



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Estudo das características do látex e da borracha de  
*Hevea brasiliensis* cultivadas e nativas da Amazônia**

**JOÃO BOSCO RODRIGUES PERES JÚNIOR**

Brasília – DF

Março, 2019

**JOÃO BOSCO RODRIGUES PERES JÚNIOR**

**Estudo das características do látex e da borracha de  
*Hevea brasiliensis* cultivadas e nativas da Amazônia**

Tese apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Química do  
Instituto de Química da Universidade de  
Brasília, como requisito parcial para a  
obtenção do título de Doutor em Química.

**Orientador: Prof. Dr. Floriano Pastore Júnior**

Brasília – DF  
Março, 2019



## Folha de Aprovação

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese do aluno **João Bosco Rodrigues Peres Júnior**, matrícula nº **14/0192026**, intitulada “*Estudo das características do látex e da borracha de Hevea brasiliensis cultivadas e nativas da Amazônia*”, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 26 de março de 2019.

Prof. Dr. Floriano Pastore Júnior  
Presidente da Banca (IQ/UnB)

Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria José Araújo Sales  
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof.<sup>a</sup> Dra. Suélia de Siqueira Rodrigues Fleury Rosa  
Membro Titular (FGA/UnB)

Dr. Nilton Tadeu Vilela Junqueira  
Membro Titular (Embrapa Cerrados)

Prof.<sup>a</sup> Dra. Fernanda Ribeiro do Carmo Damasceno  
Membro Suplente (UFRJ - UnB)

Em 26 de março de 2019.

*Aos meus avós João e Marta Peres, in memoriam,  
por tudo que me significaram.*

## AGRADECIMENTOS

---

À minha mãe Maria Peres, pela confiança e motivação durante todos esses anos.

Aos meus irmãos Nathália Peres e Victor Peres pela força e companheirismo.

Ao meu orientador professor Dr. Floriano Pastore Jr, primeiramente por me apresentar esse fantástico e maravilhoso universo do látex natural, pelas maravilhosas experiências na Amazônia e pela valorosa orientação.

Ao professor Dr. Jurandir Rodrigues de Souza, do qual seus conselhos sempre serão lembrados e por aceitar o desafio de me orientar por boa parte do doutorado.

À toda equipe do Laboratório de Tecnologia Química (LATEQ - UnB), em especial a Júlia Ornelas, Natália Stefânia, Manoel Messias e Felipe Navarro, pelas experiências vividas e conhecimentos adquiridos.

Ao Luiz Carlos Pimentel, pela valiosa amizade e por todo suporte e dedicação durante essa trajetória, sempre incansável, em especial nas coletas.

Ao Tiago S. Alves Muniz, pelo apoio na coleta em Boim e pelas valiosas contribuições sobre a história do látex na Amazônia.

Ao Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros, nas pessoas das Sras. Viviane Meyer Hammel Lovison e Karin Janete Stein Brito, pelo apoio nas caracterizações das propriedades físico-mecânicas das amostras de borracha.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em especial à professora Dra. Marly Maldaner Jacobi, por todo suporte com as análises de cromatografia por permeação em gel.

Ao Laboratório de Produtos Florestais do Serviço Florestal Brasileiro, pela cessão do viscosímetro Brookfield.

À Agropecuária Morais Ferrari, nas pessoas do arquiteto Fernando Morais Ferrari, e dos técnicos Niusmar dos Santos Noronha e Adão Carlos Pereira, pelo apoio permanente durante as coletas de látex e acolhida no seringal em Goianésia - GO.

Ao Sr. Flávio Rogério da Silva, seringalista da Cidade Ocidental - GO, e seu gerente Sr. Giovanni Borges, pelo apoio no fornecimento de látex para realização das determinações preliminares.

Ao Departamento de Genética e Morfologia, nas pessoas do prof. Dr. Ricardo Bentes de Azevedo e da Dra. Karen Rapp Py-Daniel pelo atencioso apoio nos trabalhos com o equipamento Zetasiser Nano.

Ao Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBIO), unidade de Santarém - PA, pela autorização para as coletas na FLONA Tapajós e na RESEX Tapajós - Arapiuns.

Ao Instituto de Estudos Integrados Cidadão da Amazônia – INEA, na pessoa de sua diretora Maria Rosenildes Rodrigues, pelo apoio durante a realização das coletas nas comunidades de Jamaraquá e Maguari.

Às Comunidades de Jamaraquá e Maguari, em especial aos comunitários Dido e Arimar, pelo acolhimento e ajuda na realização das coletas.

Ao Sr. José Gomes, seringueiro na cidade de Belterra, Estradas 7 com 10, que muito gentilmente cedeu seu tempo, sua casa e suas preciosas seringueiras.

À comunidade de Boim, em especial ao Sr. João Dantas que contribuiu decisivamente na localização das seringueiras anciãs, na coleta das amostras e também ao comunitário Luxa pelo apoio logístico.

Ao Projeto Rapha<sup>®</sup>, pelo suporte nas coletas realizadas em Boim.

À comunidade do Estirão, município de Tarauacá, AC, em Especial ao Sr. Manoel, que ajudou com as coletas, cedeu sua casa e seu tempo para nos atender.

À SOS Amazônia e à Cooperativa dos Seringueiros de Tarauacá, nas pessoas dos Srs. Adson Benigno e Erismar Silva, pelo suporte nas coletas realizadas no Acre.

Ao *Brazilian Chapter da Rubber Division (ACS)*, na pessoa do Eng. Jorge Battastine, *in memorian*, e à Associação Brasileira de Tecnologia de Borracha pelo apoio.

E à UnB e ao Instituto de Química, onde vivi essa aventura.

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

A presente tese teve por objetivo maior comparar a borracha de *Hevea brasiliensis* da Amazônia com árvores de clones cultivados. Uma meta especial desse trabalho consistiu em fazer com que uma das amostras da Amazônia fosse extraída das seringueiras anciãs de Boim - Pará, de onde se tem informação que saíram as 70.000 sementes, pelas mãos de Henry Wickham, em 1876, para a domesticação internacional da espécie, e comparar com a seringueira mais plantada no planeta, o Clone RRIM 600. Outras duas amostras amazônicas saíram da mesma região no Pará, uma de plantios caboclos às margens do Rio Tapajós, e outra de Belterra, de plantios históricos remanescentes da Companhia Ford. Uma quarta amostra nativa da Amazônia foi coletada no município de Tarauacá, Acre, no extremo oeste da Região Norte do Brasil. As amostras dos cinco clones de cultivo, RRIM 600, GT 1, PR 255, PB 235 e PB 217, vieram de plantios de Goianésia - GO. De todas as amostras, foram determinadas as principais propriedades do coloide tais como pH, viscosidade, DRC, TSC, diâmetro da partícula, lipídios totais e proteínas totais. Também foram determinados o teor de gel, a massa molar e sua distribuição, como as principais características do polímero. Finalmente, das amostras amazônicas e do RRIM 600, foram determinadas as principais propriedades mecânicas para material não vulcanizado, tensão e alongamento na ruptura, dureza e resistência ao rasgamento. Foram encontradas diferenças entre as amostras da Amazônia e de plantio. Essas diferenças podem ser justificadas pela baixa frequência de corte das árvores da Amazônia e também pela variação genotípica. Com isso, para entender a variação entre os diferentes genótipos de *Hevea*, o trabalho avaliou, ainda, a variação coloidal entre diferentes indivíduos de cada um dos cinco clones de cultivo, para identificar possíveis similaridades. A análise hierárquica de agrupamento dos resultados das propriedades coloidais indicou a formação de três grupos: 1º) PB 235 e PB 217; 2º) RRIM 600 e PR 255; e 3º) RRIM 600 e GT 1. Ao que tudo indica, esses agrupamentos se deram em função da origem parental de cada clone. Também se pode concluir que a variação intra-clonal era baixa, permitindo trabalhar com a mistura dos látex dos indivíduos. Com isso, as amostras da Amazônia foram confrontadas com a amostra RRIM 600 com relação às propriedades coloidais, poliméricas e físico-mecânicas. Observou-se que a amostra de borracha do Acre, no extremo oeste da Amazônia, apresentou a maior massa molar, enquanto a amostra de Belterra forneceu os maiores valores para as propriedades mecânicas. Por outro lado, o clone RRIM 600 apresentou singular similaridade com a amostra de Boim, evidenciando o seu parentesco próximo. O presente trabalho é um dos poucos estudos, se não o único, realizado com látex dessas seringueiras anciãs de Boim.

**Palavras e expressões-chave:** borrachas da Amazônia, látex, borracha nativa, caracterização e clones de seringueira.

The main objective of this thesis was to compare the rubber of *Hevea brasiliensis* from the Amazon with trees of cultivated clones. A special goal of this work was to have as one of the samples from Amazonia being extracted from the rubber trees of Boim - Pará, where, as it is believed, were collected the 70,000 seeds by Henry Wickham, in 1876 for the international domestication of the species, and compare with the most planted rubber tree on the planet, the Clone RRIM 600. Two other Amazonian samples came from the same region in Pará, one from *Caboclo* (direct seed) plantations on the banks of the Tapajós River, and another one from Belterra, in the remaining historical plantations of the Ford Company. A fourth native sample from the Amazon was collected in the municipality of Tarauacá - Acre, in the extreme west of the Northern Region of Brazil. Samples from the five cultivation clones, RRIM 600, GT 1, PR 255, PB 235 and PB 217, came from plantations in Goianésia - GO. The main colloidal properties, such as pH, viscosity, DRC, TSC, particle diameter, total lipids, and total proteins, were determined for all samples. Gel content, molar mass, and its distribution were also determined for all samples, as the main polymer characteristics. Finally, in compliment to those properties, the main mechanical properties for non-vulcanized rubbers, such as tension and elongation at break, hardness and tear resistance, were determined for the Amazonian samples and RRIM 600. Significant differences were found between Amazon and planting samples. These differences can be justified by the low tapping frequency of the Amazonian trees and also by genotypic variation. Thus, in order to understand the variation between different *Hevea* genotypes, the work also evaluated the colloidal properties variation among different individuals from each of the five cultivation clones to identify possible similarities. The colloidal properties results hierarchical cluster analysis indicated the formation of three groups: 1<sup>st</sup>) PB 235 and PB 217; 2<sup>nd</sup>) RRIM 600 and PR 255; and 3<sup>rd</sup>) RRIM 600 and GT 1. These clusters were apparently based on the parental origin of each clone. It can also be concluded that the intra-clonal variation was low, allowing to work with the mixture of the latex of the individuals. With this, the samples of the Amazon were confronted with the RRIM 600 sample in relation to the colloidal, polymeric and physicochemical properties. It was observed that the rubber sample from Acre, in the extreme western part of the Amazon, presented the largest molar mass, while the Belterra sample provided the highest values for the mechanical properties. On the other hand, the clone RRIM 600 presented a unique similarity to the Boim sample, evidencing its close relationship. The present work is one of the few studies, if not the only, carried out with the latex of these elderly rubber trees of Boim.

**Keywords and phrases:** rubbers from Amazonia, latex, native rubber, characterization and rubber tree clones.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

---

<b>Figura 1.</b> Seringueira anciã de Boim, na Amazônia. (Fonte: LATEQ - IQ - UnB). ....	<b>22</b>
<b>Figura 2.</b> Plantação comercial de <i>Hevea brasiliensis</i> em Cidade Ocidental - GO. (Fonte: LATEQ - IQ - UnB). .....	<b>23</b>
<b>Figura 3.</b> Genealogia dos principais clones plantados atualmente. Os clones mais modernos foram criados a partir de dez clones (*). (Fonte: Adaptado de PRIYADARSHAN (2017)). .....	<b>25</b>
<b>Figura 4.</b> Látex de BN sendo coletado de <i>Hevea brasiliensis</i> . (Fonte: LATEQ - IQ - UnB). .....	<b>26</b>
<b>Figura 5.</b> Obtenção de borracha a partir do látex. (Fonte: Adaptado de SPM MALAYSIA IPTV (2016)). .....	<b>28</b>
<b>Figura 6.</b> Ilustração do processo de obtenção do LN concentrado e os demais produtos comerciais de borracha. (Fonte: Adaptado de (REIS, 2015)). .....	<b>29</b>
<b>Figura 7.</b> Modelo de partícula de borracha constituída por uma dupla camada protetora de proteínas e fosfolipídios proposto por BLACKLEY. (Fonte: Adaptado de NAWAMAWAT <i>et al.</i> (2011)). .....	<b>33</b>
<b>Figura 8.</b> Modelo de partícula de borracha composto por monocamada mista de proteínas e fosfolipídios. (Fonte: Adaptado de NAWAMAWAT <i>et al.</i> (2011)). ....	<b>34</b>
<b>Figura 9.</b> Modelo de partícula de borracha composta por uma camada estratificada de proteínas e lipídios. (Fonte: Adaptado de (ROCHETTE <i>et al.</i> (2013)). .....	<b>34</b>
<b>Figura 10.</b> Modelo da molécula de isopreno com interações no $\omega$ -final com as proteínas e fosfolipídios no $\alpha$ -final. (adaptado de BERTHELOT <i>et al.</i> (2014)). ..	<b>35</b>
<b>Figura 11.</b> Rota biossintética de obtenção de IPP e DMAPP via rota do mevalonato. (adaptado de BOUVIER, RAHIER e CAMARA (2005)). .....	<b>37</b>
<b>Figura 12.</b> Rota biossintética de obtenção de IPP e DMAPP via rota do metileritritol. (adaptado de BOUVIER, RAHIER e CAMARA (2005)). .....	<b>38</b>
<b>Figura 13.</b> Esquema biosintético da formação de <i>cis</i> -1,4-poliisopreno. (Fonte: Adaptado de CORNISH (1993)). .....	<b>39</b>
<b>Figura 14.</b> Incorporação de IPP na superfície da partícula de borracha. (Fonte: Adaptado de PUSKAS, CHIANG e BARKAKATY (2014)). .....	<b>40</b>

<b>Figura 15.</b> Iniciação e propagação da biossíntese. (Fonte: Adaptado de PUSKAS <i>et al.</i> (2006)).	<b>41</b>
<b>Figura 16.</b> Representação do processo de cristalização que a BN sofre após sua deformação. (Fonte: Adaptado de HUNEAU (2011)).	<b>42</b>
<b>Figura 17.</b> Histórico do extrativismo da borracha na Amazônia. (Fonte: Adaptado de SARMENTO, RESCK e PASTORE JR. (2003))	<b>47</b>
<b>Figura 18.</b> Declínio da produção Amazônia nas últimas três décadas. (Fonte: Adaptado de IBGE (2018)).	<b>48</b>
<b>Figura 19.</b> Representação de uma colocação, nome dado a área sobre proteção do seringueiro que conta com 3 a 4 estradas de seringueiras. (Fonte: Adaptado de STONE-JOVICICH (2007)).	<b>49</b>
<b>Figura 20.</b> Localização espacial dos locais coletados.	<b>51</b>
<b>Figura 21.</b> Coleta de seringueiras nativas da comunidade do Estirão – AC.	<b>52</b>
<b>Figura 22.</b> Seringueiras plantadas de forma cabocla na comunidade de Jamaraquá na cidade Belterra - PA.	<b>52</b>
<b>Figura 23.</b> Seringueiras centenárias na comunidade de Boim - PA.	<b>53</b>
<b>Figura 24.</b> Seringueiras de alta produtividade em Belterra - PA.	<b>53</b>
<b>Figura 25.</b> Coleta de solo.	<b>55</b>
<b>Figura 26.</b> Modelo proposto da microestrutura da BN. (Fonte: Adaptado de NUNANAN <i>et al.</i> (2018)).	<b>60</b>
<b>Figura 27.</b> Espectro de FTIR das amostras de BN da Amazônia e RRIM 600.	<b>64</b>
<b>Figura 28.</b> Variação do pH entre as amostras estudadas.	<b>66</b>
<b>Figura 29.</b> Variação do DRC, TSC e constituintes não-borracha das amostras estudadas.	<b>67</b>
<b>Figura 30.</b> Distribuição do diâmetro de partícula das amostras de LN.	<b>68</b>
<b>Figura 31.</b> Variação da viscosidade das amostras estudadas.	<b>69</b>
<b>Figura 32.</b> Distribuição da massa molar das amostras.	<b>72</b>
<b>Figura 33.</b> Box-plot da variação do pH das amostras de látex coletadas dos clones GT 1, PB 217, PB 235, PR 255 e RRIM 600.	<b>74</b>

<b>Figura 34.</b> Box-plot da variação de viscosidade das amostras de látex coletadas dos clones GT 1, PB 217, PB 235, PR 255 e RRIM 600. ....	<b>75</b>
<b>Figura 35.</b> Box-plot da variação DRC e TSC das amostras de látex coletadas dos clones GT 1, PB 217, PB 235, PR 255 e RRIM 600. ....	<b>76</b>
<b>Figura 36.</b> Box-plot da variação da distribuição do diâmetro da partícula das amostras de látex coletadas dos clones GT 1, PB 217, PB 235, PR 255 e RRIM 600. ....	<b>77</b>
<b>Figura 37.</b> Dendograma construído utilizando-se as variáveis: pH, DRC, TSC e diâmetro da partícula. ....	<b>79</b>
<b>Figura 38.</b> Genealogia dos clones estudados. (Fonte: Adaptado de PRIYADARSHAN (2017)). ....	<b>80</b>
<b>Figura 39.</b> Dendograma construído utilizando-se as variáveis colidais, poliméricas e físico-mecânicas das amostras RRIM 600, BOIM, TAPAJÓS, BELTERRA E ACRE. ....	<b>85</b>

## LISTA DE TABELAS

---

<b>Tabela 1.</b> Lista de algumas proteínas presentes no látex natural com suas funções e características.....	<b>32</b>
<b>Tabela 2.</b> Detalhamento do local e tipo das amostras. ....	<b>54</b>
<b>Tabela 3.</b> Média e desvio padrão das propriedades coloidais estudadas: pH, viscosidade, DRC, TSC, não-borracha, diâmetro da partícula, lipídios e proteínas. ....	<b>65</b>
<b>Tabela 4.</b> Média e desvio padrão das propriedades dos elastômeros: teor de gel, massa molar médio (Mn), massa molar ponderal médio (Mw) e índice de polidispersão (Mw/Mn).....	<b>70</b>
<b>Tabela 5.</b> Média, desvio padrão e coeficiente de variação das propriedades coloidais estudadas: pH, viscosidade, DRC, TSC, conteúdo não-borracha e diâmetro da partícula. ....	<b>74</b>
<b>Tabela 6.</b> Caracterização da composição das amostras de solo dos clones RRIM 600, GT 1, PB 235, PB 217, PR 255 E GT 1. ....	<b>77</b>
<b>Tabela 7.</b> Média e desvio padrão dos valores de pH, viscosidade, diâmetro da partícula, DRC, TSC, teor de gel, lipídios totais e proteínas totais nas amostras de látex de <i>Hevea brasiliensis</i> estudadas.....	<b>82</b>
<b>Tabela 8.</b> Massa molar e polidispersão das amostras de borracha estudadas. ....	<b>83</b>
<b>Tabela 9.</b> Média e desvio padrão das propriedades físico mecânicas estudadas: dureza, tensão de ruptura, alongamento na ruptura, módulo a 100 e 300 % e rasgamento das amostras ACRE, BELTERRA, TAPAJÓS, BOIM e RRIM 600. ....	<b>83</b>
<b>Tabela 10.</b> Composição do solo das amostras ACRE, BELTERRA, TAPAJÓS, BOIM e RRIM 600.....	<b>84</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

---

$\overline{Mw}$	Massa molar ponderal média
$\overline{Mn}$	Massa molar média
<b>ANOVA</b>	Análise de variância unidimensional
<b>APP</b>	Compostos alílicos pirofosfatados
<b>BN</b>	Borracha natural
<b>CV</b>	Coefficiente de variação
<b>DLS</b>	Espalhamento dinâmico da luz
<b>DMAPP</b>	Dimetil-alil pirofosfato
<b>DRC</b>	Conteúdo de borracha seca
<b>FDL</b>	Folha de Defumação Líquida
<b>FPP</b>	Farnesil pirofosfato
<b>FSA</b>	Folha Semi-Artefato
<b>FT-IR</b>	Espectroscopia de Infravermelho
<b>GGPP</b>	Geranilgeranil pirofosfato
<b>GPP</b>	Geranil pirofosfato
<b>GT</b>	Gondang Tapen, Indonésia
<b>HCA</b>	Análise Hierárquica de Agrupamentos
<b>HMG-CoA</b>	3-hidroxi-3-methyl-glutaril-CoA
<b>HPP</b>	Ácido pirofosfórico
<b>IAC</b>	Instituto Agronômico de Campinas
<b>IPP</b>	Isopentenil pirofosfato
<b>LN</b>	Látex natural
<b>MEP</b>	Metileritritol fosfato
<b>MEV</b>	Mevalonato
<b>MnSOD</b>	Enzima superóxido dismutase dependente do manganês
<b>MO</b>	Matéria orgânica
<b>MX</b>	Monômero
<b>PB</b>	Prang Besar, Malásia
<b>PR</b>	Profestation Voor Rubber, Indonésia
<b>RAPD</b>	Amplificação aleatória de DNA polimórfico
<b>RRIM</b>	Rubber Institute of Malaysia, Malásia
<b>s</b>	Desvio padrão

<b>TSC</b>	Conteúdo de sólidos totais
<b>TSR</b>	Borracha tecnicamente especificada (do inglês: <i>technically specified rubbers</i> )
<b>X</b>	Pirofosfato
<b>Y</b>	Enzima auxiliada por cofatores

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>20</b>
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>21</b>
3.1. A SERINGUEIRA ( <i>HEVEA BRASILIENSIS</i> ) .....	21
3.2. O LÁTEX E A BORRACHA NATURAL.....	26
3.2.1. <i>Composição do látex natural</i> .....	29
3.2.2. <i>Partículas de borracha</i> .....	33
3.2.3. <i>Outros constituintes</i> .....	35
3.2.4. <i>Biossíntese da borracha natural</i> .....	36
3.3. PROPRIEDADES DA BORRACHA NATURAL.....	41
3.4. O BRASIL, A BORRACHA E A AMAZÔNIA .....	43
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>51</b>
4.1. LOCAIS DE COLETA E AMOSTRAS .....	51
4.2. CARACTERIZAÇÃO DO LÁTEX E DA BORRACHA .....	55
4.2.1. <i>Coleta do látex</i> .....	55
4.2.2. <i>Determinação de pH</i> .....	55
4.2.3. <i>Determinação de viscosidade</i> .....	56
4.2.4. <i>Determinação do diâmetro da partícula</i> .....	56
4.2.5. <i>Determinação do conteúdo de sólidos totais (TSC)</i> .....	56
4.2.6. <i>Determinação do conteúdo de borracha seca (DRC)</i> .....	57
4.2.7. <i>Determinação do conteúdo não-borracha</i> .....	57
4.2.8. <i>Determinação do conteúdo de gel</i> .....	57
4.2.9. <i>Determinação de lipídios totais</i> .....	58
4.2.10. <i>Determinação das proteínas totais</i> .....	58
4.2.11. <i>Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)</i> .....	59
4.2.12. <i>Determinação da massa molar</i> .....	61
4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS .....	61
4.3.1. <i>Resistência à tração</i> .....	61
4.3.2. <i>Determinação da resistência ao rasgo</i> .....	61

4.3.3. <i>Determinação da dureza Shore</i> .....	62
4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS .....	62
4.4.1. <i>Determinação do pH e acidez potencial</i> .....	62
4.4.2. <i>Determinação de íons trocáveis (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>)</i> .....	62
4.4.3. <i>Carbono orgânico</i> .....	63
4.5. ANÁLISE DOS DADOS .....	63
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>64</b>
5.1. IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS NATIVAS .....	64
5.2. CARACTERIZAÇÃO COLOIDAL DO LÁTEX .....	65
5.3. PROPRIEDADES DO POLÍMERO .....	70
5.4. VARIABILIDADE CLONAL DAS CARACTERÍSTICAS COLOIDAIS DO LÁTEX NATURAL .....	73
5.5. COMPARANDO AS AMOSTRAS DA AMAZÔNIA COM O CLONE RRIM 600 .....	81
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>87</b>
<b>7. PERSPECTIVAS .....</b>	<b>88</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>89</b>



## 1. INTRODUÇÃO

---

As primeiras referências à borracha surgiram logo após Cristóvão Colombo retornar à Europa de sua segunda viagem ao Novo Mundo, realizada de 1495 a 1496, quando registrou que os nativos brincavam com bolas elásticas produzidas a partir de uma substância até então desconhecida aos colonizadores estrangeiros (MORAWETZ, 2000). Alguns séculos depois, essa substância seria descrita como a borracha natural (**BN**), um biopolímero produzido por algumas espécies de plantas e que se transformou em um dos pilares para o desenvolvimento do mundo moderno e contemporâneo (BLACKLEY, 1997a; PUSKAS; CHIANG; BARKAKATY, 2014).

A BN é sintetizada no látex natural (**LN**), um sistema coloidal complexo produzido por aproximadamente 12.500 espécies de plantas e fungos, das quais 2.500 sintetizam a BN, sendo que, de todas elas, apenas a *Hevea brasiliensis*, a tradicional seringueira, é capaz de produzir BN de alta qualidade e em quantidade que viabilize economicamente sua extração (LUO *et al.*, 1995; CORNISH, 2001a; KEKWICK, 2001).

A BN, originada da seringueira, apresenta incomparáveis propriedades como elasticidade, flexibilidade, resistências à abrasão e corrosão e impermeabilidade seletiva a líquidos e gases (GRONOVER; WAHLER; PRÜFER, 2011), o que a torna bastante superior aos similares sintéticos para usos e aplicações específicas, principalmente aqueles submetidos a condições de desgaste elevado do material (VAN; POIRIER, 2007). Devido a essas características, a BN é de fundamental importância econômica, sendo utilizada na fabricação de milhares de produtos, incluindo pneus, peças automotivas, dispositivos médicos, luvas, preservativos (camisinhas), materiais descartáveis e incontáveis produtos de uso cotidiano (VAN; POIRIER, 2007).

A Região Amazônica abriga o berço genético da seringueira e o Brasil já foi, no século XIX, o maior produtor de BN, produzida, então, inteiramente a partir da floresta e isso foi responsável por escrever uma parte da história do país (PRIYADARSHAN, 2017). No entanto, como ocorre normalmente com os produtos de extrativismo vegetal, a domesticação da espécie desloca o eixo da produção do modo extrativista

para o cultivo (LEAKEY; TOMICH, 1998). Para a BN, essa transição se fez efetiva a partir das décadas iniciais do século XX, com a entrada no mercado da borracha produzida em seringais de cultivo do Sudeste da Ásia. Essa produção de cultivo se originou das chamadas árvores de Wickham, que tiveram origem nas 70.000 sementes que, acredita-se tenham sido coletadas em Boim, uma pequena e antiga comunidade, localizada à margem esquerda do Rio Tapajós, a 90 km da cidade de Santarém, na região oeste do Estado do Pará (PRIYADARSHAN; CLÉMENT-DEMANGE, 2004; CLÉMENT-DEMANGE *et al.*, 2007). Com a chegada ao mercado da produção de cultivo asiático e o início da fabricação da borracha sintética, houve uma brusca queda da demanda da produção nativa, gerando crise socioeconômica de graves proporções na Região Norte do Brasil, então fortemente dependente do extrativismo da borracha.

Em 2017 a produção mundial de BN atingiu o patamar de aproximadamente 15 milhões de toneladas e estima-se um crescimento na produção nos próximos anos motivado principalmente pelos países do sudeste asiático que, desde a segunda metade do século XX, dominam a produção e consequentemente o mercado de BN, dentre os quais se destacam Tailândia, Indonésia, Vietnã, China e Malásia (VENKATACHALAM *et al.*, 2013). Após seu protagonismo como único produtor mundial no século 19, o Brasil nunca mais retornou à posição de destaque no mercado internacional da borracha. Atualmente, o país vem se consolidando como pioneiro ao associar a pesquisa agrônômica da seringueira com a extensão rural, na introdução e disseminação de clones de alta produtividade. Hoje, a produção nacional alcança 184.000 toneladas frente a um consumo de 403.000 toneladas, o que deixa o país como importador de 208.000 toneladas anuais (ABRABOR, 2017), o que abre espaço para expansão da produção de cultivo que é muito bem vinda por suas componentes ambientais e socioeconômicas.

A produção nacional de borracha teve impacto muito positivo a partir da década de 1950, principalmente devido às pesquisas iniciadas pelo Instituto Agrônomo de Campinas (IAC) no Estado de São Paulo e vem numa curva crescente, desde então. Entretanto, a produção brasileira, fortemente baseada na empresa rural, enfrenta dificuldades estruturais consideráveis face à produção asiática que se baseia na pequena propriedade familiar, de menor custo e menos influenciada pelos custos

sociais. Outra característica do mercado da borracha, em geral, é sua vulnerabilidade como *commodity* que pode ser substituída em muitas utilizações pela borracha sintética, a qual é diretamente determinada pelo preço do petróleo, que por sua vez tem influências políticas.

O crescimento da produção mundial de BN e a recente desaceleração da economia mundial afetam diretamente os seus preços no mercado internacional, que vêm diminuindo nos últimos anos, em uma tendência que impacta diretamente a produção interna e alguns produtores de *Hevea* no Brasil estão optando por outros tipos de cultura.

À margem de todo esse processo, a Amazônia, outrora a grande supridora internacional do produto, desde o início dos anos 1990, assiste ao declínio da produção que está reduzida, hoje, a números ínfimos. Essas condições têm fortes impactos socioambientais que, por estarem diluídos na imensa região, e se manifestarem de forma indireta, têm reduzido impacto sociopolítico.

Entretanto, estudos de caracterização das propriedades da borracha podem contribuir para reverter essa tendência de demanda e produção da borracha amazônica, agora por uma vertente de consciência ambiental e social que se manifesta no mercado de forma crescente. Tais estudos, associados ao desenvolvimento e difusão de novas tecnologias, são necessários para identificar possíveis usos para a borracha da Amazônia que, em quase sua totalidade, é constituída por seringueiras nativas.

O presente trabalho vem contribuir para preencher parte da lacuna de conhecimento, ao comparar as propriedades do látex e da borracha de seringueiras de cultivo (RRIM 600, GT 1, PR 255, PB 235 e PB 217), com material coletado de seringueiras nativas da Amazônia (de árvores de Boim - Pa e do Acre) e cultivadas, em plantios de pés francos, à beira do Rio Tapajós, e de árvores de alta produtividade de Belterra, remanescentes do Projeto Ford. Além disso, o presente trabalho utilizou de combinação metodológica simplificada e acessível para encontrar similaridade entre genótipos de *Hevea brasiliensis*.

## 2. OBJETIVOS

---

O objetivo geral desta tese foi investigar as propriedades do látex, do polímero e da borracha produzidos a partir de seringueiras nativas e de plantio, da Amazônia e de cultivo. Os objetivos específicos foram:

- A caracterização coloidal e polimérica de amostras de látex natural de diferentes regiões;
- O estudo da variação clonal utilizando indivíduos dos clones RRIM 600, GT 1, PB 217, PB 235 e PR 255, utilizando as propriedades coloidais.
- A comparação do Clone RRIM 600 com as seringueiras da região Amazônica, utilizando propriedades coloidais, poliméricas, físico-mecânicas e solo.

#### 3.1. A SERINGUEIRA (*Hevea brasiliensis*)

A família *Euphorbiaceae* é a quarta maior família em número de espécies e uma das mais complexas e diversificadas das *Magnoliopsida*, com aproximadamente 317 gêneros e mais de 6000 espécies (WEBSTER, 1994; PRITCHARD, 2003). As *Euphorbiaceae* destacam-se como uma das famílias mais importantes economicamente e são bastante utilizadas para, materiais, alimentação e na medicina popular (SECCO *et al.*, 2012). Entre as principais espécies podem-se destacar a seringueira (*Hevea brasiliensis*), a mamona (*Ricinus communis*), a mandioca (*Manihot esculenta*) e o pinhão-manso (*Jatropha curcas*).

O gênero *Hevea*, pertencente à família das *Euphorbiaceae*, tem origem na região amazônica e constitui um táxon bem definido, delimitado e de fácil reconhecimento principalmente pela presença de folhas compostas trifolioladas, ou seja, apresentam três divisões (RAMAER, 1935). Alguns autores sugerem que o gênero *Hevea* possui dez espécies, que são: *H. brasiliensis*, *H. guianensis*, *H. benthamiana*, *H. pauciflora*, *H. spruceana*, *H. microphylla*, *H. rigidifolia*, *H. nitida*, *H. camporum* e *H. camargoana*. No entanto, segundo GONÇALVES *et al.* (1990), a espécie *Hevea paludosa* é reconhecida no Brasil como a décima primeira espécie do gênero *Hevea*.

Todas as espécies de *Hevea* são de difícil caracterização, pois não existem barreiras biológicas bem definidas entre elas. Sabe-se que o gênero *Hevea* é autoestéreo, mas, no entanto, existe uma grande facilidade de combinação entre as espécies como, por exemplo, os híbridos naturais de *Hevea camargoana* x *Hevea brasiliensis* (PRIYADARSHAN, 2017), entre outros.

A espécie *Hevea brasiliensis* (Willd. Ex. A. de. Juss. Müll-Arg.), comumente conhecida por seringueira, se destaca por ser a principal fonte de produção e extração de BN (NAWAMAWAT *et al.*, 2011). É caracterizada como uma espécie decídua, perene, com crescimento rítmico e ortotrópico, pode atingir 30 metros de altura e um perímetro de mais de 3 metros em espécies nativas (GONÇALVES; CARDOSO; ORTOLANI, 1990; VAYSSE *et al.*, 2012), como pode ser observado na **Figura 1**.



**Figura 1.** Seringueira anciã de Boim, na Amazônia. (Fonte: LATEQ - IQ - UnB).

A seringueira é uma planta originária de região de clima tropical e úmido, abrangendo áreas com temperatura anual média de 28 °C e pluviosidade média de 3000 mm (SANJEEVA RAO; SARASWATHYAMMA; SETHURAJ, 1998). Desenvolve-se bem em solos ligeiramente ácidos (pH 4,5 - 5,5), de textura leve, profundos, bem drenados, de textura argilosa, com boa retenção de umidade, além de possuir baixa exigência sobre fertilidade do solo (RAO *et al.*, 1990; CUNHA *et al.*, 2000).

Devido à elevada importância econômica e por ser a principal fonte de BN economicamente viável, a seringueira vem passando por um recente processo de domesticação, que deu início em 1876, a partir do envio de 70.000 sementes coletadas em Boim, uma pequena e antiga comunidade, localizada à margem esquerda do Rio Tapajós, a 90 km da cidade de Santarém, oeste do Estado do Pará, pelo Inglês Henry Wickham para o Jardim Botânico Kew Gardens na Inglaterra (PRIYADARSHAN; CLÉMENT-DEMANGE, 2004; CLÉMENT-DEMANGE *et al.*, 2007).

Dessas 70.000 sementes, um pouco mais de 2.000 germinaram e foram enviadas para os alguns países asiáticos, como Sri Lanka, antigo Ceilão, e Cingapura. Assim, tem-se que as seringueiras que cobrem milhões de hectares de plantio atualmente são derivadas de poucas plantas oriundas do material original de Wickham, coletado às margens do rio Tapajós (VARGHESE, 1992; PRIYADARSHAN, 2017).

A domesticação propiciou um aumento gradual na produtividade anual de borracha (**Figura 2**), partindo de 650 kg/ha, de mudas não selecionadas, em 1920, para 1.600 kg/ha nos melhores clones em 1950. Nos anos de 1990, a produtividade aumentou para 2.500 kg/ha em alguns cultivos comerciais (PRIYADARSHAN; CLÉMENT-DEMANGE, 2004). Segundo GONÇALVES *et al.* (1990), a domesticação da espécie ocorreu em seis etapas distintas: i) retirada da espécie do ambiente nativo; ii) aperfeiçoamento do sistema de extração; iii) fixação genética da espécie obtida pelo sistema de enxertia; iv) propagação desses clones obtidos pelos híbridos superiores; v) a descoberta e desenvolvimento de mecanismos de resistência a pragas e vi) utilização de estimulantes para aumentar o volume da produção.



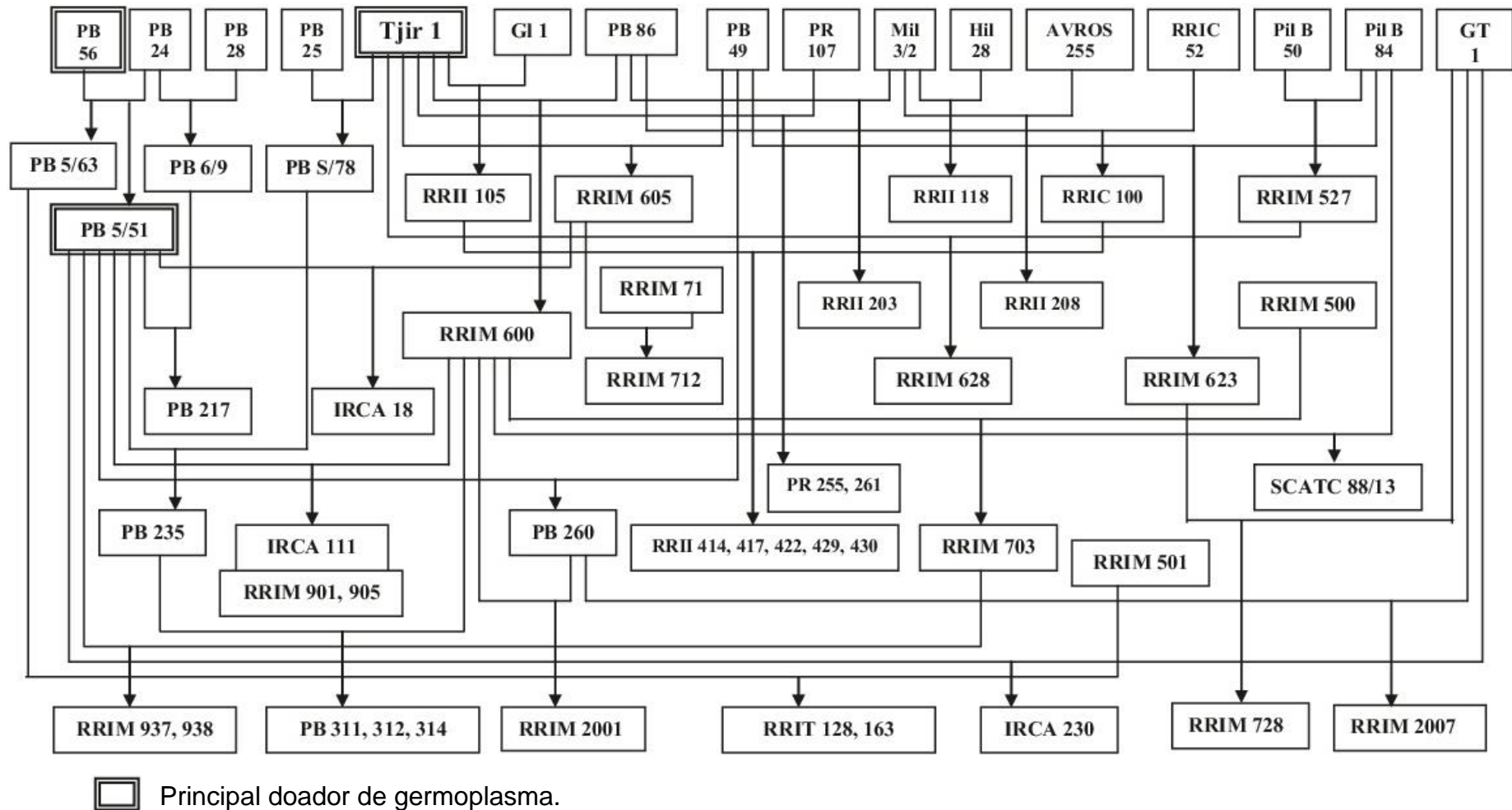
**Figura 2.** Plantação comercial de *Hevea brasiliensis* em Cidade Ocidental - GO. (Fonte: LATEQ - IQ - UnB).

Nos cultivos comerciais, as seringueiras são cultivadas na forma de clones, sendo estes definidos como indivíduos obtidos pela propagação vegetativa de uma planta matriz, na qual, todos os indivíduos de um mesmo clone possuem a mesma constituição genética e, sob condições ambientais iguais, apresentam alta uniformidade em diferentes características (PRIYADARSHAN; CLÉMENT-DEMANGE, 2004; PRIYADARSHAN, 2017). Os clones costumam ser classificados em primários, secundários, terciários etc. Os primários são provenientes de parentais desconhecidos que possuem características desejáveis; clones secundários são aqueles obtidos do cruzamento de clones primários e os clones terciários são obtidos do cruzamento de clones secundários (IAC, 2016).

O desenvolvimento de novos clones tem sido amplamente pesquisado desde o início da domesticação da espécie e visa principalmente o incremento da produtividade e o controle de pragas e doenças, principalmente o *Microcyclus ulei* que é o principal fungo que atinge a seringueira e foi responsável pela devastação de diversas tentativas do plantio de *Hevea*, com destaque especial para Fordlândia, local onde a companhia americana Ford iniciou a plantação de seringais comerciais (SENA, 2008). No entanto, o tempo de desenvolvimento de um novo clone dura em média 30 anos, utilizando-se os programas de melhoramento tradicionais, tempo este que pode ser reduzido quase pela metade quando técnicas de melhoramento genético são aplicadas.

Atualmente, o RRIM 600, um clone secundário, originalmente desenvolvido a partir dos clones Tjr 1 e PB 86, é o clone mais plantado no mundo (PRIYADARSHAN, 2017). O RRIM 600 é classificado como um clone de rendimento médio, ~1.350 kg de borracha por hectare/ano e apresenta moderada tolerância ao frio, à seca e ao vento, mas é suscetível a doenças causadas pelos fungos patogênicos *Phytophthora spp.* (LAU *et al.*, 2016) e ao mal das folhas (LIEBEREI *et al.*, 2008). Na **Figura 3** é mostrada a genealogia dos principais clones utilizados atualmente.





**Figura 3.** Genealogia dos principais clones plantados atualmente. Os clones mais modernos foram criados a partir de dez clones (\*). (Fonte: Adaptado de PRIYADARSHAN (2017)).

**Legenda:** AVROS: Algemeene Verneiging Rubber Olanter Oostkust Sumatra, Indonesia; GI: Glenshiel, Malasia; GT: Gondang Tapen, Indonesia; Hil: Hilcroft, Sri Lanka; IRCA: Institute de Recherches sur le Caoutchouc en Afrique; Costa do Marfim; Mil: Milankande, Sri Lanka; PB: Prang Besar, Malasia; PIL: Pilmoor, Malasia; PR: Profestation Voor Rubber, Indonesia, RRIC: Rubber Research Institute of Ceylon, Sri Lanka; RRII – Rubber Research Institute of India, India. RRM: Rubber Institute of Malaysia, Malasia; RRIT: Rubber Research Institute of Thailand, Tailândia; SCATC: South China Academy of Tropical Crops (REYAN), China; Tjir - Tjirandji, Indonesia.

### 3.2. O LÁTEX E A BORRACHA NATURAL

O LN é um complexo sistema coloidal produzido por aproximadamente 12.500 espécies de plantas e fungos (LEWINSOHN, 1991). No entanto, 2.500 espécies sintetizam a BN, das quais se destacam o dente-de-leão (*Taraxacum spp.*), guaiúle (*Parthenium argentatum*), árvore-da-borracha (*Ficus Elastica*) e a *Euphorbia lactiflua* (CORNISH, 2001b; VENKATACHALAM *et al.*, 2013). Porém, apenas a *Hevea brasiliensis* é considerada economicamente viável para a extração de borracha (LUO *et al.*, 1995; CORNISH, 2001b; KEKWICK, 2001)

O LN extraído da seringueira (**Figura 4**) é um fluído leitoso, de coloração branca, encontrado em diversas partes da planta, das folhas até a raiz (KEKWICK, 2001). Apresenta duas fases completamente distintas, um meio polidisperso, que consiste em um grande número de partículas que possuem natureza polimérica (30 ~ 45 % da massa do LN) e um meio aquoso no qual estão presentes uma grande quantidade de moléculas que participam de inúmeros processos químicos e bioquímicos na planta (LIM; MISNI, 2016).



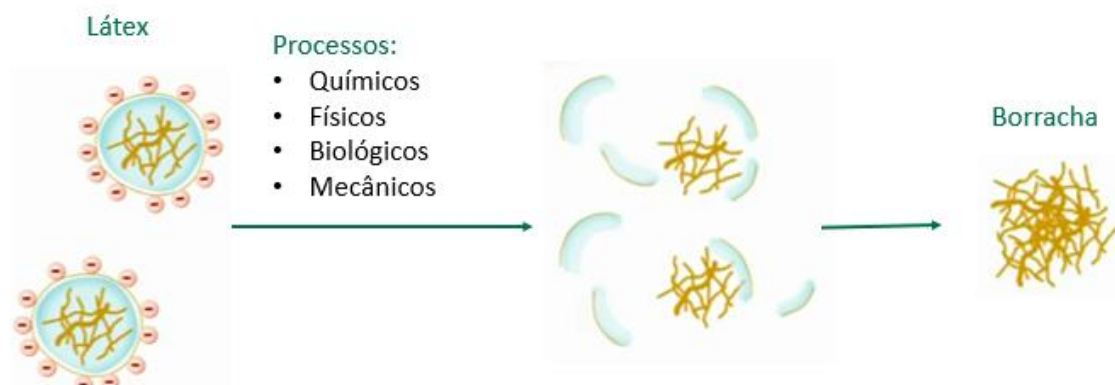
**Figura 4.** Látex de BN sendo coletado de *Hevea brasiliensis*. (Fonte: LATEQ - IQ - UnB).

Sabe-se que a primeira descrição da BN ocorreu logo após Cristóvão Colombo retornar da segunda viagem ao “Novo Mundo” em 1496, porém as primeiras amostras de BN foram enviadas à Europa pelo francês Charles de la Condamine, em 1736. A partir daí, ocorreu uma corrida científica para descrever aquele material até então desconhecido para a sociedade científica da época e essa corrida estimulou o desenvolvimento da química de polímeros.

No entanto, a pesquisa sobre a composição do LN foi deixada de lado até as primeiras décadas do século XX, porém foi somente a partir da década de 1960 que o interesse sobre a composição do LN aumentou, pois se observou, por meio de microscopia eletrônica, ultracentrifugação e estudos bioquímicos, que o látex tinha todas as propriedades de um citoplasma e não era somente uma seiva vacuolar, como se pensava inicialmente (D’AUZAC; JACOB, 1989; FAY; HÉRBANT; JACOB, 1989).

A função do látex na seringueira e o fato da planta disponibilizar tanta energia e recursos na produção dessa substância, ainda continua desconhecida. Pesquisas de identificação e caracterização de genes em *Hevea brasiliensis*, mostraram que grande parte dos genes caracterizados são responsáveis por sistemas de defesa (HAN *et al.*, 2000; AGRAWAL; KONNO, 2009). No entanto, a presença desses genes no LN, não parece coincidir com o papel da borracha, pois a presença de BN não impede a alimentação herbívora, ataque de insetos ou de doenças (HAN *et al.*, 2000). Entre algumas outras hipóteses que justificam a produção de LN pela planta estão: i) o LN é uma fonte de carbono para o ambiente; ii) o LN é uma reserva de alimento ou umidade; iii) o LN se comporta como um agente antiozonante (HUNTER, 1994).

A BN é obtida por meio da desestabilização coloidal das partículas que estão presentes no látex (**Figura 5**), processo denominado coagulação. A coagulação pode ocorrer por meio de processos químicos (alteração do pH), biológicos (ação de bactérias), mecânicos (agitação) ou físicos (elevação da temperatura) (BLACKLEY, 1997b).

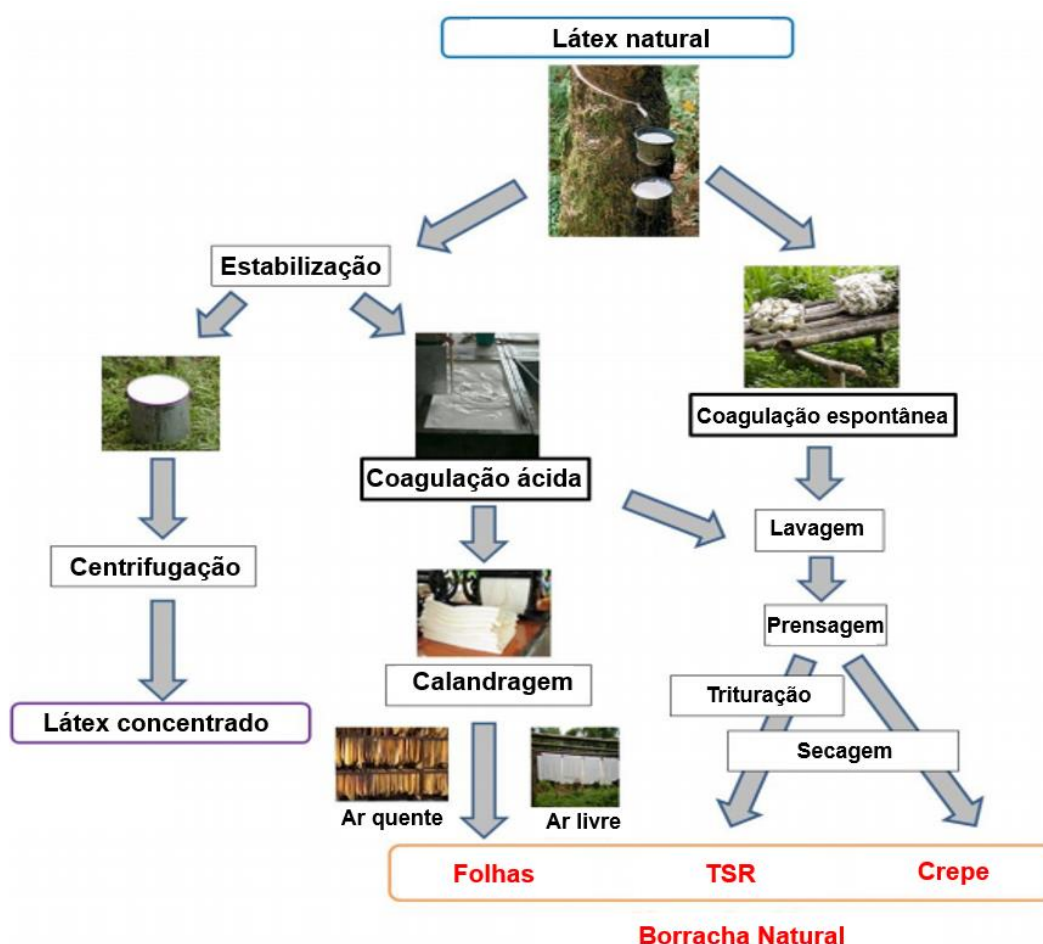


**Figura 5.** Obtenção de borracha a partir do látex. (Fonte: Adaptado de SPM MALAYSIA IPTV (2016)).

Vale ressaltar que o LN é um sistema bioquímico bastante complexo e o processo de coagulação se inicia logo após a sangria da árvore, pela ativação de enzimas, ação de bactérias e desestabilização dos lutóides, num processo denominado de coagulação espontânea (BLACKLEY, 1997b).

Em alguns processos industriais, como na fabricação de camisinhas, balões e espumas, é necessário que o látex esteja na sua forma fluída e, no sentido de evitar que o processo de coagulação espontânea e putrefação ocorram, é necessário que o látex seja protegido logo após a sua extração (BLACKLEY, 1997a). O agente protetor mais utilizado atualmente é a amônia, pois além de estabilizar o coloide, em altas concentrações atua como bactericida. Entretanto, o odor desagradável da amônia acaba sendo um problema que os funcionários das indústrias do látex têm que enfrentar (MEADE; WEISSMAN; BEEZHOLD, 2002; THOMAS *et al.*, 2014; HARAHAP *et al.*, 2015). Além disso, o LN deve passar por um processo de concentração, elevando o teor de borracha de 35 % ~ 45 % para algo em torno de 60 %, que pode ser realizado por diferentes técnicas, tais como: evaporação, cremagem, eletrodecantação e centrifugação que é a mais utilizada (BLACKLEY, 1997c). No entanto, os processos produtivos que dependem que o látex esteja na forma líquida não correspondem a mais do que 10 % do mercado mundial de borracha (VENKATACHALAM *et al.*, 2013), mercado este que se movimenta em torno da borracha sólida que é destinada quase que em sua totalidade para suprir as empresas pneumáticas.

A borracha sólida, obtida por meio de coagulação química do LN em formas ou bandejas e colocadas para secar ao sol ou em estufas, denomina-se folha ou folha fumada. Outro meio de obtenção de BN e a mais utilizada no mundo é pela coagulação espontânea do LN no próprio seringal para obter o cernambi ou coágulo. O cernambi é levado para usinas de beneficiamento, onde passa por processos de trituração e lavagem e, por fim, são secos em estufa e enfardados (REIS, 2015). Na **Figura 6** são descritos os processos de obtenção de BN e LN concentrado.



**Figura 6.** Ilustração do processo de obtenção do LN concentrado e os demais produtos comerciais de borracha. (Fonte: Adaptado de (REIS, 2015)).

### 3.2.1. Composição do látex natural

Atualmente, é de conhecimento consolidado que o LN é o citoplasma das células lactíferas que contém organelas típicas de células eucarióticas, além de

algumas organelas específicas como lutóides, partículas Frey-Wyssling e partículas de borracha que têm como principal constituinte a BN, um metabolito secundário, constituído por um hidrocarboneto isoprênico (*cis*-1,4-poliisopreno) e que representa cerca 30 - 45 % da massa do LN (PRIYADARSHAN, 2017).

O LN, ao ser submetido a um processo de ultracentrifugação, se divide em três fases distintas, que são descritas abaixo, com os percentuais aproximados, em massa/massa do látex e com a indicação dos principais constituintes em cada fase (BLACKLEY, 1997b):

- Partículas de borracha (35 %): elastômero, fosfolipídios e proteínas;
- Fase aquosa (55 %): água, proteínas, componentes protoplasmáticos, não protoplasmáticos e eletrólitos;
- Fase lutóide (10 %): proteínas, lipídios, carotenos e íons metálicos.

O LN é uma suspensão coloidal que possui cargas negativas na superfície de suas partículas, gerando repulsão entre elas e garantindo assim sua estabilidade (HO *et al.*, 1996; SANSATSADEEKUL; SAKDAPIPANICH; ROJRUTHAI, 2011). O LN possui um comportamento de fluido não-newtoniano, pseudoplástico e tixotrópico, ou seja, a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de cisalhamento (BLACKLEY, 1997b; SANSATSADEEKUL, 2006). A fase aquosa do LN é carregada de sais minerais, em especial,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  (JACOB; D'AUZAC; PREVÔT, 1993), tem o pH aproximado de 6,5 - 7,0 e densidade de  $0,98 \text{ g.mL}^{-1}$  (BLACKLEY, 1997b).

Contudo, o LN apresenta um comportamento de um coloide liofóbico, ou seja, a parte dispersa tem pouca afinidade com o meio dispersante, com isso, os fatores que determinam a estabilidade do LN são essencialmente os que determinam a estabilidade de qualquer coloide liofóbico (BLACKLEY, 1997b). Os frequentes choques entre as partículas presentes no LN acontecem devido ao movimento Browniano, gravidade e a convecção. Se esses frequentes choques resultam em agregação das partículas, ou se elas permanecem livres, é determinado pelas forças existente entre as partículas, sendo elas de atração, como as forças de London-Van der Waals ou de repulsão como forças eletrostáticas (BABICK, 2016). Além disso, em tese todos os coloides liofóbicos são instáveis termodinamicamente devido a elevada

energia necessária para manter a sua alta tensão interfacial. Então, para diminuir essa energia, o sistema tende a minimizar a área, a partir da agregação das partículas, ocorrendo então a coagulação (BLACKLEY, 1997b; BABICK, 2016).

A partir do momento que o LN é extraído da seringueira, acredita-se que a simples diferença de pressão entre o meio interno e externo seja suficiente para que ocorra a desestabilização dos lutóides, desencadeando, assim, o processo de coagulação espontânea (MARIN; LIORET, 1982; JACOB; D'AUZAC; PREVÔT, 1993). Outro fator de desestabilização coloidal do LN é a ação bacteriana, visto que o conteúdo do látex como: proteínas, açúcares, aminoácidos, são excelentes fontes para o crescimento desses microrganismos. O látex é contaminado por bactérias durante o processo de coleta e sob certas condições esses microrganismos se multiplicam rapidamente gerando uma elevada concentração de ácidos graxos voláteis (ácidos orgânicos de cadeia curta, como, ácido acético, fórmico, propanoico, valérico, entre outros) que é mais do que o suficiente para neutralizar as cargas negativas de proteção do coloide, levando à desestabilização do látex (SALOMEZ *et al.*, 2014). Sendo assim, faz-se extremamente necessário que o LN seja protegido para que sua estabilidade coloidal seja mantida após sua extração.

Em geral, a composição do LN depende de varios fatores, tais como: estação do ano, genótipos, solo, idade das arvores, entre outros. No entanto, esta composição está longe de ser totalmente esclarecida, mas sabe-se que o látex, sendo um fluido citoplasmático e que pode ser obtido por incisão regular do tronco, pode ser considerado como o sangue ou a urina no homem, cuja composição pode fornecer dados sobre o metabolismo e quaisquer disfunções que a planta possa apresentar (D'AUZAC; JACOB, 1989). A seguir é apresentada a composição média do LN, em porcentagem, massa/massa, do látex *in natura* (BLACKLEY, 1997b).

- Sólidos totais (36 %);
- Borracha seca (33 %);
- Proteínas (1 a 1,5 %);
- Substâncias resinosas (1 a 2,5 %);
- Açúcares (1 %);
- Água, complemento para 100 %.

As proteínas, ainda que em concentração relativamente baixa (1 - 1,5 %), exercem papel fundamental na composição do látex (JACOB; D'AUZAC; PREVÔT, 1993). Elas desempenham diferentes funções, tais como na biossíntese do elastômero e na estabilidade do látex, assim como estão envolvidas diretamente nas intensas atividades metabólicas que acontecem no citosol (AKASAWA; HSIEH; LIN, 1995; SANSATSADEEKUL; SAKDAPIPANICH; ROJRUTHAI, 2011). Na **Tabela 1** é apresentado o ponto isoelétrico, a massa molar e a localização de algumas das principais proteínas presente no LN.

**Tabela 1.** Lista de algumas proteínas presentes no LN com suas funções e características.

Proteína	Localização	pl	Massa molar	Função biológica
Hev b 1	Partícula de borracha	4,9	14,6 kDa	Envolvido na biossíntese de poliisopreno
Hev b 2	Lutóides	9,5	35,1 kDa	Envolvido na defesa contra patógenos fúngicos
Hev b 3	Partícula de borracha	4,8	22,3 kDa	Envolvido na biossíntese de poliisopreno
Hev b 4	Lutóides	4,5	50-57 kDa	Componente do complexo proteico de microelíx
Hev b 5	Citoplasma	3,5	16 kDa	Proteína estrutural
Hev b 6.01	Lutóides	5,6	20 kDa	-
Hev b 6.02	Lutóides	4,9	4,7 kDa	Coagulação do látex
Hev b 6.03	Lutóides	6,4;7,0; 7,4	12 kDa	-
Hev b 7	Citoplasma	4,8	42,9 kDa	Esterase, inibidor da biossíntese de poliisopreno
Hev b 8	Citoplasma	4,9	13,9 kDa	Profilina, proteína de ligação à actina do citoesqueleto
Hev b 9	Citoplasma	5,6	47,7 kDa	Enolase
Hev b 10	Mitocondria	6,3	22,9 kDa	MnSOD (superóxido dismutase), enzima responsável pela proteção contra espécies reativas de oxigênio
Hev b 11	Lutóides	5,1	33 kDa	Quitinase classe I, envolvida na interação planta-patógeno

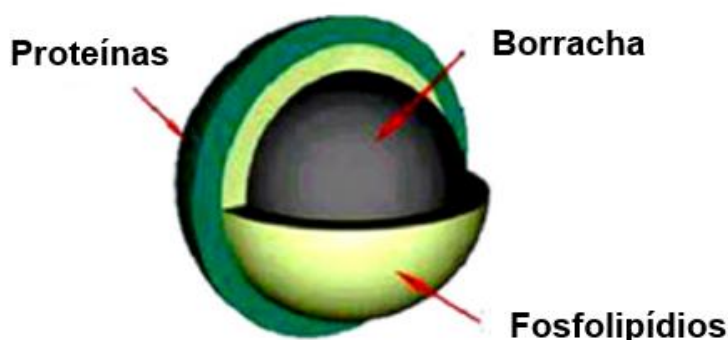
pl: Ponto isoelétrico Fonte: Adaptado de SUSSMAN, BEEZHOLD e KURUP (2002).



### 3.2.2. Partículas de borracha

As partículas de borracha são as organelas mais numerosas na composição do LN, constituindo aproximadamente 30 ~ 45 % da massa do látex (PRIYADARSHAN, 2017), são na maioria globulares e formadas por um núcleo hidrofóbico de polímeros de borracha e uma camada protetora (NAWAMAWAT *et al.*, 2011). Apresentam alta variabilidade com diâmetro variando de 10 - 500 nm (KEKWICK, 2001) e espessura da membrana estimada entre 1 - 20 nm de acordo com diferentes autores (NAWAMAWAT *et al.*, 2011; ROCHETTE *et al.*, 2013). A ontogênese destas partículas continua indefinida (HEMMERLIN; HARWOOD; BACH, 2012). Entretanto, HERMAN e SCHMIDT (2004) sugerem que sua origem seja no retículo endoplasmático rugoso.

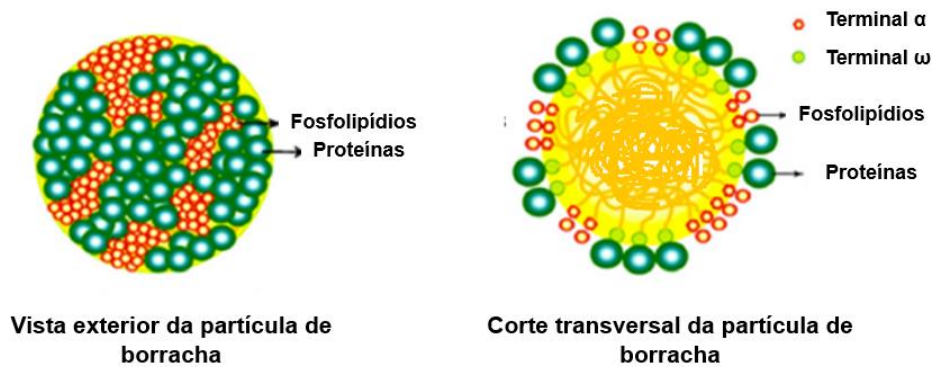
Ainda hoje, a forma de organização das proteínas e lipídios na superfície da partícula de borracha continua em constante debate. O primeiro modelo proposto para descrevê-la foi idealizado por BLACKLEY (1966), no qual as partículas seriam formadas por uma dupla camada, onde a mais interna, seria de fosfolipídios, e uma segunda, mais externa, composta de proteínas, como representado na **Figura 7** (CORNISH; WOOD; WINDLE, 1999; TANAKA, 2001).



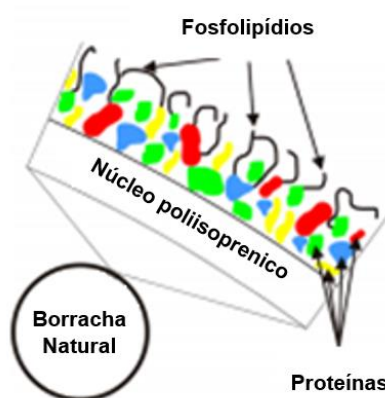
**Figura 7.** Modelo de partícula de borracha constituída por uma dupla camada protetora de proteínas e fosfolipídios proposto por BLACKLEY. (Fonte: Adaptado de NAWAMAWAT *et al.* (2011)).

Anos depois, com auxílio da microscopia de força atômica, NAWAMAWAT *et al.* (2011) propuseram que a partícula de borracha seria protegida por uma

monocamada mista de proteínas e fosfolipídios (**Figura 8**). Logo em seguida, ROCHETTE *et al.* (2013), utilizando microscopia eletrônica de transmissão, propuseram que a superfície da partícula de borracha seria formada por uma camada estratificada de proteínas e lipídios (**Figura 9**).



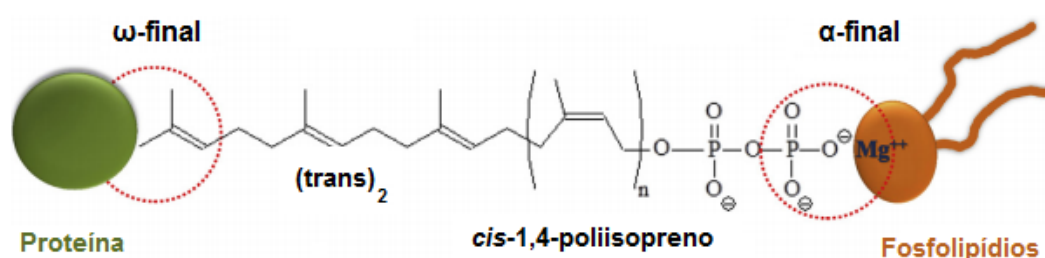
**Figura 8.** Modelo de partícula de borracha composto por monocamada mista de proteínas e fosfolipídios. (Fonte: Adaptado de NAWAMAWAT *et al.* (2011)).



**Figura 9.** Modelo de partícula de borracha composta por uma camada estratificada de proteínas e lipídios. (Fonte: Adaptado de (ROCHETTE *et al.* (2013))).

O que se sabe é que o núcleo polimérico da partícula de borracha é composto por elevado número de moléculas de *cis*-1,4-poliisopreno, com massa molar variando de 500 kg.mol<sup>-1</sup> até 2000 kg.mol<sup>-1</sup> (JACOB; D'AUZAC; PREVÔT, 1993), enquanto que a sua parte externa é composta por fosfolipídios e algumas proteínas ligadas à partícula de borracha (JACOB; D'AUZAC; PREVÔT, 1993).

Devido ao tamanho da cadeia polimérica, a real estrutura da BN é outra característica que continua incerta. No entanto, o consenso do meio científico sobre a estrutura da BN de *Hevea* (TANAKA *et al.*, 1996; NAWAMAWAT *et al.*, 2011; BERTHELOT *et al.*, 2014) é de que ela possui um grupo dimetil-alil ligado a dois grupos *trans*-1,4-poliisopreno provenientes dos agentes iniciadores da biossíntese, sendo que essa ponta da cadeia polimérica está ligada, por um lado, às proteínas ( $\omega$ -final), e por outro lado, o elastômero constituído por mais de 5000 unidades *cis*-1,4-poliisopreno, ligados a um fosfolípido ( $\alpha$ -final), como pode ser observado na **Figura 10** (BERTHELOT *et al.*, 2014).



**Figura 10.** Modelo da molécula de isopreno com interações no  $\omega$ -final com as proteínas e fosfolípidios no  $\alpha$ -final. (adaptado de BERTHELOT *et al.* (2014)).

### 3.2.3. Outros constituintes

Além das partículas de borracha o látex apresenta outros constituintes importantes, dentre os quais se destacam os lutóides e as partículas Frey-Wyssling. Os lutóides são organelas esféricas que medem aproximadamente de 2.000 a 5.000 nm de diâmetro, constituem de 10 a 20 % do volume do látex. Em seu interior está presente uma parte aquosa denominada soro B, constituído por cátions como K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, e por proteínas catiônicas (JACOB; D'AUZAC; PREVÔT, 1993; THOMAS *et al.*, 2014; BERTHELOT; PERUCH; LECOMTE, 2016). Além disso, os lutóides contém uma grande quantidade de enzimas hidrolíticas e algumas das suas propriedades enzimáticas são equivalentes aos lisossomos das células animais (DUPONT *et al.*, 1976). Acredita-se que essa organela esteja envolvida diretamente no processo de coagulação espontânea do látex, pois a pressão exercida durante a extração do látex é suficientemente forte para romper os lutóides e com isso liberação

de prótons, cátions divalentes e proteínas carregadas positivamente, todas contribuindo para a desestabilização da suspensão coloidal negativa (MARIN; LIORET, 1982).

As partículas Frey-Wyssling correspondem a aproximadamente 1 a 3 % do volume do látex e apresentam diâmetro entre 500 a 2.000 nm. Possuem estrutura similar a certos cloroplastos, contém glóbulos de lipídios, compostos isoprênicos e carotenoides que são os principais responsáveis pela coloração amarelada da borracha (JACOB; D'AUZAC; PREVÔT, 1993; KEKWICK, 2001; SAKDAPIPANICH; INSOM; PHUPEWKEAW, 2007). Sua função no látex ainda é desconhecida, porém, alguns autores sugerem que essa partícula contribua na biossíntese da borracha (CHOW *et al.*, 2012).

O meio aquoso no qual as partículas se encontram é denominado soro C e representa cerca de 50 a 60 % do volume do látex, esse meio também pode ser denominado de citosol celular e apresenta, além das organelas específicas do látex, componentes inorgânicos, proteínas, carboidratos solúveis, ácidos orgânicos, aminoácidos e bases nitrogenadas (JACOB; D'AUZAC; PREVÔT, 1993).

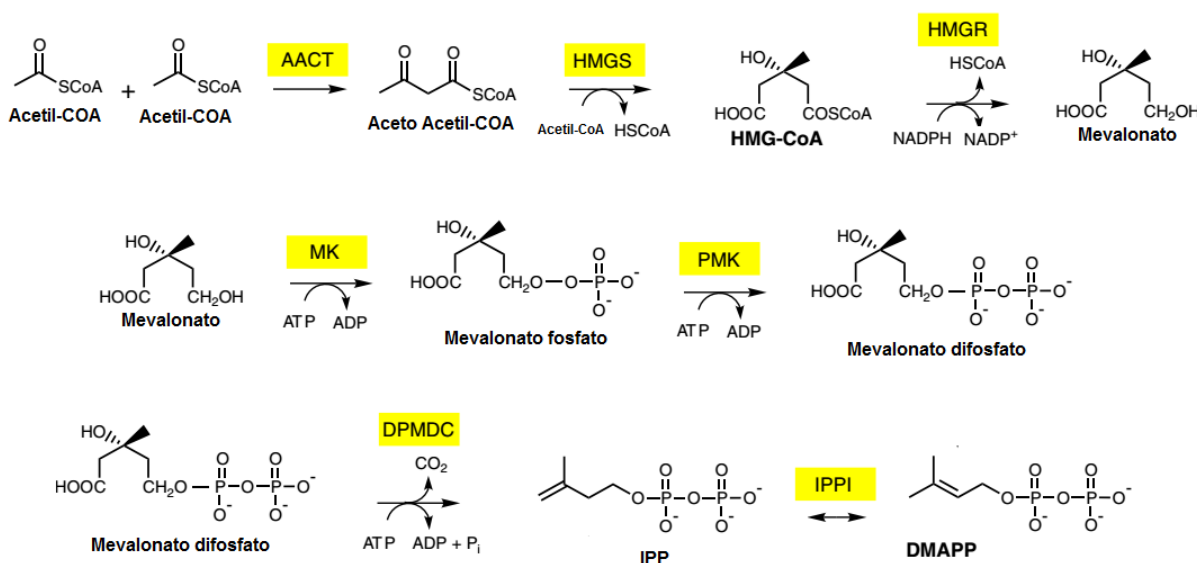
#### **3.2.4. Biossíntese da borracha natural**

A polimerização biológica da BN se inicia pela fixação do carbono pelas folhas, passa pelo transporte e condução dos agentes envolvidos na biossíntese para dentro da célula, onde se iniciam os vários passos metabólicos na produção dos precursores e intermediários até chegar ao elastômero final, o *cis*-1,4-poliisopreno produzido e armazenado na célula lactífera. O complexo mecanismo dessa síntese ainda está em fase de investigação e os artigos de melhor aceitação das rotas da formação biológica da borracha foram produzidos nas últimas duas décadas por BERTHELOT *et al.* (2012); CHOW *et al.* (2012); GRONOVER, WAHLER e PRÜFER (2011); PUSKAS, CHIANG e BARKAKATY (2014).

A BN é um biopolímero constituído por milhares de unidades de *cis*-1,4-poliisopreno que é formado por reações de condensação de isopentenil pirofosfato (**IPP**) na superfície da partícula da borracha. A biossíntese de IPP se dá via duas rotas

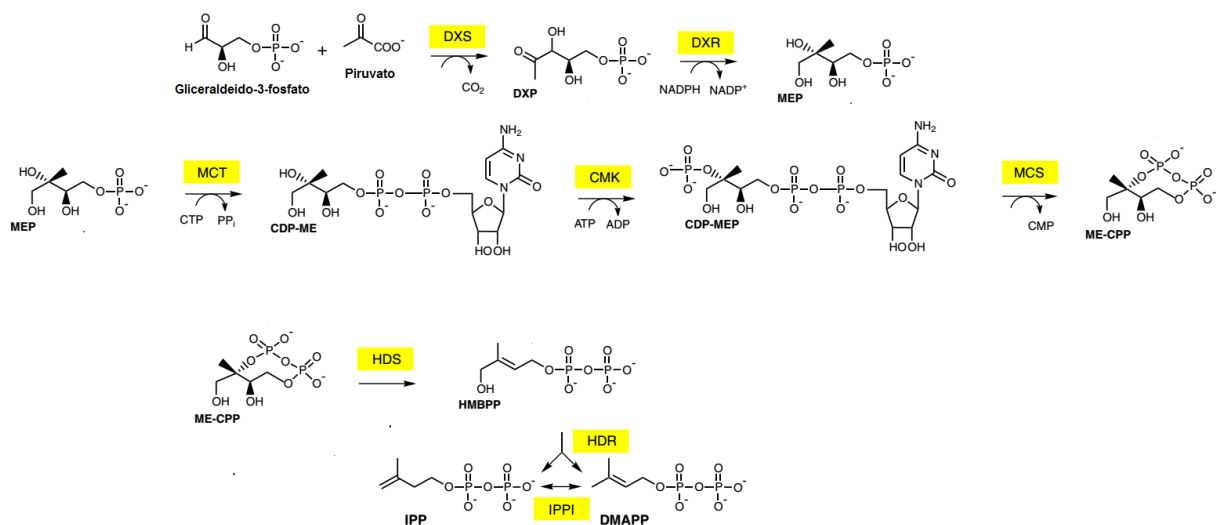
metabólicas bem definidas: a rota biosintética do mevalonato (**MEV**) e a do metileritritol fosfato (**MEP**) (BOUVIER; RAHIER; CAMARA, 2005; HEMMERLIN; HARWOOD; BACH, 2012).

A rota do mevalonato é realizada no citosol celular, catalisada por diferentes enzimas. Ela se inicia com a reação de condensação entre piruvato e de acetil-CoA para gerar HMG-CoA que, por sua vez, é reduzido a mevalonato. Em seguida, o mevalonato é fosforilado e descarboxilado dando origem ao isopentenil pirofosfato (**IPP**) que é, então, isomerizado pela ação da enzima *isopentenil pirofosfato isomerase* (EC 5.3.3.2), obtendo-se como produto o dimetil-alil pirofosfato (**DMAPP**) (CHAPPELL, 1995; HEMMERLIN; HARWOOD; BACH, 2012; VRANOVÁ; COMAN; GRUISSEM, 2012) (**Figura 11**).



**Figura 11.** Rota biosintética de obtenção de IPP e DMAPP via rota do mevalonato. (adaptado de BOUVIER, RAHIER e CAMARA (2005)).

A rota do MEP ocorre no interior dos plastídios (grupo de organelas responsáveis pela fotossíntese) e é catalisada por 9 enzimas, em 8 passos, até a obtenção do IPP e seu isômero DMAPP (CHAPPELL, 1995; HEMMERLIN; HARWOOD; BACH, 2012; VRANOVÁ; COMAN; GRUISSEM, 2012) (**Figura 12**).



**Figura 12.** Rota biossintética de obtenção de IPP e DMAPP via rota do metileritritol. (adaptado de BOUVIER, RAHIER e CAMARA (2005)).

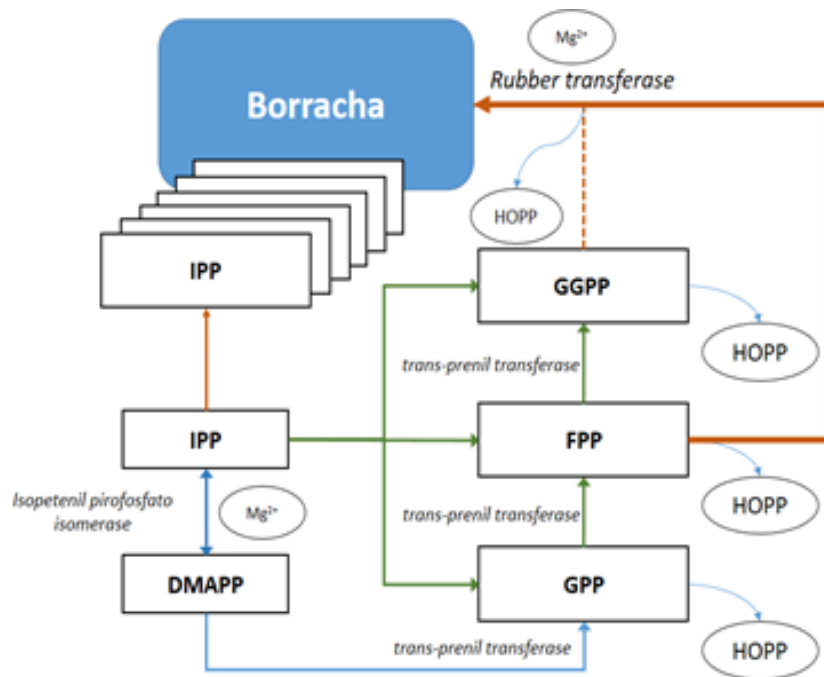
Em trabalhos recentes de investigação dessas rotas, não foram encontradas evidências da formação de moléculas de borrachas provenientes da rota do MEP (KO; CHOW; HAN, 2003). Um dos motivos é o fato de que a biossíntese da borracha ocorre no citosol celular e a rota do MEP se consolida dentro dos cloroplastos (CORNISH, 2001a). No entanto, a incorporação de IPP para a biossíntese de borracha derivado da rota do MEP, não pode ser descartada devido ao cruzamento das duas rotas em determinadas condições (CHOW *et al.*, 2007).

Após a formação do IPP e isomerização para DMAPP, ocorre a condensação do DMAPP com uma unidade de IPP, em uma reação do tipo cabeça-cauda, onde se forma o geranyl pirofosfato (**GPP**), que, com a adição do segundo IPP, gera-se o farnesil pirofosfato (**FPP**), o qual, por sua vez, recebe a adição de um terceiro IPP para formar o geranylgeranyl pirofosfato (**GGPP**). Estas reações são catalisadas pela *trans-preniltransferase* (EC 2.5.1.91) e a formação destes compostos alílicos pirofosfato (**APP**) são de extrema importância, pois são os iniciadores do processo de biossíntese de borracha (HEMMERLIN; HARWOOD; BACH, 2012).

Na *Hevea Brasiliensis* o principal iniciador da biossíntese é o FPP devido à sua abundância no citosol celular e pela sua afinidade com a *rubber transferase*, principal enzima responsável pela biossíntese de borracha. Os intermediários GGPP e GPP também possuem afinidade com a *rubber transferase*, porém, o primeiro é

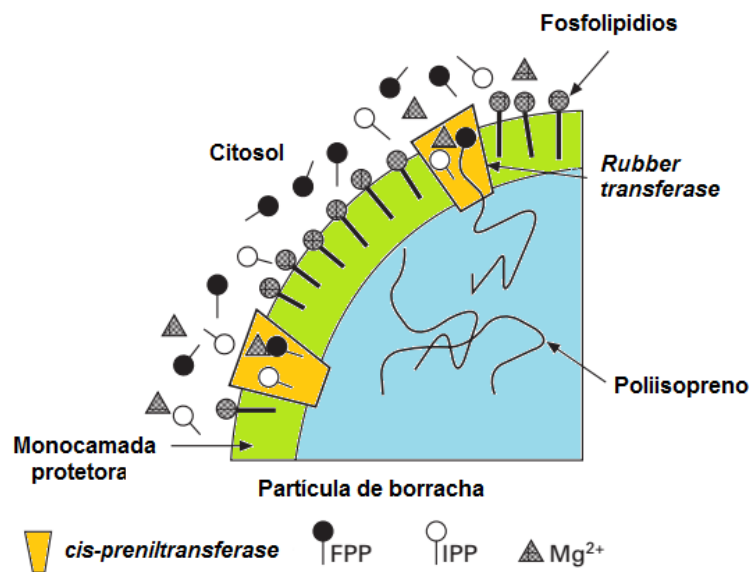
sintetizado nos plastídios, enquanto o segundo é comumente encontrado nas organelas excretoras.

Na presença do  $Mg^{2+}$ , metal que atua como cofator da biossíntese, e catalisada pela enzima *rubber transferase*, uma unidade de IPP é adicionada a uma unidade FPP em uma reação do tipo cabeça-cauda. Cada adição é acompanhada pela liberação de um ácido pirofosfórico (HPP), num processo repetido inúmeras vezes até gerar a BN com mais de 5000 unidades de poli-isopreno (PUSKAS; CHIANG; BARKAKATY, 2014) (**Figura 13**).



**Figura 13.** Esquema biosintético da formação de *cis*-1,4-poliisopreno. (Fonte: Adaptado de CORNISH (1993)).

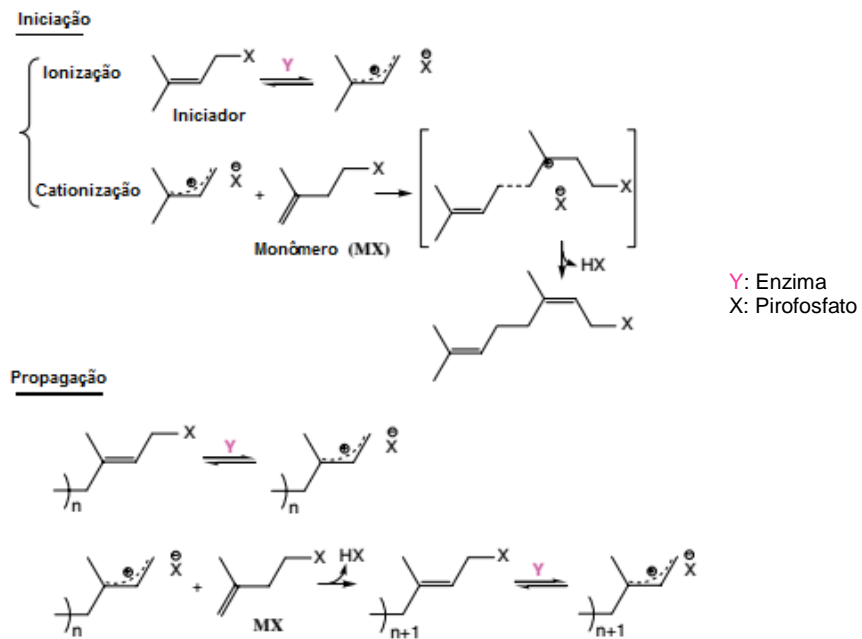
Na **Figura 14** é mostrado como a incorporação de IPP ocorre na superfície da partícula de borracha. A biossíntese ocorre no sítio ativo da enzima *rubber transferase*, a qual se encontra ligada à membrana protetora.



**Figura 14.** Incorporação de IPP na superfície da partícula de borracha. (Fonte: Adaptado de PUSKAS, CHIANG e BARKAKATY (2014)).

Enquanto a maioria dos trabalhos encontrados na literatura (MCMULLEN; MCSWEENEY, 1966; VAN; POIRIER, 2007; GRONOVER; WAHLER; PRÜFER, 2011; CORNISH; XIE, 2012) demonstram a biossíntese da BN sob a perspectiva bioquímica, PUSKAS *et al.* (2006), apresentaram o mecanismo de biossíntese de BN sob o ponto de vista químico, onde a polimerização se inicia pela ionização do iniciador (**APP**) e formação do carbocátion alílico pelo ativador **Y** (Y: enzima auxiliada por cofatores). A propagação se dá pela reação do monômero (**MX**) com o iniciador ionizado, favorecendo a formação do carbocátion terciário, e em seguida essa carga é estabilizada pela eliminação de HX (X – pirofosfato) (**Figura 15**).





**Figura 15.** Iniciação e propagação da biossíntese. (Fonte: Adaptado de PUSKAS *et al.* (2006)).

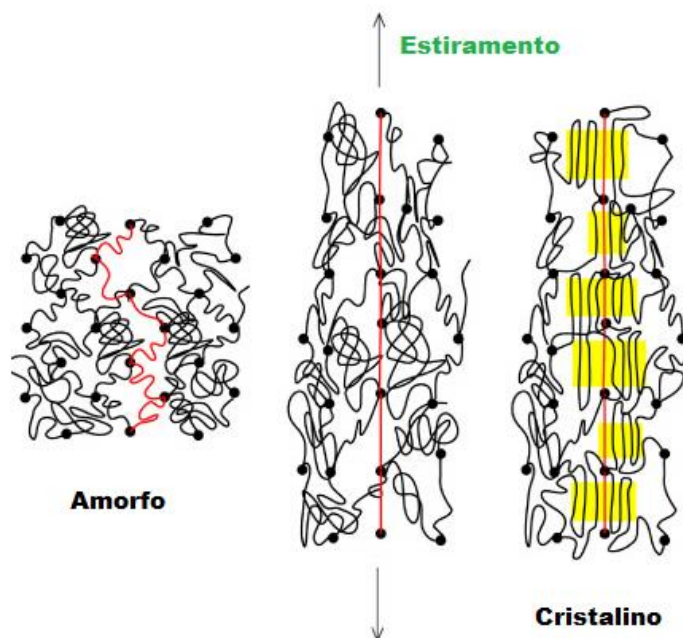
A adição se repete inúmeras vezes até a formação de polímeros com milhares de unidades. Devido ao elevado aumento da massa molar polimérica, que vai se tornando cada vez mais hidrofóbica, a cadeia se estenderia além da camada protetora da partícula de borracha, mas isso não ocorre, pois a enzima libera a molécula de borracha, ocorrendo assim a terminação da reação por meio de uma reação de hidrólise (PUSKAS *et al.*, 2006).

### 3.3. PROPRIEDADES DA BORRACHA NATURAL

As propriedades químicas e físico-mecânicas de um polímero dependem, em geral, da sua estrutura química (EHABE; NKENG; BONFILS, 2006). A BN não foge a essa regra e suas propriedades são compatíveis com a estrutura de um biopolímero que possui longas cadeias de moléculas, formadas por *cis*-1,4-poliisopreno, alifáticas lineares, insaturadas, com diferentes tamanhos e com massa molar bastante variada. Essa variação da massa molar média e da distribuição da massa molar influenciam diretamente algumas propriedades da BN, como por exemplo, módulo, resistência à tração, resistência ao rasgo, etc. (BHOWMICK *et al.*, 1986).

Segundo KOVUTTIKULRANGSIE e SAKDAPIPANICH (2005), a massa molar e a distribuição da massa molar da BN possuem grande variação com relação à idade da árvore, onde as mais novas tendem a apresentar pesos moleculares menores do que árvores mais antigas. Além disso, o tipo de clone, também influencia na variação das propriedades tecnológicas da BN (FERREIRA *et al.*, 2002; DE OLIVEIRA *et al.*, 2003; MORENO *et al.*, 2003, 2005; DALL'ANTONIA *et al.*, 2006).

No entanto, a BN apresenta algumas propriedades que a transformam em um material único, onde se pode encontrar a combinação de uma elevada tensão elástica com uma alta resistência à tração (GRONOVER; WAHLER; PRÜFER, 2011). Essas propriedades estão relacionadas, principalmente, ao fenômeno de cristalização induzida por tensão (**Figura 16**). Essa combinação ocorre na BN devido à alta regularidade da sua estrutura macromolecular, sob tensão, propiciada pela presença dos componentes não-borracha, principalmente lípidios e proteínas que, por ligações ou interações com as extremidades da cadeia das moléculas de borracha atuam como agentes nucleantes da cristalização (HUNEAU, 2011).



**Figura 16.** Representação do processo de cristalização que a BN sofre após sua deformação. (Fonte: Adaptado de HUNEAU (2011)).

Contudo, a presença dos componentes não-borracha leva à formação de macro agregados (*i.e.* conteúdo de gel) que, conseqüentemente, aumenta a massa molar da BN (MARINHO; TANAKA, 1999; ZHOU *et al.*, 2016; THUONG *et al.*, 2017). Segundo BHOWMICK *et al.* (1986), o conteúdo de gel tem mais influência nas propriedades da borracha que a massa molar e a distribuição da massa molar. Com isso, recentemente, o conteúdo de gel tem sido considerado uma propriedade padrão para avaliar a BN.

Se por um lado os constituintes não-borracha, principalmente as proteínas, desempenham um papel fundamental nas propriedades mecânicas do elastômetro, por outro passam a desempenhar um risco à saúde pública, pois, as proteínas são bioquimicamente muito reativas em interfaces com outros sistemas bioquímicos, como a pele humana, podendo desencadear reações alérgicas em pessoas sensíveis a estas proteínas (PASTORE JR., 2017). Esse assunto ganhou bastante destaque no meio da pesquisa com látex, principalmente, a partir do momento que o hospital John Hopkins, pioneiro no uso de luvas de LN, aboliu seu uso em 2008 (JOHN HOPKINS, 2008).

Entretanto, mais recentemente iniciou-se um importante ramo de pesquisa e novo nicho de mercado para o LN com a utilização de biomembranas de LN como um biomaterial ativo principalmente pelas suas qualidades estruturais e pelo seu baixo custo em relação aos tratamentos convencionais (ROSA *et al.*, 2019a). Com isso, esse material vem adquirindo grande espaço em saúde humana e animal, pois apresenta excelentes propriedades angiogênicas, principalmente no seu uso em cicatrização de pele em diabéticos (ANDREY *et al.*, 2004), reticidualização de ossos e peles (SILVA *et al.*, 2007), estimulação anti-inflamatória (ANDRADE *et al.*, 2011). Além disso, esse material pode ser acoplado com outras técnicas, como por exemplo, terapia com luz para tratamento e regeneração de úlceras em pé diabéticos (ROSA *et al.*, 2019b).

### **3.4. O BRASIL, A BORRACHA E A AMAZÔNIA**

A Floresta Amazônica é considerada a maior área contínua de floresta tropical do mundo, abrangendo uma área de 5.500.000 km<sup>2</sup>, comportando grande variedade

de ecossistemas e elevada biodiversidade. Aquela região, como um todo, abriga a maior diversidade de espécies de plantas do planeta, porém o número e a identidade dessas espécies estão em constante debate na literatura, pois os dados variam dependendo da metodologia aplicada (TER STEEGE *et al.*, 2016). Pesquisas recentes mostram que a floresta amazônica apresenta um número de 14.003 espécies de plantas nativas, das quais 6.727 são árvores (CARDOSO *et al.*, 2017).

No entanto, nenhuma espécie nativa da Amazônia foi tão relevante quanto a *Hevea brasiliensis*, a principal fonte da BN, material que é considerado, ao lado do aço e do petróleo, um dos pilares do mundo moderno e um dos principais alicerces do mundo contemporâneo. A descoberta e produção da BN na Amazônia foram responsáveis por uma importante parte da história do Brasil, influenciando, ainda, a definição geográfica e formação etnográfica daquela região.

Essa história se iniciou no princípio do século XVIII até a primeira década do século XX, período no qual a Amazônia brasileira fornecia praticamente toda a borracha do mundo o que gerou enormes riquezas, principalmente para as cidades de Manaus e Belém. Um dos pontos fortes desta história foi a anexação do Acre pelo Brasil em 1903, após uma guerra com a Bolívia, que teve a borracha como forte motivação, dada à alta extensão de terras com seringueiras nativas de alta produtividade e excelente qualidade da borracha (TAMBS, 1966). Entretanto, como normalmente acontece com os produtos do extrativismo vegetal, a domesticação da espécie sempre ocorre para deslocar o eixo de produção do modo extrativista para o suprimento a partir do cultivo (LEAKEY; TOMICH, 1998).

Para a BN, essa transição tornou-se efetiva a partir das primeiras décadas do século XX, com a entrada da BN produzida nos cultivos do Sudeste Asiático. Esta produção originou-se das chamadas árvores de Wickham, as quais foram obtidas pela formação de 2.000 mudas em Kew Gardens, Londres, a partir das 70.000 sementes coletadas em Boim, uma pequena e antiga comunidade, localizada à margem esquerda do rio Tapajós, a 90 km da cidade de Santarém, no oeste do estado do Pará (PRIYADARSHAN; CLÉMENT-DEMANGE, 2004; CLÉMENT-DEMANGE *et al.*, 2007).

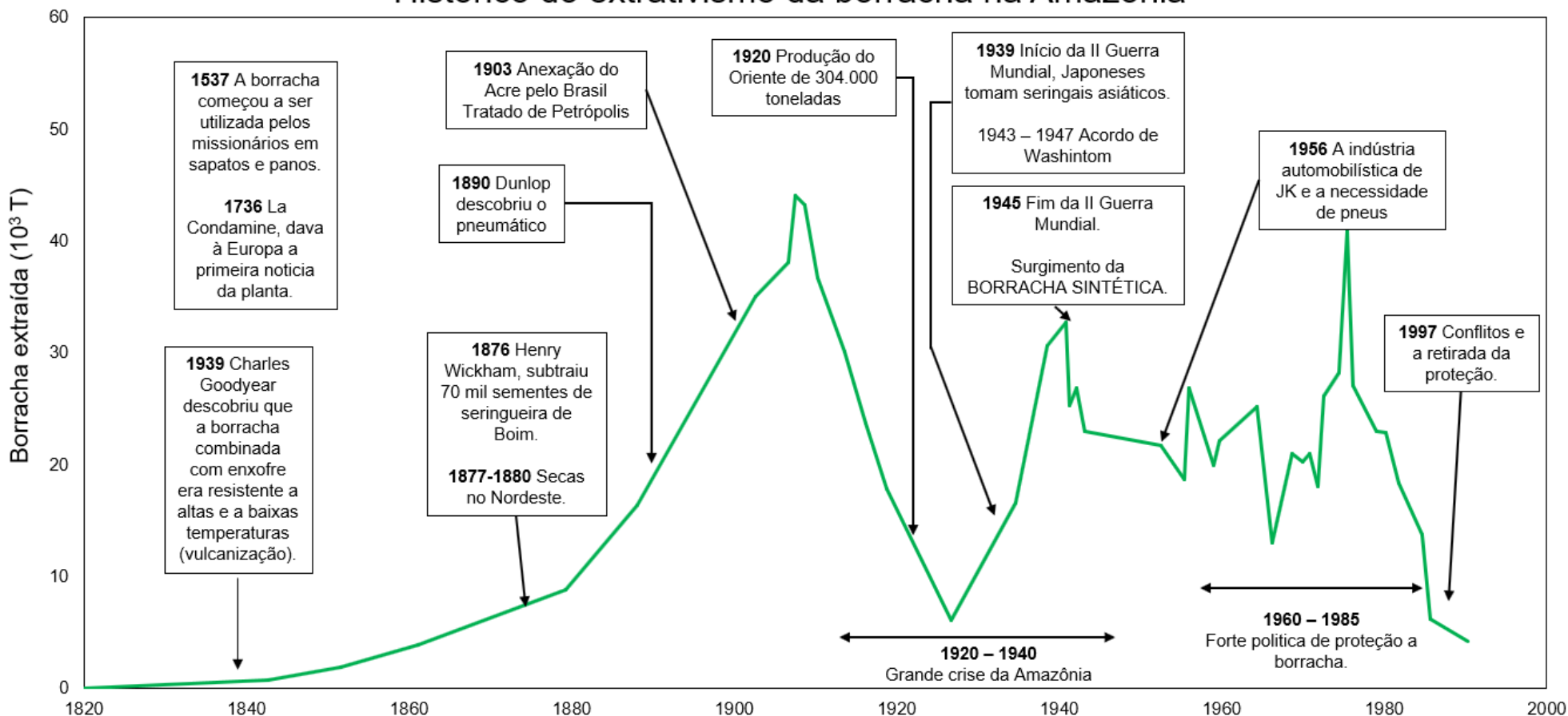
A chegada da borracha asiática provocou uma forte queda na demanda pela produção de borracha silvestre, gerando uma grave crise socioeconômica na região Norte do Brasil, então fortemente dependente da extração de borracha.

Durante a Segunda Guerra Mundial, a ocupação dos seringais asiáticos pelos japoneses levou a uma grave escassez da borracha no mercado internacional, o que motivou um novo período de demanda para a borracha da Amazônia, bem como acelerou a síntese do elastômero pelos americanos e Alemães (MORTON, 1981; PUSKAS; CHIANG; BARKAKATY, 2014). Tentativas de plantio de *Hevea brasiliensis* ocorreram na Amazônia durante este período, mas não tiveram sucesso, como a emblemática iniciativa de Henry Ford, que, a partir de 1928, implantou seringais comerciais em Fordlândia e mais tarde em Belterra, no estado do Pará. Não obstante o elevado investimento financeiro e técnico, alguns fatores contribuíram para a retirada da empresa Ford do empreendimento, deixando ao Governo Brasileiro, através do Ministério da Agricultura, os seringais e sua exploração. Entre os fatores que contribuíram para essa situação, estão o mal-das-folhas causado pelo fungo *Microcyclus ulei*, a perspectiva negativa proporcionada pela síntese da borracha e, ainda, o alto custo de se manter os seringais, ademais de manifestações nacionalistas de parte do governo local contra o que era então considerado um “enclave” estrangeiro na Amazônia (SENA, 2008; GRANDIN, 2009). Dessa forma, a conjunção desses fatores levou a que o projeto Ford fosse encerrado.

Com o fim do conflito internacional e a consequente liberação dos seringais asiáticos, a produção amazônica de borracha foi novamente relegada a segundo plano. Entretanto, permaneceu viva, com altos e baixos, até o final dos anos 1980, protegida por medidas governamentais que impediam a livre importação de borracha. Essas medidas tinham por objetivo suprir com a borracha da Amazônia a demanda nacional que, nessa época, se orientava para a produção de pneus para a nascente indústria automobilística local. Este período, na segunda parte do século 20, deu alguma estabilidade à economia amazônica, com a produção de borracha oscilando entre 30 e 50 mil toneladas. No início dos anos 1990, a abertura do mercado interno para a importação de borracha asiática levou ao declínio progressivo da produção amazônica, que continua até os dias de hoje.

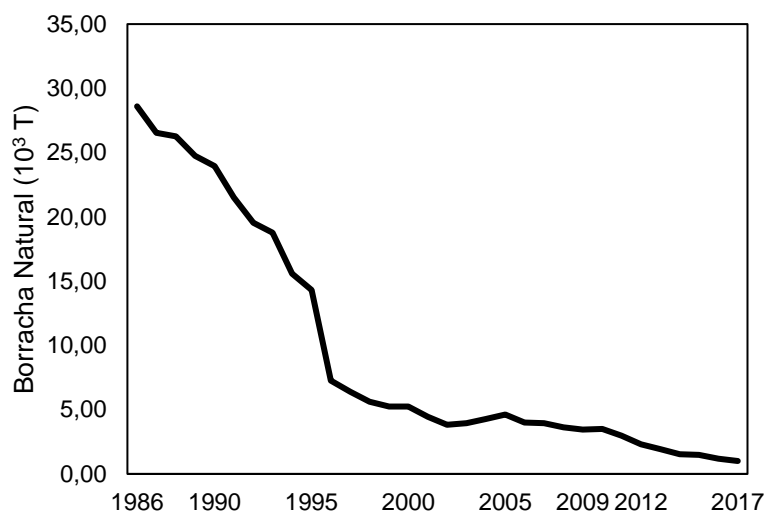
Na **Figura 17** é mostrado um resumo de como o “boom” da borracha aconteceu e como isso impactou o mercado da borracha no Brasil, levando em consideração alguns momentos importantes que foram cruciais para o declínio dessa atividade. Como por exemplo o início de produção de borracha na Ásia (1920 - 1940) ocasionando a primeira grande crise e o fim das políticas protecionistas adotada pelo governo brasileiro que, durante o período de 1960 - 1980 dava sustento a essa atividade no Brasil.

## Histórico do extrativismo da borracha na Amazônia



**Figura 17.** Histórico do extrativismo da borracha na Amazônia. (Fonte: Adaptado de SARMENTO, RESCK e PASTORE JR. (2003))

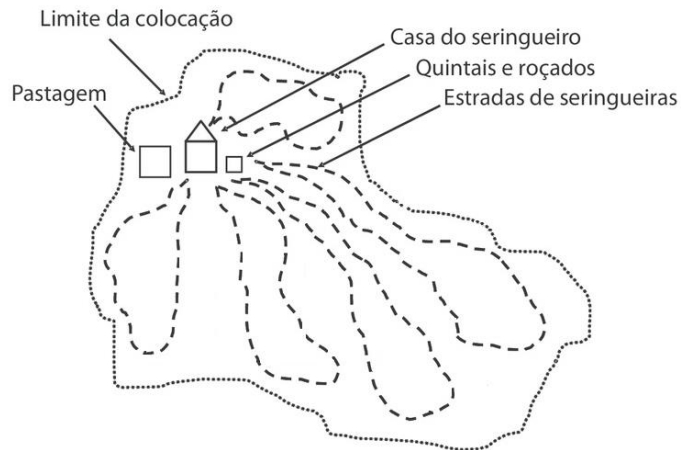
Como mostrado na **Figura 18**, ao longo de três décadas, de 1986 a 2017, a produção anual de borracha na Região Norte (Amazônia) caiu de 28.600 para 1.000 toneladas (IBGE, 2018).



**Figura 18.** Declínio da produção Amazônia nas últimas três décadas. (Fonte: Adaptado de IBGE (2018)).

Considerando que a média de produção de cada família é de 500 kg por ano, pode-se deduzir que cerca de 55 mil famílias perderam trabalho e renda com borracha durante esse período até 2017. Devido à elevada dispersão de seringueiras nativas (**Figura 19**) e à frequência de cortes, estima-se que cada seringueiro tenha que circular em uma área estimada de 400 hectares regularmente, atuando como guardião dessa área.





**Figura 19.** Representação de uma colocação, nome dado a área sobre proteção do seringueiro que conta com 3 a 4 estradas de seringueiras. (Fonte: Adaptado de STONE-JOVICICH (2007)).

Assim, pode-se calcular que no período de 1986 a 2017, uma área da ordem de 22 milhões de hectares (cerca de 20 milhões de campos de futebol ou a área equivalente a 5 Suíças) da floresta primária ficaram sem a proteção direta das famílias de seringueiros.

A imagem se torna ainda mais sombria quando se percebe que, quando o seringueiro tem renda da borracha, ele atua como guardião da floresta. No entanto, ao perder a estabilidade dessa produção, ele pode se tornar um predador do seu meio ambiente ao realizar atividades prejudiciais à floresta, como a pesca e a caça excessivas, a mineração de garimpo, a extração de madeira ou a agricultura. Os maiores danos podem ocorrer quando essas famílias, sem formação escolar, migram para as cidades, onde vão aumentar a população carente que já tem atendimento urbano precarizado. Apesar do declínio na produção e sua baixa rentabilidade, a produção de BN na floresta amazônica persiste e ainda constitui a renda primária de milhares de famílias em toda a região. Portanto, torna-se necessário fornecer tecnologias melhoradas de produção de borracha a essas famílias, para que elas possam continuar a ter uma estabilidade de vida digna em suas comunidades.

A Universidade de Brasília vem trabalhando nessa direção há 25 anos, desenvolvendo e disseminando novas tecnologias para a produção de borrachas aos seringueiros da Amazônia, como a Folha de Defumação Líquida (**FDL**) e a Folha Semi-Artefato (**FSA**), que visam melhorar a qualidade da BN (NASCIMENTO; PASTORE JR.; PERES JR., 2015). Além disso, o Laboratório de Tecnologia Química

- LATEQ da Universidade de Brasília atua diretamente com algumas comunidades de seringueiros fornecendo suporte e treinamentos para a melhoria da qualidade da produção.

Vale ressaltar que há empresas interessadas em usar borracha produzida na Amazônia e aumentar o mercado para esse material, principalmente por sua importância social e ambiental. No entanto, a escassez de estudos de caracterização de LN e propriedades da BN dificultam a utilização do elastômero nativo de maneira mais técnica e especializada.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. LOCAIS DE COLETA E AMOSTRAS

Neste trabalho foram coletados LN (**Figura 20**) de seringueiras nativas das comunidades de Boim (BOIM), de Jamaraquá e Maguari (TAPAJÓS), em Santarém/Pará e na comunidade do Estirão (ACRE), no município de Tarauacá, Estado do Acre. Ainda na Amazônia, foi coletado látex de seringueiras de cultivo, plantadas em Belterra, há mais de 50 anos como parte do Projeto Ford. Além disso, foram coletados LN do clone RRIM 600, GT 1, PR 255, PB 235 e PB 217, em seringais da empresa Moraes Ferrari, em Goianésia - GO.



**Figura 20.** Localização espacial dos locais coletados.

A seguir uma breve descrição dos locais de coleta:

- Comunidade do Estirão – **ACRE (Figura 21)**: A comunidade do Estirão é uma vila localizada as margens do rio Muru, no município de Tarauacá no estado do Acre. As seringueiras dessa região são nativas e de alta produtividade.



**Figura 21.** Coleta de seringueiras nativas da comunidade do Estirão – AC.

- Comunidade de Jamaragua e Maguari – **TAPAJÓS (Figura 22)**: Comunidades pertencentes a Floresta Nacional do Tapajós, localizadas no município de Belterra - PA. As seringueiras são nativas, porém oriundas de plantios caboclos à beira do Rio Tapajós.



**Figura 22.** Seringueiras plantadas de forma cabocla na comunidade de Jamaraguá na cidade Belterra - PA.

- Comunidade de Boim – **BOIM (Figura 23)**: Local onde acredita-se que o inglês Henry Wickham retirou 70.000 sementes de seringueiras, em 1876, dando início ao

processo de domesticação. A comunidade de Boim é um distrito do município de Santarém e está localizada a margem esquerda do Rio Tapajós. As seringueiras encontradas em Boim são nativas e centenárias. O acesso a essas seringueiras é difícil e necessita de uma grande logística para realização da coleta.



**Figura 23.** Seringueiras centenárias na comunidade de Boim - PA.

- Município de Belterra-**BELTERRA (Figura 24)**: Belterra é um município do Estado do Pará, onde foram plantadas seringueiras, há mais de 50 anos, como parte do Projeto Ford. Referências bibliográficas indicam que algumas árvores plantadas foram enxertadas com *H. benthamiana* (LIYANAGE; JACOB, 1992). Entretanto, acredita-se que no local de coleta, na confluência das Estradas 7 e 10, as árvores são *H. brasiliensis* de acessos provenientes do Alto Rio Negro, no Estado do Amazonas, e da Província de Madre de Diós, no Peru.



**Figura 24.** Seringueiras de alta produtividade em Belterra - PA.

- Clones de Plantio **RRIM 600**, **GT 1**, **PR 255**, **PB 217** e **PB 235**: coletados em um seringal na cidade de Goianésia - GO, na empresa Moraes Ferrari, que se caracteriza por ter grandes plantios de seringueira, dos maiores do Brasil, e conduzir os trabalhos de forma muito técnica, mantendo registros de análises e de produção, produtividade, entre outros.

A descrição dos locais de amostragem, tipo, localidade e coordenadas geográficas, estão apresentados na **Tabela 2**.

**Tabela 2.** Detalhamento do local e tipo das amostras.

Amostra	Tipo	N. de Árvores coletadas	Local da coleta	Estado de origem	Localização	
BOIM	Nativa	12	Boim - STM	Pará (Brasil)	03°06'26.7"S	55°22'07.3"W
TAPAJÓS	Nativa	24	Jamaraquá e Maguari	Pará (Brasil)	02°48'21.4"S	55°02'07"W
BELTERRA	Plantio Henry Ford	12	Belterra	Pará (Brasil)	02°39'30.5"S	54°52'34.9"W
ACRE	Nativas	12	Tarauacá	Acre (Brasil)	08°39'55.1"S	70°58'23.6"W
RRIM 600	Plantio	10	Goianésia	Goiás (Brasil)	15°07'32.8"S	48°55'47.4"W
GT 1	Plantio	10	Goianésia	Goiás (Brasil)	15°07'32.8"S	48°55'47.4"W
PB 235	Plantio	10	Goianésia	Goiás (Brasil)	15°07'32.8"S	48°55'47.4"W
PB 217	Plantio	10	Goianésia	Goiás (Brasil)	15°07'32.8"S	48°55'47.4"W
PR 255	Plantio	10	Goianésia	Goiás (Brasil)	15°07'32.8"S	48°55'47.4"W

Para o desenvolvimento deste estudo, foram coletadas amostras de solo de cada árvore de onde se extraiu o LN. De cada árvore foram coletados quatro pontos em uma profundidade de 0 - 30 cm (**Figura 25**).



**Figura 25.** Coleta de solo.

## **4.2. CARACTERIZAÇÃO DO LÁTEX E DA BORRACHA**

### **4.2.1. Coleta do látex**

O corte ou sangria das árvores se deu no sistema de meia espiral ( $\frac{1}{2}S$ ) e durante o período da manhã, como é a prática habitual. Assegurou-se também que naquele dia não houvesse aplicação de qualquer tipo de estimulante, fato este, muito comum nos seringais de plantio.

As árvores de origem Amazônica passaram por um período de pré-sangria de 30 dias para se obter uma homogeneidade no látex. Além disso, o período de coleta se deu entre julho e outubro para os LN amazônicos e dezembro para os LN de plantio. Esses períodos coincidem com um período de pouca chuva em ambas as regiões, garantindo assim a representatividade do LN coletado.

Após a coleta, as amostras foram coadas, identificadas, adicionadas de hidróxido de amônio, a 0,8 % (m/v) acondicionadas em vasilhames plásticos e mantidas a baixa temperatura até a chegada ao LATEQ - UnB para a realização das análises iniciais.

### **4.2.2. Determinação de pH**

As medidas foram realizadas *in situ*, utilizando-se um pH-metro comercial da marca TECNOPON (MPA 210) com uso de eletrodo modelo SST-209 do mesmo

fabricante, específico para uso em meios mais viscosos, como látex, cosméticos, suspensões minerais finas etc.

#### **4.2.3. Determinação de viscosidade**

A viscosidade foi determinada utilizando um viscosímetro Brookfield RVF 100, spindle #3 a 50 rpm. Esta metodologia foi adaptada da norma ASTM D1076 – 15 uma vez que a mesma recomenda o uso do viscosímetro Brookfield LVF (ASTM-D1076, 2015). Duas arvores do clone PB 235 (PB 235-1 e PB 235-3), não possuíam volume de látex suficiente para a realização dessa determinação.

#### **4.2.4. Determinação do diâmetro da partícula**

A determinação do diâmetro da partícula foi realizada por espalhamento dinâmico da luz (DLS). Para garantir o espalhamento da luz as amostras foram diluídas 10.000 vezes em água deionizada. As análises foram realizadas no equipamento Zetasizer Nano Z90 (Malvern Instruments), com excitação em 632,8 nm, no Departamento de Genética e Morfologia do Instituto de Biologia, Universidade de Brasília. Nesse trabalho, a média do volume/diâmetro ou *z-average*, foi o termo estático utilizado para descrever o tamanho da partícula, uma vez que as propriedades coloidais dependem da distribuição do volume de partícula em relação ao diâmetro (BLACKLEY, 1997a).

#### **4.2.5. Determinação do conteúdo de sólidos totais (TSC)**

A determinação de TSC foi realizada pesando-se, aproximadamente, 2 g de látex em placa de *petri*, espalhando a amostra por toda a área da placa. Em seguida, as amostras foram colocadas em estufa a 80 °C, até a estabilização da massa. O resultado final foi obtido utilizando a equação 1 (ASTM-D1076, 2015).

$$TSC (\%) = \frac{(C - A)}{(B - A)} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$



Onde:

A – Massa da placa de *petri*

B – Massa da placa de *petri* mais a amostra

C – Massa da placa de *petri* mais a amostra seca

#### 4.2.6. Determinação do conteúdo de borracha seca (DRC)

A determinação de DRC foi realizada pesando 5 g de látex em um bequer, que foi coagulado utilizando-se uma solução de ácido acético (2 %) sob agitação constante. Logo após, o coágulo foi lavado com água destilada e passado 5 vezes em uma calandra até obter-se uma espessura máxima de aproximadamente 2-3 mm. Em seguida, as amostras foram colocadas em estufa a 80°C até a estabilização das massas. O resultado final foi obtido utilizando a equação 2 (ASTM-D1076, 2015).

$$DRC (\%) = \frac{\text{massa do coágulo seco}}{\text{massa da amostra}} \times 100 \quad \text{Eq. 2}$$

#### 4.2.7. Determinação do conteúdo não-borracha

O teor de não-borracha foi determinado pela diferença entre o TSC e DRC, segundo a equação:

$$\text{Teor de não - borracha (\%)} = TSC (\%) - DRC (\%) \quad \text{Eq. 3}$$

#### 4.2.8. Determinação do conteúdo de gel

A determinação do teor de gel foi realizada dissolvendo-se um filme de 50 mg de borracha em 15 mL de tolueno em frascos que ficaram protegidos da luz e mantidos em temperatura ambiente por uma semana. Após esse período, a solução foi filtrada e o teor de gel estimado como o material retido no filtro e pesado.

#### 4.2.9. Determinação de lipídios totais

Os lipídios totais foram extraídos de um volume de 20 mL de látex usando 100 mL de uma mistura de clorofórmio/metanol 2:1 (v / v). A extração foi realizada por adição gota a gota da amostra ao solvente extrator sob agitação constante. O extrato foi mantido à temperatura ambiente por 6 horas. Após esse tempo, o coágulo de borracha foi removido e o extrato restante foi filtrado. A porção retida no filtro foi lavada com uma solução de NaCl a 9 g.L<sup>-1</sup>. Após a lavagem, a fase orgânica foi recolhida e evaporada. O extrato lipídico foi seco e depois pesado (LIENGPAYOON *et al.*, 2008).

#### 4.2.10. Determinação das proteínas totais

O conteúdo de proteínas totais foi determinado de acordo com o método de Lowry modificado, seguindo três etapas: extração, precipitação e quantificação das proteínas totais segundo a norma ASTM D5712-2015 com adaptações devido a disponibilidade da quantidade de amostra (ASTM-D5712, 2015).

Extração: foram adicionados 4,5 mL de solução tampão pH 7,4 e 0,2 mL de lauril éter sulfato de sódio (20 %) em 5 mL de amostra de látex. As amostras foram incubadas por 2 horas a 25 °C e 200 rpm e em seguida centrifugadas por 5 minutos a 12.000 g. Após a centrifugação, a camada de borracha formada foi retirada e uma nova centrifugação foi realizada para clarear a solução.

Precipitação: Foram adicionados 0,6 mL de uma solução 1,5 µg mL<sup>-1</sup> de desoxicolato de sódio nas amostras, misturou-se bem e foi deixado reagindo por 10 min. Após esse período foram adicionados 1,2 mL de uma mistura ácido tricloroacético e ácido fosfotúngstico (1:1) e em seguida levados a incubadora por 30 minutos a temperatura ambiente. Após a incubação, as amostras foram centrifugadas por 15min a 12.000 g e o sobrenadante foi removido. O precipitado foi seco e solubilizado em 2,5 mL de uma solução 0,2 mol.L<sup>-1</sup> de NaOH.

Quantificação: Foram adicionados 2,5 mL de tartarato cúprico alcalino e 0,3 mL do reagente *Folin-Ciocalteu* em 1,2 mL do precipitado solubilizado; misturou-se bem e foi deixado reagindo por 30 min. Logo após, foi realizada a medida em um espectrofotômetro Varian modelo Cary 5000 em um comprimento de onda de 750 nm.

Padrões: Foram preparados padrões de albumina do soro bovino (BSA) (0,5; 10; 15; 25; 50; 100; 200; 300 e 400  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) e o mesmo procedimento foi adotado para a extração, precipitação e quantificação.

#### 4.2.11. Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

Neste trabalho, foram coletados látex de árvores nativas de *Hevea brasiliensis* e sabe-se que as espécies de *Hevea* são de difícil diferenciação, pois não existem barreiras biológicas bem definidas entre elas. Então, para garantir que as amostras coletadas eram de fato *cis*-1,4-poliisopreno, foi utilizada a espectroscopia no infravermelho.

A espectroscopia no infravermelho constitui ferramenta especial de caracterização qualitativa de constituintes da borracha, tais como: proteínas, fosfolípidios, ácidos graxos voláteis (SANSATSADEEKUL; SAKDAPIPANICH; ROJRUTHAI, 2011; CHAIKUMPOLLERT *et al.*, 2012; ARIYAWIRIYANAN *et al.*, 2013), fornecendo, ainda, indicativos quantitativos de sua composição, os quais devem, entretanto, ser confrontados com análises quantitativas absolutas, através dos métodos analíticos clássicos que seguem normas internacionais. O procedimento de FT-IR utilizado para látex é bastante simplificado, prático e de resposta rápida, fornecendo bandas características para os seus principais componentes.

De acordo com a literatura, os principais sinais de infravermelho encontrados para BN estão listados abaixo:

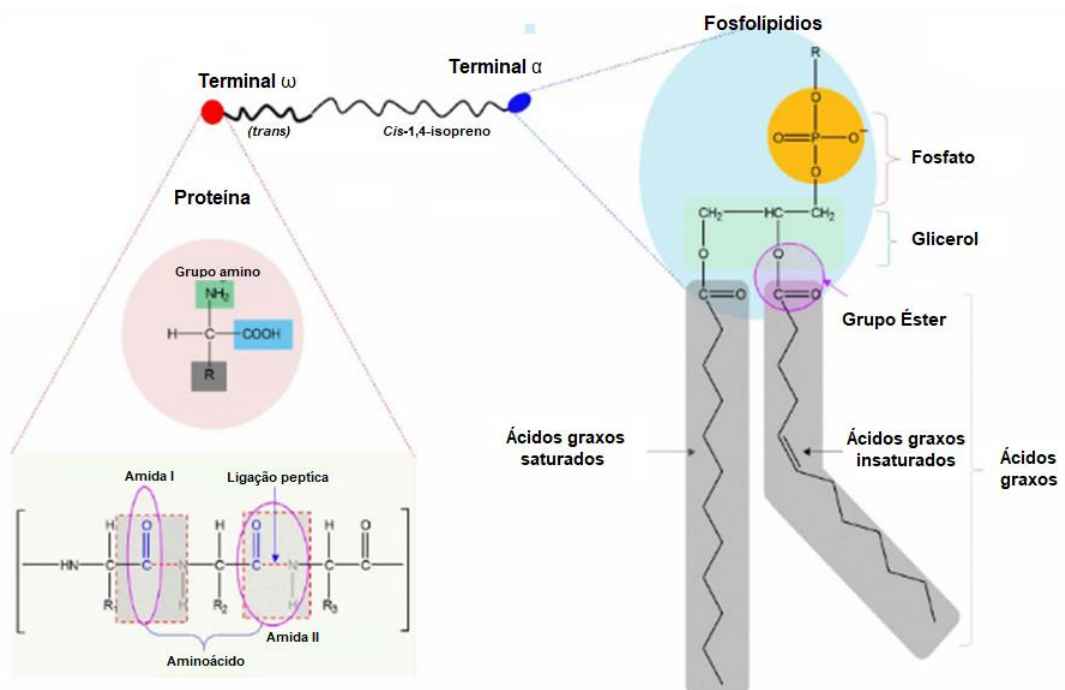
- 2960  $\text{cm}^{-1}$  - Banda de estiramento da ligação C-H do carbono olefínico;
- 2915  $\text{cm}^{-1}$  - Estiramentos simétricos do grupo metila;
- 2840  $\text{cm}^{-1}$  - Estiramentos assimétricos do grupo metila;
- 1448  $\text{cm}^{-1}$  - Deformação angular assimétrica do grupo metila;
- 1380  $\text{cm}^{-1}$  - Deformação angular simétrica do grupo metila;
- 830  $\text{cm}^{-1}$  - Banda atribuída à flexão da ligação C-H em olefina tri substituída típica do encadeamento *cis*-1,4.

Além disso, podem-se observar bandas relacionadas aos grupos funcionais no látex que não são atribuídos ao *cis*-1,4-poliisopreno:

- 3300  $\text{cm}^{-1}$  - Banda atribuída ao estiramento simétrico da ligação N-H;
- 1650  $\text{cm}^{-1}$  - Amida I - Banda atribuída ao estiramento N-H ligado a C=O em ligação de hidrogênio;
- 1540  $\text{cm}^{-1}$  - Amida II – Banda atribuída à deformação angular simétrica da N-H e estiramento C-N.

A análise de Espectroscopia de Infravermelho foi realizada em um espectrômetro de infravermelho FT-IR 4100 (JASCO) no modo ATR-FTIR, utilizando-se os filmes previamente obtidos na determinação de conteúdo de sólidos totais. Para cada espectro, foram realizadas 64 *scans* com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Na **Figura 26** é mostrado o modelo proposto recentemente por NUN-ANAN *et al.* (2018) da microestrutura da borracha natural, onde pode ser observada a localização dos principais sinais atribuídos aos grupos funcionais presentes na BN.



**Figura 26.** Modelo proposto da microestrutura da BN. (Fonte: Adaptado de NUN-ANAN *et al.* (2018)).

#### **4.2.12. Determinação da massa molar**

A determinação da massa molar e distribuição da massa molar foi realizada utilizando a parte solúvel em THF da BN por cromatografia de permeação em gel (GPC) em um equipamento Viscotek VE2001 de baixa temperatura, com detector de índice de refração. Foram utilizadas 4 colunas de PS/DVB, calibradas com padrão de poliestireno, usando-se THF como fase móvel.

### **4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS**

A caracterização das propriedades físico-mecânica da borracha foi realizada nos laboratórios do Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros em São Leopoldo (RS), conhecido como CETEPO, hoje, o mais especializado centro de caracterização geral de borracha do Brasil.

#### **4.3.1. Resistência à tração**

Ensaio utilizado para definir a resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo elástico de materiais. Os corpos de prova utilizados foram do Tipo C; equipamento: Máquina Universal de Ensaio EMIC com velocidade de afastamento das garras de  $500 \pm 50$  mm/min.

#### **4.3.2. Determinação da resistência ao rasgo**

Corpos de prova do tipo C, sem entalhe, vazados das placas, com sentido dos corpos de prova paralelo à grã da borracha, usando-se velocidade de teste a 500 mm/min. Todos os corpos de prova romperam no sentido longitudinal.

### **4.3.3. Determinação da dureza Shore**

O ensaio que define a rigidez do material é realizado em equipamento durômetro digital tipo Shore A, fabricado por Bareiss, N° de série 64662. A medida foi obtida com o auxílio de suporte para durômetro, com tempo de leitura em 1s.

## **4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS**

A caracterização dos solos foi realizada no laboratório de solos da Embrapa Amazônia Oriental em Belém do Pará, adotando-se o manual da empresa para análise de solos.

### **4.4.1. Determinação do pH e acidez potencial**

A determinação do pH do solo foi realizada utilizando um pHmetro comercial imerso em uma suspensão solo:líquido 1:2,5.

A acidez potencial foi determinada pela titulação de uma alíquota de 25mL do extrato de 5g de terra fina seca ao ar (**TFSA**) e 75 mL de acetato de cálcio hidratado 0,5 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) com hidróxido de sódio 0,0125 mol L<sup>-1</sup>. Neste caso, o volume consumido na titulação é proporcional à concentração de H<sup>+</sup> + Al<sup>3+</sup> presente nas amostras.

### **4.4.2. Determinação de íons trocáveis (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>)**

A análise dos teores de íons trocáveis foi realizada por meio da extração 12,5g de TFSA com KCl 1 mol L<sup>-1</sup>. O Na<sup>+</sup> e o K<sup>+</sup> foram determinados por espectrofotometria de chama e o Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> por titulação com EDTA 0,025 mol L<sup>-1</sup>.

#### 4.4.3. Carbono orgânico

O carbono orgânico foi determinado oxidando 0,5 g de amostra de solo triturado com dicromato de potássio em meio sulfúrico ( $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ ) empregando-se como fonte de energia o calor desprendido do ácido sulfúrico e/ou aquecimento. O excesso de dicromato após a oxidação foi titulado com solução padrão de sulfato ferroso amoniacal ( $0,35 \text{ mol L}^{-1}$ ).

A porcentagem de matéria orgânica foi calculada multiplicando-se o resultado do carbono orgânico por 1,724. Este fator é utilizado em virtude de se admitir que, na composição média dos húmus, o carbono participa com 58 %.

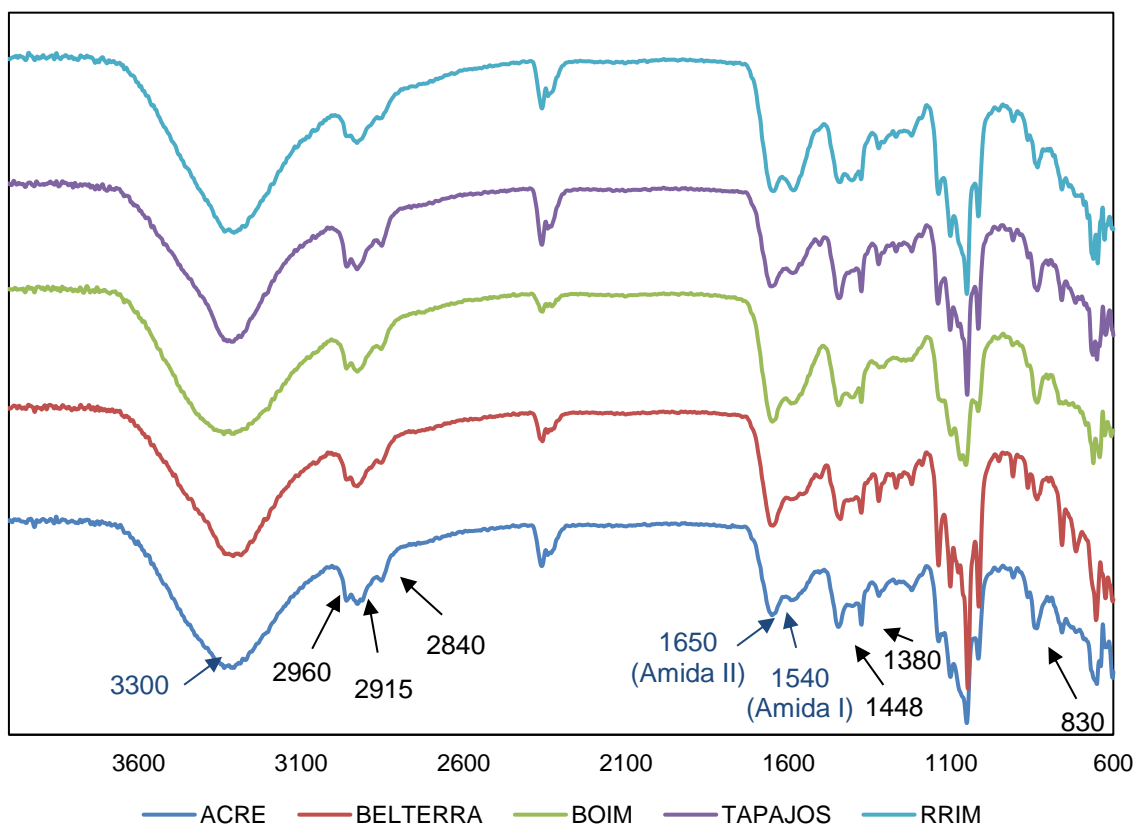
#### 4.5. ANÁLISE DOS DADOS

Os resultados de testes e análises foram tratados usando a versão 24 do IBM SPSS Statistics (IBM CORP, 2016). Inicialmente, foram realizadas todas as análises descritivas de média, desvio padrão e coeficiente de variação. Em seguida, testes de normalidades foram empregados para determinar o tipo de análise de dados que seria adotada. Como os dados apresentaram comportamento normal, foram realizadas análises de correlação e as diferenças entre os resultados foram estatisticamente determinadas usando um valor de p inferior a 0,05, ou seja, foi utilizado um grau de significância de 95 %, utilizando a análise de variância unidirecional (**ANOVA**), seguido de uma análise post-hoc para comparar as diferenças significativas entre os dados.

Além disso, foi realizada uma análise hierárquica de agrupamentos (**HCA**), utilizando-se a distância euclidiana e o método de ligantes próximos, como estratégia de agrupamento. O objetivo foi verificar semelhanças entre os indivíduos, na tentativa de agrupá-los, utilizando-se as variáveis coloidais com exceção da viscosidade. A HCA também foi utilizada no agrupamento das amostras da Amazônia e o clone RRIM 600, para isso foi utilizado as características coloidais, poliméricas e propriedades físico-mecânicas.

## 5.1. IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS NATIVAS

Na **Figura 27** são apresentados os espectros de FT-IR, obtidos no intervalo de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , das amostras de borracha dos látex coletados na Amazônia que foram comparadas à borracha obtida do Clone RRIM 600. Todas as amostras apresentaram as principais bandas correspondentes ao *cis*-1,4-poliisopreno. Além disso, com base na identificação dos principais grupos funcionais presentes nas borrachas, pode-se assegurar que as amostras são provenientes de *cis*-1,4-poliisopreno, o elastômero da BN de *Hevea*.



**Figura 27.** Espectro de FTIR das amostras de BN da Amazônia e RRIM 600.



## 5.2. CARACTERIZAÇÃO COLOIDAL DO LÁTEX

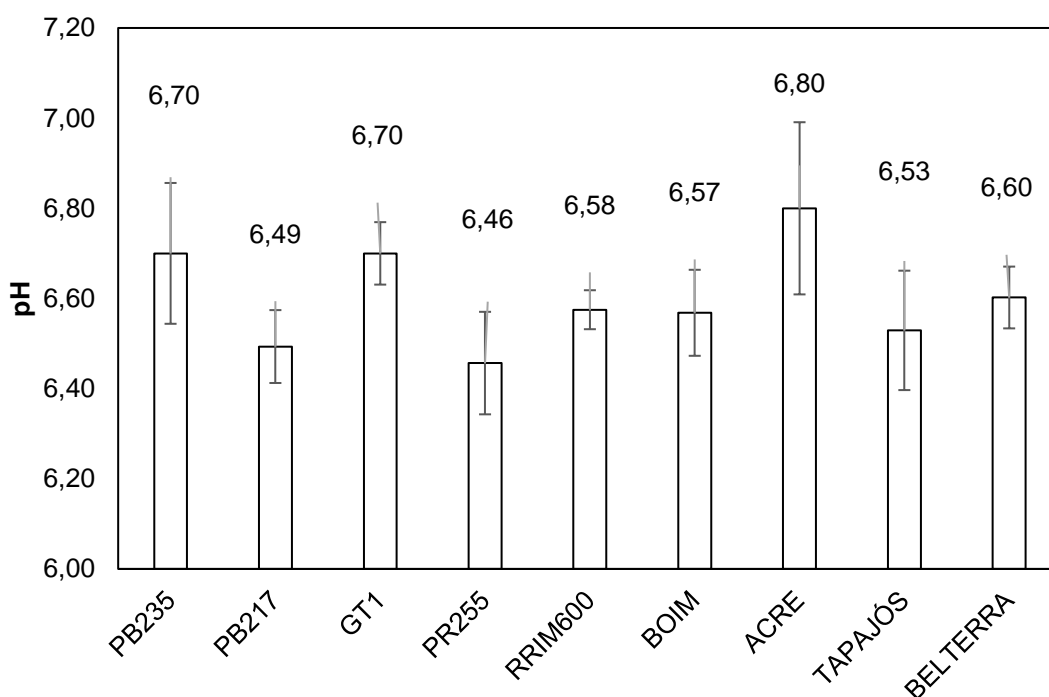
Na **Tabela 3** são apresentados os parâmetros da caracterização coloidal dos LNs estudados neste trabalho. Além disso, ao longo desta seção são fornecidos gráficos, com as devidas discussões que ilustram a interpretação dos resultados da caracterização química e coloidal dos clones de plantio (RRIM 600, GT 1, PR 255, PB 217, PB 235) e dos látex coletados na Amazônia.

**Tabela 3.** Média e desvio padrão das propriedades coloidais estudadas: pH, viscosidade, DRC, TSC, não-borracha, diâmetro da partícula, lipídios e proteínas.

Amostras	pH	Viscosidade (mPa.s)	DRC (%)	TSC (%)	Não-borracha (%)	Diâmetro da partícula (d.nm)	Lipídios (%)	Proteínas ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )
<b>PB 235</b>	6,70 ( $\pm 0,16$ )	36,00 (-)	40,02 ( $\pm 1,93$ )	42,30 ( $\pm 2,16$ )	2,28	432,80 ( $\pm 3,15$ )	1,21 ( $\pm 0,04$ )	402,54
<b>PB 217</b>	6,49 ( $\pm 0,08$ )	40,67 ( $\pm 8,33$ )	40,20 ( $\pm 3,86$ )	41,91 ( $\pm 3,74$ )	1,71	435,63 ( $\pm 18,68$ )	1,43 ( $\pm 0,02$ )	817,52
<b>GT 1</b>	6,70 ( $\pm 0,07$ )	36,00 ( $\pm 5,29$ )	35,38 ( $\pm 0,81$ )	36,98 ( $\pm 1,42$ )	1,60	377,07 ( $\pm 7,33$ )	0,90 ( $\pm 0,01$ )	606,19
<b>PR 255</b>	6,46 ( $\pm 0,11$ )	44,00 ( $\pm 6,93$ )	45,78 ( $\pm 4,10$ )	48,22 ( $\pm 2,30$ )	2,44	356,60 ( $\pm 9,36$ )	1,77 ( $\pm 0,01$ )	490,33
<b>RRIM 600</b>	6,58 ( $\pm 0,04$ )	30,67 ( $\pm 1,03$ )	40,00 ( $\pm 2,30$ )	42,13 ( $\pm 4,53$ )	2,13	359,43 ( $\pm 8,77$ )	1,71 ( $\pm 0,02$ )	524,31
<b>BOIM</b>	6,57 ( $\pm 0,10$ )	31,76 ( $\pm 1,35$ )	39,15 ( $\pm 0,38$ )	44,50 ( $\pm 0,38$ )	5,35	358,70 ( $\pm 12,82$ )	1,96 ( $\pm 0,02$ )	646,54
<b>ACRE</b>	6,80 ( $\pm 0,19$ )	31,34 ( $\pm 3,22$ )	33,01 ( $\pm 0,39$ )	35,92 ( $\pm 0,86$ )	2,91	418,00 ( $\pm 8,49$ )	1,26 ( $\pm 0,01$ )	494,28
<b>TAPAJÓS</b>	6,53 ( $\pm 0,13$ )	30,22 ( $\pm 2,31$ )	35,04 ( $\pm 0,79$ )	38,34 ( $\pm 0,31$ )	3,30	336,60 ( $\pm 10,02$ )	2,00 ( $\pm 0,01$ )	691,50
<b>BELTERRA</b>	6,60 ( $\pm 0,07$ )	28,13 ( $\pm 1,04$ )	35,47 ( $\pm 0,21$ )	39,23 ( $\pm 0,44$ )	3,76	410,20 ( $\pm 0,42$ )	2,30 ( $\pm 0,01$ )	649,17

O pH é um parâmetro diretamente relacionado à estabilidade coloidal do látex e seu valor, logo após a extração, varia entre 6,5 a 7 e que, em pH menor que 5,5, já ocorre a coagulação (BLACKLEY, 1997b). Neste trabalho (**Figura 28**), o pH não apresentou uma diferença significativa entre as amostras coletadas ( $p > 0,05$ ), variando de 6,43 para PR 255 a 6,80 para ACRE, o que mostra que este parâmetro é intrínseco à espécie *Hevea brasiliensis* e não se altera em função do genótipo, mesmo quando as amostras são coletadas de regiões tão diferentes, como é o caso deste estudo.

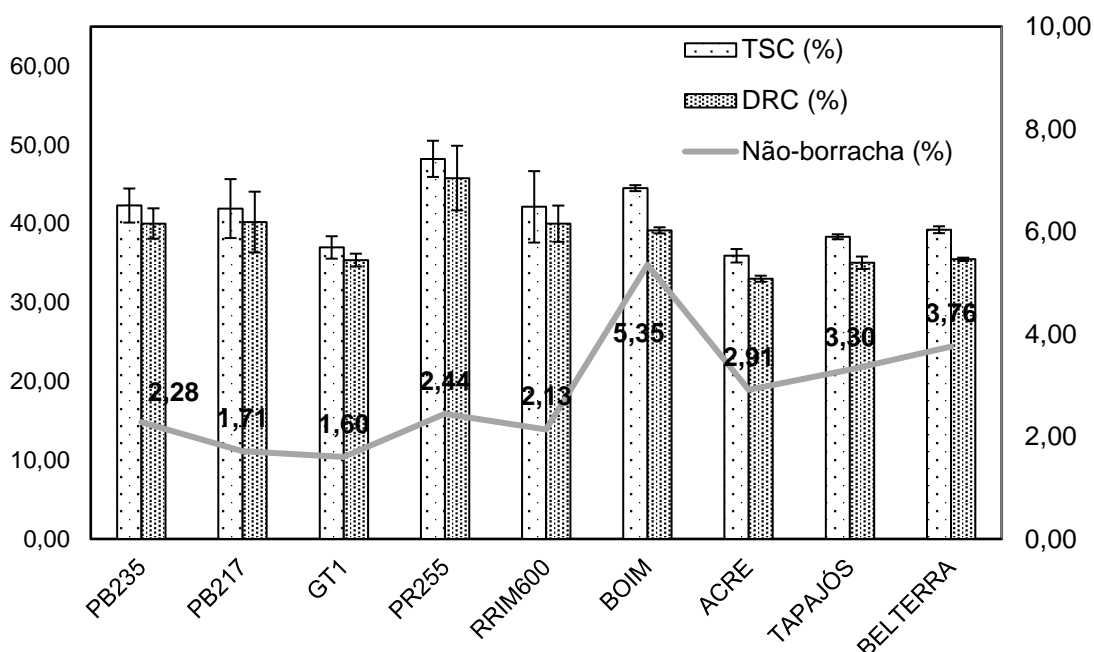
Esse valor intrínseco à espécie pode ser explicado pelo grande número de proteínas/enzimas sensíveis a variação de pH (**Tabela 3**) que participam ou não do metabolismo do látex. Vale ressaltar que o pH desempenha um papel muito importante para o processo de biossíntese da borracha, pois é agente regulador das sínteses dos ácidos do ciclo oxalacético e de Krebs, como por exemplo, a transformação do malato para piruvato e depois acetato ou acetil-CoA, que são as moléculas iniciais do anabolismo isoprênico (FAY; HÉRBANT; JACOB, 1989). Neste sentido, o pH se auto regula por meio de tampões, em valores próximos do pH fisiológico do látex (6,5 a 7), que corresponde à faixa de pH que controla a atividade dessas enzimas-chave do metabolismo do LN.



**Figura 28.** Variação do pH entre as amostras estudadas.

Os valores do DRC, TSC e constituintes não-borracha das amostras estudadas são apresentados na **Figura 29**. O LN de *Hevea brasiliensis* contém aproximadamente de 30 a 45 % de conteúdo de borracha seca (DRC) e a quantidade de sólidos totais (TSC) varia entre 35 a 50 % (BLACKLEY, 1997a). Essa diferença entre TSC e DRC está relacionada à presença de conteúdo não-borracha no LN, tais como como constituintes biológicos (proteínas, fosfolipídios e açúcares) e sais

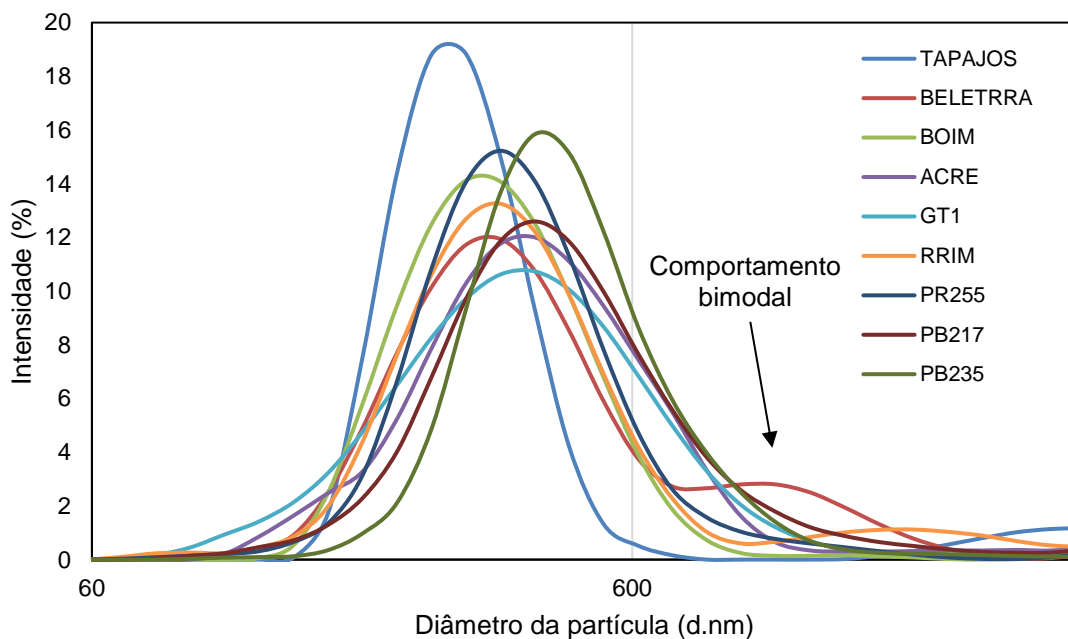
minerais (JACOB; D'AUZAC; PREVÔT, 1993). Os valores de DRC variaram de 35,04 %, para TAPAJÓS a 45,78 % para o clone PR 255 e os valores de TSC variaram de 36,98 %, para o clone GT 1, a 48,22 % para o clone PR 255, valores que estão de acordo com os dados da literatura (CORNISH, 2001b; NAWAMAWAT *et al.*, 2011; PUSKAS; CHIANG; BARKAKATY, 2014). No entanto, observou-se uma quantidade maior dos constituintes não-borracha das amostras amazônicas. Porém, essa variação pode ser satisfatoriamente explicada pela acumulação do material biológico ocasionado pelo baixo regime de sangria a que essas árvores são submetidas (THOMAS *et al.*, 2014). Essa explicação é condizente com a elevada quantidade de proteínas e lipídios observada nas árvores daquela região em relação aos clones de plantio, com exceção da amostra PB 217 que apresentou a elevada concentração de proteínas de 817,52  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . As proteínas e lipídios são os principais constituintes não-borracha presentes no látex e desempenham um papel importante na sua estabilidade coloidal e nas propriedades físico-mecânicas das borrachas (SANSATSADEEKUL; SAKDAPIPANICH; ROJRUTHAI, 2011; CHAIKUMPELLERT *et al.*, 2012).



**Figura 29.** Variação do DRC, TSC e constituintes não-borracha das amostras estudadas.

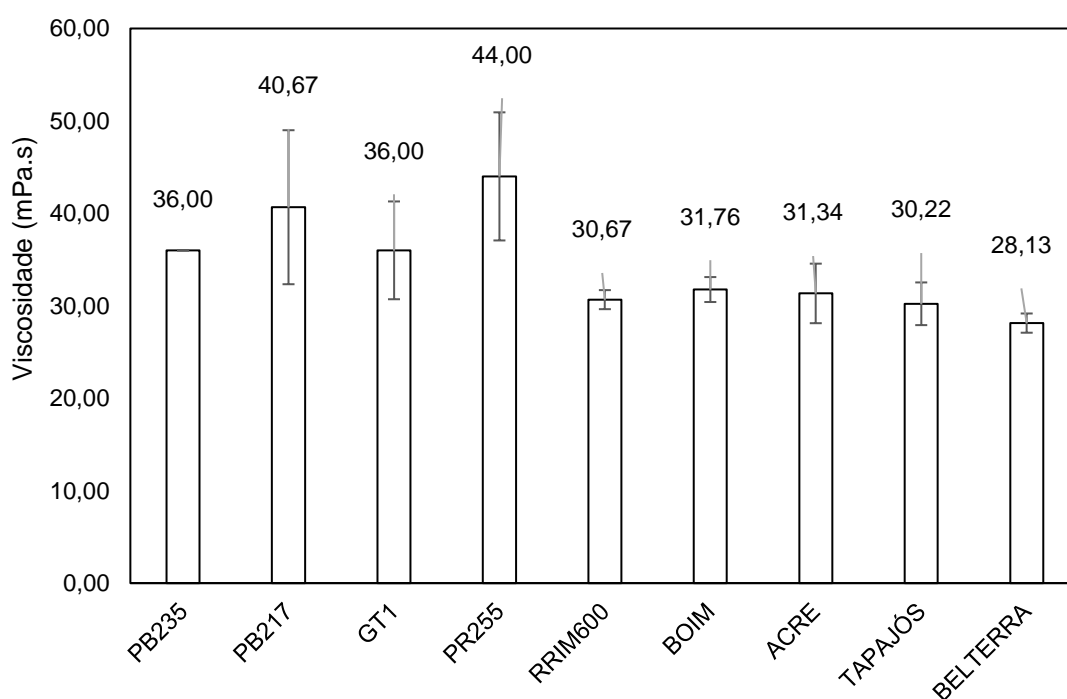
Outra propriedade de fundamental importância para caracterização do sistema coloidal é o diâmetro da partícula que, para o látex de *Hevea brasiliensis*, varia de 350 a 700 nm. Como podem ser observados na **Tabela 3** os diâmetros das partículas variaram de 356,60 nm para o clone PR 255 a 435,63 nm para o clone PB 217 que está dentro do esperado para o LN de Hevea. KOVUTTIKULRANGSIE e SAKDAPIPANICH (2005) observaram que o tamanho da partícula aumenta dependendo da idade da árvore. No entanto, essas variações não puderam ser observadas nos resultados do presente trabalho, visto que o diâmetro médio da partícula obtido para a amostra BOIM que, em sua totalidade é formada por árvores centenárias, foi de 358,7 nm, inferior, portanto, aos diâmetros das partículas dos coloides dos clones de plantio.

Pode ser destacado, ainda, o comportamento unimodal na distribuição do diâmetro das partículas para a maioria das amostras estudadas, com exceção da amostra BELTERRA que apresentou um comportamento bimodal (**Figura 30**), tipo de comportamento associado à alta polidispersividade do LN (WEI; SHAMSUL BAHRI, 2016).



**Figura 30.** Distribuição do diâmetro de partícula das amostras de LN.

Com relação à viscosidade (**Figura 31**), pode se observar uma nítida diferença entre as amostras de plantio (exceto a amostra RRIM 600) com as amostras da Amazônia. Essa variação está correlacionada estatisticamente ( $r= 0,733$   $p= 0,025$ ) com o DRC, que nas amostras de plantio é superior aos da Amazônia. Látex que possuem valores baixos de viscosidade são mais facilmente manipuláveis e, por esta razão, são preferidos para utilização em processos industriais de imersão (“*dipping*”), usados na produção de luvas cirúrgicas, camisinhas, balões, entre outros (BLACKLEY, 1997c). No entanto, muitas propriedades coloidais, em especial a viscosidade, irão depender do tipo de proteção que é utilizado para manter a estabilidade do látex. Para o LN essa proteção é inteiramente necessária, caso contrário ocorreria a coagulação em pouco tempo. Nos látex utilizados neste estudo optou-se pelo uso da amônia como agente protetor, primeiramente devido a ser o agente protetor mais utilizado para proteção de látex e, segundo, em um curto período, esse agente não interfere na estrutura polimérica. Além disso, em grande parte dos artigos encontrados na literatura especializada, utiliza-se esse agente protetor, muito embora há registros de muita pesquisa utilizando diferentes tipos de surfactantes como agente protetor do LN.



**Figura 31.** Variação da viscosidade das amostras estudadas.

Com os resultados descritos nesta seção, fica evidente a existência de diferenças em algumas propriedades coloidais entre os LN das árvores de plantio e da Amazônia, principalmente no que diz respeito aos conteúdos não-borracha. Porém essas diferenças já eram esperadas principalmente pela diferença na frequência de corte. Entretanto, pode-se notar também uma diferença entre as propriedades coloidais entre os clones de plantio. Sobre este tema, THOMAS *et al* (2014) sugerem que essas variações dependem do tipo de clone, solo, condições climáticas, estação do ano, tipo de fertilizante utilizado, frequência de sangria e idade das árvores. Essas mesmas justificativas podem ser encontradas nos trabalhos de LIM e MISNI (2016), BLACKLEY (1997b) e SANSATSADEEKUL (2006). No entanto, nenhum autor apresenta uma explicação concreta da razão de tais variações.

### 5.3. PROPRIEDADES DO POLÍMERO

Na **Tabela 4** é apresentada a massa molar, distribuição da massa molar e conteúdo de gel das amostras estudadas.

**Tabela 4.** Média e desvio padrão das propriedades dos elastômeros: teor de gel, massa molar média ( $\overline{Mn}$ ), massa molar ponderal média ( $\overline{Mw}$ ) e índice de polidispersão ( $\overline{Mw}/\overline{Mn}$ ).

Amostras	Teor de Gel (%)	$\overline{Mn}$ ( $\times 10^{-5}$ g mol <sup>-1</sup> )	$\overline{Mw}$ ( $\times 10^{-6}$ g mol <sup>-1</sup> )	$\overline{Mw}/\overline{Mn}$
<b>PB 235</b>	19,27 ( $\pm 0,19$ )	3,23	1,26	3,90
<b>PB 217</b>	30,06 ( $\pm 0,91$ )	5,83	2,15	3,69
<b>GT 1</b>	34,64 ( $\pm 1,82$ )	2,72	1,33	4,89
<b>PR 255</b>	31,87 ( $\pm 2,29$ )	2,74	1,65	6,02
<b>RRIM 600</b>	35,91 ( $\pm 7,76$ )	2,52	1,53	6,07
<b>BOIM</b>	35,89 ( $\pm 2,17$ )	2,81	1,73	6,16
<b>ACRE</b>	34,68 ( $\pm 5,86$ )	4,48	2,06	4,60
<b>TAPAJÓS</b>	36,91 ( $\pm 2,49$ )	3,10	1,55	5,00
<b>BELTERRA</b>	35,89 ( $\pm 4,94$ )	3,76	1,81	4,81

Conforme os resultados mostraram, o conteúdo de gel para a maioria das amostras variou de 36,91 % para a amostra TAPAJÓS a 30,06 % para PB 217, com exceção da amostra PB 235 que apresentou um conteúdo em gel de 19,27 %. Esses valores estão de acordo com o que é encontrado comumente para látex de *Hevea brasiliensis*. Pode ser observada também uma ligeira diferença entre as amostras coletadas da Amazônia em relação aos clones de cultivo.

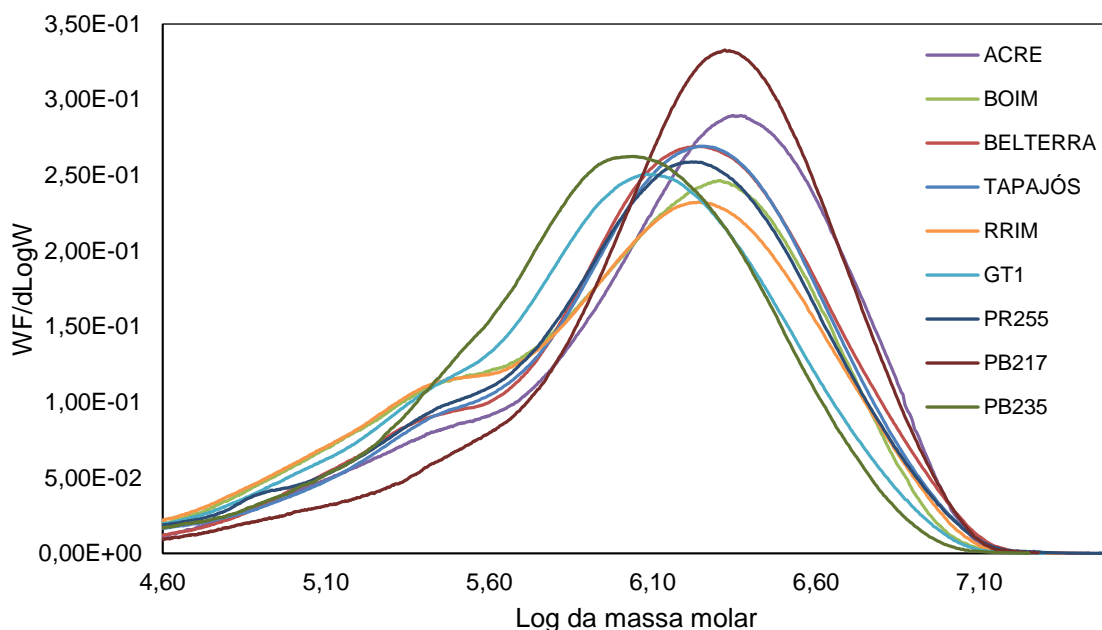
Alguns trabalhos na literatura relacionam a quantidade de conteúdo em gel com o teor de constituintes não-borracha, principalmente proteínas e lipídios, devido à formação de macro agregados insolúveis. No entanto, essa relação não foi observada neste trabalho. Segundo SANTIPANUSOPON e RIYAJAN (2009), um dos principais fatores para o aumento do conteúdo em gel é o tempo de armazenamento do LN, porém este fator não foi observado neste trabalho, visto que as amostras tiveram o mesmo período de armazenamento antes de serem realizadas as determinações. Entretanto, o teor de gel também pode ser influenciado por outros fatores, tais como, por exemplo, a frequência de cortes (MARINHO; TANAKA, 1999). Assim, as árvores da Amazônia, por terem uma frequência de corte mais baixa, tendem a ter valores mais elevados para o teor de gel, e esta justificativa pode ser a mais plausível para explicar a sutil diferença entre as amostras da Amazônia com os clones de plantio.

Com relação a massa molar, os resultados mostraram uma grande diferença fenotípica conforme já relatado na literatura (KOVUTTIKULRANGSIE; SAKDAPIPANICH, 2005; WEI; SHAMSUL BAHRI, 2016). No entanto, pode-se observar um elevado valor de  $\overline{Mn}$  e  $\overline{Mw}$  e para a amostra PB 217,  $5,83 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$  e  $2,15 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ , respectivamente. A amostra PB 217 também apresentou um valor elevado para proteínas totais  $817,52 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ . Conforme os resultados, existe a influência dos constituintes não-borracha, principalmente as proteínas, na massa molar do elastômero, como também foi observado por NUN-ANAN *et al.* (2018), THUONG *et al.* (2017) e ZHOU *et al.* (2016).

Na **Figura 32** é mostrada a distribuição da massa molar das amostras estudadas, onde se pode notar a tendência de comportamento de distribuição bimodal de todas as amostras. Esse comportamento é comum para látex de *Hevea brasiliensis*

que, segundo a literatura (WEI; SHAMSUL BAHRI, 2016) pode apresentar três tipos de distribuição:

- distribuição bimodal com picos quase na mesma altura;
- a distribuição bimodal com menor pico aparecendo na região de menor massa molar;
- distribuição unimodal distorcida com uma constante na região de menor massa molar.



**Figura 32.** Distribuição da massa molar das amostras.

Assim como na caracterização coloidal, a maioria dos artigos da literatura cita que a massa molar e a distribuição da massa molar variam em função do tipo de clone, não obstante alguns autores justificarem que as variações nas propriedades da borracha também ocorrem em função das variações sazonais (GALIANI, 2010), tempo de armazenamento do látex (SANTIPANUSOPON; RIYAJAN, 2009), tipo de solo (YIP, 1990) e aplicação de estimulante na árvore (ATTANAYAKE; KARUNANAYAKE; NILMINI, 2017).



#### 5.4. VARIABILIDADE CLONAL DAS CARACTERÍSTICAS COLOIDAIS DO LÁTEX NATURAL

Como foi observado nas seções anteriores, a maioria das respostas encontradas para variação das propriedades coloidais e poliméricas são respondidas em função do tipo de clone ou acesso, que é a denominação adequada para descrever as amostras coletadas na Amazônia. Acessos são geneticamente diferentes, em geral. No entanto, no caso de clones, há diferenças entre eles, mas cada um mantém sua identidade genética. Com isso, para tentar entender a razão dessa resposta, nessa seção investigou-se a variação das características coloidais em razão dos diferentes clones ou acessos. Vale ressaltar que estudos de identificação ou variabilidade clonal são facilmente encontrados na literatura. No entanto, esses estudos geralmente usam marcadores morfológicos ou genéticos para verificar a existência de possíveis similaridades. HERNÁNDEZN *et al.* (2006) utilizaram marcadores genéticos para avaliar a variação genética de alguns clones de seringueiras e com os resultados obtidos puderam separar os clones por região. BICALHO *et al.* (2008) por meio de marcadores genéticos (**RAPD**) estudaram a similaridade genética de clones, encontraram similaridades entre os clones RRIM 600, PB 235, PLPIM e FX2261 e, além disso, também puderam separar clones por localidades.

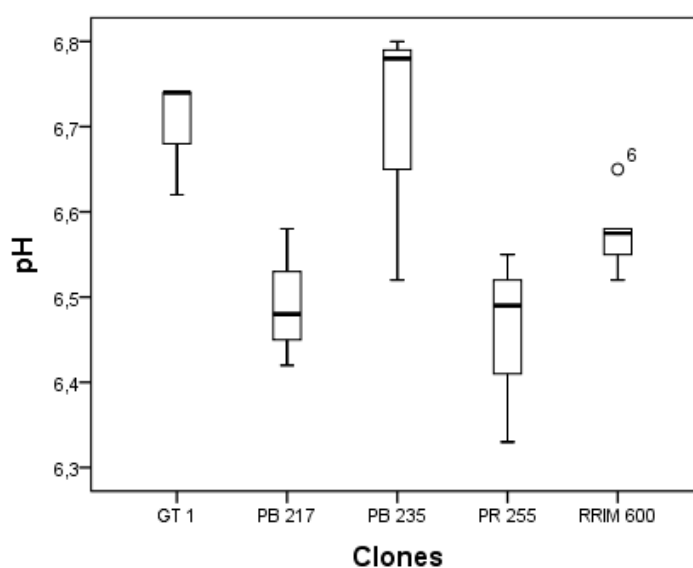
No presente trabalho, a título de proporcionar uma ferramenta alternativa e adicional ao uso da genética ou morfologia da planta, tentou-se estabelecer uma separação dos clones através da investigação dos resultados das propriedades coloidais com ferramental estatístico específico. Para isso foram utilizadas amostras de LN de 10 indivíduos por clone estudado, RRIM 600, GT 1, PR 255, PB 217 e PB 235. Vale frisar que todos os látex foram coletados no mesmo período e sob condições climáticas semelhantes, registrando-se, também, que a técnica/frequência da sangria e todo os procedimentos de laboratório foram semelhantes para todas as amostras. Além disso, foi utilizada a análise de variância para a comparação das médias.

Na **Tabela 5** são mostrados os valores de média, desvio padrão e coeficiente de variação do pH, viscosidade, DRC, TSC e diâmetro da partícula para as amostras de 10 indivíduos em cada um dos clones de cultivo.

**Tabela 5.** Média, desvio padrão e coeficiente de variação das propriedades coloidais estudadas: pH, viscosidade, DRC, TSC, conteúdo não-borracha e diâmetro da partícula.

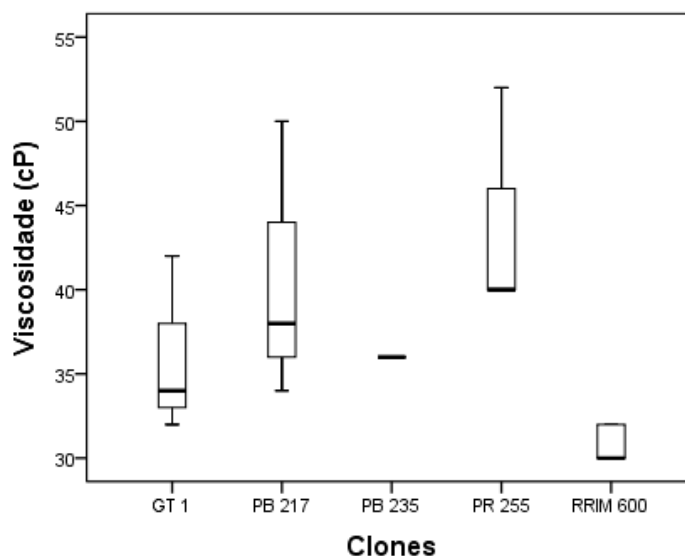
Clones	pH		Viscosidade (mPa.s)		DRC (%)		TSC (%)		Diâmetro da partícula (d.nm)	
	Média	CV (%)	Média	CV (%)	Média	CV (%)	Média	CV (%)	Média	CV (%)
<b>RRIM 600</b> (n=6)	6,6 (± 0,04)	0,60	30,7 (± 1,03)	3,35	38,00 (± 2,30)	6,05	42,13 (±4,53)	10,75	359,43 (±8,77)	2,44
<b>GT 1</b> (n=3)	6,7 (± 0,07)	1,04	36,0 (± 5,29)	14,69	35,38 (± 0,81)	2,29	36,98 (±1,42)	3,84	377,07 (± 7,33)	1,94
<b>PR 255</b> (n=3)	6,5 (± 0,11)	1,69	44,0 (± 6,93)	15,75	45,78 (± 4,10)	8,95	48,22 (±2,30)	4,77	356,60 (±9,36)	2,62
<b>PB 217</b> (n=3)	6,5 (± 0,08)	1,23	40,7 (± 8,33)	20,46	40,20 (± 3,86)	9,60	41,91 (±3,74)	8,92	435,63 (±18,68)	4,29
<b>PB 235</b> (n=3)	6,7 (± 0,16)	2,39	-	-	41,02 (± 1,93)	4,70	42,30 (±2,16)	5,10	432,80 (±3,15)	0,73

Nota-se que a média de pH variou de 6,5 para o clone PB 217 a 6,7 para os clones GT 1 e PB 235 e que o coeficiente de variação apresentado por todos os clones se mostrou baixo, indicando baixa dispersão intra-clonal. Na **Figura 33** é apresentado o gráfico box-plot da variação do pH das amostras provenientes dos clones em estudo. Não houve diferença significativa entre os clones estudados, fato confirmado pelo valor de p maior que 0,05, resultado esperado visto que o pH é um parâmetro intrínseco a espécie.



**Figura 33.** Box-plot da variação do pH das amostras de látex coletadas dos clones GT 1, PB 217, PB 235, PR 255 e RRIM 600.

O gráfico Box-plot da **Figura 34** mostra os resultados da variação de viscosidade entre os clones, onde se observa que ocorre uma diferença significativa entre os clones PB 217 e RRIM 600 ( $p=0,009$ ) e PR 255 e RRIM 600 ( $p=0,001$ ).

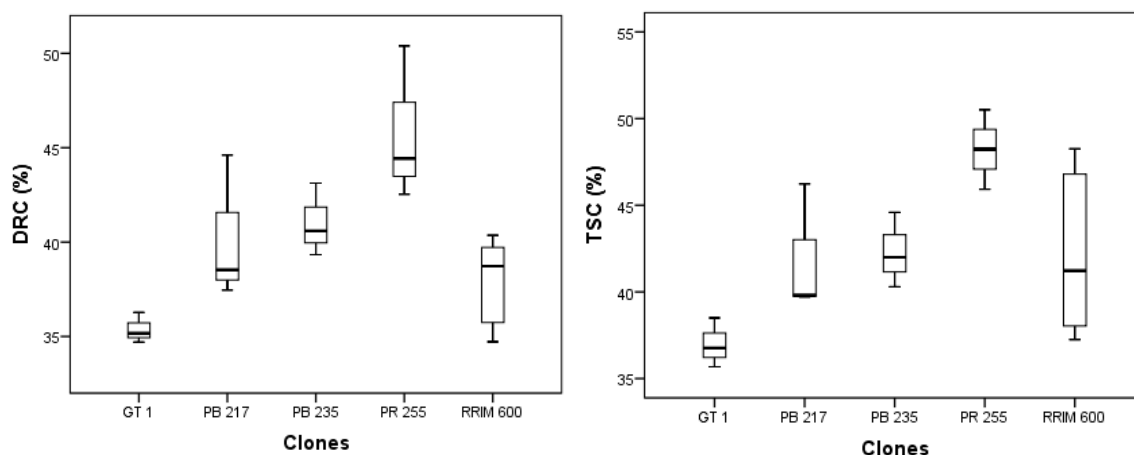


**Figura 34.** Box-plot da variação de viscosidade das amostras de látex coletadas dos clones GT 1, PB 217, PB 235, PR 255 e RRIM 600.

Nota-se, ainda, que a média de viscosidade variou de 30,7 mPa.s, para o clone RRIM 600, a 44 mPa.s para o clone PR 255. A partir destes dados, pode-se inferir que existe uma variação não apenas entre os clones, mas também intra-clonal, como observado pelo elevado coeficiente de variação encontrado para os clones GT 1 (14,7 %), PR 255 (15,75 %) e PB 217 (20,48 %).

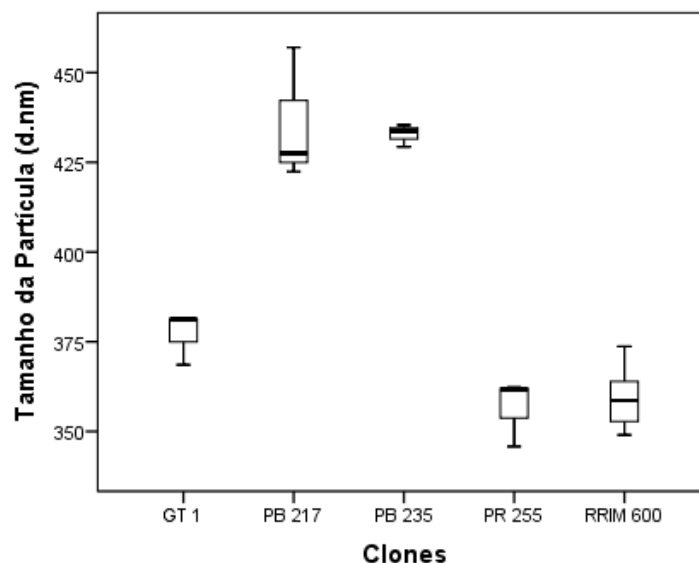
Na **Figura 35** é mostrado o gráfico box-plot dos valores de DRC e TSC dos clones estudados, onde se pode notar que os valores de DRC variam de 35,38 %, para o clone GT 1, a 45,78 % para o clone PR 255 e que os valores de TSC variam de 36,98 %, para o clone GT 1, a 48,22 % para o clone PR 255. Nota-se que os clones GT 1 e RRIM 600 apresentaram resultados de DRC e TSC inferiores aos clones PR 255, PB 217 e PB 23, ressaltando, portanto, a existência de diferença entre os tipos de clone. Tal resultado corrobora os valores da pesquisa realizada por YIP (1990) que estudou a variação de diferentes clones plantados na China, com relação a DRC e

TSC e os resultados foram similares aos encontrados neste trabalho, ou seja, o DRC e TSC variam de acordo com o tipo de clone.



**Figura 35.** Box-plot da variação DRC e TSC das amostras de látex coletadas dos clones GT 1, PB 217, PB 235, PR 255 e RRIM 600.

Para a distribuição do diâmetro da partícula, nota-se que os valores variaram de 356,60 nm para o clone PR 255 a 435,63 nm para o clone PB 217, observando-se uma baixa dispersão intra-clonal para todos os clones estudados. Na **Figura 36** é apresentado o gráfico Box-plot da média dos valores da distribuição do tamanho das partículas das amostras dos látex estudados. Observa-se uma diferença significativa de distribuição de tamanho de partícula entre os clones PB 217 e o PB 255 ( $p=0,003$ ), PB 217 e RRIM 600 ( $p=0,001$ ), PB 235 e PR 255 ( $p=0,001$ ) e entre PB 235 e RRIM 600 ( $p=0,0006$ ). Portanto, observa-se que os clones PB 217 e PB 235 se destacam dos demais com relação ao parâmetro de distribuição de tamanho de partícula.



**Figura 36.** Box-plot da variação da distribuição do diâmetro da partícula das amostras de látex coletadas dos clones GT 1, PB 217, PB 235, PR 255 e RRIM 600.

Com os resultados, nota-se que somente a variável viscosidade apresentou uma variação entre os indivíduos do mesmo clone e todas as variáveis com exceção do pH mostraram variação interclonal. No entanto, como já foi mencionado anteriormente, todas as amostras de LN foram obtidas no mesmo período e sob condições climáticas semelhantes, registrando-se, também, que o tipo de corte de sangria e todos os procedimentos de laboratório foram semelhantes para todas as amostras. Contudo, segundo resultados obtidos por YIP (1990) as propriedades coloidais do látex podem sofrer variação com relação ao tipo de solo.

Com isso, para eliminar qualquer suspeita sobre a interferência do solo nas propriedades coloidais dos látex estudados, foram realizadas análises de composição do solo que estão apresentados na **Tabela 6**.

**Tabela 6.** Caracterização da composição das amostras de solo dos clones RRIM 600, GT 1, PB 235, PB 217, PR 255 E GT 1.

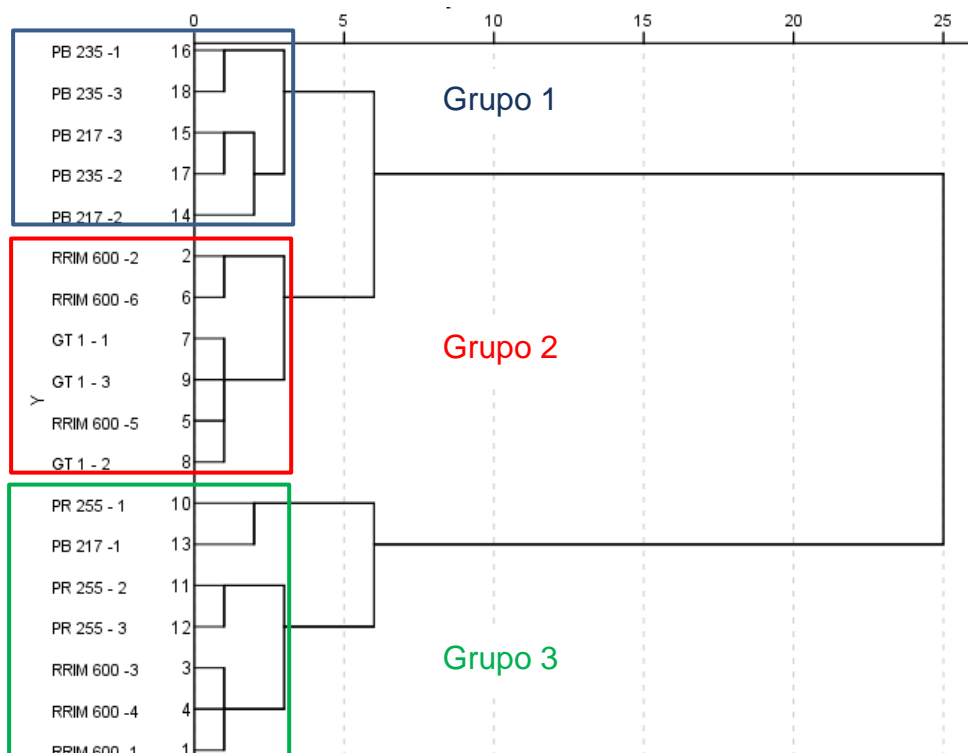
Amostras	MO	P	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> + Mg <sup>2+</sup>	pH
	g.Kg <sup>-1</sup>	mg.dm <sup>-3</sup>			cmolc.dm <sup>3</sup>			água
<b>RRIM 600</b>	27,4	28	146	3	0,3	4,4	5,6	4,8
<b>GT 1</b>	20,9	6	104	6	0,1	3,6	5,3	5,4
<b>PB 235</b>	25,2	11	119	2	0,5	2,2	3,6	4,8
<b>PB 217</b>	20,4	15	85	3	0	3,3	5,2	5,8
<b>PR 255</b>	13,1	2	168	3	0,1	3	4,6	5,5

MO: matéria orgânica

Nota-se nos resultados da composição de solo mostrou uma uniformidade em quase todos os parâmetros analisados com exceção do elemento fósforo que para as amostras GT 1 e PR 255 apresentaram valores de 6 e 2 mg.dm<sup>-3</sup>, respectivamente. Sabe-se que o elemento fósforo constitui uma das bases do crescimento das plantas e existem trabalhos sobre a influência deste elemento no crescimento de Hevea. No entanto a influência desse elemento nas propriedades coloidais do LN é pouco mencionada na literatura e abre possibilidades de pesquisas futuras.

Sendo assim, a verificação da similaridade clonal em relação às propriedades coloidais foram investigadas pela Análise Hierárquica de Agrupamento, cujo intuito foi de verificar tendências de similaridade e agrupar os diferentes indivíduos a partir dessas similaridades. Na **Figura 37** é mostrado o dendograma obtido, onde se pode observar a formação de 3 grupos, destacando-se que, quanto menor a distância de agrupamento, maior à similaridade entre os indivíduos:

- Grupo 1: composto de todas as amostras do clone PB 235 e 217 com exceção da amostra PB 217-1;
- Grupo 2: composto por todas as amostras dos clones GT 1, GT 3 e RRIM 600 (2, 5 e 6);
- Grupo 3: formado pelo clone PR 255, 3 do clone RRIM 600 (1, 3 e 4) e a PB 217-1.



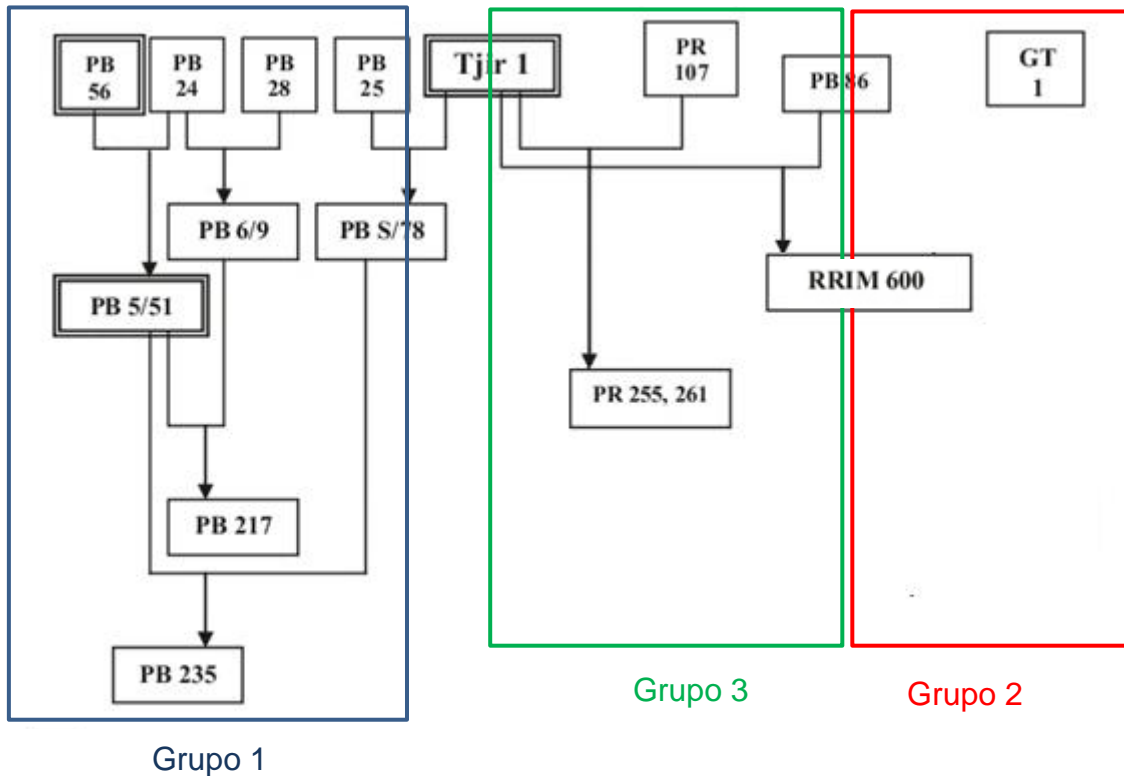
**Figura 37.** Dendrograma construído utilizando-se as variáveis: pH, DRC, TSC e diâmetro da partícula.

Nota-se que com as variáveis de caracterização coloidal, pode-se detectar uma tendência de separação clonal. No entanto, notou-se que essa variação não ocorreu de forma aleatória. Observou-se que pode ser estabelecida uma nítida separação dos grupos em razão da origem dos parentais dos clones.

De acordo com a genealogia dos clones estudados, que pode ser observada na **Figura 39**, obtém-se que:

- Clone GT 1: Clone primário com parentais desconhecidos, desenvolvido no seringal Gondang Tapen, em Java, Indonésia.
- Clone PB 217: Clone originado do cruzamento dos clones PB5/51 (PB 56 x PB 24) e PB 6/9 (PB 24 x PB 28), desenvolvido em Prang Besar, Malásia.
- Clone PB 235: Clone originado do cruzamento entre os clones PB 5/51 (PB 56 x PB 24) e PB S/78 (PB 25 x PB Tjir 1), desenvolvido em Prang Besar, Malásia.

- Clone PR 255: Clone originado do cruzamento entre os clones Tjir 1 (primário) e PR 107 (primário).
- Clone RRIM 600: Clone originado do cruzamento entre os clones Tjir 1 (primário) e PB 86 (primário).



**Figura 38.** Genealogia dos clones estudados. (Fonte: Adaptado de PRIYADARSHAN (2017)).

Na **Figura 38** é mostrado que a separação dos grupos pode estar condicionada por seus parentais. No caso do grupo 1, o clone PB 5/51; para o grupo 3 o clone Tjir 1. Para o grupo 2, tem-se que o principal doador genético do clone RRIM 600 é o Tjir 1, porém, o clone GT 1 é um clone primário, o que leva a crer que esses dois clones primários possuem uma proximidade de parentesco.

Portanto, ao que tudo indica com os resultados dessa seção, o que a literatura explica como variabilidade clonal, trata-se na realidade de herança parental, pois a domesticação da espécie *Hevea brasiliensis* é recente, então os clones modernos carregam traços fortes dos parentais que o originaram. Com isso, abre-se um caminho



promissor de estudos de variabilidade e similaridade clonal baseando-se nas propriedades coloidais do LN através de metodologia científica simplificada e tratamento estatístico adequado.

## 5.5. COMPARANDO AS AMOSTRAS DA AMAZÔNIA COM O CLONE RRIM 600

Como ficou evidenciado na seção anterior, há correlação entre a variação das propriedades coloidais do látex com contribuições de seus parentais. A partir dessa conclusão, nesta seção foram avaliadas algumas amostras de seringueiras nativas da Amazônia (BOIM e ACRE), de seringueiras provenientes do plantio de Ford (BELTERRA) e de seringueiras plantadas de forma cabocla, por pé franco (TAPAJÓS), em comparação com a amostra do clone RRIM 600, de plantio de Goianésia, GO, com o objetivo de identificar possíveis similaridades. Entretanto, serão avaliados não apenas as propriedades coloidais, mas também, as características do polímero e as propriedades físico-mecânicas das borrachas.

Na **Tabela 7** são apresentados os parâmetros da composição e as principais propriedades coloidais estudadas. Como pode ser observado, o conteúdo de borracha seca (DRC) para o clone RRIM 600 foi maior que as amostras de LN provenientes de árvores da Amazônia. Os látex amazônicos apresentaram maiores quantidades de proteínas e lipídios do que o clone RRIM 600, com exceção da amostra ACRE. Esses dois constituintes são as principais substâncias da fração não-borracha presente no látex e desempenham um papel importante na sua estabilidade coloidal (SANSATSADEEKUL; SAKDAPIPANICH; ROJRUTHAI, 2011; CHAIKUMPOLLERT et al., 2012). Por outro lado, uma quantidade mais elevada dessa fração, principalmente das proteínas, acaba ocasionando um aumento do teor de gel, como pode ser observado nos valores desta propriedade na **Tabela 7**. Entretanto, o teor de gel também pode ser influenciado por outros fatores, como, por exemplo, a frequência de cortes para produção do látex (MARINHO; TANAKA, 1999), ou seja, as árvores da Amazônia, por terem uma frequência de corte mais baixa, tendem a ter valores mais elevados para o teor de gel.

O pH do LBN variou de 6,53 para TAPAJÓS a 6,80 para ACRE, o que mostra que este parâmetro é intrínseco à espécie *H. brasiliensis*. Outros parâmetros que

indicam a estabilidade coloidal do látex é o diâmetro das partículas e a viscosidade. Conforme os resultados, pode se observar uma variação de 359 a 418 nm para o diâmetro da partícula, valor este que está dentro do esperado para o látex de *Hevea brasiliensis* (KOVUTTIKULRANGSIE; TANAKA, 1999; KOVUTTIKULRANGSIE; SAKDAPIPANICH, 2005), e não houve diferença significativa da viscosidade dinâmica entre os LNs analisados.

**Tabela 7.** Média e desvio padrão dos valores de pH, viscosidade, diâmetro da partícula, DRC, TSC, teor de gel, lipídios totais e proteínas totais nas amostras de látex de *hevea brasiliensis* estudadas.

Amostras	pH	Viscosidade (mPa.s)	Diâmetro da partícula (d.nm)	DRC (%)	TSC (%)	Cont. gel (%)	Lipídios totais (%)	Proteínas totais (µg/g)
RRIM 600	6,58 (±0,04)	30,67 (±1,03)	359,43 (±8,77)	40,00 (±2,30)	42,13 (±4,53)	35,91 (±7,76)	1,71 (±0,02)	524,31
BOIM	6,57 (±0,10)	31,76 (±1,35)	358,70 (±12,82)	39,15 (±0,38)	44,50 (±0,38)	35,89 (±2,17)	1,96 (±0,02)	646,54
ACRE	6,80 (±0,19)	31,34 (±3,22)	418,00 (±8,49)	33,01 (±0,39)	35,92 (±0,86)	34,68 (±5,86)	1,26 (±0,01)	494,28
TAPAJÓS	6,53 (±0,13)	30,22 (±2,31)	336,60 (±10,02)	35,04 (±0,79)	38,34 (±0,31)	36,91 (±2,49)	2,00 (±0,01)	691,50
BELTERRA	6,60 (±0,07)	28,13 (±1,04)	410,20 (±8,42)	35,47 (±0,21)	39,23 (±0,44)	35,89 (±4,94)	2,30 (±0,01)	649,17

Na **Tabela 8** é apresentada a massa molar do elastômero dos LN estudados. Os resultados mostraram a similaridade da massa molar média, massa molar média e a polidispersão entre as amostras RRIM 600 e BOIM. Além disso, a existência da grande diferença da amostra ACRE para as demais — elevados valores de  $\overline{Mn}$  e  $\overline{Mn}$  e baixo valor de polidispersão — sugere que a região de localização das árvores é um fator bastante impactante na massa molar dos elastômeros.

A elevada massa molar da amostra ACRE constitui, de fato, observação que merece ser ressaltada, pois o tamanho das moléculas do elastômero, que resultam em maior massa molar, tem influência direta nas propriedades mecânicas de artefatos de imersão, como luvas e camisinhas por exemplo. Assim, os resultados indicam que se pode ter produção de melhores artefatos com esse látex, fato que já é explorado, ainda que de forma empírica, pelo Governo do Estado do Acre que instalou uma fábrica de camisinhas em Xapuri, absorvendo a produção de 600 famílias de seringueiros, com ampla repercussão socioambiental. Ainda que a Natex esteja com

sua produção suspensa temporariamente, a iniciativa é bastante válida e tem suporte positivo nos dados coletados nessa tese.

**Tabela 8.** Massa molar e polidispersão das amostras de borracha estudadas.

Amostras	$\overline{Mn} \times 10^{-5}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\overline{MW} \times 10^{-6}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\overline{MW}/\overline{Mn}$
RRIM 600	2,52	1,53	6,07
BOIM	2,81	1,73	6,15
ACRE	4,48	2,06	4,60
TAPAJÓS	3,10	1,55	5,00
BELTERRA	3,76	1,81	4,81

Os resultados das propriedades mecânicas das borrachas obtidas a partir dos LNs são mostrados na **Tabela 9**. Normalmente, essas propriedades dependem da massa molar do polímero (KOVUTTIKULRANGSIE; SAKDAPIPANICH, 2005). No entanto, quando se trata de um biopolímero natural, como é o caso da borracha, os componentes não-borracha também influenciam nessas propriedades (ZHOU et al., 2016). Nota-se que, assim como a composição do látex e a massa molar do polímero, existe também similaridade entre as amostras BOIM e RRIM nas propriedades mecânicas dos elastômeros em relação à dureza, tensão de ruptura, alongamento, módulo e rasgamento. A amostra BELTERRA foi a que apresentou resultados mais elevados para as propriedades mecânicas, principalmente, alongamento de ruptura com 813 % e rasgamento de 9,8 N/mm.

**Tabela 9.** Média e desvio padrão das propriedades físico mecânicas estudadas: dureza, tensão de ruptura, alongamento na ruptura, módulo a 100 e 300 % e rasgamento das amostras ACRE, BELTERRA, TAPAJÉS, BOIM e RRIM 600.

Amostras	Dureza (Shore A)	Tensão de Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo 100 % (Mpa)	Módulo 300 % (Mpa)	Rasgamento (N/mm)
BOIM	23,65 (±0,058)	0,87 (±0,32)	686,5 (±71,05)	0,31 (±0,01)	0,40 (±0,01)	4,95 (±0,16)
BELTERRA	25,8 (±0,31)	3,75 (±0,71)	813 (±61,10)	0,43 (±0,01)	0,50 (±0,50)	9,8 (±0,10)
RRIM 600	24,74 (±1,55)	0,80 (±0,18)	661 (±49,06)	0,39 (±0,01)	0,41 (±0,41)	4,85 (±0,24)
TAPAJÓS	18,52 (±0,39)	0,39 (±0,03)	512,2 (±40,23)	0,29 (±0,01)	0,31 (±0,14)	3,00 (±0,14)
ACRE	18,98 (±0,59)	0,51 (±0,06)	641,5 (±45,20)	0,26 (±0,06)	0,30 (±0,02)	4,20 (±0,74)

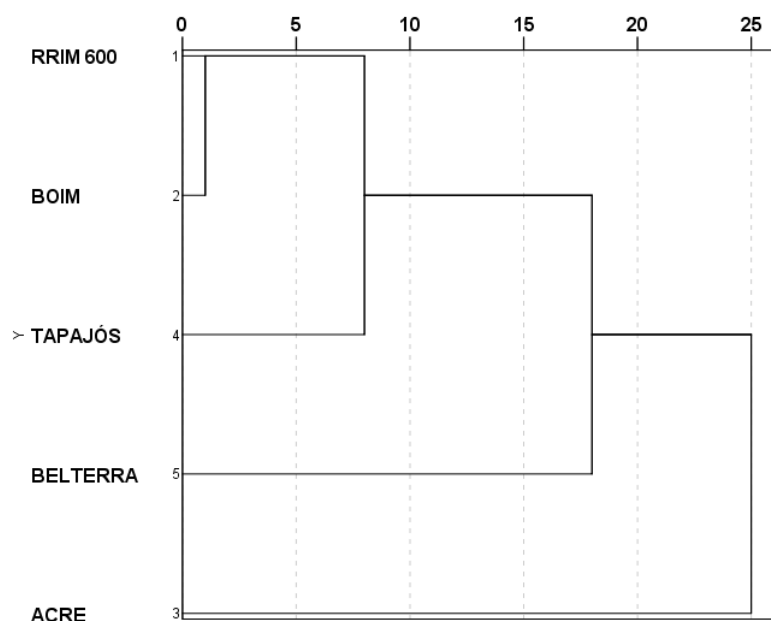
A composição do solo (**Tabela 10**) também foi avaliada para verificar possíveis influências do solo nos resultados sob análise. Pode-se observar a nítida diferença de composição de solo entre todas as amostras analisadas. Vale ressaltar que, segundo diversos autores, as propriedades do látex e da borracha são dependentes do tipo de solo, clima, idades das árvores, tipo de clone, frequência de cortes, entre outras características (BLACKLEY, 1997b; KOVUTTIKULRANGSIE; TANAKA, 1999; KOVUTTIKULRANGSIE; SAKDAPIPANICH, 2005). No entanto, como se pode observar, independente das condições do solo, é bastante clara a semelhança em termos de propriedades do látex e da borracha entre as amostras RRIM 600 e BOIM.

**Tabela 10.** Composição do solo das amostras ACRE, BELTERRA, TAPAJÓS, BOIM e RRIM 600.

Amostras	MO	P	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> + Mg <sup>2+</sup>	pH
	g.Kg <sup>-1</sup>		mg.dm <sup>-3</sup>			cmol <sub>c</sub> .dm <sup>3</sup>		água
<b>ACRE</b>	4	28	444	15	0	30	32,5	5,9
<b>BELTERRA</b>	49,6	19	117	5	0,6	2,1	3,1	5,2
<b>TAPAJÓS</b>	8,2	48	31	5	0,6	0,6	0,9	5,7
<b>BOIM</b>	89,7	11	89	8	1,4	2,1	3,3	5,6
<b>RRIM 600</b>	27,4	28	146	3	0,3	4,4	5,6	4,8

MO: matéria orgânica

Na **Figura 39**, é mostrado o dendograma obtido por meio da análise hierárquica de agrupamentos utilizando as propriedades coloidais, poliméricas e físico-mecânicas das amostras. Como se pode observar, é bastante clara a similaridade entre as amostras RRIM 600 e BOIM, o que pode ser explicado pela recente domesticação da espécie, visto que o RRIM 600 é um descendente das primeiras sementes que foram retiradas da região de BOIM, enquanto que foram encontradas diferenças entre as árvores de TAPAJÓS e BELTERRA que estão localizadas na outra margem do rio Tapajós e das árvores localizadas no estado do Acre (ACRE).



**Figura 39.** Dendrograma construído utilizando-se as variáveis colidais, poliméricas e físico-mecânicas das amostras RRIM 600, BOIM, TAPAJÓS, BELTERRA E ACRE.

Os resultados dessa pesquisa também podem contribuir com a reflexão sobre o que fazer com as seringueiras remanescentes do antigo Projeto Ford, em Belterra e Fordlândia, pois, como os resultados obtidos sinalizam, as propriedades físico-mecânicas da amostra BELTERRA foram nitidamente superiores que as demais. Outra informação que pode contribuir com essa reflexão é a alta produtividade em látex das árvores, como observado por ocasião da coleta em todas as árvores amostradas.

Por outro lado, os resultados das propriedades físico-mecânicas também apontaram a necessidade de se realizar plantios mais técnicos do que vem se praticando ao longo de décadas de plantações de pés-francos às margens do Rio Tapajós, que, como também se observou, são árvores de baixa produtividade de látex. Diga-se de passagem, o mesmo tipo de plantio das margens do Tapajós é reproduzido por toda a Amazônia e a mesma reflexão acima pode ser estendida para as demais regiões e muito trabalho de plantio, etc, pode se frustrar numa produtividade baixa e de uma borracha de qualidade inferior.

Há empresas interessadas em redescobrir a borracha amazônica. No entanto, esse processo passa por mais estudos de caracterização da borracha produzível na região e também por estabilidade de oferta do produto. O presente trabalho contribui com o primeiro aspecto, o que poderá induzir a uma melhora no segundo aspecto, a partir de mais demandas de empresas industriais de borracha.

Assim, localizar exemplares com alta produtividade e excelentes propriedades, como é o caso da amostra ACRE neste trabalho, é de fundamental importância para um novo período de produção de borracha na história da Amazônia.

Conforme observado nos resultados e discussão precedentes, pode-se concluir que foram encontradas diferenças entre as amostras de látex dos clones cultivados e as amostras da Amazônia que se explicam, em geral, pela diferença genotípica. Tal variação genotípica pode ser atribuída à origem dos parentais nos clones estudados.

Utilizando-se as caracterizações coloidal, polimérica e da borracha, conforme realizadas no presente trabalho, observou-se, uma disparidade da amostra ACRE com relação à massa molar, indicativo que essa amostra pode ser muito bem empregada para os importantes processos industriais de imersão (*dipping*) para a produção de luvas e camisinhas, entre outros.

As propriedades físico-mecânicas da amostra BELTERRA foram superiores às demais, evidenciando um elevado grau técnico dos plantios da Companhia Ford. Além disso, as amostras RRIM 600 e a amostra BOIM não apresentaram diferenças significativas em suas propriedades, o que fortalece a conclusão anterior da influência parental nas propriedades do látex, reforçando a hipótese que as sementes coletadas por Wickham foram retiradas daquela região.

Os resultados da presente tese abrem perspectivas que merecem registro pelo impacto que podem resultar, seja em metodologia de análise de clones de seringueiras, seja em caracterização de borrachas nativas da Amazônia. Em primeiro lugar, deve ser feito um exercício de confirmação da inovação metodológica de se usar caracterizações de propriedades do coloide e, eventualmente, também do polímero para determinações de proximidade de parentesco e parental entre clones de seringueira. Além disso, com essa metodologia abre-se a possibilidade de trabalhos de melhoramento com o objetivo de selecionar clones.

A metodologia de análises de seringueiras nativas pode ser ampliada para outras regiões da Amazônia, em especial os altos rios, como no Acre, por exemplo, como também, na região das Ilhas do Marajó, onde os diferentes ecossistemas podem induzir a formação de diferentes coloides e polímeros elastoméricos.



## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

ABRABOR. **Estatísticas e Tendências da Borracha Natural**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/camaras-setoriais-tematicas/documentos/camaras-setoriais/borracha-natural/2017/38a-ro/app-abrabor-38ro-borracha.pdf>>. Acesso em: 22 jan. 2019.

AGRAWAL, A.; KONNO, K. Latex: A model for understanding mechanisms, ecology, and evolution of plant defense against herbivory. **Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics**, v. 40, p. 311–331, 2009.

AKASAWA, A.; HSIEH, L.; LIN, Y. Allergens, IgE, mediators, inflammatory mechanisms: Serum reactivities to latex proteins (*Hevea brasiliensis*). **Journal of Allergy and Clinical Immunology**, v. 95, n. 6, p. 1196–1205, 1995.

ANDRADE, T. A. M. et al. The inflammatory stimulus of a natural latex biomembrane improves healing in mice. **Brazilian Journal of Medical and Biological Research**, v. 44, n. 10, p. 1036–1047, 2011.

ANDREY, M. et al. Management of Diabetic Skin Wounds with a Natural Latex Biomembrane Manejo de úlceras cutâneas diabéticas com a biomembrana natural de látex. **Med Cutan Iber Lat Am**, v. 32, n. 4, p. 157–162, 2004.

ARIYAWIRIYANAN, W. et al. The Mechanical Properties of Vulcanized Deproteinized Natural Rubber. **Energy Procedia**, v. 34, p. 728–733, 2013.

ASTM-D1076. **Standard Specification for Rubber—Concentrated, Ammonia Preserved, Creamed, and Centrifuged Natural Latex**. 2015.

ASTM-D5712. **Standard Test Method for Analysis of Aqueous Extractable Protein in Latex, Natural Rubber, and Elastomeric Products Using the Modified Lowry Method**. 2015.

ATTANAYAKE, A. P.; KARUNANAYAKE, L.; NILMINI, A. H. R. L. Effect of ethephon concentration on raw rubber properties of natural rubber; a qualitative approach. **Proceedings of International Rubber Conference**, p. 610–616, 2017.

BABICK, F. Suspensions of Colloidal Particles and Aggregates. In: **Suspensions of Colloidal Particles and Aggregates**. New York: Springer, Cham, 2016. p. 7–74.

BERTHELOT, K. et al. Isopentenyl diphosphate isomerase: A checkpoint to isoprenoid biosynthesis. **Biochimie**, v. 94, n. 8, p. 1621–1634, 2012.

BERTHELOT, K. et al. Hevea brasiliensis REF (Hev b 1) and SRPP (Hev b 3): An overview on rubber particle proteins. **Biochimie**, v. 106, p. 1–9, 2014.

BERTHELOT, K.; PERUCH, F.; LECOMTE, S. Highlights on Hevea brasiliensis (pro)hevein proteins. **Biochimie**, v. 127, p. 258–270, 2016.

BHOWMICK, A. K. et al. Influence of gel and molecular weight on the properties of natural rubber. **Polymer**, v. 27, n. 12, p. 1889–1894, 1986.

BICALHO, K. C. et al. Similaridade Genética entre clones de seringueira (Hevea brasiliensis), por meio de marcadores RAPD. **Ciências agrotece agrotecnologia**, v. 32, n. 5, p. 1510–1515, 2008.

BLACKLEY, D. C. **Polymer Latices - Science and technology Volume 1: Fundamental principles**. London: Springer Netherlands, 1997a.

BLACKLEY, D. C. **Polymer Latices: Science and Technology - Volume 2: Types of latices**. London: Springer Netherlands, 1997b.

BLACKLEY, D. C. **Polymer Latices: Science and technology Volume 3: Applications of latices**. London: Springer Netherlands, 1997c.

BOUVIER, F.; RAHIER, A.; CAMARA, B. Biogenesis , molecular regulation and function of plant isoprenoids. **Progress in Lipid Research**, v. 44, p. 357–429, 2005.

CARDOSO, D. et al. Amazon plant diversity revealed by a taxonomically verified species list. **PNAS**, v. 114, n. 40, p. 10695–10700, 2017.

CHAIKUMPOLLERT, O. et al. Protein-free natural rubber. **Colloid and Polymer Science**, v. 290, n. 4, p. 331–338, 2012.

CHAPPELL, J. The Biochemistry and Molecular Biology of Isoprenoid

Metabolism. **Plant physiology**, v. 107, n. 1, p. 1–6, 1995.

CHOW, K.-S. et al. Insights into rubber biosynthesis from transcriptome analysis of *Hevea brasiliensis* latex. **Journal of Experimental Botany**, v. 58, n. 10, p. 2429–2440, 2007.

CHOW, K.-S. et al. Metabolic routes affecting rubber biosynthesis in *Hevea brasiliensis* latex. **Journal of Experimental Botany**, v. 63, n. 5, p. 1863–1871, 2012.

CLÉMENT-DEMANGE, A. et al. Hevea Rubber Breeding and Genetics. In: JANICK, J. (Ed.). **Plant breeding reviews**. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2007. 29p. 177.

CORNISH, K. The separate roles of plant cis and trans prenyl transferases in cis-1,4-polyisoprene biosynthesis. **Eur. J. Biochem.**, v. 218, p. 267–271, 1993.

CORNISH, K. Biochemistry of natural rubber, a vital raw material, emphasizing biosynthetic rate, molecular weight and compartmentalization, in evolutionarily divergent plant species. **Natural Product Reports**, v. 18, p. 182–189, 2001a.

CORNISH, K. Similarities and differences in rubber biochemistry among plant species. **Phytochemistry**, v. 57, n. 7, p. 1123–1134, 2001b.

CORNISH, K.; WOOD, D. F.; WINDLE, J. J. Rubber particles from four different species, examined by transmission electron microscopy and electron-paramagnetic-resonance spin labeling, are found to consist of a homogeneous rubber core enclosed by a contiguous, monolayer biomembrane. **Planta**, v. 210, n. 1, p. 85–96, 1999.

CORNISH, K.; XIE, W. Natural Rubber Biosynthesis in Plants: Rubber Transferase. **Methods in Enzymology**, v. 515, p. 63–82, 2012.

CUNHA, T. J. et al. Influência da diferenciação pedológica no desenvolvimento da seringueira no município de oratórios, MG. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 35, n. 1, p. 145–155, 2000.

D'AUZAC, J.; JACOB, J. L. The Composition of Latex from *Hevea brasiliensis* as a Laticiferous Cytoplasm. In: D'AUZAC, J.; JACOB, J. L.; CHRESTIN, H. (Ed.). **Physiology of Rubber Tree Latex**. Florida: CRC Press, 1989. p. 59–99.

DALL'ANTONIA, A. C. et al. Avaliação de clones de borracha natural crua por ensaios padrão e análise dinâmico-mecânica. **Polímeros**, v. 16, n. 3, p. 239–245, 2006.

DE OLIVEIRA, L. C. S. et al. Evaluation of latex from five Hevea clones grown in São Paulo State, Brazil. **Thermochimica Acta**, v. 398, n. 1–2, p. 259–263, 2003.

DUPONT, J. et al. Phospholipid composition of the membrane of lutoids from Hevea brasiliensis latex. **Phytochemistry**, v. 15, n. 8, p. 1215–1217, 1976.

EHABE, E. E.; NKENG, G. E.; BONFILS, F. Mechanistic proposals for variations in the macrostructure of natural rubber . A review. **Recent Res. Devel. Bioener.**, v. 661, n. 2, 2006.

FAY, E. de; HÉRBANT, C.; JACOB, J. Cytology and cytochemistry of the lactiferous system. In: D'AUZAC, J.; JACOB, J.; CHRESTIN, H. (Ed.). **Physiology of Rubber Tree Latex: The Laticiferous Cell and Latex - A Model of Cytoplasm.** -: CRC Press, 1989. p. 15–30.

FERREIRA, M. et al. Evaluation of natural rubber from clones of Hevea brasiliensis. **Rubber Chem. Technol.**, v. 75, n. 1, p. 171–177, 2002.

GALIANI, P. D. **Avaliação e Caracterização da Borracha Natural de Diferentes Clones de Seringueira Cultivados no Estado do Mato Grosso e Bahia.** 2010. Tese de Doutorado. Universidade de São Carlos, 2010.

GONÇALVES, P. D. S.; CARDOSO, M.; ORTOLANI, A. A. Origem, variabilidade e domesticação da hevea: uma revisão. **Pesq. agropec. bras**, v. 25, n. 2, p. 135–156, 1990.

GRANDIN, G. **Fordlândia: Ascensão e queda da cidade esquecida de Henry Ford na selva.** -: ROCCO EDITORA, 2009.

GRONOVER, C. S.; WAHLER, D.; PRÜFER, D. Natural rubber biosynthesis and physic-chemical studies on plant derived latex. In: **Biotechnology of Biopolymers.** online: Intechopen, 2011. p. 75–88.

HAN, K.-H. et al. Genes expressed in the latex of Hevea brasiliensis. **Tree physiology**, v. 20, n. 8, p. 503–510, 2000.

HARAHAP, H. et al. The effect of drying temperature on mechanical properties of natural rubber latex products with cassava peel waste powder modified alkanolamide. **Journal of Engineering Science and Technology**, v. 10, n. 6, p. 53–63, 2015.

HEMMERLIN, A.; HARWOOD, J. L.; BACH, T. J. A raison d ' être for two distinct pathways in the early steps of plant isoprenoid biosynthesis? **Progress in Lipid Research**, v. 51, p. 95–148, 2012.

HERMAN, E.; SCHMIDT, M. Endoplasmic reticulum to vacuole trafficking of endoplasmic reticulum bodies provides an alternate pathway for protein transfer to the vacuole. **Plant physiology**, v. 136, p. 3440–3446, 2004.

HERNÁNDEZN, C. A. et al. Analysis of genetic variation in clones of rubber (*Hevea brasiliensis*) from Asia, South and Central American origin using RAPDs markers. **Rev. Colomb. Biotecnol**, v. 8, n. 2, p. 29–34, 2006.

HO, C. C. et al. Surface Structure of Natural Rubber Latex Particles from Electrophoretic Mobility Data. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 178, n. 2, p. 442, 1996.

HUNEAU, B. Strain-Induced Crystallization of Natural Rubber: a Review of X-ray Diffraction Investigations. **Rubber chemistry and technology**, v. 84, n. 3, p. 425–452, 2011.

HUNTER, J. R. Reconsidering the functions of latex. **Trees**, v. 9, n. 1, p. 1–5, 1994.

IAC. **Instituto Agonômico de Campinas**. Disponível em: <<http://www.iac.sp.gov.br/areasdepesquisa/seringueira/clones.php>>. Acesso em: 22 jan. 2019.

IBGE. **Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura**. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/289>>. Acesso em: 3 dez. 2018.

IBM CORP. **SPSS statistics for Windows**, 2016. .

JACOB, J. L.; D'AUZAC, J.; PREVÔT, J. C. The composition of natural latex from *Hevea brasiliensis*. **Clinical Reviews in Allergy**, v. 11, p. 325–337, 1993.

JHONS HOPKINS. **Rubber Gloves: “Born” - and Now Banished - At Johns Hopkins.** Disponível em: <[https://www.hopkinsmedicine.org/news/media/releases/rubber\\_gloves\\_born\\_\\_\\_and\\_now\\_banished\\_\\_\\_at\\_johns\\_hopkins](https://www.hopkinsmedicine.org/news/media/releases/rubber_gloves_born___and_now_banished___at_johns_hopkins)>. Acesso em: 22 jan. 2019.

KEKWICK, R. **Latex and laticifers.** Disponível em: <<http://www.els.net>>. Acesso em: 3 dez. 2018.

KO, J.; CHOW, K.; HAN, K. Transcriptome analysis reveals novel features of the molecular events occurring in the laticifers of *Hevea brasiliensis* (para rubber tree). **Plant Molecular Biology**, v. 53, p. 479–492, 2003.

KOVUTTIKULRANGSIE, S.; SAKDAPIPANICH, J. T. The molecular weight ( MW ) and molecular weight distribution ( MWD ) of NR from different age and clone *Hevea* trees. **Songklanakarín Journal of Science and Technology**, v. 27, n. 2, p. 338–342, 2005.

KOVUTTIKULRANGSIE, S.; TANAKA, Y. NR latex particle size and its molecular weight from young and mature *Hevea* trees. **Journal of Rubber Research**, v. 2, n. 3, p. 150–159, 1999.

LAU, N. et al. The rubber tree genome shows expansion of gene family associated with rubber biosynthesis. **Nature Publishing Group**, p. 1–14, 2016.

LEAKEY, R. R. B.; TOMICH, T. P. Domestication of Tropical Trees: From Biology to Economics and Policy. In: BUCK, L. E.; LASSOIE, J. P.; FERNANDES, E. C. M. (Ed.). **Agroforestry in sustainable agricultural systems.** London: CRC PRESS, 1998. p. 319–335.

LEWINSOHN, T. M. The geographical distribution of plant latex. **Chemoecology**, v. 2, p. 64–68, 1991.

LIEBEREI, R. et al. Cyanogenesis Inhibits Active Defense Reactions in Plants. **Plant Physiology**, v. 90, n. 1, p. 33–36, 2008.

LIENGPAYOON, S. et al. Development of a new procedure for lipid extraction from *Hevea brasiliensis* natural rubber. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 110, n. 6, p. 563–569, 2008.

LIM, H. M.; MISNI, M. Colloidal and Rheological Properties of Natural Rubber Latex. **Applied Rheology**, v. 26, p. 1–10, 2016.

LIYANAGE, A. de.; JACOB, C. K. Diseases of Economic Importance in Rubber. In: STHURAJ, M. R.; MATHEW, N. M. (Ed.). **Natural Rubber: Biology, Cultivation and Technology**. 1992. p. 610.

LUO, H. et al. Mitochondrial DNA polymorphism and phylogenetic relationships in *Hevea brasiliensis*. **Molecular Breeding**, v. 1, n. 1, p. 51–63, 1995.

MARIN, B.; LIORET, C. A plant vacuolar system: the lutoids from *Hevea brasiliensis* latex. **Physiol. Vég**, v. 20, n. 2, p. 311–331, 1982.

MARINHO, J. R. D.; TANAKA, Y. Structural characterization of wild rubber: Gel content. **Journal of Rubber Research**, v. 2, n. 4, p. 231–238, 1999.

MCMULLEN, B. A. I.; MCSWEENEY, A. G. P. The biosynthesis of rubber: Incorporation of isopentenyl pyrophosphate into purified rubber particles by a soluble latex serum enzyme. **The Biochemical journal**, v. 101, n. 1, p. 42–47, 1966.

MEADE, B. J.; WEISSMAN, D. N.; BEEZHOLD, D. H. Latex allergy: past and present. **International Immunopharmacology**, v. 2, n. 2–3, p. 225–238, 2002.

MORAWETZ, H. History of Rubber research. **Rubber chemistry and technology**, v. 73, p. 405–426, 2000.

MORENO, R. M. B. et al. Avaliação do latex e da borracha natural de clones de seringueira no Estado de São Paulo. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 38, n. 5, p. 583–590, 2003.

MORENO, R. M. B. et al. Technological properties of latex and natural rubber of *Hevea brasiliensis* clones. **Scientia Agricola**, v. 62, n. 2, p. 122–126, 2005.

MORTON, M. History of Synthetic Rubber. **Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry**, v. 15, n. 7, p. 1289–1302, 1981.

NASCIMENTO, K. R.; PASTORE JR., F.; PERES JR., J. B. R. **Produção de Borracha FDL e FSA: Guia de Treinamento**. Brasília: WWF-Brasil, 2015.

NAWAMAWAT, K. et al. Surface nanostructure of *Hevea brasiliensis* natural

rubber latex particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 390, n. 1–3, p. 157–166, 2011.

NUN-ANAN, P. et al. Novel approach to determine non-rubber content in *Hevea brasiliensis*: Influence of clone variation on properties of un-vulcanized natural rubber. **Industrial Crops and Products**, v. 118, n. October 2017, p. 38–47, 2018.

PASTORE JR., F. **Tratamento do látex de borracha Natural com tanino vegetal**. 2017. Tese de Doutorado. Universidade de Brasília, 2017.

PRITCHARD, A. **Introduction to the Euphorbiaceae**. venegono: Cactus & Co., 2003.

PRIYADARSHAN, P. M. **Biology of hevea rubber**. New York: Springer International Publishing, 2017.

PRIYADARSHAN, P. M.; CLÉMENT-DEMANGE, A. Breeding *Hevea* Rubber: Formal and Molecular Genetics. **Advances in Genetics**, v. 52, p. 51–115, 2004.

PUSKAS, J. E. et al. Natural rubber biosynthesis-A living carbocationic polymerization?. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 31, n. 6, p. 533–548, 2006.

PUSKAS, J. E.; CHIANG, K.; BARKAKATY, B. Natural rubber (NR) biosynthesis: Perspectives from polymer chemistry. In: KOHJIYA, S.; IKEDA, Y. (Ed.). **Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber**. 23. ed. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2014. p. 30–67.

RAMAER, H. **Cytology of Hevea**. London: SPRINGER-SCIENCE BUSINESS MEDIA, B.V., 1935. v. 84

RAO, G. G. et al. Influence of soil, plant and meteorological factors on water relations and yield in *Hevea brasiliensis*. **International Journal of Biometeorology**, v. 34, n. 3, p. 175–180, 1990.

REIS, G. de O. **Study of the mechanism of acid coagulation of Hevea latex and of the rheological properties of resulting gels**. 2015. Tese de Doutorado. Université de Montpellier, 2015.



ROCHETTE, C. N. et al. Shell Structure of Natural Rubber Particles : Evidence of Chemical Stratification by Electrokinetics and Cryo-TEM. **Langmuir**, 2013.

ROSA, S. S. R. F. et al. Evidence in Practice of Tissue Healing with Latex Biomembrane: Integrative Review. **Journal of Diabetes Research**, v. 2019, n. Dm, p. 1–17, 2019a.

ROSA, S. S. R. F. et al. Regeneration of Diabetic Foot Ulcers Based on Therapy with Red LED Light and a Natural Latex Biomembrane. **Annals of Biomedical Engineering**, v. 47, n. 4, p. 1153–1164, 2019b.

SAKDAPIPANICH, J. T.; INSOM, K. .; PHUPEWKEAW, N. . Composition of color substances of Hevea brasiliensis natural rubber. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 80, n. 2, p. 212–230, 2007.

SALOMEZ, M. et al. Micro-organisms in latex and natural rubber coagula of Hevea brasiliensis and their impact on rubber composition, structure and properties. **Journal of Applied Microbiology**, v. 117, n. 4, p. 921–929, 2014.

SANJEEVA RAO, P.; SARASWATHYAMMA, C. K.; SETHURAJ, M. R. Studies on the relationship between yield and meteorological parameters of para rubber tree (Hevea brasiliensis). **Agricultural and Forest Meteorology**, v. 90, n. 3, p. 235–245, 1998.

SANSATSADEEKUL, J. **Origin of colloidal behavior of natural rubber particles**. 2006. Tese de Doutorado. Mahidol University, 2006.

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

SANTIPANUSOPON, S.; RIYAJAN, S.-A. Effect of field natural rubber latex with different ammonia contents and storage period on physical properties of latex concentrate, stability of skim latex and dipped film. **Physics Procedia**, v. 2, n. 1, p. 127–134, 2009.

SARMENTO, T. R.; RESCK, D. V. S.; PASTORE JR., F. Diagnóstico sócio-econômico do extrativismo vegetal na Amazônia Legal. **8º Congresso Florestal**

**Brasileiro**, 2003.

SECCO, R. D. S. et al. An overview of recent taxonomic studies on Euphorbiaceae s. l. in Brazil The Euphorbiaceae sensu lato are distributed mainly in the tropics , in various types of vegetation and habitats , being one of the largest , most complex and diverse families of a. v. 63, n. 1, p. 227–242, 2012.

SENA, C. Fordlândia: breve relato da presença americana na Amazônia. **Cadernos de História e Ciência**, v. 4, n. 2, p. 89–108, 2008.

SILVA, G. A. et al. Materials in particulate form for tissue engineering. 2. Applications in bone. **Journal of tissue engineering and regenerative medicine**, v. 1, p. 97–109, 2007.

SPM MALAYSIA IPTV. **Coagulation of rubber**. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=iWZouwl8g8A>>. Acesso em: 22 dez. 2016.

STONE-JOVICICH, S. et al. **Acompanhamento para o Manejo Florestal Comunitário no Projeto Cachoeira, Acre, Amazonia, Brasil**. [s.l: s.n.]

SUSSMAN, G. L.; BEEZHOLD, D. H.; KURUP, V. P. Allergens and natural rubber proteins. **Journal of Allergy and Clinical Immunology**, v. 110, n. 2 SUPPL., p. 33–39, 2002.

TAMBS, L. A. Rubber , Rebels , and Rio Branco: The Contest for the Acre. **The Hispanic American Historical Review**, v. 46, n. 3, p. 254–273, 1966.

TANAKA, Y. et al. Initiation of rubber biosynthesis in *Hevea brasiliensis*: Characterization of initiating species by structural analysis. **Phytochemistry**, v. 41, n. 6, p. 1501–1505, 1996.

TANAKA, Y. Structural Characterization of Natural Polyisoprenes: Solve the Mystery of Natural Rubber Based on Structural Study. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 74, n. 3, p. 355–375, 2001.

TER STEEGE, H. et al. The discovery of the Amazonian tree flora with an updated checklist of all known tree taxa. **Scientific Reports**, v. 6, p. 1–15, 2016.

THOMAS, S. et al. **Natural Rubber Materials Volume 1: Blends and IPNs**.

London: RSC Publishing, 2014.

THUONG, N. T. et al. Effect of naturally occurring crosslinking junctions on green strength of natural rubber. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 28, n. 3, p. 303–311, 2017.

VAN, J. B.; POIRIER, Y. Establishment of new crops for the production of natural rubber. **Trends in Biotechnology**, v. 25, n. 11, p. 522–529, 2007.

VARGHESE, Y. A. Germplasm resources and genetic improvement. In: SETHURAJ, M. R.; MATHEW, N. (Ed.). **Natural Rubber: Biology, Cultivation and Technology**. New York: Elsevier Science, 1992. p. 88–115.

VAYSSE, L. et al. Natural Rubber. In: **Polymer Science: A Comprehensive Reference**. New York: Elsevier B.V., 2012. 10p. 281–293.

VENKATACHALAM, P. et al. Natural rubber producing plants: An overview. **African Journal of Biotechnology**, v. 12, n. 12, p. 1297–1310, 2013.

VRANOVÁ, E.; COMAN, D.; GRUISSEM, W. Structure and dynamics of the isoprenoid pathway network. **Molecular Plant**, v. 5, n. 2, p. 318–333, 2012.

WEBSTER, G. L. Synopsis of the Genera and Suprageneric Taxa of Euphorbiaceae. **Annals of the Missouri Botanical Garden**, v. 81, n. 1, p. 33–144, 1994.

WEI, O. C.; SHAMSUL BAHRI, A. R. Rubber Particles : Size, Molecular Weight and Their Distributions Detected in Wild Hevea Species. **Journal of Biology, Agriculture and Healthcare**, v. 6, n. 10, p. 98–103, 2016.

YIP, E. Clonal Characterisation of Latex and Rubber Properties. **Journal of Natural Rubber Research**, v. 5, n. 1, p. 52–80, 1990.

ZHOU, Y. et al. Effect of non-rubber components on the mechanical properties of natural rubber. **Polymers for Advanced Technologies**, n. April, 2016.