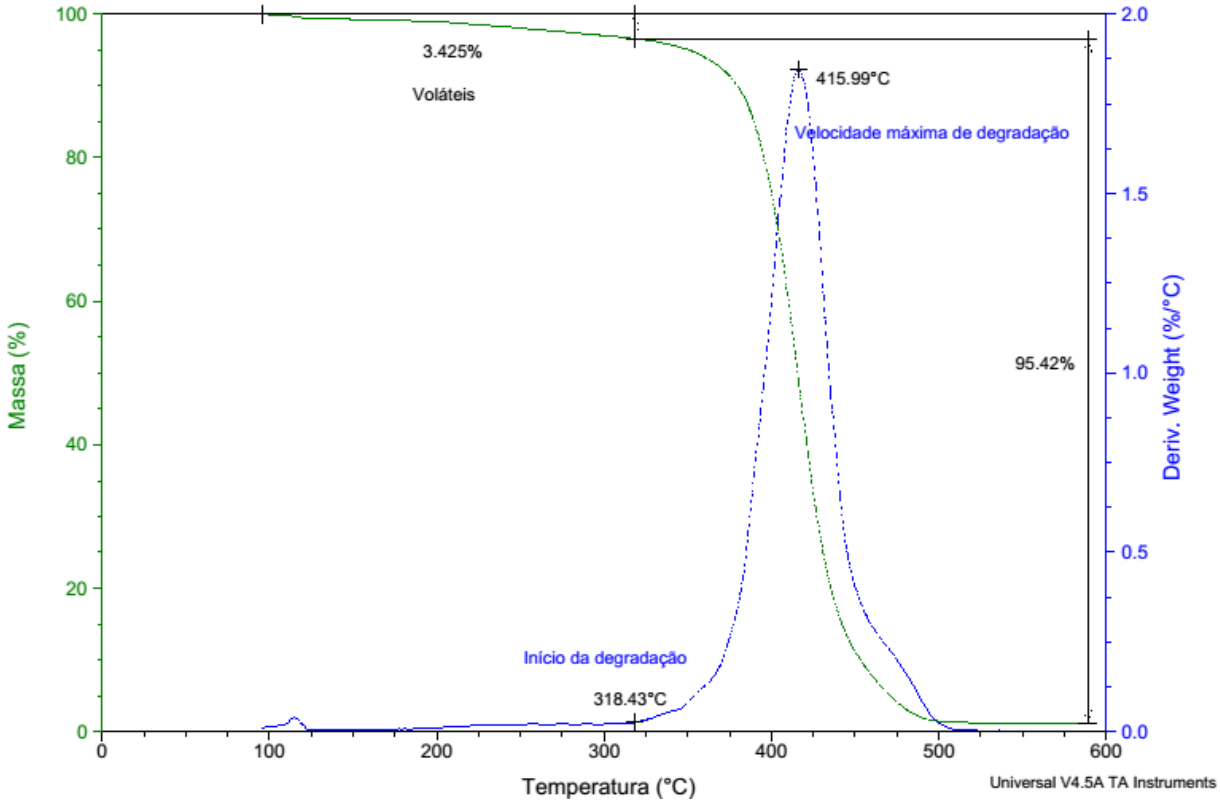
Termograma de amostra de NRL nacional *in natura* (NRL1, com 0,2% de NH_4OH e 50% TST).



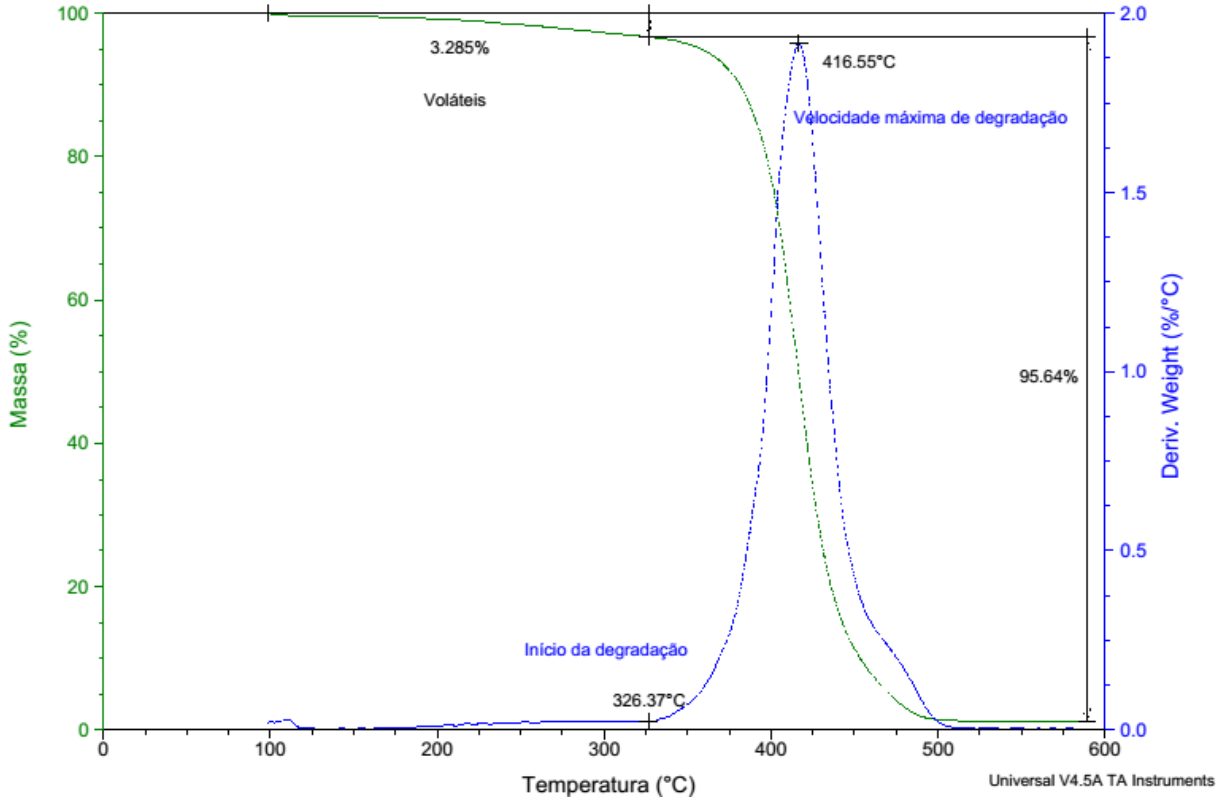
Termograma de amostra de NRL nacional *in natura* (NRL2, com teor de NH_4OH superior a 0,6% e 25% TST).



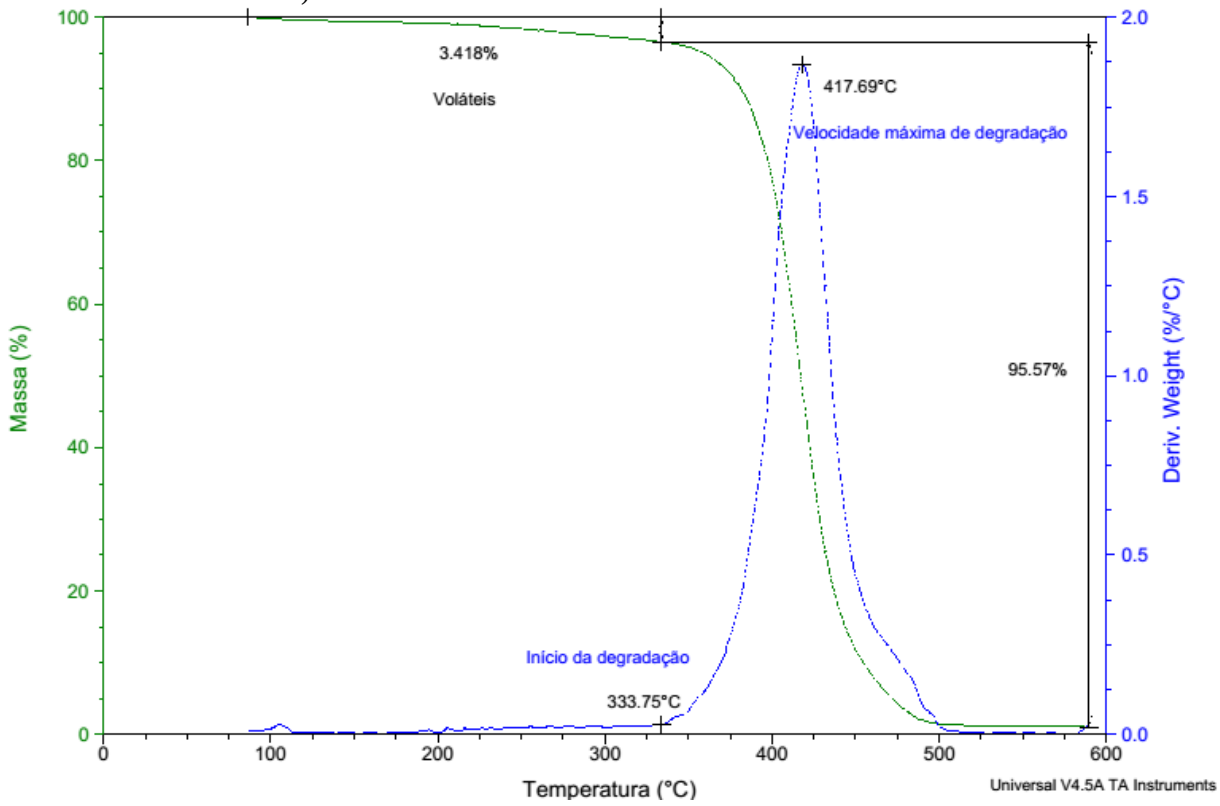
Termograma de amostra de NRL nacional *in natura* (NRL2, com teor de NH_4OH superior a 0,6% e 50% TST).



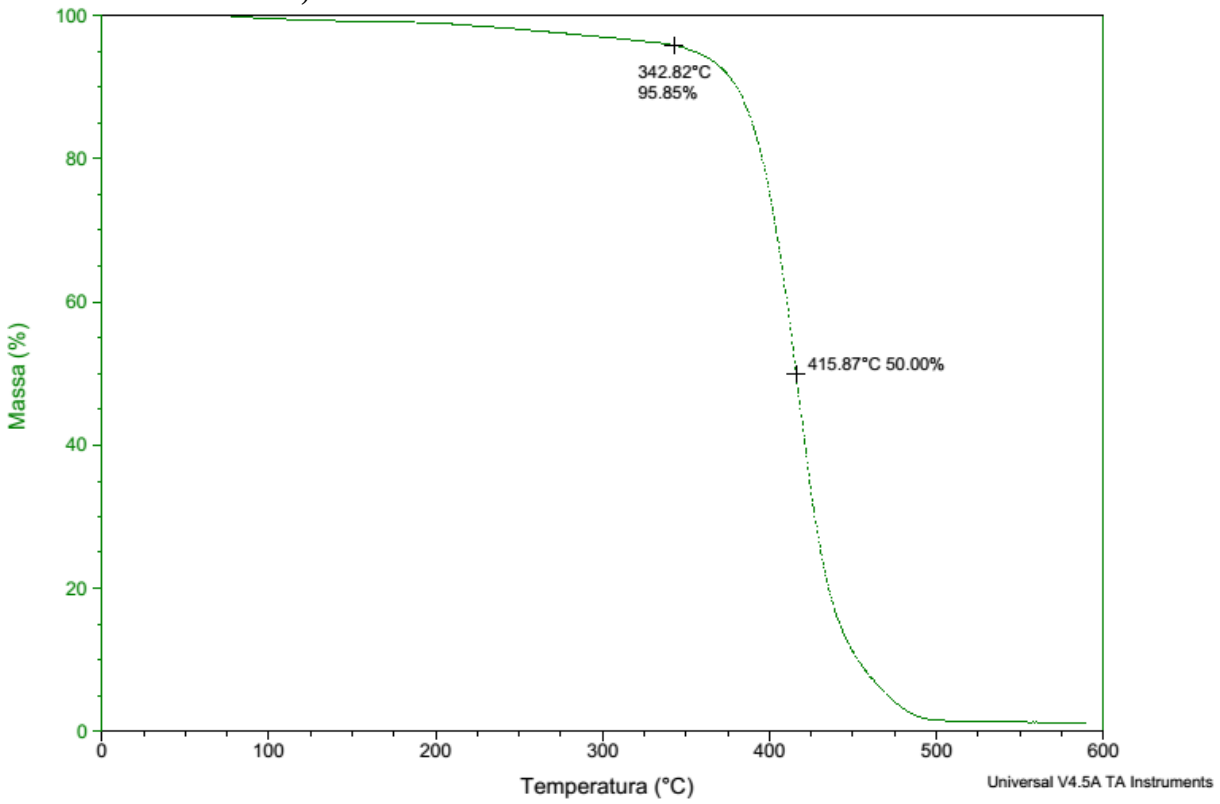
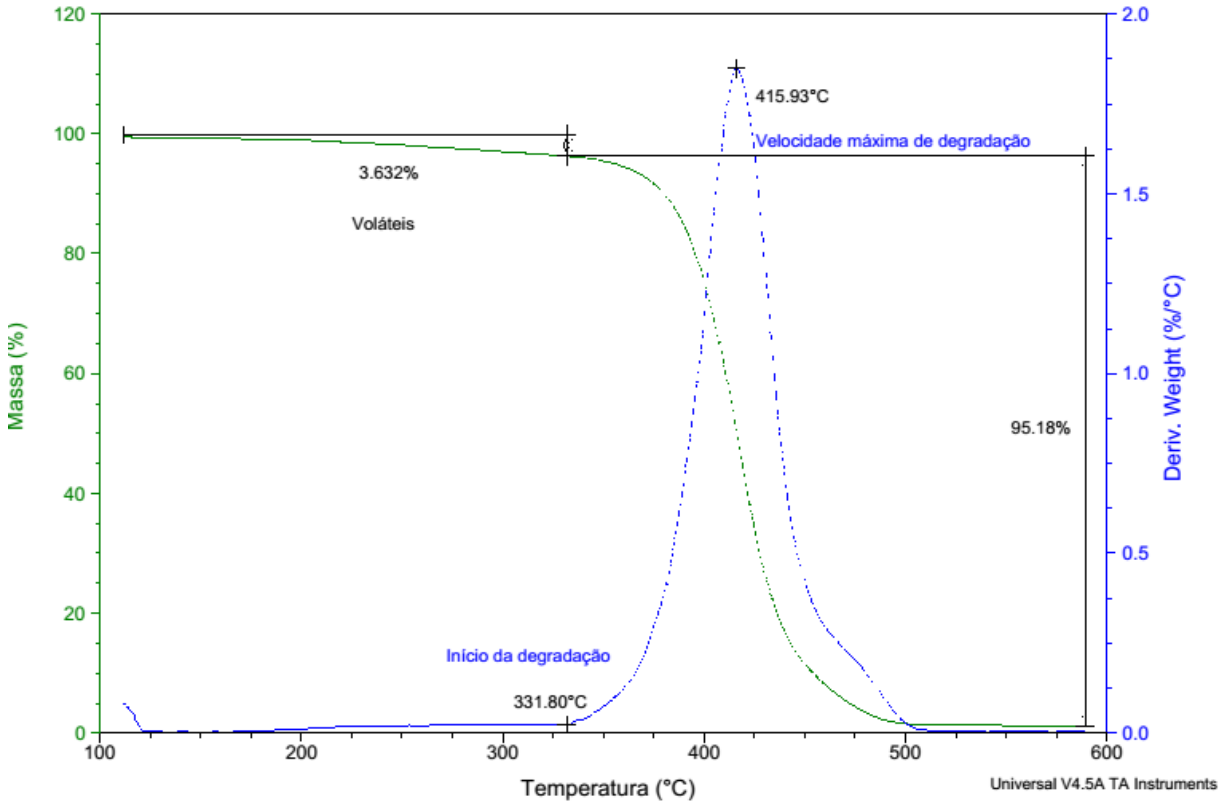
Termograma de amostra de NRL importada *in natura* (NRL3, com teor de NH_4OH superior a 1,5% e diluída a 25% TST).



Termograma de amostra de NRL importada *in natura* (NRL3, com teor de NH_4OH superior a 1,5% e diluída a 50% TST).



Termograma de amostra de NRL importada *in natura* (NRL4, com teor de NH_4OH superior a 1,5% e diluída a 25% TST).



Termograma de amostra de NRL importada *in natura* (NRL4, com teor de NH_4OH superior a 1,5% e diluída a 50% TST).