



UnB

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Microestrutura, propriedades coloidais e morfológicas do
látex de borracha natural protegido com tanino e
resistência à tração de filmes derivados**

Arthur Alves de Lima Santos

Orientador: Prof. Dr. Floriano Pastore Jr (IQ/UnB)
Coorientador: Dr. Luciano Paulino da Silva (Cenargen/Embrapa)

Brasília, DF
Dezembro, 2024

Arthur Alves de Lima Santos

**Microestrutura, propriedades coloidais e morfológicas do
látex de borracha natural protegido com tanino e
resistência à tração de filmes derivados**

Dissertação de mestrado
apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de Brasília como requisito
para a obtenção do título de Mestre em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Floriano Pastore Jr (IQ/UnB)
Coorientador Dr. Luciano Paulino da Silva (Cenargen/Embrapa)

Brasília, DF
Dezembro, 2024

AGRADECIMENTOS

À minha família, por todo o carinho e apoio em todos os momentos.

À Nathália, pelos anos de companheirismo, amor, força e inspiração.

À equipe TECBOR, por todo o suporte desde minha graduação.

Ao Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução, do Instituto de Física da UFG, na figura da Dra. Tatiane dos Santos pela prestatividade e atenção para obtenção dos dados de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao Departamento de Genética e Morfologia, na figura da Dra. Karen Rapp Py-Daniel pelo apoio nos trabalhos com o equipamento ZetaSizer.

Aos amigos da Embrapa Agroenergia, Dra. Larissa Andreani e Dr. Clenilson Rodrigues, pelo carinho, recepção, oportunidades de aprendizado e todo o apoio experimental durante esse período.

Aos amigos do Ministério da Agricultura, pelos conselhos, inspiração e compartilhamento de grandes momentos.

Ao Seringal Fazenda Maíra e sua equipe, pela prestatividade e suporte nas coletas.

Ao Valnei Navarro, pela ajuda fundamental no processo de fabricação de luvas.

À UnB e ao Instituto de Química, por proporcionar experiências únicas de aprendizado, conhecimento e compartilhamento de ideias.

À Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal, FAP-DF, pelo apoio financeiro.

RESUMO

A presente dissertação de mestrado teve como objetivo principal caracterizar comparativamente três tipos de látices de borracha natural: látex *in natura* (LBN), látex preservado com amônia (LA) e látex preservado com tanino (LPT), apresentado como um novo método de preservação livre de amônia. Os látices foram caracterizados quanto às suas propriedades coloidais, morfológicas e mecânicas. A caracterização coloidal se deu por meio de determinações de distribuição de tamanho da partícula por espalhamento de luz dinâmico (DLS), indicando média de partículas de borracha de 512,6 nm, para o LPT, 514,6 nm para LA e 525,6 nm, para o látex de borracha natural, apresentando maior uniformidade de distribuição para o LPT. A avaliação morfológica foi realizada por duas técnicas: microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia de força atômica (MFA) em avaliações pioneiras de látex com tanino. O MET foi utilizado para determinar a morfologia de agregados e partículas individuais de látex e foi capaz de descrever a estrutura da partícula, formada por poliisopreno envolto por uma monocamada de proteínas e fosfolípidos, bem como apontar a distribuição de partículas grandes e pequenas de cada tipo de látex. A MFA permitiu verificar o processo de formação e envelhecimento do filme, analisando sua topografia e morfologia por contraste. Estas análises sustentaram a hipótese de que os filmes de LPT podem preservar a forma e a estrutura das suas partículas, estabelecendo interações tanino-proteína e impedindo a coalescência destas estruturas durante o período estudado. Esta avaliação pode estar relacionada com o melhor desempenho mecânico dos filmes não-vulcanizados, propriedade conhecida como *green strength*. Para avaliar as propriedades mecânicas, foram realizados testes em amostras vulcanizadas extraídas de luvas tratadas com amônia e tanino. Esta análise evidenciou diferença estatística significativa entre o maior limite de resistência à tração do LPT comparado à LA.

Palavras-chave: Látex, borracha natural, tanino, componentes não-borracha, microestrutura

ABSTRACT

The main objective of this master's thesis was to comparatively characterize three types of natural rubber lattices: *in nature* latex (LBN), latex preserved with ammonia (LA) and latex preserved with tannin (LPT), presented as a new ammonia-free preservation method. The lattices were characterized in terms of their colloidal, morphological and mechanical properties. Colloidal characterization was carried out by means of particle size distribution determinations by dynamic light scattering (DLS), indicating average rubber particle sizes of 512.6 nm for LPT, 514.6 nm for LA and 525.6 nm for natural rubber lattices, with LPT showing greater distribution uniformity. The morphological evaluation was carried out using two techniques: transmission electron microscopy (TEM) and atomic force microscopy (AFM) in pioneer latex evaluations with tannin. TEM was used to determine the morphology of aggregates and individual latex particles and was able to describe the structure of the particle, formed by polyisoprene surrounded by a monolayer of proteins and phospholipids, as well as pointing out the distribution of large and small particles of each type of latex. AFM made it possible to verify the film's formation and ageing process, analyzing its topography and morphology by contrast. These analyses supported the hypothesis that LPT films can preserve the shape and structure of their particles, establishing tannin-protein interactions and preventing the coalescence of these structures during the period studied. This evaluation may be related to the better mechanical performance of non-vulcanized films, a property known as green strength. To assess the mechanical properties, tests were carried out on vulcanized samples extracted from gloves treated with ammonia and tannin. This analysis showed a statistically significant difference between the higher mechanical resistance limit of LPT compared to LA.

Keywords: Latex, natural rubber, tannin, non-rubber components, microstructure

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Seringal na Fazenda Maíra, Cidade Ocidental-GO.....	13
FIGURA 2 - Sangria e coleta de LBN.....	13
FIGURA 3 - LBN em diferentes visões.....	14
FIGURA 4 - Partículas de borracha, formadas por um núcleo de cis-1,4-poliisopreno envolto por proteínas e fosfolipídios.....	15
FIGURA 5 - Representação esquemática dos estágios do mecanismo de formação de filmes, com detalhe de disposição final de cadeias poliméricas.....	18
FIGURA 6 - Visualização do filme de LBN.....	25
FIGURA 7 - Processo de produção piloto de luvas.....	28
FIGURA 8 - Distribuição de diâmetro de partículas para o LBN, LA e LPT.....	30
FIGURA 9 - Visualização de partículas no LBN.....	33
FIGURA 10 - Visualização de partículas no LA.....	34
FIGURA 11 - Visualização de partículas no LPT.....	34
FIGURA 12 - Histogramas de contagem de partículas para o LBN e LA.....	36
FIGURA 13 - Evolução temporal de topografia para os filmes de LBN, LA e LPT para 1, 7, 14, 21 e 28 dias.....	38
FIGURA 14 - Evolução temporal de morfologia para os filmes de LBN, LA e LPT para 1, 7, 14, 21 e 28 dias.....	39
FIGURA 15 - Medidas de rugosidades avaliadas para os três látices.....	42
FIGURA 16 - Luvas LA e LPT.....	45
FIGURA 17 - Ensaio de tração para corpos de prova de filmes vulcanizados de LA e LPT..	46
FIGURA 18 - Topografia e morfologia de filmes de LBN, LA e LPT após 1 dia.....	57
FIGURA 19 - Topografia e morfologia de filmes de LBN, LA e LPT após 7 dias.....	58
FIGURA 20 - Topografia e morfologia de filmes de LBN, LA e LPT após 14 dias.....	59
FIGURA 21 - Topografia e morfologia de filmes de LBN, LA e LPT após 21 dias.....	60
FIGURA 22 - Topografia e morfologia de filmes de LBN, LA e LPT após 28 dias.....	61

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Medidas de z-average e Pdl para cada amostra, valores médios e desvios padrão calculados.....	31
TABELA 2 - ANOVA para o diâmetro hidrodinâmico das partículas de borracha.....	32
TABELA 3 - Valores médios e desvio-padrão de força máxima, alongamento linear e alongamento na ruptura obtidos nos ensaios de tração.....	46
TABELA 4 - ANOVA para a força máxima medida nos ensaios de tração.....	47

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de Variância
BN	Borracha natural
d.nm	Diâmetro expresso em nanômetros
DLS	<i>Dynamic Light Scattering</i> (Espalhamento de luz dinâmico)
ISO	<i>International Standardization Organization</i>
kgf	Quilograma-força
LA	Látex preservado com Amônia
LBN	Látex de Borracha Natural
LPT	Látex protegido com Tanino
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MFA	Microscopia de Força Atômica
NBR	Norma Brasileira
PdI	Índice de Polidispersividade (<i>Polydispersity Index</i>)
UFG	Universidade Federal de Goiás
UnB	Universidade de Brasília

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO E REFERENCIAL TEÓRICO.....	12
2. OBJETIVOS.....	21
2.1. Objetivo geral.....	21
2.2. Objetivos específicos.....	21
3. MATERIAIS E METODOLOGIA.....	22
3.1. Preparo dos látices.....	22
3.2. Espalhamento de luz dinâmico (DLS).....	23
3.3. Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	23
3.4. Microscopia de força atômica (MFA).....	24
3.5. Concentração dos látices.....	26
3.6. Vulcanização dos látices e produção de luvas.....	27
3.7. Ensaios mecânicos.....	28
3.8. Análise dos dados.....	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
4.1. Determinação de propriedades coloidais dos látices por DLS.....	30
4.2. Determinação da morfologia dos látices por MET.....	33
4.3. Determinação da superfície de filmes por MFA.....	37
4.4. Determinação da resistência à tração e alongamento na ruptura.....	45
5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS.....	49
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51
APÊNDICE A - PROGRESSÃO TEMPORAL DE FILMES DE LBN, LA E LPT.....	57

1. INTRODUÇÃO E REFERENCIAL TEÓRICO

A *Hevea brasiliensis*, conhecida como seringueira, planta tropical nativa das florestas amazônicas, é atualmente a fonte comercial quase exclusiva de borracha natural (BN), com produção global total de 14,5 milhões de toneladas em 2023, de acordo com dados do *Malaysian Rubber Council*. A BN é um material único, devido ao seu espectro de inúmeras aplicações na vida cotidiana, indústrias e construção civil, além de seu comportamento sob as mais diversas condições de aplicação, em dimensões que podem ser largamente alteradas quando tensionadas e que retornam às dimensões originais quando removidos os esforços (RAGHAVAN VIJAYARAM, 2009).

A seringueira apresenta em seu tronco células especializadas na produção de látex de borracha natural (LBN). Devido à alta pressão de turgidez em vasos formados por essas células laticíferas, o LBN exsuda espontaneamente da seringueira a partir de pequenas incisões. Esse processo de corte da árvore é denominado sangria e é explorado comercialmente para a obtenção do LBN em larga escala (BOTTIER, 2020). A sangria é realizada em árvores maduras por meio de um corte transversal de cima para baixo ao longo da metade do contorno do tronco, em uma semi espiral, utilizando uma faca de corte especial, em profundidade capaz de atingir as células laticíferas. Após o corte, o látex flui por uma canaleta em direção a um recipiente plástico, onde é acumulado até o fim da exsudação. A Figura 1 apresenta um seringal de cultivo comercial e a Figura 2 apresenta uma seringueira durante a sangria.

FIGURA 1 - Seringal na Fazenda Maíra, Cidade Ocidental-GO.



Fonte: Acervo pessoal.

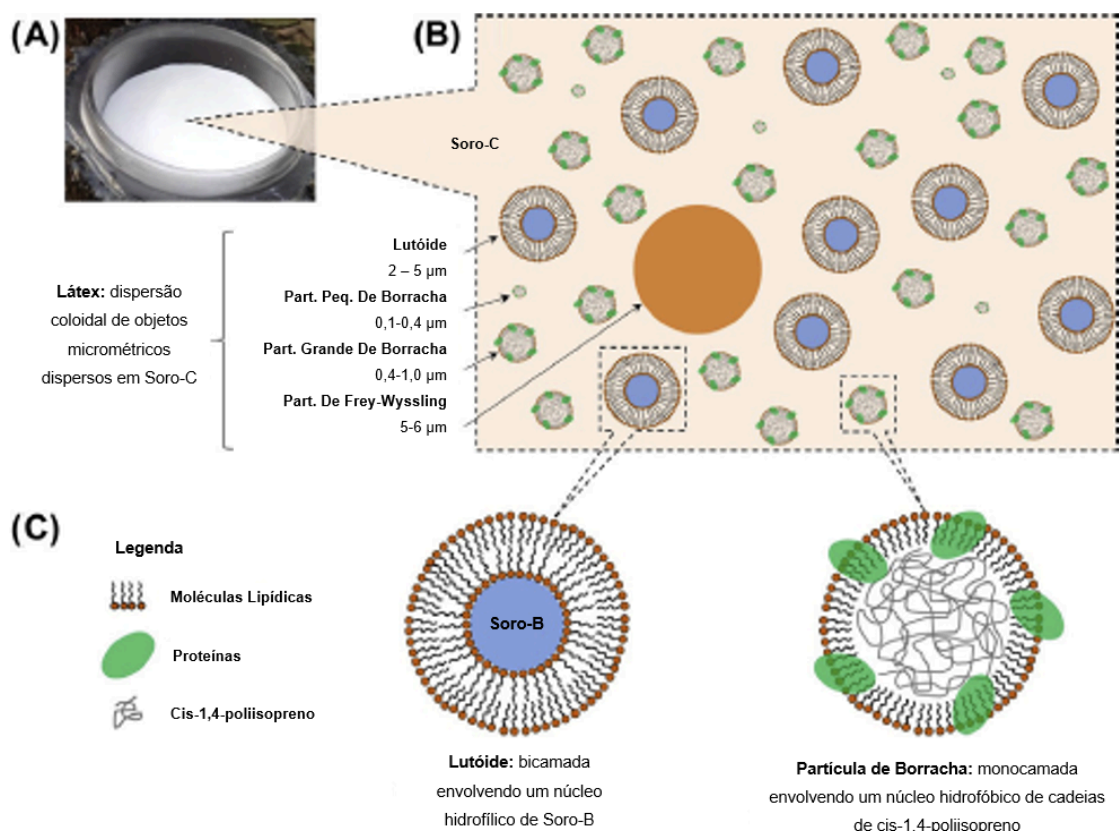
FIGURA 2 - Sangria e coleta de LBN.



Fonte: Acervo pessoal.

O LBN é uma suspensão coloidal de substância polimérica, composto por partículas do polímero cis-1,4-poliisopreno, denominadas partículas de borracha, e organelas características como lutóides e partículas de Frey-Wissling dispersas em soro citoplasmático ou soro-c, constituindo o citoplasma das células laticíferas. Lutóides são vacúolos lisossômicos complexos formados por uma bicamada lipídica externa que protege um núcleo hidrofílico de soro-b, de características ácidas, que quando desestabilizados devido à estresses causados à planta promovem a coagulação do látex, de forma a obstruir o fluxo de células laticíferas. Partículas de Frey-Wyssling são plastídeos que conferem cores amareladas ao látex de alguns clones de seringueira devido ao seu conteúdo de carotenoide. (BOTTIER, 2020; D'AUZAC; JACOB, 2018; CHOW, 2012; GOMEZ; HAMZAH, 1989). A Figura 3 indica estas estruturas:

FIGURA 3 - LBN em diferentes visões.



(A) LBN coletado após sangria.

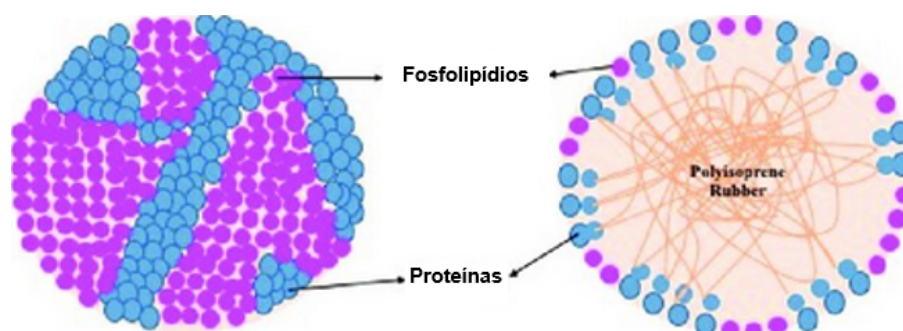
(B) Representação esquemática, indicando lutóides, partículas de borracha e Frey-Wyssling, dispersos no Soro-C aquoso.

(C) Lutóides e partícula de borracha ampliados.

Fonte: Adaptada de (BOTTIER, 2020).

O LBN é composto de aproximadamente 60% de água, 30 a 45% de moléculas de cis-1,4-poliisopreno e de 5% de componentes não borracha como proteínas, lipídios, carboidratos e minerais. Em sua maioria, possui distribuição de tamanho de partículas de borracha bimodal, apresentando partículas esféricas menores que 400 nm, denominadas partículas pequenas de borracha, e maiores que 400 nm, partículas grandes. A superfície dessas partículas é carregada negativamente, de modo que meios básicos favorecem a repulsão e estabilidade das partículas. Seus núcleos são compostos de elastômero e envoltos por uma monocamada composta de lipídios e proteínas, que fazem parte do processo de biossíntese do polímero (BERTHELOT et al., 2014). A estrutura geral dessas partículas é exemplificada na Figura 4.

FIGURA 4 - Partículas de borracha, formadas por um núcleo de cis-1,4-poliisopreno envolto por proteínas e fosfolipídios.



Fonte: Adaptada de (KERCHE; CAVALCANTE; JOB, 2018).

Após a extração, o LBN necessita ser protegido para manter sua estabilidade coloidal. Caso essa proteção não aconteça, o LBN coagula, tendo como produto a BN. A estabilidade coloidal do LBN é fundamental para permitir o armazenamento, transporte e processamento do LBN em diversas aplicações.

Para se manter a estabilidade coloidal do LBN utilizam-se altos teores de amônia para favorecer a basicidade da suspensão, sendo ela um produto químico volátil e tóxico, que se espalha rapidamente pelo ambiente, podendo causar disfunções respiratórias, neurológicas e hepáticas a partir de sua inalação (DASARATHY et al., 2017), representando risco e desconforto laboral para os que trabalham na coleta, processamento e indústria do látex. Apesar dessas desvantagens, o uso de amônia na proteção do látex é mantido devido à sua

efetividade como biocida, forte caráter básico, fácil acesso e custo reduzido. São relatadas tentativas de desenvolvimento de formulação substituta há quase 50 anos (JOHN, C.K., 1986; JOHN, C.K., 1985; JOHN, C.K., 1978).

Além disso, é conhecido que dentre as proteínas que constituem a camada externa das partículas de borracha e também dispersas no soro aquoso, existem diversas proteínas alérgicas, com capacidade de induzir reações alérgicas, que representam um risco de saúde durante a utilização de artefatos produzidos a partir desse material (BERTHELOT et al., 2014).

Para eliminar estes problemas, Pastore (2017) propôs um novo sistema de preservação utilizando bórax, lauril éter sulfato de sódio, hidróxido de potássio e tanino vegetal. Nesse sistema de preservação, o bórax age como bactericida, evitando a proliferação de bactérias, o lauril éter sulfato de sódio é utilizado como surfactante e o pH básico é mantido através do hidróxido de potássio. As proteínas presentes no LBN são complexadas pelas moléculas polifenólicas do tanino vegetal, formando um escudo que inibe o crescimento bacteriano e degradação de proteínas. Como consequência dessa proteção pelo tanino vegetal, ocorre a inativação da superfície de proteínas *in situ*, preservando suas funções estruturais no polímero, mas eliminando sua ação como substância com potencial alergênico (PASTORE JUNIOR, 2017).

A microestrutura do LBN, composta pelas partículas de polímero envolvidas por fosfolipídios e proteínas, é objeto de estudo em diversos trabalhos, já que a sua biossíntese produz uma composição complexa e única que envolve o polímero em proteínas e fosfolipídios, denominados componentes não borracha, capazes de promover excelentes características mecânicas como alta resistência à tração, resiliência e retenção de formato de uma maneira não replicável por polímeros sintéticos, mesmo quando este apresenta massa molar e configuração de cadeia similar à BN (TOKI et al., 2008; CARRETERO-GONZÁLEZ et al., 2010).

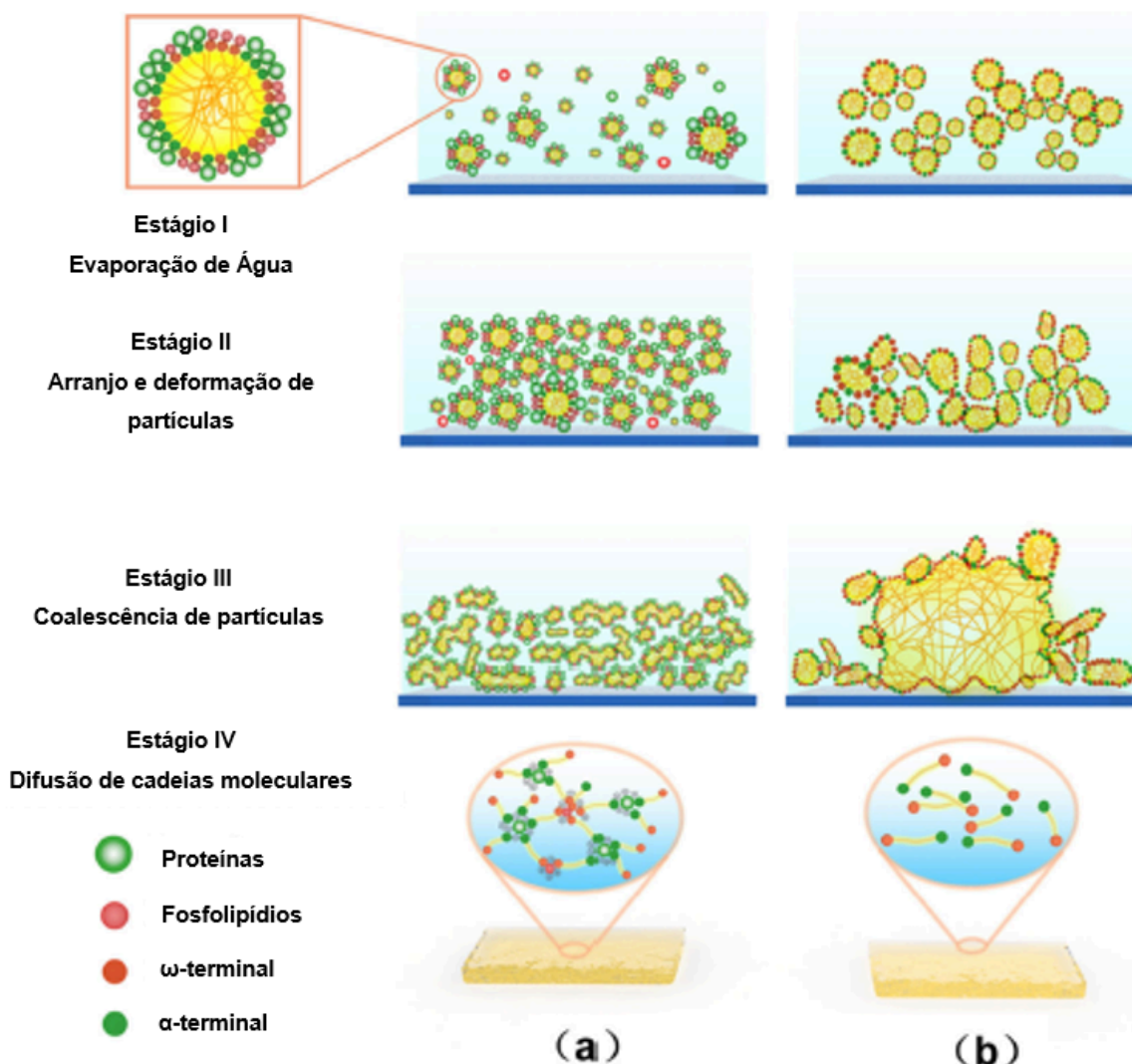
O autor Wei (2022) descreveu a realização de testes mecânicos em duas amostras de filmes de borracha, produzidas a partir da secagem simples de LBN e filmes em que componentes não borracha foram retirados da matriz do LBN por meio de centrifugação na presença de lauril sulfato de sódio. Esses testes corroboram pesquisas prévias, que indicam melhor performance mecânica de filmes que preservam a estrutura original do sistema. A literatura relacionada relata que as

proteínas e fosfolipídios presentes interagem com grupos terminais das moléculas do polímero para formar uma rede natural, facilitando comportamentos de cristalização induzida por tensão e reforçando a resistência da borracha natural. (SAKDAPIPANICH et al., 2015; SRIRING et al., 2020a; WEI et al., 2020).

Entende-se que a natureza polidispersa das partículas de borracha confere um relevo irregular ao filme de borracha (SAKDAPIPANICH et al., 2015). Estas rugosidades representam o empacotamento de grandes e pequenas partículas de borracha no filme e podem ser observadas utilizando a técnica de microscopia de força atômica (MFA), que permite a medição da altura desses picos e vales em sua superfície.

A principal observação destas análises morfológicas é a organização de proteínas e fosfolipídios, que, enquanto em seu arranjo natural, impede fisicamente a coalescência acelerada das partículas de borracha, favorecendo a permanência da estrutura complexa presente no látex (SRIRING et al., 2020a; WEI et al., 2020). Como consequência direta, as propriedades físicas de borrachas não-vulcanizadas, que se derivam primariamente do entrelaçamento de suas cadeias poliméricas, apresentam desempenho superior em relação a borrachas que tiveram suas estruturas de proteínas e fosfolipídios rearranjadas ou retiradas (AMNUAYPORN SRI et al., 2009). A Figura 5 apresenta os estágios descritos por Wei et al. (2020) do processo de formação de filmes sob temperatura ambiente para o LBN e para a amostra em que foram retiradas as proteínas e fosfolipídios.

FIGURA 5 - Representação esquemática dos estágios do mecanismo de formação de filmes, com detalhe de disposição final de cadeias poliméricas.



(a) LBN.

(b) LBN sem proteínas e fosfolípidos.

Fonte: Adaptada de (WEI et al., 2020).

No estágio I, ocorre a evaporação de água e aproximação das partículas de borracha que se encontram uniformemente dispersas no látex devido à repulsão de suas cargas superficiais, enquanto em (b) há início da aglomeração de partículas pela redução de cargas repulsivas na suspensão, como mostrado em (a).

No estágio II, partículas de borracha próximas começam a entrar em contato entre si com a diminuição da fase aquosa no progresso da evaporação. Em (b), a ausência de componentes não borracha nos limites das partículas favorece deformações.

No estágio III, a superação das forças exercidas pela superfície das partículas por forças capilares de deformação causa o início da coalescência das partículas. O processo de coalescência em (b) também é acelerado em relação a (a). Sakdapipanich et al. (2015), relataram um período de 42 dias para a coalescência e passagem para o próximo estágio para o látex (a), enquanto são necessários apenas 21 dias para coalescência de (b).

No estágio IV, após a coalescência, as cadeias poliméricas de BN se difundem entre partículas próximas para formar um filme coerente. É neste estágio que são desenvolvidas propriedades mecânicas como resistência à tração e elasticidade. Como consequência da remoção de componentes não borracha em (b), a sua rede polimérica apresentou menor entrelaçamento ao não possuir interações entre terminais, componentes não borracha e cadeias poliméricas, como destacado em detalhe na parte inferior da Figura 5, e possui menor resistência mecânica em relação a (a), que preserva essas estruturas.

Em outro estudo similar, Sriring et al. (2020) descreveram o uso da MFA, com a aplicação de uma haste e sonda esférica de nitreto de silício no equipamento para análise comparativa de forças de adesão da superfície de dois tipos de filmes de borracha. O primeiro filme foi formado a partir do LBN, apenas coletado e seco em temperatura ambiente sobre placas. O segundo filme foi formado a partir da dissolução do látex fresco em solvente orgânico e posterior secagem sobre placas. A afinidade entre a sonda utilizada e a superfície do filme foi medida através de sua atração ponto a ponto do filme, que permitiu aferir estas forças de adesão. Nesta análise, concluiu-se que a dissolução em solvente destrói a estrutura coesa de partículas de borracha, proteínas e fosfolipídios, resultando em uma estrutura irregular de componentes agregados, que apresentam forças de adesão significativamente inferiores em comparação aos filmes que tiveram a sua estrutura original preservada.

Notadamente, Amnuaypornsrri (2009) estabelece uma relação direta entre o método de preparação de filmes e sua resistência à deformação e rasgo antes de sua vulcanização, que é denominada resistência verde ou *green strength*. Essa propriedade demonstra grande importância industrial, tornando o elastômero natural mais desejável devido à sua capacidade de manter sua forma durante processos produtivos como moldagem e expansão.

Ainda assim, a estrutura polimérica original da borracha possui características indesejáveis na composição de artefatos em aplicações reais, já que são muito suscetíveis às mudanças de temperatura, tornando-se pegajosos com calor ou extremamente inelásticos com o frio, além de sofrerem deformações mecânicas mais facilmente (FISHER, 1939).

Para resolver esses problemas, foi desenvolvido o processo de vulcanização da borracha. A vulcanização é definida pela reticulação do cis-1,4-poliisopreno, transformando as cadeias lineares em uma rede tridimensional através de ligações de enxofre e polímero. Ao criar pontos de ancoragem com ligações covalentes entre cadeias poliméricas, esse processo imobiliza e reduz os graus de liberdade de movimentação dessas cadeias, que antes eram determinados apenas por interações secundárias fracas e entrelaçamentos, proporcionando maior resistência mecânica e elasticidade à borracha em faixas de temperatura mais amplas (AKIBA; HASHIM, 1997), sendo fundamental para o desenvolvimento da grande maioria dos produtos feitos a partir desse material, como pneus, luvas cirúrgicas e solados de sapato (RODGERS, 2015).

Nesse sentido, o presente trabalho é proposto para avaliar comparativamente o látex de borracha natural in natura (LBN), látex protegido com tanino (LPT) e o látex protegido com amônia (LA) a partir do estudo de suas propriedades coloidais, morfologia, microestrutura e propriedades mecânicas dos filmes vulcanizados produzidos a partir desses látices.

2.OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Este estudo teve como objetivo determinar as características e diferenças entre si dos três látices, LBN, LPT e LA, além de avaliar propriedades dos filmes vulcanizados.

2.2. Objetivos específicos

Como objetivos específicos, foram investigadas comparativamente algumas propriedades desses três tratamentos, sendo observados os seguintes aspectos:

- Determinar propriedades coloidais, a partir de espalhamento dinâmico de luz;
- Avaliar morfologia, a partir de microscopia eletrônica de transmissão;
- Avaliar morfologia e topologia, a partir de microscopia de força atômica;
- Investigar propriedades mecânicas: resistência à tração e alongamento na ruptura, a partir de ensaios de tração.

3. MATERIAIS E METODOLOGIA

3.1. Preparo dos látices

O LBN fresco foi coletado em duas ocasiões, em março de 2022 para realização de análises de MET, e em agosto de 2023 para as demais análises. As coletas foram realizadas a partir de clones RRIM 600 de *Hevea brasiliensis*, plantados no seringal da Fazenda Maíra, na Cidade Ocidental, próximo a Brasília. A remoção de impurezas maiores ocorreu em campo, a partir de filtragem simples com filtro de plástico.

O látex preservado com amônia (LA) foi preparado a partir da adição de hidróxido de amônio (a 28%, m/m), acrescentando-se 3,2% (v/v) ao LBN, seguido de homogeneização. Esta concentração foi definida a partir de experimentação em trabalhos anteriores.

O látex protegido com tanino (LPT) foi preparado a partir do mesmo látex descrito acima, com adição do aditivo em dois componentes. O primeiro componente contendo:

- Solução aquosa de ácido bórico (marca: Quiborax), de concentração 5% m/v;
- Solução aquosa de tanino (marca: Weibull TANAC), previamente diluída, de concentração de 25% m/v;
- Solução aquosa de hidróxido de potássio (marca: NutriKOH), de concentração 2 M;

Após homogeneização, foi adicionado o segundo componente, contendo:

- Lauril éter sulfato de sódio (marca: BORHIO), de concentração 25%;
- Solução aquosa de hidróxido de potássio (marca NutriKOH), de concentração 2 M;

A adição das duas soluções foi realizada em duas etapas para que a complexação tanino-proteína seja favorecida e que não haja competição com o surfactante empregado, que deve ser inserido após homogeneização e que favorecerá a estabilidade do produto. Além disso, a adição de hidróxido de potássio

em duas etapas também favorece a interação tanino-proteínas, já que a inserção inicial eleva o pH, naturalmente ácido do tanino, evitando a coagulação química do látex pelo aumento de cargas negativas no meio. A segunda adição promove ainda mais esta alcalinidade, conferindo maior estabilidade química e biológica, evitando proliferação de micro-organismos. Esta metodologia de preservação é baseada na proposta de Pastore (2017), porém contendo adaptações definidas experimentalmente.

3.2. Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

A técnica de espalhamento de luz, *dynamic light scattering* (DLS), foi empregada para determinação do diâmetro hidrodinâmico de partículas.

A determinação do diâmetro e índice de polidispersividade (PDI), foi realizada a partir de análises utilizando o equipamento Malvern ZetaSizer Nano ZS90, no Departamento de Genética e Morfologia do Instituto de Biologia da Universidade de Brasília, com excitação de 632,8 nm, utilizando cubeta de poliestireno de 3,5 mL. As amostras de látex foram diluídas 1:1000 v/v, e, a partir dessa suspensão, alíquotas de 1 mL foram inseridas no equipamento. A aquisição de dados se deu em configuração de corrida manual em que foram realizadas dez leituras para composição de uma medida para cada amostra, em triplicata.

3.3. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) teve como objetivo a visualização das partículas de látex para determinação de sua morfologia.

O LBN e os látices submetidos aos dois tratamentos foram diluídos em mil vezes em água deionizada e sonicados em banho ultrassônico por 15 minutos, para homogeneização. Algumas gotas de cada amostra diluída foram dispostas em telas de cobre recobertas com carbono de 400 mesh e secas durante alguns minutos e inseridas no equipamento. Não foram utilizados agentes de contraste para visualização das partículas no microscópio.

As análises foram realizadas em microscópio eletrônico de transmissão da marca Jeol modelo JEM-2100, Jeol, Tokyo, Japan, operando em 200 kV no LabMic –

Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução, no Instituto de Física da UFG. A contagem de partículas e medições de diâmetro foram realizadas a partir de imagens obtidas do MET utilizando-se o software ImageJ. A partir dessas medições, foi elaborado histograma de distribuição de tamanhos, utilizando ajuste por curva log-normal e determinação do número ideal de classes baseado na Fórmula de Sturges, apresentada na equação 1, sendo k o número de classes definido pelo número de partículas observadas, N .

$$k = 1 + 3,322 \times \log_{10} N \quad (1)$$

Em uma visualização do LBN, foram contadas 45 partículas, enquanto para o LA foram contadas 60 partículas. Assim, foram definidas $k_{\text{LBN}} = 6,49 = 7$ classes e $k_{\text{LA}} = 6,9 = 7$ classes.

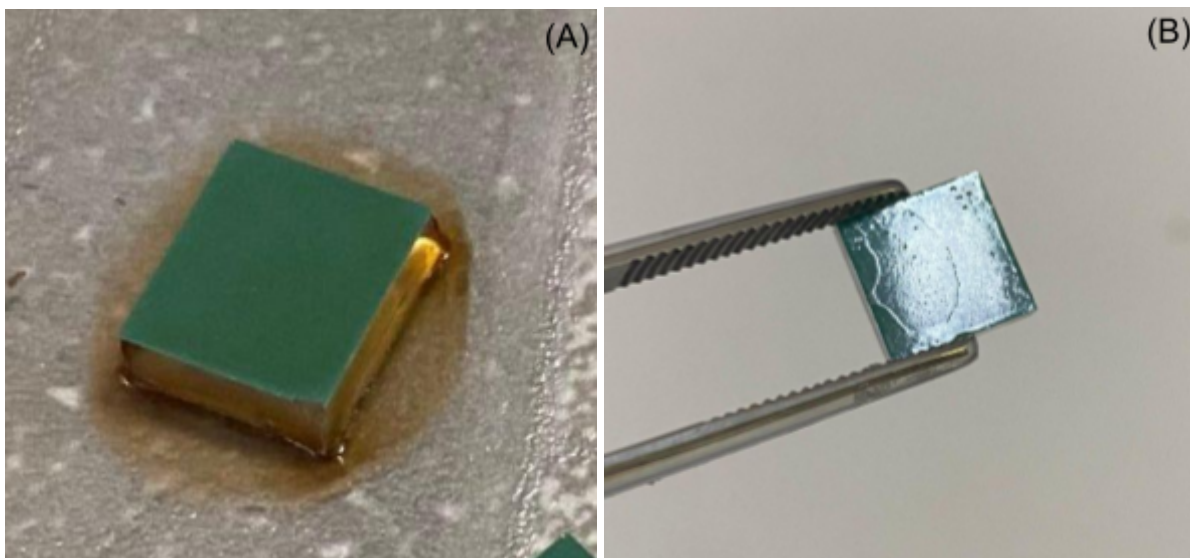
O LPT apresentou grande aglomeração de partículas, não mostrando limites bem definidos entre partículas e impedindo a sua contagem e medição de tamanho.

3.4. Microscopia de força atômica (MFA)

As topografias e morfologias de superfície de filmes de borracha foram avaliadas a partir da análise por microscopia de força atômica. Esta técnica consiste na reprodução da superfície do material a partir da sua varredura ponto a ponto com a aplicação de uma sonda de resolução atômica.

Para esta análise, os filmes foram produzidos a partir da diluição dos látices de sua concentração inicial de 30-40% de sólidos para 10%, utilizando-se água destilada. Após a diluição, placas de vidro de 1 x 1 cm eram submersas no líquido como suportes das amostras para inserção no equipamento. Os suportes foram então dispostos sobre superfície plana e as amostras foram secas em temperatura ambiente em dessecador durante 1 dia para formação do filme de borracha. Este método de deposição é denominado *dip coating*, caracterizado pela imersão dos suportes no material que se deseja depositar. A Figura 6 apresenta o filme depositado sobre o material suporte durante o processo de secagem e após secagem e retirada de excessos para inserção no equipamento.

FIGURA 6 - Visualização do filme de LBN



(A) Filme após imersão durante o processo de secagem.

(B) Detalhes do filme e sua superfície após a secagem.

Fonte: Acervo pessoal.

As amostras foram analisadas quanto à sua topografia e morfologia em microscópio de força atômica comercial (Shimadzu, SPM-9600, Japão) para se avaliar a sua evolução temporal para cada material nos intervalos de 1, 7, 14, 21 e 28 dias após a secagem dos filmes.

O microscópio de força atômica foi operado em modo dinâmico-fase utilizando cantilever (haste) em formato retangular de 100 μm de comprimento (constante de mola nominal de 42 N/m, frequência de ressonância de ~ 300 kHz) integrado com sonda (ponteira) cônica (raio de curvatura: 10 nm - Nanosensors). Nessa configuração, a sonda opera em ressonância e se aproxima da superfície da amostra até que haja um breve contato. Devido ao toque e às interações de atração e repulsão da sonda-superfície, a sua amplitude de oscilação é reduzida ou aumentada de maneira mensurável, sendo essa resposta registrada pelo equipamento (FREDERIX, 2017). O escâner utilizado tem um alcance de 125 μm em direções XY e 7 μm no sentido Z. Todas as imagens adquiridas foram 512 $\times$ 512 linhas em uma taxa de varredura de 1 Hz.

As imagens foram processadas utilizando a ferramenta off-line do software SPM-9600 com correção de plano de imagem e no eixo X. Após processamento, as imagens foram submetidas à determinação de parâmetros quantitativos possíveis de

se obter com uma caracterização por MFA relacionado à rugosidade média da superfície da amostra: Ra , definida como a rugosidade média para a amostra; Rp , altura do maior pico do perfil da amostra; Rv , altura do menor vale; Rz , altura determinada entre o mais alto pico e mais baixo vale; e Rq , raiz do valor quadrático médio do perfil. Estas rugosidades são definidas a partir das seguintes equações (KEYENCE, 2025), relacionadas ao comprimento de amostragem L e perfil da superfície $Z(x)$:

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |Z(x)| dx \quad (2)$$

$$Rz = Rp + Rv \quad (3)$$

$$Rp = \max(Z(x)) \quad (4)$$

$$Rv = |\min(Z(x))| \quad (5)$$

$$Ra = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L |Z^2(x)| dx} \quad (6)$$

As análises foram realizadas no Laboratório de Nanobiotecnologia (LNANO) da Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia (Cenargen).

3.5. Concentração dos látices

Para a produção de filmes, os látices LA e LPT foram concentrados a partir de centrifugação, realizada na Usina Jasmim - SP. A centrifugação dos látices permite a sua concentração através da separação de água e componentes mais densos da suspensão, elevando para 60% do total o seu conteúdo sólido. Em seguida, foi conduzida a pré-vulcanização desse material.

Não é possível concentrar o LBN dessa forma devido à sua instabilidade coloidal, já que a simples perda de água durante o processo ocasiona a sua coagulação física.

3.6. Vulcanização dos látices e produção de luvas

O processo de vulcanização dos látices ocorreu em duas etapas: a pré-vulcanização e a vulcanização. A pré-vulcanização envolve a mistura inicial dos componentes vulcanizantes, composta por enxofre, ativadores, aceleradores de vulcanização e demais aditivos, sob agitação e a uma temperatura de 60°C durante 6 horas. Essa etapa é crucial para promover o início da reticulação das cadeias poliméricas da borracha natural, mantendo seu estado líquido, evitando grandes variações de temperatura e a adição rápida de grandes quantidades de aditivos. Após essa etapa, a carga complementar da mistura vulcanizante é adicionada até sua homogeneização completa, sem variação de temperatura.

A mistura dos látices e aditivos foi conduzida em tanque retangular com agitador mecânico e sistema de aquecimento.

Os produtos utilizados nesse processo são fórmulas proprietárias, fornecidos pela empresa Target Especialidades Químicas e têm suas funções descritas abaixo:

- Vulkasperse S: agente vulcanizante a base de enxofre
- Vulkasperse SK: agente antioxidante
- Vulkatarg ZnO: acelerador a base de óxido de zinco
- Antifoam W50: Antiespumante
- Vulkasoft W: Emulsão de mistura de ceras

Foram produzidas luvas de borracha pelo processo de *dip-coating*, baseado na deposição de um filme de material por imersão sobre um substrato. Como substrato, foram utilizados moldes de cerâmica com formato de luvas.

Para a deposição, o substrato é imerso inicialmente em uma solução coagulante contendo cloreto de cálcio e carbonato de cálcio, responsáveis pela desestabilização química, coagulação e desmolde do filme de látex. Em seguida, o substrato é inserido no látex concentrado, que ao entrar em contato com a camada depositada previamente, rapidamente coagula formando o filme de borracha.

Por fim, os moldes recobertos de látex coagulado são inseridos em estufa a 120°C para a consolidação da reticulação das cadeias poliméricas e eliminação da água remanescente, formando um filme de borracha natural propriamente vulcanizado. Após a secagem e resfriamento, as luvas são retiradas do substrato.

A Figura 7 ilustra o processo de deposição, vulcanização e luvas finalizadas.

FIGURA 7 - Processo de produção piloto de luvas.



(A) Filme formado sobre o substrato após a deposição do filme de borracha por *dip-coat*.

(B) Ao centro, filmes em estufa para vulcanização e secagem.

(C) Luvas finalizadas.

Fonte: Acervo pessoal.

A produção de luvas foi realizada com a implementação de fábrica-piloto, localizada no Laboratório de Tecnologia de Borracha - Tecbor (UnB).

3.7. Ensaios mecânicos

Para a determinação de propriedades mecânicas como resistência à tração e alongamento na ruptura, foram retirados das luvas corpos de prova em formato “halteres” de dimensões: 20 mm de comprimento de ensaio e 4 mm de largura. Foram estudadas 13 amostras para cada látex.

O ensaio de tração foi realizado em máquina de tração da marca Kratos, utilizando célula de carga de 10 kgf, a uma pré-carga de 0,002 N e velocidade de deslocamento de 500 mm/min, para alongar continuamente o corpo de prova até sua ruptura.

A determinação de propriedades mecânicas foi realizada segundo a norma ABNT NBR ISO 10282:2014 que descreve a metodologia de análise para luvas cirúrgicas de borracha, realizado pelo Laboratório de Luvas Falcão Bauer – Centro Tecnológico de Controle da Qualidade, localizado em São Paulo - SP.

3.8. Análise dos dados

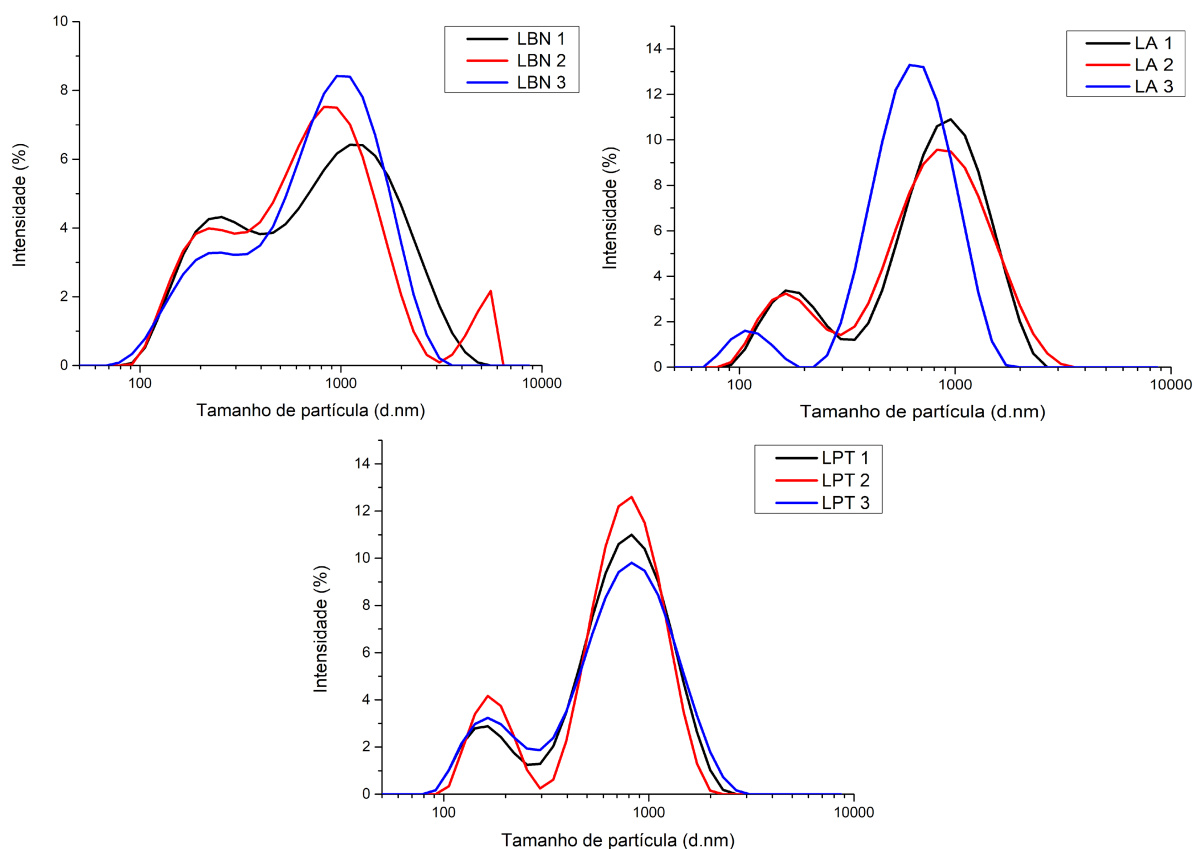
Os resultados para distribuição de diâmetro hidrodinâmico de partículas e ensaio físico mecânico foram analisados inicialmente para avaliação da normalidade dos dados a partir do método Shapiro-Wilk, adequado para tamanhos de amostra reduzidos ($n < 50$) (MISHRA et al., 2019.). Com os dados definidos por comportamento normal, foi utilizado o software Microsoft Office Excel para cálculos de análise de variância unidirecional (ANOVA) para determinação estatística de diferenças entre resultados considerando grau de significância de 95%.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Determinação de propriedades coloidais dos látices por DLS

A determinação do diâmetro hidrodinâmico realizada por DLS é apresentada a partir das curvas de distribuição por intensidade dessa medida na Figura 8.

FIGURA 8 - Distribuição de diâmetro de partículas para o LBN, LA e LPT.



Fonte: Elaborado pelo autor

O comportamento bimodal da distribuição para a dispersão é demonstrado pelos seus dois picos de distribuição em todas as amostras, indicando a presença majoritária de partículas pequenas, de ocorrências próximas de 200 nm, e partículas grandes, próximas de 1000 nm.

Para o LBN, destaca-se a maior presença de tamanhos intermediários de partículas, demonstrada pelo menor vale entre os picos quando comparados aos outros tratamentos. Essa maior dispersividade de tamanhos pode ser explicada a partir do fenômeno de amadurecimento de Ostwald, um processo termodinâmico

espontâneo em que há um crescimento de tamanho de partículas a partir da coalescências de partículas menores, favorecida termodinamicamente pela maior razão entre área superficial e volume para essas partículas de diâmetros reduzidos. Ainda, ressalta-se a presença de um terceiro pico não característico para essa amostra, que pode indicar a presença de uma única partícula ou aglomerado de maior diâmetro, resultando grande contribuição sobre a intensidade medida.

Enquanto isso, o LA e o LPT apresentam dois picos bem definidos em todas as medidas, indicando maior concentração da distribuição de tamanhos entre partículas pequenas e grandes e menor polidispersividade. Contudo, percebe-se para o LA uma medida que apresentou deslocamento horizontal do gráfico para a esquerda, indicando variação da distribuição dos dois picos para diâmetros menores

A partir das medidas do histograma, foram determinados os tamanhos médios de diâmetro entre os dois modos de distribuição dessas partículas (*Z-average*), em d.nm, o tamanho médio de partícula calculado para cada amostra como a média de suas medidas de *Z-average* e seu desvio padrão. De maneira similar, determinou-se o Pdl de cada distribuição, o Pdl médio, a partir das medidas em triplicata para cada amostra, e seu desvio padrão. Esses dados são apresentados na Tabela 1.

TABELA 1 - Medidas de z-average e Pdl para cada amostra, valores médios e desvios padrão calculados.

Amostra	Medida	Z-Average (d.nm)	Tamanho médio de partículas e desvio padrão (d.nm)	Pdl	Pdl médio e desvio padrão
LBN	1	497,7	514,2 ± 17,4	0,468	0,434 ± 0,071
	2	512,4		0,482	
	3	532,4		0,353	
LA	1	543,4	525,6 ± 17,6	0,348	0,336 ± 0,076
	2	525,4		0,405	
	3	508,1		0,254	
LPT	1	521,7	512,6 ± 7,9	0,323	0,342 ± 0,044
	2	509,0		0,310	
	3	507,2		0,392	

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados da análise de tamanho de partículas indicam partículas de diâmetro médio entre as três medidas de espalhamento dinâmico de luz de 514,2 nm para o LBN, 525,6 nm para o LA e 512,6 nm para o LPT.

A polidispersividade é uma medida da heterogeneidade da amostra baseada no tamanho de suas partículas e ocorre devido à distribuição de tamanhos ou agregação de partículas. Publicações sugerem que valores de Pdl menores que 0,05 são mais comuns em amostras monodispersas, enquanto valores superiores a 0,7 indicam uma maior faixa de distribuição de tamanho de partículas e consequentemente alta polidispersividade (MUDALIGE et al., 2019).

O LBN apresentou maior Pdl médio entre as 3 amostras, 0,434, em decorrência do amadurecimento e crescimento de partículas para tamanhos intermediários apresentado para esta amostra, visualizados a partir do histograma. Seu desvio-padrão pode ser explicado principalmente pelo seu pico não característico observado em uma das medidas.

Os valores de Pdl para o LA e LPT foram similares, de 0,336 e 0,342 respectivamente. Contudo, o LA apresenta maior desvio-padrão, devido ao deslocamento observado em uma das suas medidas, enquanto o LPT apresenta menor desvio-padrão entre os três tratamentos.

A avaliação de diferenças significativas entre as medições de tamanho médio de partículas calculado foi realizada a partir de ANOVA, com valores obtidos apresentados na Tabela 2:

TABELA 2 - ANOVA para o diâmetro hidrodinâmico das partículas de borracha

Fonte	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média Quadrática
Amostras	22,7	2	11,4
Erro	881,7	6	146,9
Total	904,4	8	113,1
Valor-p	0,9	F	0,08

Fonte: Elaborada pelo autor.

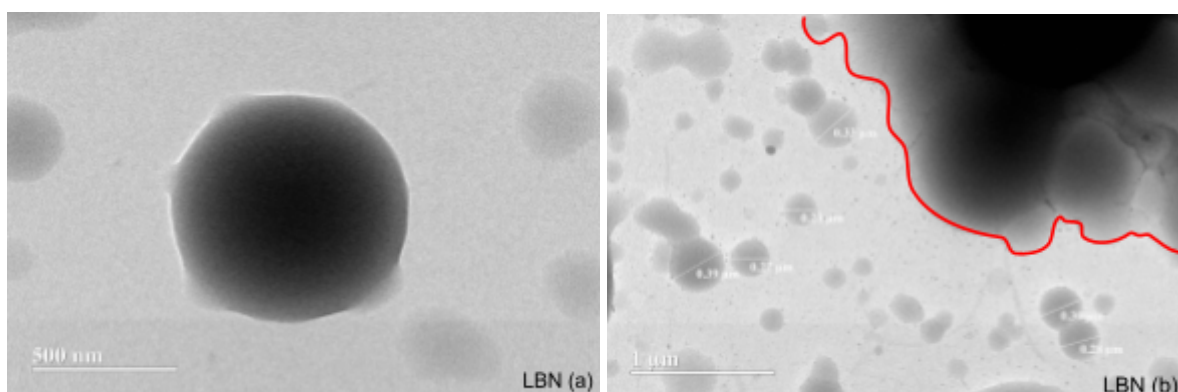
Conforme essa avaliação, não houve diferença estatística significativa entre as médias para os tratamentos de acordo com a ANOVA, devido ao valor-p superior a 0,05 e maior que o valor F. Dessa forma, conclui-se que os 3 tratamentos não possuem efeito sobre os diâmetros médios de partículas de borracha, ocorrendo apenas variações em termos de polidispersividade para o LBN.

4.2. Determinação da morfologia dos látices por MET

A MET foi selecionada como uma das técnicas de microscopia para a comparação morfológica das partículas de borracha dos látices analisados, sendo essa a primeira visualização do LPT por MET.

Para o LBN sem tratamento, foram observadas ambas partículas grandes e pequenas, representadas na Figura 9.

FIGURA 9 - Visualização de partículas no LBN.



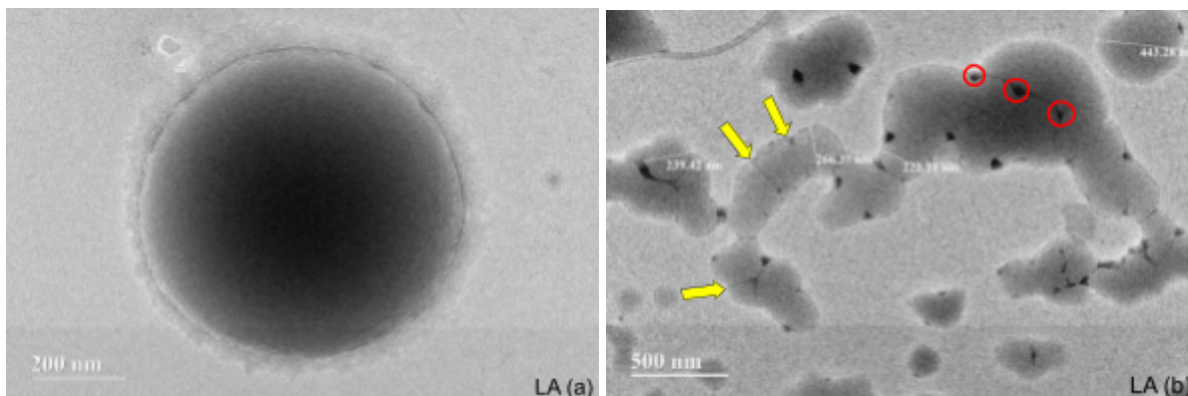
LBN (a) - Partícula grande de borracha observada no LBN, de aproximadamente 750 nm de diâmetro.

LBN (b) - Partículas grandes e pequenas observadas no LBN sem tratamento, com algumas medidas de diâmetro.

Nessa visualização, LBN (a) apresenta uma partícula grande de formato circular e LBN (b) uma representação ampla das partículas visualizadas, em que é possível perceber algumas partículas de diâmetro inferior a 400 nm e uma aglomeração de partículas, com algumas grandes e pequenas bem próximas, indicada na figura pelo perímetro em vermelho.

De maneira similar, o LA é apresentado na Figura 10.

FIGURA 10 - Visualização de partículas no LA.



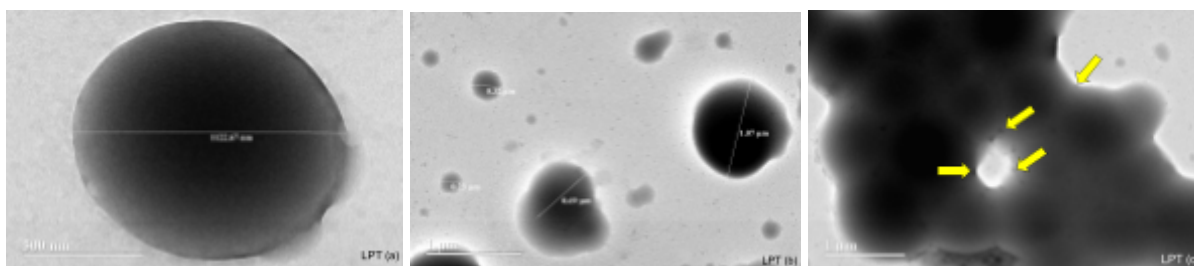
LA (a) - Partícula grande de borracha observada no tratamento de amônia, LA, de aproximadamente 700 nm de diâmetro.

LA (b) - Partículas grandes e pequenas em aglomeração observada no LA, com medição de alguns diâmetros.

No LA (a), foi possível perceber a camada de componentes não borracha distribuídos na superfície da partícula. Para LA (b), tem-se uma visão ampla apresentando diversas partículas pequenas, de diâmetro próximo de 200 nm e partículas maiores no canto superior direito, de 400 nm. Notam-se linhas e pontos de maior contraste, representando contatos e sobreposições entre partículas sem a sua coalescência. Alguns desses contatos presentes na amostra, causados pela sua aproximação e que causam deformações de partículas, são indicados por setas amarelas, enquanto sobreposições são indicadas por círculos vermelhos.

A Figura 11 apresenta as micrografias para o LPT.

FIGURA 11 - Visualização de partículas no LPT.



LPT (a) - Partícula grande observada no LPT, de 1122,67 nm.

LPT (b) - Diversas partículas no LPT, com indicação de diâmetros.

LPT (c) - Grande aglomerado com diversas partículas.

Para o LPT, observaram-se variações sobre a distribuição de partículas, com maior concentração em alguns pontos e demais espaços sem partículas, além de um maior contraste. Como mostrado em LPT (b), enquanto houve uma diminuição

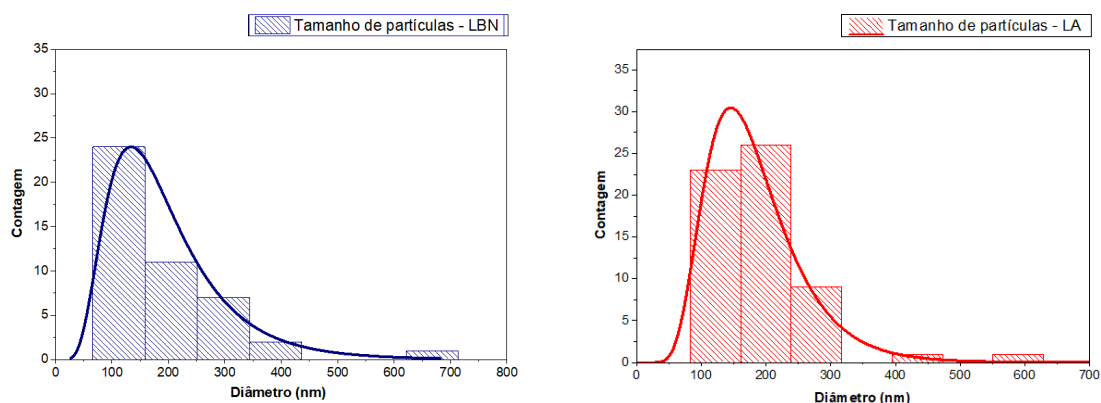
da frequência de partículas menores que 400 nm, quando comparado com filmes de LBN e LA, percebe-se que se formaram aglomerados de partículas de diversos tamanhos em outras regiões do filme LPT (c), nos quais podem ser observadas linhas de maior contraste que indicam o encontro de limites dessas partículas. Alguns desses contatos são destacados em LPT (c) a partir de setas amarelas.

Este comportamento de maior agregação observado no LPT pode ser atribuído às interações tanino-proteína, em uma possível complexação dos polifenóis simultaneamente com mais de uma partícula, aproximando as suas superfícies.

Para as imagens obtidas por MET, foi possível notar a interação interfacial entre algumas das partículas, que ocorre sem sua coalescência, a partir das linhas de contraste mais escuro em suas superfícies e sobreposições. Pode-se atribuir esse contato não destrutivo à metodologia de análise empregada na formação do filme sobre a placa de cobre revestida, utilizando grandes diluições, condições ambientes de secagem e avaliação imediata após a secagem do filme, ou também à presença de componentes não borracha, que impedem em um momento inicial a sua aglutinação em partículas maiores (WEI et al. 2020; WEI et al. 2022). Assim, nessa avaliação não houve formação de coágulos disformes no LBN, mesmo com ausência de preservante.

A partir das imagens LBN (b) e LA (b), foi realizada a contagem de partículas e seus diâmetros individuais foram medidos. A Figura 12 apresenta os histogramas de frequência de partículas em relação ao seu tamanho para o LBN e LA. Devido à grande proximidade e ao maior contraste apresentado para as imagens do LPT, não foi possível medir suas partículas individualmente para composição do histograma.

FIGURA 12 - Histogramas de contagem de partículas para o LBN e LA.



À esquerda, distribuição de partículas do LBN, com contagem de 45 partículas. À direita, distribuição de partículas do LA, com contagem de 60 partículas.

Fonte: Elaborada pelo autor

Os histogramas apontam uma contagem de partículas majoritariamente pequenas e poucas partículas grandes para ambos os látices, porém o LBN apresenta maior distribuição de partículas próximas de 60 a 150 nm e contagens decrescentes para as classes seguintes, enquanto o LA tem maior frequência de partículas de diâmetro 150 a 250 nm.

No entanto, ressalta-se que a contagem de partículas realizada através dessas imagens se mostrou pouco representativa para os diâmetros e sua distribuição nas amostras, sendo necessária a obtenção de outras imagens para avaliação de uma maior quantidade de partículas. Ainda assim, puderam ser avaliados na observação de MET os fenômenos de contato, superposição e aproximação, além de visualização da camada de componentes não borracha em filmes.

A variação entre os diâmetros medidos em comparação à DLS era esperada, dado que esta considera o diâmetro hidrodinâmico, que considera uma camada de solvatação, enquanto o MET apresentaria diâmetro seco, de menor valor. Ainda assim, foi possível perceber um padrão de distribuição para os dois látices contabilizados, com uma maior concentração de partículas pequenas de diâmetro entre 100 e 200 nm, diferenciando-se pela própria densidade de partículas para a imagem obtida, com menor número para o LBN e maior para o LA.

4.3. Determinação da superfície de filmes por MFA

Para se investigar a estabilidade da microestrutura em relação ao processo de formação de filmes e seu envelhecimento, a topografia e morfologia foram avaliadas pela MFA ao longo de 28 dias. A avaliação em cada período foi realizada a partir de amostras diferentes, sendo realizada a varredura de uma mesma área do filme para determinação de topografia e morfologia.

Para a topografia, as imagens representam o relevo apresentado sobre o suporte, de modo que regiões mais escuras, representam baixas alturas (vales) e regiões mais claras (picos), representam pontos mais altos.

Já na imagem de morfologia, é apresentado contraste determinado por interações atrativas e repulsivas entre sonda e amostra medidas pelo equipamento. Nesta avaliação, as regiões de maior contraste indicam a presença de material polimérico, definindo as partículas de borracha, e regiões mais claras, representando os interstícios.

As observações de topografia e morfologia podem ser consideradas equivalentes, já que elas se baseiam na definição de partículas. Na topografia, as partículas são visualizadas pelo relevo conferido, enquanto na morfologia são visualizadas pela variação de contraste.

A Figuras 13 e 14 apresentam as imagens geradas para essas avaliações de topografia e morfologia, respectivamente.

FIGURA 13 - Evolução temporal de topografia para os filmes de LBN, LA e LPT para 1, 7, 14, 21 e 28 dias.

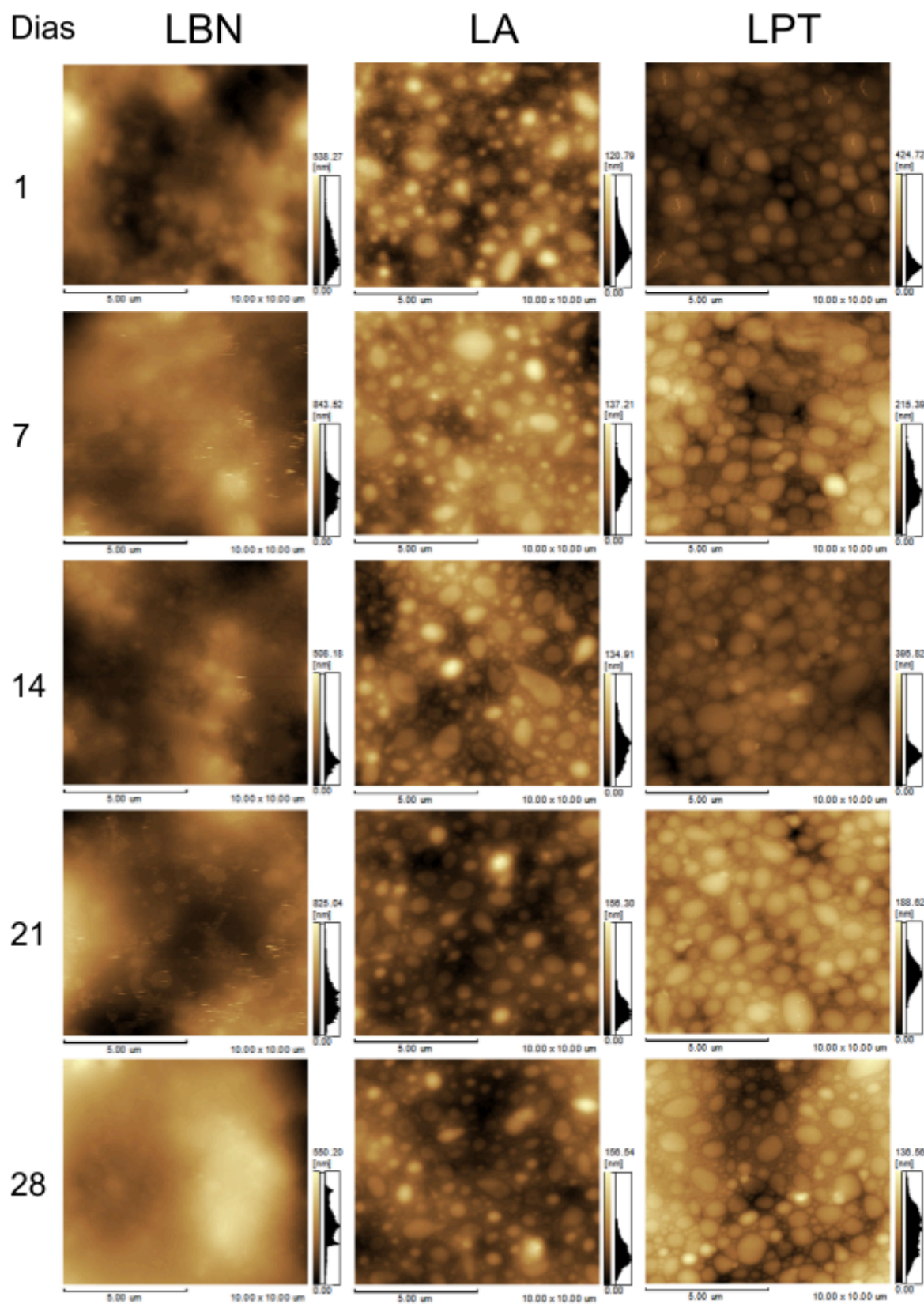
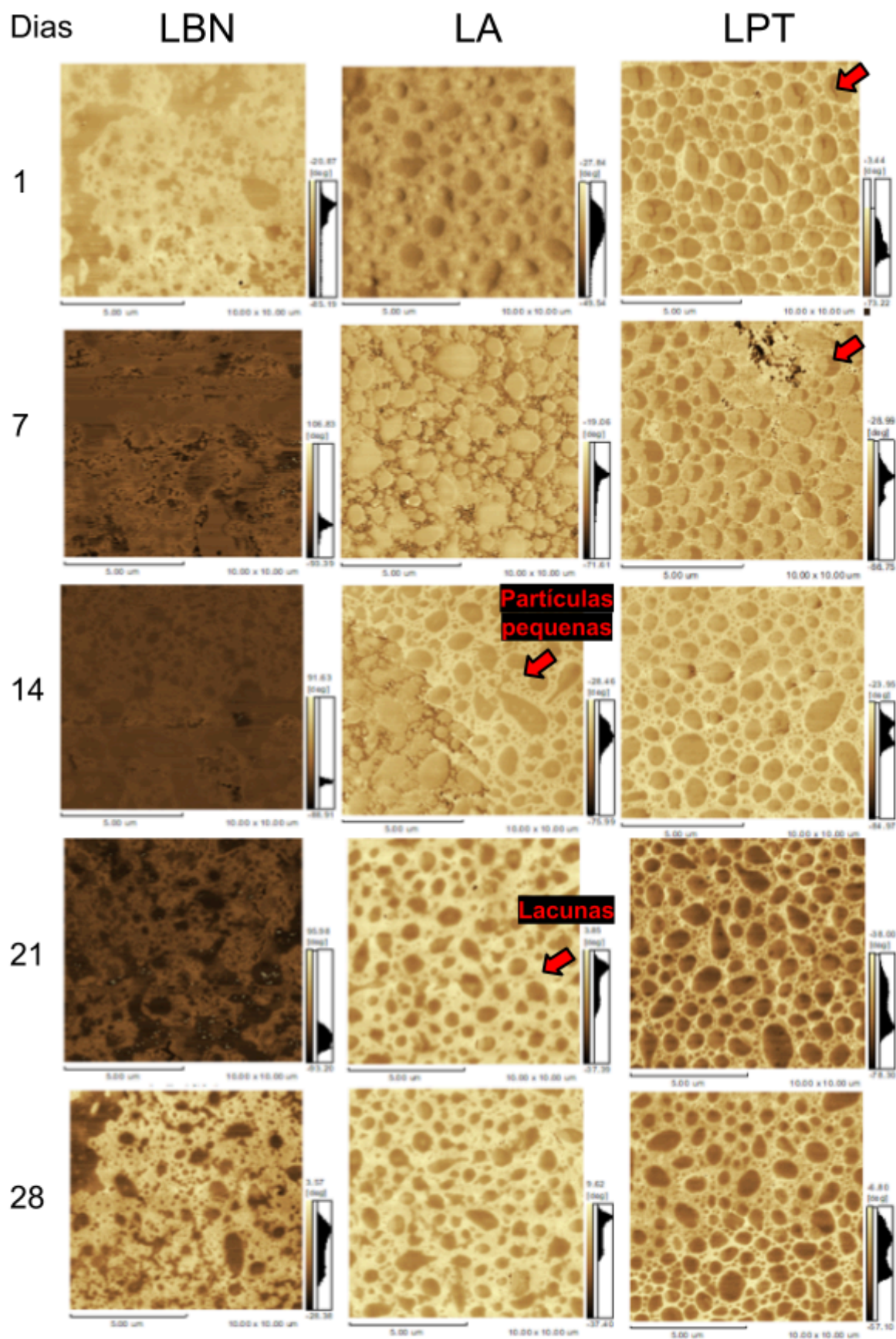


FIGURA 14 - Evolução temporal de morfologia para os filmes de LBN, LA e LPT para 1, 7, 14, 21 e 28 dias.



Após 24 horas de secagem dos filmes já foi possível notar grandes diferenças entre as amostras. O LBN perdeu completamente a definição de suas partículas devido à sua rápida coalescência, enquanto o LA apresenta boa definição, com partículas e interstícios bem delimitados, e o LPT apresenta a maior definição, sendo possível discernir completamente suas partículas maiores e menores que compõem os seus interstícios, além de apresentar pequenas áreas de maior contraste nos pontos mais altos de suas partículas, com observação indicada na imagem de morfologia.

Para a observação no 7º dia, o LBN mantém seu estado inicial sem definição de partículas, apresentando uma topografia que indica apenas seus coágulos. O LA ainda apresenta boa definição de partículas em sua topografia, porém seu filme teve maior contraste em partículas pequenas localizadas nos interstícios em relação às partículas maiores. Enquanto isso, o LPT ainda mantém sua conformação, sendo observado apenas um aumento das áreas escuras de suas partículas, indicada em sua morfologia. Estas áreas podem representar um fenômeno de assentamento ou secagem das partículas, conferindo variações de contraste ao longo de uma mesma partícula, enquanto o tempo vai passando e o filme se tornando mais velho.

No 14º dia percebe-se o avanço da coalescência para o LA, que apresenta partículas mais deformadas na avaliação de morfologia e há uma pequena redução da frequência de partículas menores. As partículas pequenas presentes nos interstícios entre partículas grandes são indicadas na imagem para essa avaliação. O LPT preserva suas partículas e elas se mostram completamente uniformes, não havendo diferenças de contraste como anteriormente, indicando uma finalização de sua secagem.

Para o 21º dia, o LA perde grande parte de suas partículas pequenas, e seus interstícios, antes ocupados por elas, são mostrados como lacunas entre partículas maiores como indicado na imagem.

Decorridos 28 dias, ocorrem poucas mudanças para os látices em relação ao intervalo de tempo anterior para o LA. O processo mais suave de coalescência para o LA, que se deu de maneira menos brusca devido à preservação promovida pela amônia, é evidenciado pelas partículas remanescentes, que se apresentam em estrutura menos disforme. Ao mesmo tempo, o LPT também não apresenta grandes variações, demonstrando estar em estágios iniciais de envelhecimento e

coalescência, com estrutura bem definida e distribuição clara de partículas grandes e pequenas.

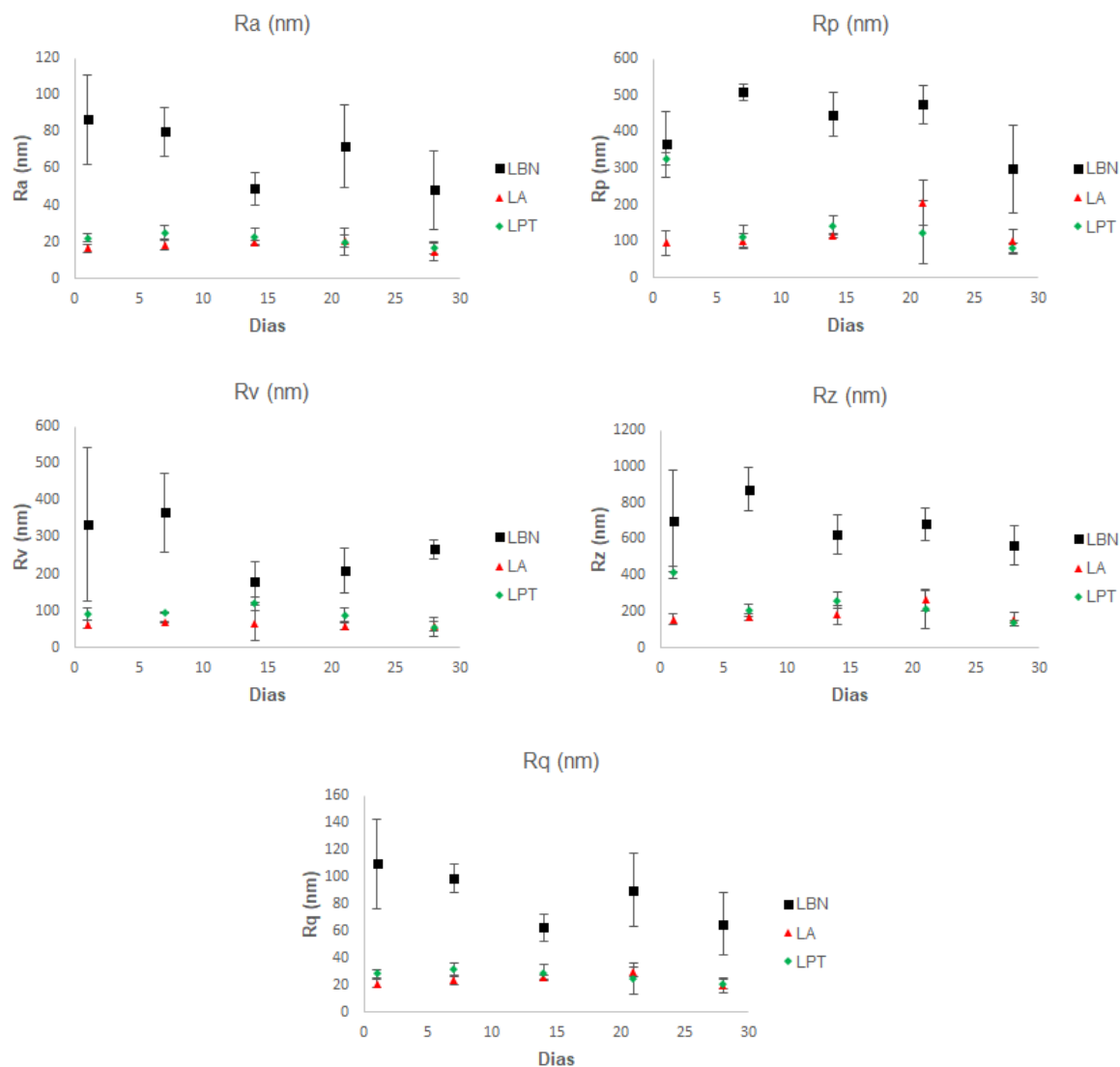
Observando o conjunto de imagens geradas por MFA para o LBN, durante o período de tempo avaliado de 28 dias, foi possível determinar visualmente os fenômenos de rearranjo, deformação, destruição da microestrutura e coalescência completa de partículas que envolvem a formação e envelhecimento de filmes propostos na literatura. As imagens das Figuras 13 e 14 são disponibilizadas no Apêndice A em tamanho ampliado, apontando a progressão temporal de filmes de LBN, LA e LPT a partir de microscopia de força atômica em pares de topografia e morfologia para cada período.

De maneira resumida, no filme *in natura* (LBN) as partículas rapidamente coagulam, com a aglomeração irregular em coágulos sem forma, havendo perda da microestrutura. Na amônia (LA), as partículas são mantidas preservadas pelas características químicas do aditivo e não sofrem formação expressiva de coágulos. Então, o processo de formação de filmes de amônia é definido principalmente pela coalescência das partículas, que é dada gradualmente pelo contato entre elas. O contato favorece a destruição da monocamada de componentes não borracha e o material polimérico dos núcleos se coalescem, refletido pela perda da forma das partículas e redução da quantidade de partículas pequenas nos interstícios, que coalescem primeiro devido à sua tendência de formar partículas maiores e mais termodinamicamente estáveis.

A presença do tanino entre as partículas (LPT) desacelera esse processo de tal forma que não é observada perda da microestrutura original. Assim, o filme se consolida sem a coalescência características dos outros filmes. Essas observações corroboram com resultados da literatura acerca da formação de filmes em látices que mantêm seus componentes não borracha (RIPPEL, 2003; SAKDAPIPANICH et al., 2015; SRIRING et al., 2020a; WEI et al., 2020).

Em avaliação quantitativa, foram determinados parâmetros de rugosidade de superfície: Ra, definida como a rugosidade média para a amostra; Rp, altura do maior pico do perfil da amostra; Rv, altura do menor vale; Rz, altura determinada entre o mais alto pico e mais baixo vale; e Rq, raiz do valor quadrático médio do perfil. Os dados referentes a cada parâmetro são apresentados na Figura 15:

FIGURA 15 - Medidas de rugosidades avaliadas para os três látices.



Ra (nm) - Medidas de rugosidade média das superfícies.

Rp (nm) - Altura máxima de pico das superfícies.

Rv (nm) - Profundidade máxima do vale das superfícies.

Rz (nm) - Altura entre maior pico e menor vale das superfícies.

Rq (nm) - Raiz do valor quadrático médio para medidas de rugosidade das superfícies.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Entre estas análises, foi observado que o LBN possuiu maiores valores para todas as medidas de rugosidade, enquanto, de maneira geral, o LPT e o LA apresentaram valores próximos um do outro e não tiveram grandes variações durante o todo o experimento.

Em decorrência do método de deposição dos filmes para realização da MFA, foi possível estimar que, para o LBN, a rápida coagulação e deposição de material polimérico ocorre durante o *dip-coating* devido à ausência de preservante que mantenha sua estabilidade. Assim, é favorecida a produção de filmes de maior rugosidade máxima, mínima e média, além de maiores valores de erro no LBN, mesmo que utilizado tempo similar de contato na imersão para os outros tratamentos.

A preservação de partículas promovida no LA e no LPT é exibida principalmente nos valores de rugosidade Ra e Rq consistentes para todo o período dessas amostras, ambas apresentando baixo erro em relação ao LBN. Por outro lado, deve-se notar que as diferenças de morfologia observadas no LPT e LA são pouco refletidas em suas medidas de rugosidade, assumindo valores próximos.

Foi possível observar quedas suaves de rugosidade para ambos tratamentos ao longo do tempo, indicando que o envelhecimento os afeta de maneira similar em relação ao processo de achatamento do filme. As medidas de rugosidade média Ra desses tratamentos são correspondentes à literatura, com medidas próximas de 20 nm (SRIRING et al., 2020a; WEI et al., 2020).

Ressalta-se que a interpretação de dados de rugosidade observados para estes filmes é afetada pelas próprias variações de rugosidade do meio suporte e presentes mesmo em escala atômica, devido à sua condição amorfa (GIRO, 2014).

Ainda, a resistência de componentes não borracha no LPT possui desdobramentos importantes, ao indicar um processo de formação de filmes em que podem ser afetadas as suas características físico-mecânicas.

É reconhecido que a borracha natural apresenta maior *green strenght* que o poli-isopreno sintético devido aos seus componentes não borracha. Além disso, a confecção de artefatos de borracha por meio prensagem a quente do material seco também apresenta desempenho pior quando comparado à fabricação utilizando

moldagem do látex quando em sua forma líquida, indicando um possível efeito positivo da desaceleração do processo de coagulação (AMNUAYPORNRSRI et al., 2009).

Considerando que esta propriedade está atribuída às interações de grupos polares, entrelaçamento de cadeias e cristalização sob tensão (TOKI et al., 2008), é esperado que a manutenção da microestrutura das partículas de borracha e as interações promovidas pelas moléculas de tanino sejam capazes de gerar filmes com melhores propriedades mecânicas e *green strenght*.

Pode-se citar como possível consequência da interação tanino-proteína, a aproximação de partículas de borracha. A complexação das proteínas está relacionada à sua reação com os polifenóis do tanino, que podem interagir com diversas partículas de maneira simultânea devido à sua abundância de hidroxilas. Essa interação simultânea de partículas de borracha com uma mesma molécula de tanino, agindo como um ponto de ligação em comum, favorece sua aproximação.

4.4. Determinação da resistência à tração e alongamento na ruptura

Foi possível perceber diferenças claras de coloração entre as luvas preservadas com diferentes látices, com a luva preservada com amônia apresentando aspecto branco, próximo do látex *in natura*, enquanto a luva preservada com tanino possui forte tingimento marrom, proveniente da cor desse componente. Exemplos das luvas produzidas a partir do LA e LPT são apresentadas nas Figura 16.

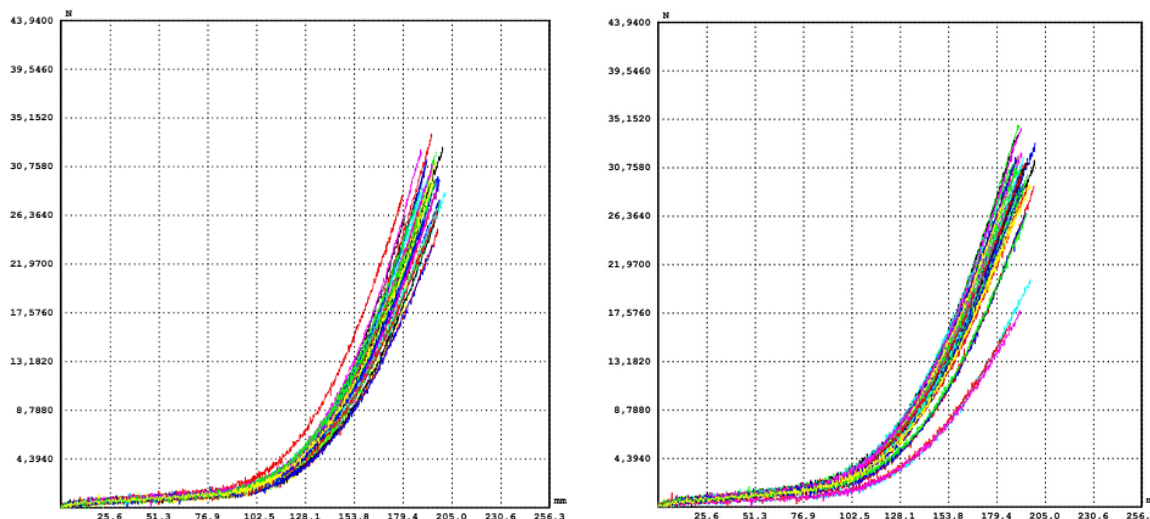
FIGURA 16 - Luvas LA e LPT.



Fontes: Relatório de Ensaio No. SAU/ID-384.522/1/23 e No. SAU/ID-384.522/2/23 - Falcão Bauer.

As curvas de ensaio de tração são apresentadas na Figura 17.

FIGURA 17 - Ensaio de tração para corpos de prova de filmes vulcanizados de LA e LPT.



Alongamento (mm) por força (N) para as luvas LA (esquerda) e LPT (direita).

Fontes: Relatório de Ensaio No. SAU/ID-384.522/1/23 e No. SAU/ID-384.522/2/23 - Falcão Bauer.

A comparação das propriedades mecânicas foi realizada a partir das médias aritméticas calculadas a partir dos valores obtidos através dos ensaios de tração para a força máxima e alongamento de ruptura dos corpos de prova. Os resultados são apresentados na Tabela 3.

TABELA 3 - Valores médios e desvio-padrão de força máxima, alongamento linear e alongamento na ruptura obtidos nos ensaios de tração.

Amostra		Força Máxima média (N)	Alongamento Linear médio em carga máxima (mm)	Alongamento médio na ruptura (%)
LA	Valor médio	28,1765	192,5	869,2
	Desvio padrão	3,2011	5,8	31,3
LPT	Valor médio	29,1822	191,6	865,4
	Desvio padrão	3,8823	4,8	27

Fonte: Elaborada pelo autor

Assim, determinou-se através do ensaio de tração forças máximas médias resistidas pelos corpos de prova de 28,1765 N para o LA e 29,1822 N para o LPT e alongamento na ruptura de 869,2% para o LA e 865,4% para o LPT. Para avaliar se

houve diferença estatística entre os valores médios calculados, foi aplicada a ANOVA. A tabela 4 apresenta esses valores para a força máxima de tração:

TABELA 4 - ANOVA para a força máxima medida nos ensaios de tração

Fonte	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média Quadrática
Amostras	78,6856	1	78,6856
Erro	468,3516	71	6,5965
Total	547,0372	72	7,5977
Valor-p	0,0009	F	11,9264

Fonte: Elaborada pelo autor

A ANOVA para a força máxima medida nos ensaios de tração demonstrou que, apesar de apresentarem valores próximos, as médias para as luvas de LA e LPT não podem ser consideradas iguais estatisticamente, devido ao valor-p significativo e elevado valor F.

Ainda assim, ressalta-se a reduzida diferença entre as resistências à tração observadas. Nesse sentido, o processo de deposição de luvas utilizado demonstrou eficiência similar para produção de filmes tanto para o tratamento de amônia, já consolidado, quanto para o tratamento de tanino, de modo que a produção de artigos a partir do LPT se mostra viável, de resistência semelhante e permite a retirada da amônia presente nos processos produtivos aplicados industrialmente, destacando-se em relação ao LA.

O alongamento na ruptura para ambos os látices se manteve dentro de valores descritos na literatura, que abrange uma faixa de 650 a 1150% a depender da composição do sistema elastomérico (RAMLI, 2010; GHANI, 2019; BLACKLEY, 1997).

A reticulação promovida pela vulcanização representa uma alteração fundamental na estrutura do látex, pela união permanente de cadeias de polímero a partir da formação de ligações de enxofre. É importante notar que apesar da destruição das estruturas que formavam as partículas de borracha, os filmes formados durante esse processo ainda mantêm seus componentes não borracha de

maneira dispersa para ambos os tratamentos (AKIBA; HASHIM, 1997; BLACKLEY, 1997).

Ressalta-se que os antioxidantes externos em composições elastoméricas de borracha são de grande interesse na indústria do LBN (BLACKLEY, 1997), proporcionando aumento da estabilidade termo-oxidativa para impedir desgaste devido a estresses gerados por temperaturas altas ou condições oxidativas durante processos produtivos e aplicações finais (WEI et al, 2022). Nesse sentido, o tanino se apresenta como uma fonte natural de polifenóis de características antioxidantes, elevando o valor agregado da preservação do látex a partir desse sistema.

5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

As análises coloidais, morfológicas e topológicas neste trabalho compuseram um avanço inédito sobre a avaliação de partículas de borracha e filmes tratados com tanino, além de constituírem os primeiros estudos da caracterização mecânica de seus filmes vulcanizados, que demonstram perspectivas de seu uso como novo tratamento do látex de borracha natural.

A análise coloidal evidenciou que não houveram diferenças estatísticas de diâmetro hidrodinâmico médio das partículas de borracha entre os 3 tratamentos, sendo afetada apenas a sua distribuição para o LBN, que apresenta maior polidispersividade, devido à coalescência de partículas menores em maiores por amadurecimento de Ostwald.

A partir dos estudos morfológicos por MFA e MET, foi possível perceber clara diferença do LPT em relação aos outros tratamentos, pois este apresentou maior estabilidade durante o envelhecimento e capacidade de manutenção da sua microestrutura durante um período de 28 dias, além de observações sobre a aproximação de partículas causada pela complexação de moléculas de tanino com proteínas.

O estabelecimento de um processo produtivo para o tanino e a confecção de corpos de prova vulcanizados a partir de látices em condições de colheita e processamento semelhantes possibilitou a sua análise comparativa, evidenciando valores similares de resistência à tração e alongamento na ruptura para o LA e o LPT. Ademais, comprovou-se a possibilidade de aplicações em contextos industriais deste látex tratado com tanino como substituto ao LA, evitando a utilização de amônia nesses processos.

Como possibilidades de trabalhos futuros, propõe-se a avaliação das características mecânicas de filmes de borracha não vulcanizada para os diferentes tratamentos, permitindo a análise direta de *green strenght*. Além disso, podem ser estudada a diversificação de métodos de deposição e diferentes aditivos a serem aplicados durante o processo, investigando possíveis produtos confeccionados com o LPT.

Por fim, também é proposto como trabalho futuro, a avaliação do tanino como um antioxidante em sistemas de vulcanização, em função de sua estrutura

polifenólica, apresentando anéis fenólicos e hidroxilas, com potencial propriedade antioxidante.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 14724**: informação e documentação: trabalhos acadêmicos: apresentação. Rio de Janeiro, 2024.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 10282**: Luvas cirúrgicas de borracha estéreis de uso único — Especificação. Rio de Janeiro, 2014.

AKIBA, M.; HASHIM, A. S. **Vulcanization and crosslinking in elastomers** Progress in Polymer Science (Oxford), 1997. DOI: 10.1016/S0079-6700(96)00015-9.

AMNUAYPORNTRI, Sureerut; SAKDAPIPANICH, Jitladda; TANAKA, Yasuyuki. **Green Strength of Natural Rubber: The Origin of the Stress-Strain Behavior of Natural Rubber**. Journal of Applied Polymer Science, v. 111, p. 2127–2133, 2009. DOI: 10.1002/app.29226.

BERTHELOT, Karine; LECOMTE, Sophie; ESTEVEZ, Yannick; ZHENDRE, Vanessa; HENRY, Sarah; THÉVENOT, Julie; DUFOURC, Erick J.; ALVES, Isabel D.; PERUCH, Frédéric. **Rubber particle proteins, HbREF and HbSRPP, show different interactions with model membranes**. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes, v. 1838, n. 1, Part B, p. 287–299, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2013.08.025>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0005273613003052>.

BLACKLEY, D. C. Preparation of solutions, dispersions and emulsions for latex compounding. **Polymer Latices: Science and Technology Volume 3: Applications of latices**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1997. p. 1–33.

BOTTIER, Céline. **Chapter Seven - Biochemical composition of Hevea brasiliensis latex: A focus on the protein, lipid, carbohydrate and mineral contents**. In: NAWROT, Robert (org.). Latex, Laticifers and Their Molecular Components. Advances in Botanical Research: Academic Press, 2020. v. 93p. 201–237. DOI: <https://doi.org/10.1016/bs.abr.2019.11.003>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0065229619301090>.

BURFIELD, David R.; TANAKA, Yasuyuki. **Cold crystallization of natural rubber and its synthetic analogues: The influence of chain microstructure**. Polymer, [S. l.], v. 28, n. 6, p. 907–910, 1987. DOI: 10.1016/0032-3861(87)90161-3.

CARRETERO–GONZÁLEZ, J. et al. **Molecular dynamics of natural rubber as revealed by dielectric spectroscopy: The role of natural cross-linking.** *Soft Matter*, v. 6, n. 15, p. 3636–3642, 2010.

CHAIKUM POLLERT, Oraphin; YAMAMOTO, Yoshimasa; SUCHIVA, Krisda; KAWAHARA, Seiichi. **Mechanical properties and cross-linking structure of cross-linked natural rubber.** *Polymer Journal*, v. 44, n. 8, p. 772–777, 2012. DOI: 10.1038/pj.2012.112. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/pj.2012.112>.

CHEN, Lijuan; GUO, Xiaohui; LUO, Yuanfang; JIA, Zhixin; BAI, Jie; CHEN, Yongjun; JIA, Demin. **Effect of novel supported vulcanizing agent on the interfacial interaction and strain-induced crystallization properties of natural rubber nanocomposites.** *Polymer*, v. 148, 2018. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.06.058.

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, 1 mar. 2012.

D'AUZAC, J.; JACOB, Jean Louis. **The composition of latex from *Hevea Brasiliensis* as a laticiferous cytoplasm.** *In: Physiology of Rubber Tree Latex: The Laticiferous Cell and Latex - A Model of Cytoplasm.* 2018. DOI: 10.1201/9781351075695.

DALL'ANTONIA, Ana C.; MARTINS, Maria A.; MORENO, Rogério M. B.; MATTOSO, Luiz H. C.; GONÇALVES, Paulo S.; JOB, Aldo E. **Caracterização mecânica e térmica da borracha natural formulada e vulcanizada dos clones: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600.** *Polímeros*, v. 19, n. 1, p. 63–71, 2009. DOI: 10.1590/s0104-14282009000100015.

DAVIES, Barbara. **Natural rubber — Its engineering characteristics.** *Materials & Design*, v. 7, n. 2, p. 68–74, 1986. DOI: 10.1016/S0261-3069(86)80004-8.

DOBLER, F. et al. **Coalescence mechanisms of polymer colloids: I. Coalescence under the influence of particle-water interfacial tension.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 152, n. 1, p. 1–11, 1 ago. 1992.

FALCÃO-BAUER. **Relatório de Ensaio No SAU/ID-384.522/1/23.** São Paulo: Márcio Julio Finatto, 2023.

FALCÃO-BAUER. **Relatório de Ensaio No SAU/ID-384.522/2/23.** São Paulo:

Márcio Julio Finatto, 2023.

FISHER, Harry L. **VULCANIZATION OF RUBBER** *Vulcanization of Rubber*. Industrial & Engineering Chemistry, v. 31, n. 11, p. 1381–1389, 1939. DOI: 10.1021/ie50359a015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie50359a015>.

FREDERIX, P.; LINFORD, M. **Surface Analysis by Atomic Force Microscopy (AFM): Its Various Modes, Capabilities, and Comparison to and Integration with other Techniques**. Vacuum Technology & Coating, 1 mar. 2017.

GHANI, H. et al. **Effect of Bio Fillers on Mechanical Properties of Natural Rubber Latex Films**. Key Engineering Materials, v. 797, p. 249–254, 28 mar. 2019.

GIRO, R. et al. **Multi-Scale Modeling of Wetting: Effects of Surface Roughness**. fev. 2014.

GOMEZ, J. B.; HAMZAH. **Particle Size Distribution in Hevea Latex — Some Observations on the Electron Microscopic Method**. J. Nat. Rub. Res., [S. l.], v. 4, n. 3, 1989.

JOHN, C.K., WONG, N.P., CHIN, H.C., RAMA RAO, P.S. AND ABDUL LATIFF. **Further Development in Hevea Latex Preservation Proceeding International Rubber Conference**. Kuala Lumpur, pp. 451-467, 1985.

JOHN, C. K. AND VERSTRAETE, W. **Microbial Deterioration and Preservation of Hevea Latex Paper**. Fourth International Biodeterioration Symposium, Berlin, 1978.

JOHN, C.K., WONG, N.P., CHIN, H.C., LATIFF, A. AND LIM, H.S. **Recent Development in Natural Rubber Latex Preservation Proceeding Rubber Research**. Institute, Malaysia Rubber Growers' Conference, Kuala Lumpur, pp. 320-341, 1986.

KELSEY, R. H.; HANSON, E. E. **A Method for Preparing Rubber Latex Specimens for the Electron Microscope**. Journal of Applied Physics, [S. l.], v. 17, n. 8, p. 675–677, 1946. DOI: 10.1063/1.1707768. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1707768>.

KERCHE, Leandra; CAVALCANTE, Dalita; JOB, Aldo. **Natural Rubber Latex Biomaterials in Bone Regenerative Medicine**. DOI: 10.5772/intechopen.69855.

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.

MISHRA, P. et al. **Descriptive Statistics and Normality Tests for Statistical Data**. Annals of Cardiac Anaesthesia, v. 22, n. 1, 2019.

MOROZOV, Ilya A. **Structural–Mechanical AFM Study of Surface Defects in Natural Rubber Vulcanizates**. *Macromolecules*, v. 49, n. 16, p. 5985–5992, 2016. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01309. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01309>.

PASTORE JUNIOR, Floriano. **Tratamento do látex de borracha natural com tanino vegetal**. 2017.

RAGHAVAN VIJAYARAM, Thoguluva. **SA TECHNICAL REVIEW ON RUBBER**. International Journal on Design and Manufacturing Technologies, [S. l.], v. 3, n. 1, 2009. DOI: 10.18000/ijodam.70043.

RAMLI, R.; AMIR, M. **Effect of Filler on Physical Properties and Surface Morphology of Natural Rubber Latex Films**. Journal of Rubber Research, v. 13, 29 out. 2010.

RIPPEL, M. M. et al. **Skim and cream natural rubber particles: colloidal properties, coalescence and film formation**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 268, n. 2, p. 330–340, 15 dez. 2003.

RODGERS, Brendan. **Rubber Compounding: Chemistry and Applications, Second Edition**. 2015. DOI: 10.1201/b18931.

SAKDAPIPANICH, Jitladda; KALAH, Ruttapoom; NIMPAIBOON, Adun; HO, Chee Cheong. **Influence of mixed layer of proteins and phospholipids on the unique film formation behavior of Hevea natural rubber latex**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, [S. l.], v. 466, p. 100–106, 2015. DOI: 10.1016/J.COLSURFA.2014.10.056.

SANSATSADEEKUL J, SAKDAPIPANICH J, ROJRUTHAI P. **Characterization of associated proteins and phospholipids in natural rubber latex**. J Biosci Bioeng. 2011 Jun;111(6):628-34. doi: 10.1016/j.jbiosc.2011.01.013.

SOMARATHNA, Y. R.; SAMARASINGHE, I. H. K.; SIRIWARDENA, S.; DE SILVA, D.; MALLIKARACHCHI, D. V. D. **Effect of nanoZnO over conventional ZnO on preservation of concentrated natural rubber latex**. Journal of the Rubber Research Institute of Sri Lanka, v. 98, n. 0, p. 65, 2018. DOI: 10.4038/jrrisl.v98i0.1876.

SURFACE Roughness Parameters. KEYENCE, 2025. Disponível em: <<https://www.keyence.com/ss/products/microscope/roughness/line/parameters.jsp>>. Acesso em: 27 de janeiro de 2025.

SRIRING, Manus; NIMPAIBOON, Adun; KUMARN, Sirirat; HIGAKI, Keiko; HIGAKI, Yuji; KOJIO, Ken; TAKAHARA, Atsushi; HO, Chee Cheong; SAKDAPIPANICH, Jitladda. **Film formation process of natural rubber latex particles: roles of the particle size and distribution of non-rubber species on film microstructure.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 592, p. 124571, 2020. b. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.124571. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775720301643>. Acesso em: 27 jul. 2021.

TOKI, S. et al. **Multi-scaled microstructures in natural rubber characterized by synchrotron X-ray scattering and optical microscopy.** Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, v. 46, n. 22, p. 2456–2464, 2008.

WEI, Yan Chan; XIA, Jie Hui; ZHANG, Ling; ZHENG, Ting Ting; LIAO, Shuangquan. **Influence of non-rubber components on film formation behavior of natural rubber latex.** Colloid and Polymer Science, [S. l.], v. 298, n. 9, p. 1263–1271, 2020. DOI:10.1007/s00396-020-04703-7.

WEI, Yan Chan; XIE, Wen Yi; HE, Meng Fan; ZHU, Ding; LIU, Shuang; ZHANG, Ling; LIAO, Shuangquan. **The role of non-rubber components acting as endogenous antioxidants on thermal-oxidative aging behavior of natural rubber.** Polymer Testing, v. 111, n. February, p. 107614, 2022. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2022.107614. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107614>.

XIE, Zheng-Tian; LUO, Ming-Chao; HUANG, Cheng; WEI, Lai-Yun; LIU, Yu-Hang; FU, Xuan; HUANG, Guangsu; WU, Jinrong. **Effects of graphene oxide on the strain-induced crystallization and mechanical properties of natural rubber crosslinked by different vulcanization systems.** Polymer, [S. l.], v. 151, p. 279–286, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.07.067>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386118306736>.

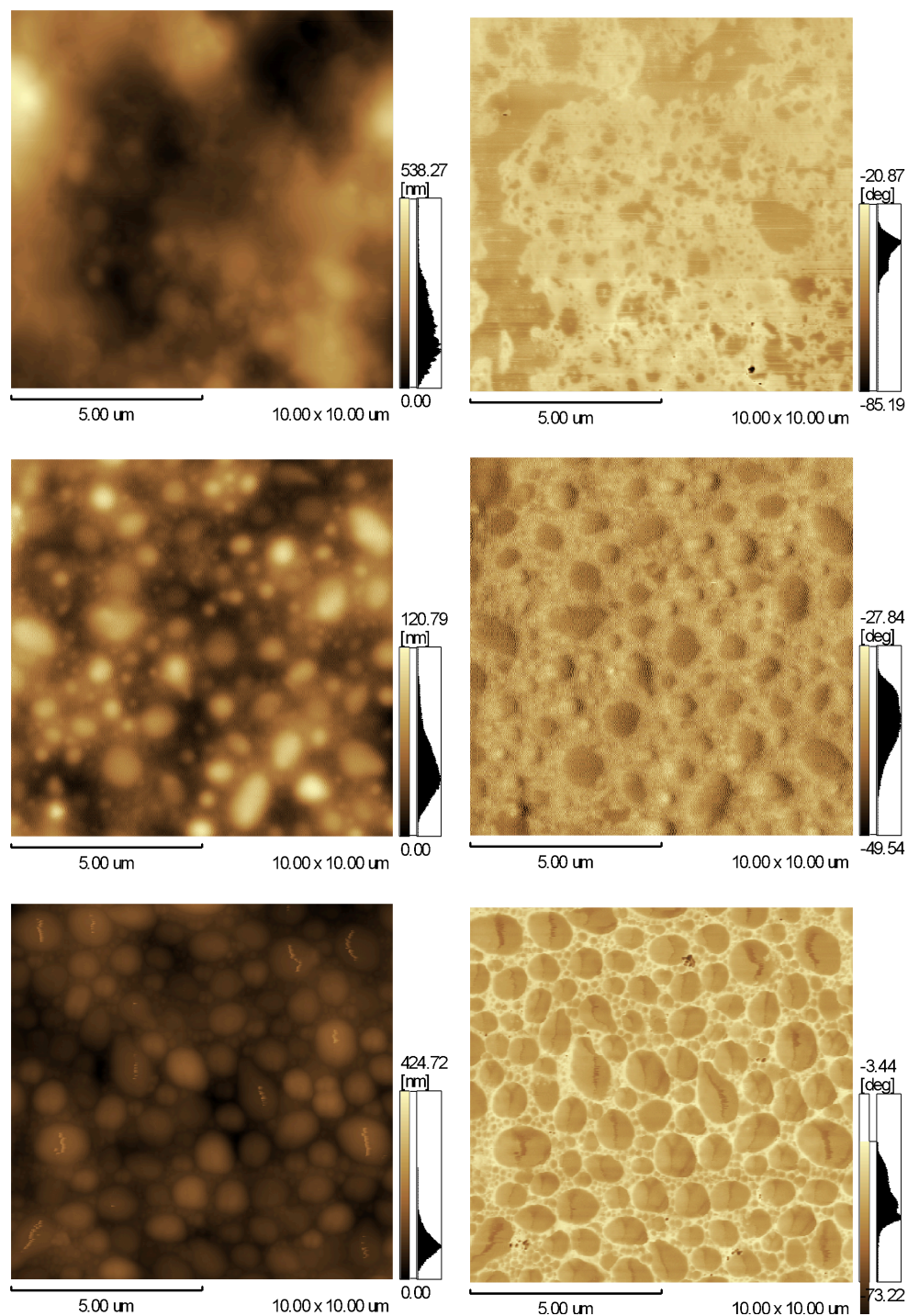
YUANBING, Zhou; KOSUGI, Kenichiro; YAMAMOTO, Yoshimasa; KAWAHARA, Seiichi. Effect of non-rubber components on the mechanical properties of natural rubber: **Effect of Non-Rubber Components on the Mechanical**

Properties of NR. Polymers for Advanced Technologies, v. 28, 2016. DOI: 10.1002/pat.3870.

ZUHAINIS, Saad Wan; HASSAN, Aziana Abu; SINGH, Manroshan; MOHAMAD, Rosfarizan. **Microbial Surfactant for Preservation of Natural Rubber Latex BT** - Beneficial Microorganisms in Agriculture, Aquaculture and Other Areas. In: LIONG, Min-Tze (org.). Cham: Springer International Publishing, 2015. p. 101–128. DOI: 10.1007/978-3-319-23183-9_6. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-3-319-23183-9_6.

APÊNDICE A - PROGRESSÃO TEMPORAL DE FILMES DE LBN, LA E LPT

FIGURA 18 - Topografia e morfologia de filmes de LBN, LA e LPT após 1 dia.

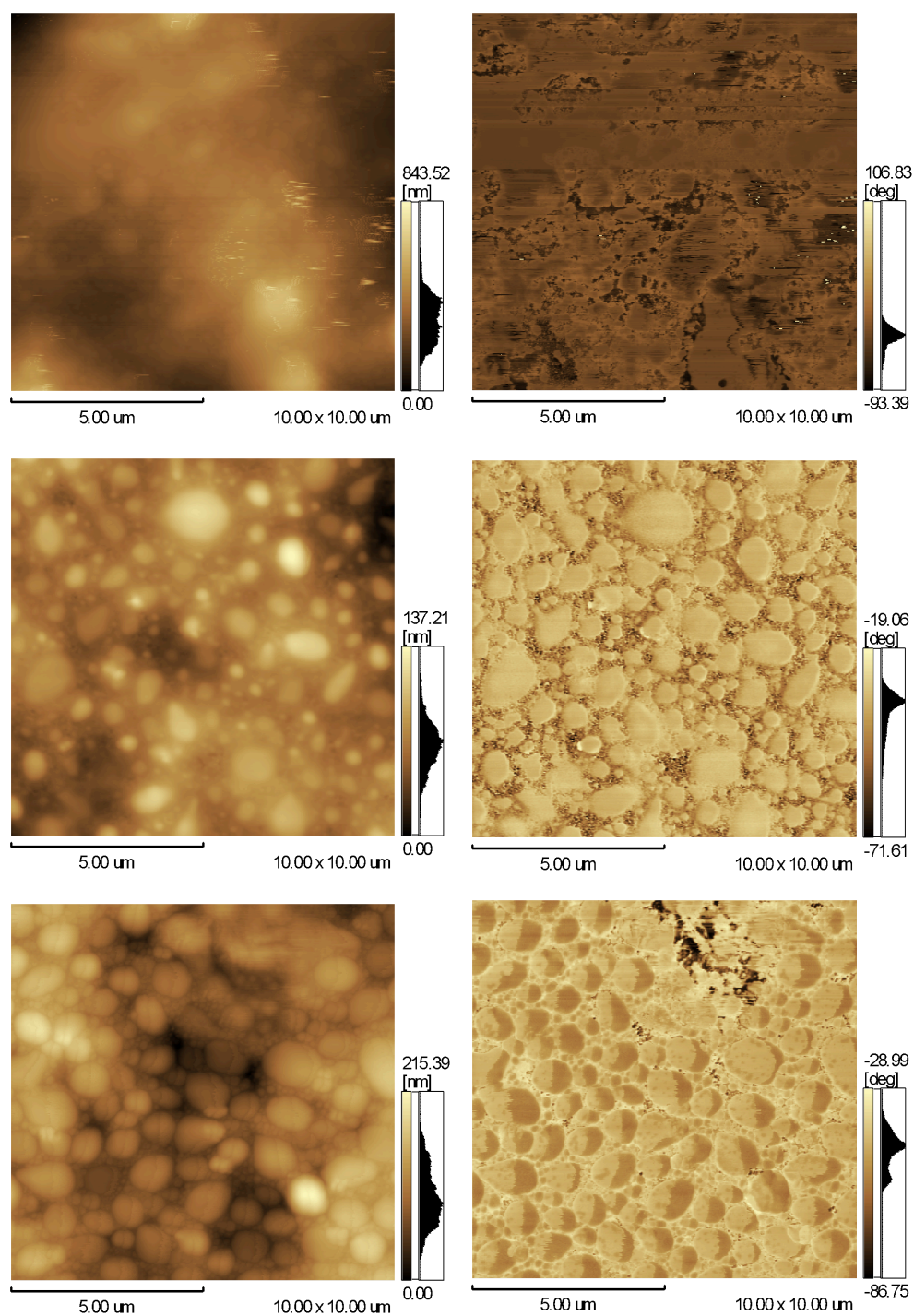


Coluna esquerda: Topografia

Coluna direita: Morfologia

São ordenados: Superior, LPT; ao centro, LA; e inferior, LPT.

FIGURA 19 - Topografia e morfologia de filmes de LBN, LA e LPT após 7 dias.

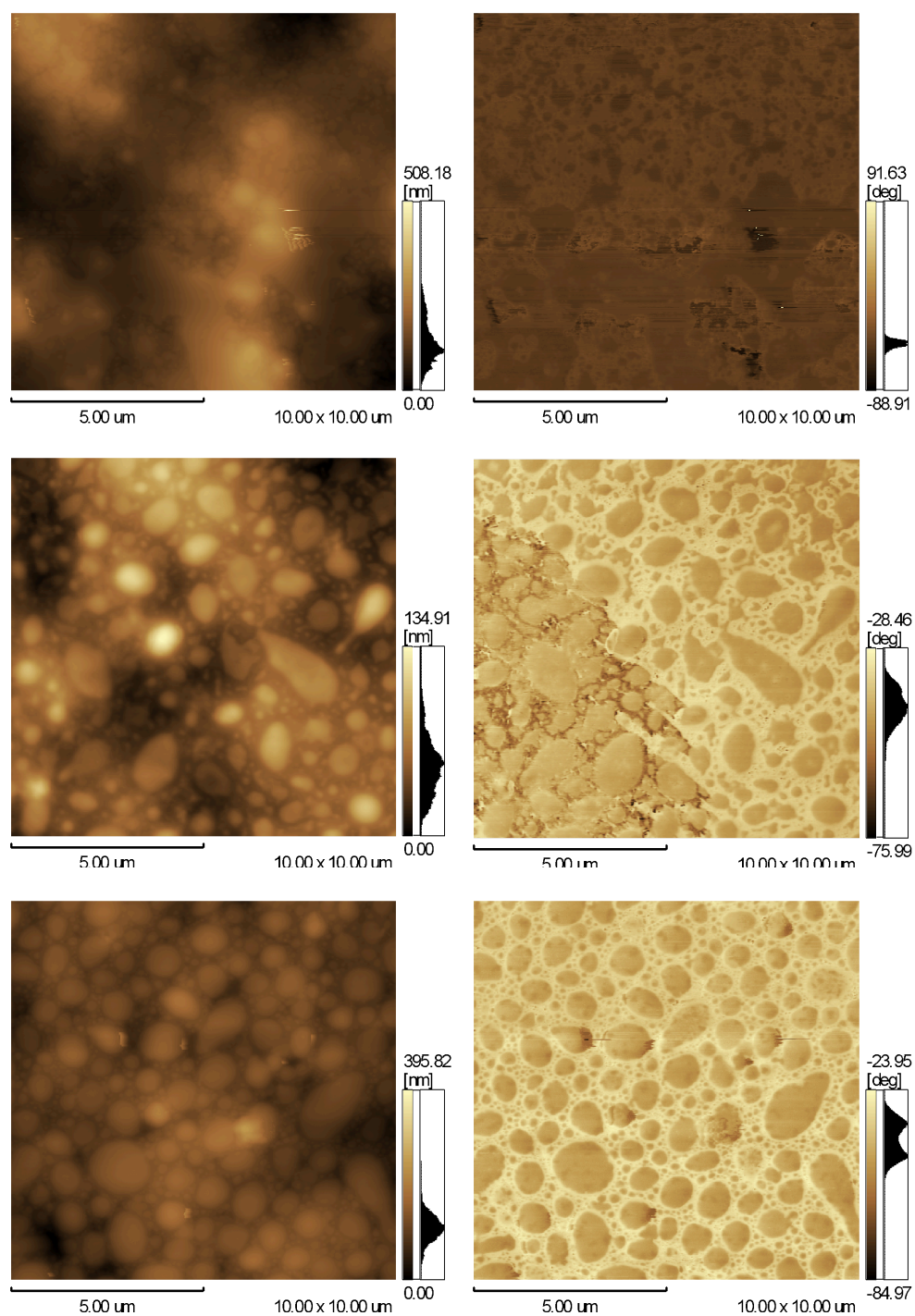


Coluna esquerda: Topografia

Coluna direita: Morfologia

São ordenados: Superior, LPT; ao centro, LA; e inferior, LPT.

FIGURA 20 - Topografia e morfologia de filmes de LBN, LA e LPT após 14 dias.

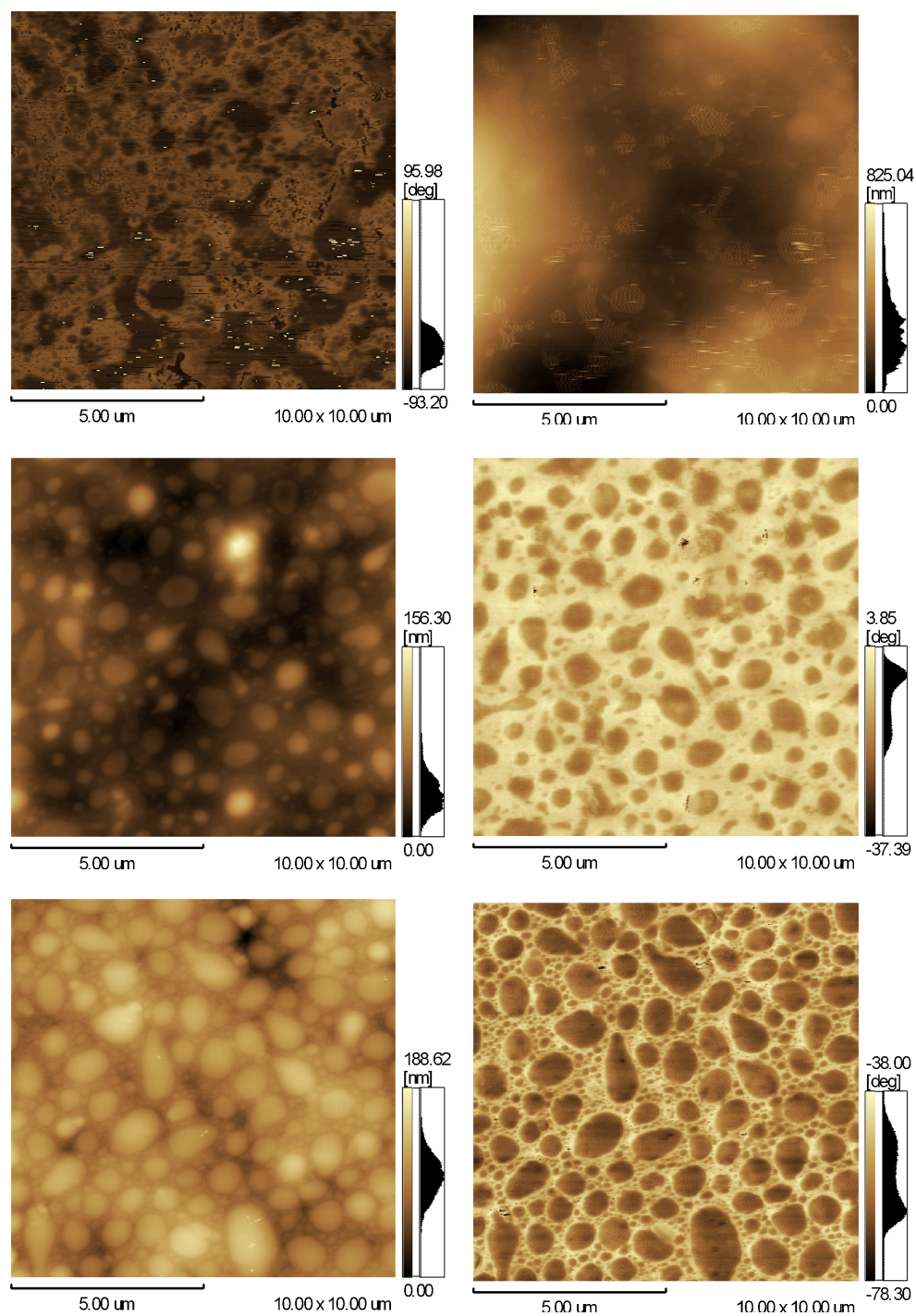


Coluna esquerda: Topografia

Coluna direita: Morfologia

São ordenados: Superior, LPT; ao centro, LA; e inferior, LPT.

FIGURA 21 - Topografia e morfologia de filmes de LBN, LA e LPT após 21 dias.

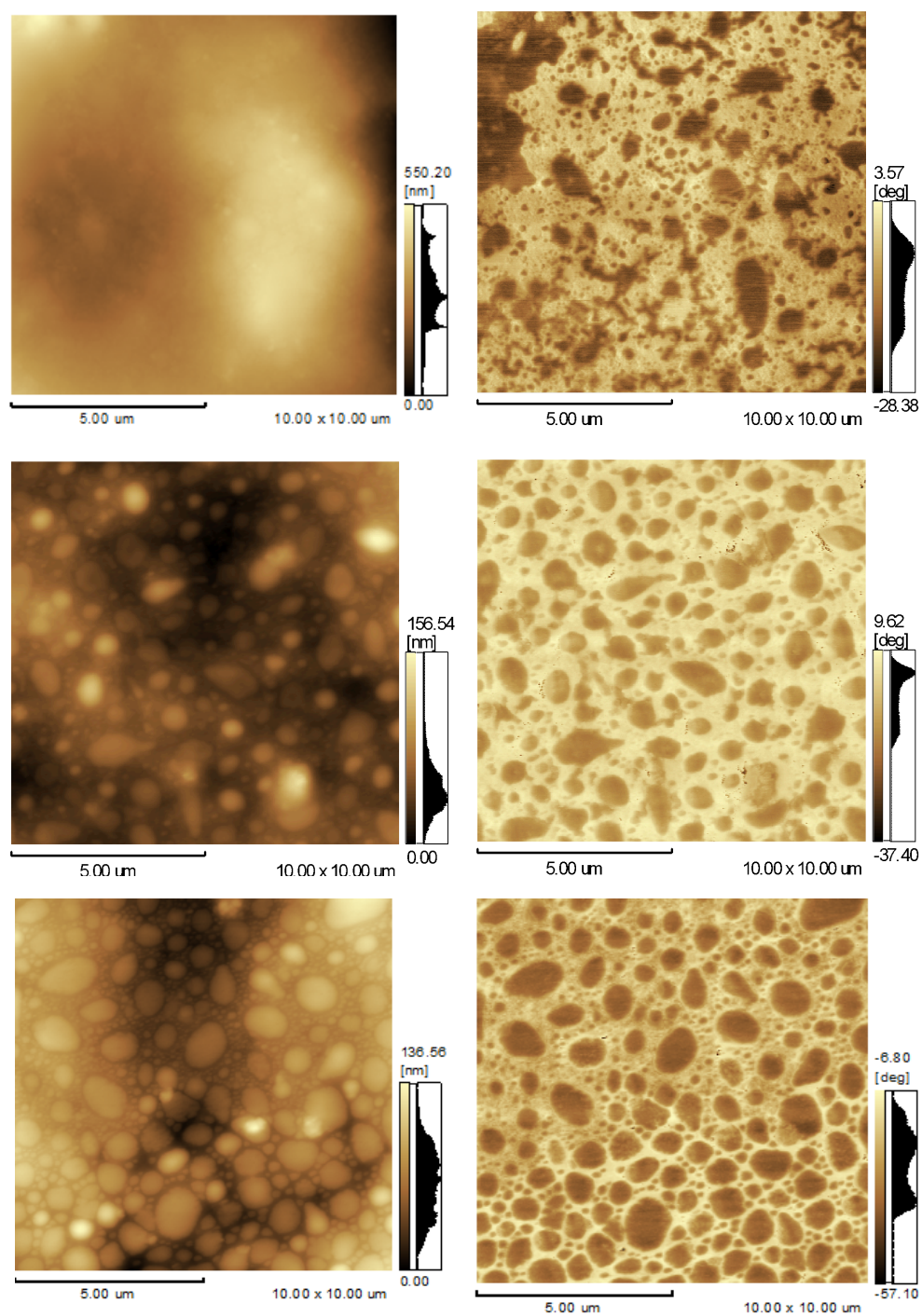


Coluna esquerda: Topografia

Coluna direita: Morfologia

São ordenados: Superior, LPT; ao centro, LA; e inferior, LPT.

FIGURA 22 - Topografia e morfologia de filmes de LBN, LA e LPT após 28 dias.



Coluna esquerda: Topografia

Coluna direita: Morfologia

São ordenados: Superior, LBN; ao centro, LA; e inferior, LPT.

DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE DOUTORADO

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifico e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, 10 de fevereiro de 2025

Assinatura do/a discente: ASantos

Programa: Programa de Pós-Graduação em Química

Nome completo: Arthur Alves de Lima Santos

Título do Trabalho: "Microestrutura, propriedades coloidais e morfológicas do látex de borracha natural protegido com tanino e resistência à tração de filmes derivados"

Nível: ☒ Mestrado () Doutorado

Orientador/a: Eliane Pastore Junior