

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Departamento de Físico-Química

**Caracterização
Microestrutural de Filmes e
Partículas de Látex de
Borracha Natural**

Tese de Doutorado

Márcia Maria Rippel
Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck

Campinas, junho de 2005

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO
DE QUÍMICA DA UNICAMP**

R483c Rippel, Márcia Maria.
Caracterização microestrutural de filmes e
partículas de látex de borracha natural / Márcia
Maria Rippel. -- Campinas, SP: [s.n], 2005.

Orientador: Fernando Galembeck.

Tese – Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Látex de borracha natural. 2. Microquímica.
3. Microscopia analítica. I. Galembeck, Fernando.
II. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Microstructural characterization of films and particles of natural rubber latex

Palavras-chave em inglês: Natural rubber latex, Microchemistry, Analytical microscopy

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutora em Ciências

Banca examinadora: Prof. Dr. Fernando Galembeck (Presidente), Profa. Dra. Regina Célia Nunes, Prof. Dr. Jean Richard Dasnoy Marinho, Prof. Dr. Watson Loh, Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves

Data de defesa: 14/06/2005

*Ao André e nossa amada Beatriz, que logo estará conosco,
preenchendo nossa vida de amor e alegria!*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Fernando Galembeck pela valiosa orientação, colaboração, amizade e paciência.

À Dra. Lay-Theng Lee pela incontestável co-orientação e amizade.

Ao amigo Marcelo Montovani, sempre presente e disposto a discutir minhas inacreditáveis teorias da vida e da ciência.

Aos colegas do laboratório pelo companheirismo e amizade.

Às incríveis Ana A. Santos, Fernanda C. Silva e Maria do Carmo M. V. da Silva, sem as quais o laboratório não acontece.

Aos super-microscopistas Carlos A. P. Leite e Carlos A. R. Costa pelo treinamento nos microscópios eletrônicos de transmissão e varredura e de força atômica, bem como pela ajuda na aquisição das belas micrografias que compõem esta tese.

À Profa. Dra. Maria Isabel Bueno pelas medidas de fluorescência de raios-X dos filmes de borracha.

Às técnicas Sonia, Sonia e Cássia do IQ.

Ao pessoal da CPG e da BIQ pelo apoio e amizade.

À Fapesp pelo apoio financeiro.

CURRICULUM VITAE

Márcia Maria Rippel

- brasileira
- casada
- 34 anos
- uma filha

Contato

e-mail: gaurippel@uol.com.br e gau@iqm.unicamp.br

Formação

2005 Doutora em Ciências - Universidade Estadual de Campinas

1999 Mestre em Química - Universidade Estadual de Campinas

1995 Bacharel em Química - Universidade Estadual de Campinas

Experiência

2004-2005 Coordenadora de Projeto de Pesquisa associada à Pequena Empresa PIPE/Fapesp

“Desenvolvimento de Metodologia aplicada à Obtenção de Látex Natural Catiônico em Escala Comercial.” A tecnologia desenvolvida está em fase de patenteamento.

Publicações (seis últimas)

2005 “Formation of calcium crystallites in dry natural rubber particles.” JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE 288: 449-456.

2005 “Direct imaging and elemental mapping of microgels in natural rubber particles”.

Rippel, M. M., Leite, C. A. P., Lee, L-T., Galembeck, F. COLLOID AND POLYMER SCIENCE 283 (5): 570-574.

2004 “Natural rubber latex modification by sodium polyphosphate: a SPM study on the improved latex adhesion to glass sheet”.

Rippel, M. M., Costa, C. A. R. and Galembeck, F. POLYMER 45 (10): 3367-3375.

2004 “Nanocompósitos poliméricos e nanofármacos: fatos, oportunidades e estratégias”.

Fernando Galembeck e Márcia Maria Rippel. PARCERIAS ESTRATÉGICAS, CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, MCT, 18, 41-60.

2003 “Skim and cream natural rubber particles: Colloidal properties, coalescence and film formation.”

Rippel, M. M., Leite, C. A. P., Lee, L-T. and Galembeck, F. JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE 268 (2): 330-340.

2002 “Elemental mapping in natural rubber latex films, by electron energy loss spectroscopy associated to transmission electron microscopy”.

Rippel, M. M., Leite, C. A. P. and Galembeck, F.
ANALYTICAL CHEMISTRY 74 (11), 2541-2546.

Patentes Depositadas

2005 “PROCESSO DE OBTENÇÃO DE LÁTEX DE BORRACHA NATURAL NA FORMA CATIONICA”. Márcia Maria Rippel e Tadeu Vani Fucci. Em fase de depósito do relatório técnico.

2003 “PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE TERMOPLÁSTICOS OU ELASTÔMEROS COM ARGILAS INTERCALADAS OU ESFOLIADAS, A PARTIR DE LATÉXES.” Márcia Maria Rippel, Leonardo Fonseca Valadares, Mauro Makoto Murakami e Fernando Galembeck. Protocolo N° 0301193-3.

2001 “PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE ADESIVO PARA SUPERFÍCIES DE VIDROS, CERÂMICAS, ALVENARIAS E PLÁSTICOS À BASE DE LÁTEX DE BORRACHA NATURAL MODIFICADO POR POLIFOSFATO.” Márcia Maria Rippel e Fernando Galembeck. PI N°0102823-5.

Congressos, Conferências, Seminários e Cursos

Trinta e sete participações em congressos nacionais e internacionais, seminários, workshops e cursos.

Prêmio recebido

2000 23^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Poços de Caldas, Minas Gerais, Brasil

Melhor Painel da Seção de Físico-química com o trabalho: “Heterogeneidade do Látex de Borracha Natural: Caracterização das Partículas de Borracha por TEM/ELSI”.

Márcia Maria Rippel e Fernando Galembeck.

Caracterização Microestrutural de Filmes e Partículas de Látex de Borracha Natural

Látex de borracha natural centrifugado foi examinado sob duas condições: na forma original (FB) e após a adição de amônia (FBA). Os filmes e partículas foram caracterizados por técnicas de microscopia eletrônica analítica (TEM-ESI), por duas técnicas de microscopia de varredura por sonda (AFM e SEPM), por espectroscopia no infravermelho e de RMN (^1H , ^{13}C e ^{31}P) e fracionamento zonal em gradientes de densidade.

A adição de amônia ao látex aumenta a sua estabilidade em virtude do aumento da quantidade de espécies aniônicas como carboxilatos na superfície das partículas de borracha. As partículas do látex que receberam adição de amônia apresentam morfologias bastante peculiares, caracterizadas pela distribuição não-uniforme de vários elementos nas amostras.

Partículas isoladas dos látexes (FB e FBA) envelhecidos foram observadas por TEM-ESI e revelaram a presença de microgéis no seu interior. Nas partículas de FB foi ainda observada a formação de material cristalino e nas partículas de FBA foi observada uma alta estabilidade da membrana protéico-fosfolipídica. A análise da distribuição dos elementos constituintes das partículas permite concluir que os microgéis são formados por pontes iônicas entre íons cálcio e espécies oxigenadas ligantes associadas às cadeias do polímero.

A dissolução de filmes de borracha secos em solventes orgânicos produziu sempre uma fase solúvel e um gel macroscópico, chamado de macrogel. Este é formado com a contribuição de outros tipos de ligação, além das que envolvem íons cálcio, como as pontes de hidrogênio formadas entre proteínas e grupos funcionais oxigenados associados às cadeias de borracha. A presença de espécies aniônicas na borracha foi também verificada utilizando a técnica de coramento com um corante catiônico, o azul de metileno.

As dispersões produzidas misturando o látex a polifosfato de sódio são altamente estáveis e secam formando filmes com boa adesão ao vidro, o que se deve à separação de fases coloidal no sistema, demonstrando a possibilidade da obtenção de materiais de alta performance sem a necessidade de reticulação covalente.

Microstructural Characterization of Films and Particles of Natural Rubber Latex

Two different types of centrifuged natural rubber latex were examined: raw latex (FB) and ammoniated latex (FBA). The films and particles were characterized by analytical microscopy (TEM-ESI), by two different techniques of scanning probe microscopy (AFM e SEPM), infrared spectroscopy, NMR (^1H , ^{13}C e ^{31}P) and zonal gradient density fractionation.

The addition of ammonia to the latex increases the stability of dispersion due to the formation of a higher amount of anionic species, specially the carboxylates formed at the surface of the rubber particles.

Individual particles both FB e FBA were observed and analyzed by TEM-ESI and the results show the presence of microgels within the particles. In the FB particles, the formation of crystalline nanomaterial was also observed, identified as calcium sulfate. The protein-phospholipid membrane in aged FBA particles shows a higher stability, as compared to FB particles. The elemental distribution in the rubber particles is consistent with a model for microgel formation by ionic bridges made out of calcium ions connected to oxygenated constituents covalently associated with the polyisoprene chains. Evidence was also found in favor of calcium bridging involving carboxylate groups from species non-covalently bound to rubber chains.

The dissolution of dry films of rubber in organic solvents produces a soluble fraction and a macroscopic gel. This macrogel depends on ionic crosslinking and hydrogen bonding. The presence of anionic species in rubber fractions was also verified by staining with a cationic dye, the methylene blue.

The addition of sodium polyphosphate to latex produces highly stable dispersions and the dry films of these dispersions display good adhesion to glass surfaces. This adhesion is due to colloidal phase separation in the dispersion followed by dispersion domain self-assembly in the dry film, showing the possibility to create high-performance rubber materials without covalent crosslinking.

Lista de Abreviaturas

AFM Microscopia de força atômica

AM Azul de metileno

BN Borracha natural

ccc Concentração crítica de coagulação

CCl₄ Tetracloreto de carbono

DLS Espalhamento de luz dinâmico

DLVO Teoria de Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek

DP,TE Borracha de *Hevea guyanensis* desproteïnizada e transesterificada

DSC Calorimetria de varredura diferencial

EDXRF Fluorescência de raios-X por energia dispersiva

EELS Espectroscopia de perda de energia de elétrons

EFTEM Microscopia eletrônica de transmissão de energia filtrada

FB Látex contendo partículas de borracha não estabilizadas com amônia, separadas por centrifugação

FBA Látex contendo partículas de borracha estabilizadas com amônia, separadas por centrifugação

FBAD Látex contendo partículas de borracha estabilizadas com amônia, separadas por centrifugação e dialisadas

FBAPP Látex de partículas de borracha estabilizadas com amônia e polifosfato de sódio

FBD Látex contendo partículas de borracha não estabilizadas com amônia, separadas por centrifugação e dialisadas

FRX Fluorescência de raios-X

FTIR Espectroscopia no infravermelho

Gel Fração gel

GelACCl₄ Gel de borracha, estabilizado com amônia, em tetracloreto de carbono

GetATol Gel de borracha, estabilizado com amônia, em tolueno

GelCCl₄ Gel de borracha em tetracloreto de carbono

GelTol Gel de borracha em tolueno

HA High ammonia latex

IAC Instituto Agronômico de Campinas

LA Low ammonia latex

LA-TZ ou **LA-ZN** Low ammonia latex com óxido de zinco e dissulfeto de tetrametiluram

LB Látex bruto não estabilizado com amônia

LBA Látex bruto estabilizado com amônia

LNLS Laboratório Nacional de Luz Sincrotron

MFM Microscopia de força modulada

NaPP Polifosfato de sódio

PCM Microscopia de contraste de fase

PCS Espectroscopia de correlação de fótons

PVA Poli(álcool vinílico)

PVAc Poli(acetato de vinila)

PS-HEMA Poli(estireno-*co*-metacrilato de 2-hidroxietila

QXAS Quantitative X-ray analysis system software

RGB Imagem codificada em vermelho, verde e azul

RMN Ressonância magnética nuclear

SEPM Microscopia de varredura de potencial elétrico

SPM Microscopia de varredura por sonda

Sol Fração solúvel

SolACCl₄ Fração solúvel de borracha, estabilizada com amônia, em tetracloreto de carbono

SolATol Fração solúvel, estabilizado com amônia, de borracha em tolueno

SolCCl₄ Fração solúvel de borracha em tetracloreto de carbono

SolTol Fração solúvel de borracha em tolueno

TEM-ESI Microscopia eletrônica de transmissão – imagem de perda de energia

TG Análise termogravimétrica

T_g Temperatura de transição vítrea

TMTD Dissulfeto de tetrametiluram

Tol Tolueno

TXRF Fluorescência de raios-X por reflexão total

ULA Ultra low ammonia

Lista de Tabelas

Tabela 1.3.1. Composição média do látex recém-coletado.	13
Tabela 1.3.2. Composição média de um látex estabilizado com amônia e centrifugado.	14
Tabela 1.3.3. Constituintes não-borracha orgânicos presentes na frações do látex recém-coletado. ⁹ 15	15
Tabela 1.4.1. Conteúdo de gel na borracha natural do tipo <i>pale crepe</i> , parâmetro de interação polímero-solvente χ_1 e coeficiente de difusão na borracha natural obtidos para diferentes solventes.	23
Tabela 2.3.1. Identificação da amostra de látex, do solvente utilizado e das frações obtidas.	35
Tabela 3.1.1.1. Diâmetro efetivo e potencial zeta das partículas de LB, LBA, FB, FBA, FBD e FBAD, como também o desvio padrão da medida.	64
Tabela 3.1.2.1. Diâmetro efetivo médio (D_{efetivo}), polidispersidade (μ), potencial zeta (ζ) e densidade (d) das frações obtidas por centrifugação em gradientes de densidade da FB e FBA. O valor entre parênteses corresponde ao desvio padrão da medida.	66
Tabela 3.1.3.1.1. Temperatura de transição vítrea (T_g) de FB, FBD, FBA e FBAD.	68
Tabela 3.1.3.2.1. Faixa de temperatura de perda de massa, temperatura máxima, percentagem de perda de massa e de resíduo da FB, FBA, FBD e FBAD.	70
Tabela 3.1.3.2.2. Faixas de temperatura de perda de massa e percentagens de perda de massa e de resíduo da FB e FBA adquiridos em atmosfera oxidante.	73
Tabela 3.1.4.1.1. Deslocamentos químicos dos prótons do <i>cis</i> 1,4 poli-isopreno.	77
Tabela 3.1.4.1.2. Deslocamentos químicos (em ppm) dos espectros de ^1H RMN e atribuições aos grupos químicos presentes na FB e FBA.	78
Tabela 3.1.4.2.1. Deslocamentos químicos de ^{13}C RMN observados nos espectros adquiridos para a FB e FBA referentes ao cis 1,4 poli-isopreno.	83
Tabela 3.1.4.2.2. Deslocamentos químicos (em ppm) dos espectros de ^{13}C RMN e atribuições aos grupos químicos presentes na FB e FBA.	84
Tabela 3.1.5.1. Frequências e atribuições das bandas identificadas nos espectros FT-IR para cadeia de <i>cis</i> 1,4- poli-isopreno.	88
Tabela 3.1.5.2. Frequências e atribuições das bandas identificadas nos espectros FT-IR para grupos funcionais observados na borracha natural.	89
Tabela 3.1.5.3. Valores de integração das bandas normalizadas, relativas a grupos não-borracha dos espectros de FTIR de filmes de FB, FBA, FBD e FBAD.	90

Tabela 3.1.6.1. Concentração em $\mu\text{g.mL}^{-1}$ dos elementos no látex determinados por TXRF.....	96
Tabela 3.1.6.2.. Resultados de análise do solo fornecido pelo Instituto Agronômico de Campinas.	98
Tabela 3.1.8.1. Parâmetros de rugosidade dos filmes da FB, FBA, FBD e FBAD obtidos a partir das imagens topográficas do centro do filme.	157
Tabela 3.2.1.1. Percentagem (em massa) de gel em borracha seca.....	162
Tabela 3.2.1.2. Grau de intumescimento, em mL.g^{-1} dos géis em tetracloreto de carbono e tolueno.	162
Tabela 3.2.2.1.1. Valores de T_g determinados para as amostras no segundo aquecimento.....	163
Tabela 3.2.2.2.1. Faixa de temperatura de perda de massa, temperatura máxima, percentagem de perda de massa e de resíduo da SolACCl ₄ e GelACCl ₄ em atmosfera inerte e oxidante.	166
Tabela 3.2.3.1. Valores de integração das bandas relativas a grupos não-borracha dos espectros de FTIR dos filmes de Sol, Gel, SolA e GelA em tetracloreto de carbono e tolueno, normalizados pela banda em 1375 cm^{-1}	169
Tabela 3.2.4.1.1. Concentração média e o desvio padrão das medidas, em ppm, dos elementos encontrados nos filmes de SolTol e GelTol, determinada por FRX.....	172
Tabela 3.2.4.2.1. Concentração média e desvio padrão, em ppm, dos elementos encontrados nos filmes da SolATol e GelATol, determinado por XRF.	177
Tabela 3.2.6.1.5.1. Parâmetros de rugosidade dos filmes da SolCCl ₄ , GelCCl ₄ , SolACCl ₄ , GelACCl ₄ , SolTol, GelTol, SolaTol e GelATol obtidos a partir das imagens topográficas do centro do filme.	207
Tabela 3.2.6.1.5.2. Parâmetros de rugosidade das áreas 1 e 2 da SolaTol e GelATol obtidos a partir das imagens topográficas.	211
Tabela 3.2.7.1. Comprimentos de onda máximo e adicionais observados nos espectros das soluções de borracha corada com azul de metileno da Figura 3.2.7.4.	229
Tabela 3.2.7.2. Picos de absorção máximos e adicionais observados nos espectros dos géis de borracha corada com azul de metileno da Figura 3.2.7.6.....	230
Tabela 3.3.9.1. Atribuições dos deslocamentos químicos observados nos espectros de ³¹ P RMN da solução de NaPP e da dispersão de FBAPP, pH 10.	254
Tabela 3.3.11.1. Tensão na força máxima, alongamento máximo e módulo de elasticidade de filmes preparados por secagem de FBA e da dispersão FBAPP. O número entre parênteses é o desvio padrão da medida.	259

Lista de Figuras

Figura 1.2.1.1. Principais etapas da biossíntese do poli-isopreno. ^{11,13}	6
Figura 1.3.1.1. Representação das estruturas químicas de uma fosfatidilcolina e de fosfatidiletanolamina.....	17
Figura 1.3.1.2. Modelo de uma partícula de borracha em látex recém-coletado constituída principalmente de borracha, envolvida por uma casca mais interna de fosfolipídios e outra mais externa de proteínas, de acordo com modelo proposto por Blackly. ¹³	17
Figura 1.3.1.3. Representação esquemática da estrutura do filme de proteína e ácidos graxos envolvendo as partículas de borracha no látex amoniacoal. S: moléculas de ácidos graxos saponificados, P: grupos polares das proteínas e N: grupos não polares das proteínas. ¹⁷	19
Figura 1.5.1. Diagrama dos estágios envolvidos na secagem de um filme de látex.	25
Figura 1.6.1. Fenômenos de agregação e coagulação de partículas coloidais a partir de um sistema coloidal estável.....	29
Figura 1.6.2. Representação da repulsão eletrostática nas partículas (acima) e perfil de distribuição do potencial elétrico na região da dupla camada (abaixo).	30
Figura 1.6.3. Variação da energia de interação entre partículas em função da distância de separação.	31
Figura 2.14.1. Esquema de um microscópio eletrônico de transmissão com filtro de energia.....	50
Figura 2.14.2. Espectro de perda de energia característico das interações que ocorrem entre elétrons e matéria.....	50
Figura 2.15.1.1. Esquema de funcionamento de um microscópio de força atômica.	53
Figura 2.15.2.1. Geometria da aquisição de imagens para microscopia de varredura de potencial elétrico.	56
Figura 2.16.1.1. Esquema utilizado na técnica de fluorescência de raios-X por reflexão total.	60
Figura 3.1.1.1. O látex após centrifugação na Sorvall RC 26 Plus, a 10000 rpm e 2 h, onde são obtidas quatro frações: a fração borracha, a fração intermediária, o soro e os lutóides.....	63
Figura 3.1.2.1. Imagens obtidas das dispersões FB e FBA em equilíbrio isopícnico no gradiente de densidade e seus respectivos densitogramas.....	65
Figura 3.1.3.1.1. Curvas de DSC da FB, FBD, FBA e FBAD. À direita, ampliações das curvas do segundo aquecimento. Velocidade de aquecimento e resfriamento $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de argônio.	69

Figura 3.1.3.2.1. <i>Curvas de TG da FB e FB envelhecido, FBA, FBD e FBD envelhecido e FBAD. Velocidade de aquecimento 10 °C.min⁻¹ sob fluxo de 100 mL.min⁻¹ de argônio.</i>	71
Figura 3.1.3.2.2. <i>Termogramas de FB e FBA obtidos em atmosfera oxidante, com velocidade de aquecimento 10 °C.min⁻¹ sob fluxo de 100 mL.min⁻¹ de ar sintético.....</i>	72
Figura 3.1.4.1.1. <i>Espectros de ¹H-RMN de FB e FBA em clorofórmio deuterado. O sinal em 7,27 ppm se refere ao deslocamento químico do CDCl₃.....</i>	74
Figura 3.1.4.1.2. <i>Regiões expandidas dos espectros de ¹H RMN da FB e FBA de 0 a 3 ppm.</i>	75
Figura 3.1.4.1.3. <i>Regiões expandidas dos espectros de ¹H RMN da FB e FBA de 4 a 13 ppm.</i>	76
Figura 3.1.4.1.4. <i>Fórmula estrutural de uma fosfatidilcolina.</i>	77
Figura 3.1.4.2.1. <i>Espectros de ¹³C-RMN da FB e FBA. O deslocamento em 96,1 ppm corresponde ao solvente tetracloro de carbono.....</i>	81
Figura 3.1.4.2.2. <i>Ampliações de regiões dos espectros de ¹³C RMN da FB e FBA na faixa de 0 a 80 ppm.....</i>	82
Figura 3.1.4.2.3. <i>Ampliações de regiões dos espectros de ¹³C RMN da FB e FBA na faixa de 100 a 190 ppm.....</i>	83
Figura 3.1.4.3.1. <i>Espectros de ³¹P RMN da FB e FBA obtidos em água deionizada.....</i>	86
Figura 3.1.5.1. <i>Espectros de FTIR da FB, FBA, FBD e FBAD. Os espectros foram normalizados pela absorção em 1375 cm⁻¹.....</i>	87
Figura 3.1.5.2. <i>Espectros de FTIR das amostras FB, FBA, FBD e FBAD na região de 1900-1500 cm⁻¹.</i>	91
Figura 3.1.6.1. <i>Curva de sensibilidade adimensional calculada a partir das medidas de TXRF das soluções padrões.</i>	94
Figura 3.1.6.2. <i>Espectros de fluorescência de raios-X das frações FB (partículas de borracha), intermediária, soro e lutóides. Tempo de aquisição de cada espectro: 300s.</i>	95
Figura 3.1.6.3. <i>Perfis de distribuição elementar nas frações separadas por centrifugação do látex natural, determinados por TXRF.</i>	97
Figura 3.1.7.1.1.1. <i>Imagem de campo claro ($\Delta E=0$ eV) e de energia filtrada ($\Delta E=20$ eV) de submonocamada de FB.</i>	99
Figura 3.1.7.1.1.2. <i>Imagem de campo claro (CC) e mapas elementares de carbono (C), nitrogênio (N), alumínio (Al), cálcio (Ca) e oxigênio (O) do filme de FB.</i>	101
Figura 3.1.7.1.1.3. <i>Imagem de campo claro e mapas elementares de carbono (C), nitrogênio (N),</i>	

<i>alumínio (Al), fósforo (P) e enxofre (S) da partícula 1 na imagem de campo claro da Figura 3.1.7.1.1.2. Barra de escala: 75 nm.</i>	102
Figura 3.1.7.1.1.4 <i>Imagem de campo claro e mapas elementares de carbono (C), nitrogênio (N), alumínio (Al), fósforo (P) e enxofre (S) da partícula 2 na imagem de campo claro da Figura 3.1.7.1.1.2. Barra de escala: 115 nm.</i>	103
Figura 3.1.7.1.1.5. <i>Imagem mostrando o campo no qual foram obtidos os espectros de EELS e as regiões amostradas.</i>	104
Figura 3.1.7.1.1.6. <i>Imagem de campo claro (CC) e a imagem de campo escuro (CE) formada por elétrons difratados de uma outra submonocamda de FB. Barra de escala: 2000 nm.</i>	105
Figura 3.1.7.1.1.7. <i>Imagem de campo claro (CC) e de energia filtrada (20 eV) do filme de FBD com espessura média de 63 nm.</i>	106
Figura 3.1.7.1.1.8. <i>Mapas elementares de alumínio (Al), carbono (C), cálcio (Ca), nitrogênio (N), oxigênio (O), enxofre (S) do filme de FBD. Barra de escala: 2000 nm.</i>	107
Figura 3.1.7.1.1.9. <i>Mapas elementares de fósforo (P) e silício (Si) do filme de FBD. Barra de escala: 2000 nm.</i>	108
Figura 3.1.7.1.1.10. <i>Imagem de campo claro (CC) e mapas elementares de alumínio (Al), carbono (C), fósforo (P) nitrogênio (N) e enxofre (S). Barra de escala: 200 nm.</i>	109
Figura 3.1.7.1.2.1. <i>Imagem de campo claro (CC) e de energia filtrada (20 eV) de um filme de FBA, com espessura média de 65 nm. Barra de escala: 200 nm .</i>	110
Figura 3.1.7.1.2.2. <i>Mapas elementares de carbono (C), cálcio (Ca), nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S) do filme de FBA. Barra de escala: 200 nm.</i>	112
Figura 3.1.7.1.2.3. <i>Imagens ampliadas de campo claro (CC) e dos mapas elementares de carbono (C), cálcio (Ca), nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S) da partícula indicada pela seta na imagem de campo claro da Figura 3.1.7.1.2.1. Barra de escala: 53 nm</i>	114
Figura 3.1.7.1.2.4. <i>Imagem de campo claro (CC) e a imagem de campo escuro (CE), formada por elétrons difratados, de FBA. Barra de escala: 500 nm.</i>	115
Figura 3.1.7.1.2.5. <i>Imagem de campo claro (CC) e de energia filtrada (20 eV) de uma submonocamada de FBAD. Barra de escala: 500 nm.</i>	116
Figura 3.1.7.1.2.6. <i>Mapas elementares de carbono (C), cálcio (Ca), nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S) da submonocamada de FBAD. Barra de escala: 500 nm.</i>	117
Figura 3.1.7.1.2.7. <i>Imagens ampliadas de campo claro (CC) e dos mapas elementares de carbono (C), cálcio (Ca), nitrogênio (N), oxigênio (O) e silício (Si) da partícula indicada pela seta na imagem de campo claro da Figura 3.1.7.1.2.5. Barra de escala: 20 nm .</i>	118
Figura 3.1.7.2.1.1. <i>Imagens de campo claro das partículas da FB após duas horas da secagem da</i>	

<i>amostra. Barra de escala: 1000 nm.</i>	120
Figura 3.1.7.2.1.2. <i>Imagem de campo claro (CC), de energia filtrada (20 eV) e mapa elementar de carbono (C) de uma partícula da FB após duas horas da secagem da amostra. Barra de escala: 500 nm.</i>	121
Figura 3.1.7.2.1.3. <i>Imagens de campo claro, de energia filtrada (20 eV) e mapas elementares de enxofre (S) e fósforo (P) de partículas da FB. Barra de escala: 500 nm.</i>	122
Figura 3.1.7.2.1.4. <i>Imagens de campo claro e de energia filtrada (20 eV) de partículas de outra amostra da FB. Barra de escala: 500 nm.</i>	123
Figura 3.1.7.2.1.5. <i>Mapas elementares de carbono (C), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S) de partículas da FB mostradas na imagem de campo claro da Figura 3.1.7.2.1.3. Barra de escala: 500 nm.</i>	124
Figura 3.1.7.2.1.6. <i>Imagem de campo claro (CC) e de energia filtrada (20 eV) de uma partícula da FB após uma semana da preparação da amostra. Barra de escala: 500 nm</i>	125
Figura 3.1.7.2.1.7. <i>Imagem de campo claro (CC) e mapas elementares de carbono (C), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S) de uma partícula da FB, obtidos uma semana após a preparação da amostra. Barra de escala: 500 nm.</i>	126
Figura 3.1.7.2.1.8. <i>Imagem de campo claro (CC) e mapas elementares de cálcio (Ca) de duas partículas da FB, uma semana após a preparação da amostra. Barra de escala: 500 nm.</i>	127
Figura 3.1.7.2.1.9. <i>Imagem de campo claro (CC) e de campo escuro (CE) de uma partícula da FB, obtida uma semana após a preparação da amostra. Barra de escala: 500 nm.</i>	128
Figura 3.1.7.2.1.10. <i>Imagem de campo claro (CC) e de energia filtrada (20 eV) de uma partícula da FB, obtidas duas semanas após a preparação da amostra. Barra de escala: 500 nm.</i>	129
Figura 3.1.7.2.1.11. <i>Mapas elementares de carbono (C), cálcio (Ca), oxigênio (O), nitrogênio (N), fósforo (P) e enxofre (S) da partícula mostrada na imagem de campo claro da Figura 3.1.7.2.1.10. Barra de escala: 500 nm.</i>	130
Figura 3.1.7.2.1.12. <i>Imagem de campo claro (CC) e de campo escuro (CE) de uma partícula da FB obtidas oito meses após a preparação da amostra. Barra de escala: 500 nm.</i>	131
Figura 3.1.7.2.1.13. <i>Difratogramas de elétrons (A e B) de nanopartículas cristalinas formadas em torno das partículas de FB e de partículas de ouro (C), utilizado como referência.</i>	131
Figura 3.1.7.2.2.1. <i>Imagem de campo claro (CC), de energia filtrada (20 eV) e mapas elementares de fósforo (P) e enxofre (S) de partículas da FBA duas horas após a secagem do látex. Barra de escala: 500 nm.</i>	133
Figura 3.1.7.2.2.2. <i>Imagem de campo claro (CC) e de energia filtrada (20 eV) de partículas da FBA envelhecida, duas horas após a secagem da amostra. Barra de escala: 500 nm.</i>	134

Figura 3.1.7.2.2.3. Mapas elementares de carbono (C), cálcio (Ca), oxigênio (O), nitrogênio (N), fósforo (P) e enxofre (S) da partícula da FBA mostrada na imagem de campo claro da Figura 3.1.7.2.2.2. Barra de escala: 500 nm.	135
Figura 3.1.7.2.2.4. Imagem de campo claro (CC) e de energia filtrada (20 eV) de uma partícula da FBA, obtidas duas semanas após a secagem da amostra. Barra de escala: 500 nm.....	136
Figura 3.1.7.2.2.5. Mapas elementares de carbono (C), cálcio (Ca), oxigênio (O), nitrogênio (N), fósforo (P), enxofre (S) e sódio (Na) da partícula da mostrada na imagem de campo claro da Figura 3.1.7.2.2.4.. Barra de escala: 500 nm.....	137
Figura 3.1.7.2.2.6. Imagem de campo claro (CC), de energia filtrada (20 eV) e mapas elementares de carbono (C), cálcio (Ca), oxigênio (O) e enxofre (S) de uma partícula da FBA, obtidas seis meses após secagem da amostra. Barra de escala: 500 nm.....	139
Figura 3.1.7.2.2.7. Modelo das partículas de borracha em FB e FBA na dispersão coloidal recém purificada (topo) e após o envelhecimento com a formação de microgéis (meio), onde as cadeias são reticuladas iônicamente através da ligação entre grupos oxigenados aniônicos e íons cálcio (abaixo). Os elementos das figuras não estão em escala.....	142
Figura 3.1.7.2.2.8. Modelo de cristalização de nanopartículas nas partículas de borracha secas ao ar, após dois anos de armazenamento dos látexes.....	144
Figura 3.1.8.1. Imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtidas por varredura no modo não-contato do filme de FB. A altura e o potencial elétrico, determinado ao longo das linhas traçadas sobre as imagens, estão plotados nos gráficos à direita.	145
Figura 3.1.8.2. Imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtidas por varredura no modo não-contato da região central do filme de FBD. A altura e o potencial elétricos, determinado ao longo das linhas traçadas sobre as imagens, estão plotados nos gráficos à direita.	146
Figura 3.1.8.3. Imagens tridimensionais de AFM (topografia) obtida por varredura no modo não contato para o filme de FB e FBD.	147
Figura 3.1.8.4. Imagem de AFM de contato periódico (topografia) e de contraste de fase de um filme de FB. As regiões escuras e claras na imagem de contraste de fase correspondem a domínios mais duros e moles, respectivamente.	148
Figura 3.1.8.5. Imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtidas por varredura no modo não-contato do mesmo campo, no centro do filme de FBA. A altura e	

<i>o potencial elétricos, determinados ao longo das linhas traçadas sobre as imagens estão plotados nos gráficos à direita.</i>	149
Figura 3.1.8.6. <i>Imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtidas por varredura no modo não-contato na borda do filme de FBA. A altura e o potencia elétrico determinados ao longo das linhas traçadas sobre as imagens estão plotados nos gráficos à direita.</i>	150
Figura 3.1.8.7. <i>Imagens de AFM (topografia) com simulação de iluminação da região da borda e do centro do filme de FBA.....</i>	151
Figura 3.1.8.8. <i>Imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtidas por varredura no modo não-contato da região central do filme da FBAD. A altura eo potencial elétrico determinados ao longo das linhas traçadas sobre as imagens estão plotados nos gráficos à direita.</i>	152
Figura 3.1.8.9. <i>Imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) em maior aumento da região delimitada pelo quadrado preto na Fig. 3.1.8.8, no filme da FBAD. A altura e o potencial elétrico determinados ao longo das linhas traçadas sobre as imagens estão plotados nos gráficos à direita.</i>	153
Figura 3.1.8.10. <i>Imagens tridimensionais de AFM (topografia) obtida por varredura no modo não contato para o filme de FBA e FBAD.</i>	154
Figura 3.1.8.11. <i>Imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtidas por varredura no modo não-contato da região central dos filmes de FB (acima) e FBA (abaixo).....</i>	155
Figura 3.1.8.12. <i>Imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtidas por varredura no modo não-contato da região central dos filmes da FBD (acima) e FBAD (abaixo).</i>	156
Figura 3.1.8.13. <i>Dimensão fractal de superfície (D_s) à esquerda, sendo Log do perímetro (μm) (eixoY) em função de Log da área (μm^2) (eixo X). Dimensão fractal do perfil de linha (D_L) à direita, sendo Log da contagem das caixas (eixo Y) em função de Log do tamanho das caixas (nm) (eixo X).....</i>	158
Figura 3.2.1.1. <i>Imagens dos tubos contendo as frações Sol e Gel após a centrifugação:(1) sol e ge resultantes da dissolução de filme de FB em CCl_4 (SolCCl_4 e GelCCl_4); (2) SolACCl_4 e GelACCl_4; (3) SolTol e GelTol e (4) SolATol e GelATol.....</i>	161
Figura 3.2.2.1.1. <i>Curvas de DSC do SolACCl_4 e GelACCl_4. À direita, ampliações das curvas do segundo aquecimento. Velocidade de aquecimento e resfriamento $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de argônio.</i>	164

Figura 3.2.2.2.1. <i>Curvas de TG da SolACCl₄ e GelACCl₄ em atmosfera inerte (topo) e em atmosfera oxidante (abaixo). Velocidade de aquecimento 10 °C.min⁻¹ sob fluxo de 100 mL.min⁻¹ de argônio e de ar sintético.....</i>	165
Figura 3.2.3.1. <i>Espectros de FTIR das amostras: SolCCl₄, SolTol, SolACCl₄ e SolATol acima, e GelCCl₄, GelTol, GelACCl₄ e GelATol abaixo. Os espectros foram normalizados pela absorção em 1375 cm⁻¹.....</i>	168
Figura 3.2.4.1. <i>Representação esquemática dos pontos mapeados em cada filme das amostras Sol e Gel, de acordo com as coordenadas X e Y no plano.....</i>	171
Figura 3.2.4.1.1. <i>Mapas de distribuição elementar de enxofre (S), fósforo (P) e cálcio (Ca) obtidos para as amostras SolTol e GelTol.....</i>	173
Figura 3.2.4.1.2. <i>Mapas de distribuição elementar de potássio (K), ferro (Fe) e silício (Si) obtidos para as amostras SolTol e GelTol.....</i>	174
Figura 3.2.4.1.3. <i>Mapas de distribuição elementar de sódio (Na) e bromo (Br) obtidos da amostra GelTol.....</i>	175
Figura 3.2.4.1.4. <i>Mapa de distribuição elementar de alumínio (Al) obtido da amostra SolTol. ...</i>	175
Figura 3.2.4.2.1. <i>Mapas de distribuição elementar de enxofre (S), fósforo (P) e cálcio (Ca) obtidos para as amostras SolATol e GelATol.....</i>	178
Figura 3.2.4.2.2. <i>Mapas de distribuição elementar de potássio (K), ferro (Fe) e silício (Si) obtidos para as amostras SolATol e GelATol.....</i>	180
Figura 3.2.4.2.3. <i>Mapas de distribuição elementar de alumínio (Al) e sódio (Na) obtidos para a amostra SolATol.....</i>	181
Figura 3.2.5.1.1. <i>Imagem de campo claro ($\Delta E=0$ eV), a mesma imagem invertida e imagem de energia filtrada ($\Delta E=20$ eV) de um filme da SolCCl₄. Barra de escala: 500 nm.</i>	182
Figura 3.2.5.1.2. <i>Mapas elementares de carbono (C), nitrogênio (N), oxigênio (O), fósforo (P) e enxofre (S) obtidas do filme da SolCCl₄ e imagem codificada em RGB (vermelho, verde e azul) dos mapas de S, C e O. Barra de escala: 500 nm.....</i>	184
Figura 3.2.5.1.3. <i>Imagem de campo claro (CC) e mapas elementares de carbono (C), oxigênio (O), nitrogênio (N), fósforo (P), enxofre (S) e cálcio (Ca) obtidas de uma submonocamada da SolCCl₄. Barra de escala: 500 nm.</i>	185
Figura 3.2.5.1.4. <i>Imagem de campo claro (CC) e mapa elementar de sódio (Na) de outra região da submonocamada da SolCCl₄. Barra de escala: 500 nm.</i>	186
Figura 3.2.5.1.5. <i>Imagem de campo claro ($\Delta E=0$ eV) e de energia filtrada ($\Delta E=20$ eV) de um filme</i>	

<i>da GelCCl₄. Barra de escala: 500 nm.</i>	187
Figura 3.2.5.1.6. <i>Imagem de campo claro (CC) e mapas elementares de carbono (C), oxigênio (O) e nitrogênio (N) obtidas para uma submonocamada de outra amostra da GelCCl₄. Abaixo a imagem codificada em verde (N) e azul (O). Barra de escala: 500 nm.</i>	188
Figura 3.2.5.1.7. <i>Imagem de campo claro (CC) e mapa elementar de silício (Si) de outra região da mesma amostra da GelCCl₄ da Figura 3.2.6.1.5. Barra de escala: 500 nm.</i>	189
Figura 3.2.5.2.1. <i>Imagem de campo claro (CC), de energia filtrada (20 eV) e mapas elementares de carbono (C), oxigênio (O) e enxofre (S) obtidos para uma submonocamada da GelACCl₄. Barra de escala: 500 nm.</i>	190
Figura 3.2.5.2.2. <i>Imagem de campo claro (CC), de energia filtrada (20 eV) e mapas elementares de oxigênio (O) e cálcio (Ca) obtidas para outro campo da mesma amostra da GelACCl₄. Barra de escala: 500 nm.</i>	191
Figura 3.2.5.2.3. <i>Imagem de campo claro (CC), de energia filtrada (20 eV) e mapas elementares de oxigênio (O), cálcio (Ca) e nitrogênio (N) obtidas para outra fração de GelACCl₄. Barra de escala: 500 nm.</i>	193
Figura 3.2.5.3.1. <i>Imagem de campo claro ($\Delta E=0$ eV) e de energia filtrada ($\Delta E=20$ eV) de um filme da SolATol. Barra de escala: 500 nm.</i>	194
Figura 3.2.5.3.2. <i>Mapas elementares de carbono (C), nitrogênio (N), oxigênio (O), cálcio (Ca) e enxofre (S) obtidas do filme da SolATol. Barra de escala: 500 nm.</i>	195
Figura 3.2.5.3.3. <i>Imagem de campo claro ($\Delta E=0$ eV) e de energia filtrada ($\Delta E=20$ eV) de um filme de GelATol. Barra de escala: 500 nm.</i>	196
Figura 3.2.5.3.4. <i>Mapas elementares de carbono (C), nitrogênio (N), oxigênio (O), cálcio (Ca) e silício (Si) obtidas do filme da GelATol. Barra de escala: 500 nm.</i>	198
Figura 3.2.5.3.5. <i>Acima, imagens obtidas da sobreposição dos mapas elementares de C, Ca, O e N do filme da GelATol no sistema RGB onde carbono é verde, oxigênio é azul, cálcio e nitrogênio são verdes. Abaixo, os níveis de cor determinados ao longo das linhas traçadas sobre as imagens e plotados nos gráficos. Barra de escala: 500 nm.</i>	199
Figura 3.2.6.1.1.1. <i>Imagens de AFM não-contato (topo) e as mesmas imagens com simulação de iluminação (abaixo), da SolCCl₄ (esquerda) e GelCCl₄ (direita).</i>	201
Figura 3.2.6.1.2.1. <i>Imagens de AFM não-contato (topo) da região central dos filmes da SolACCl₄ (esquerda) e GelACCl₄ (direita), e as mesmas imagens com simulação de iluminação (abaixo).</i> .	203
Figura 3.2.6.1.2.2. <i>Imagem de AFM não-contato da borda do filme do GelACCl₄ e a mesma região com simulação de iluminação .</i>	203
Figura 3.2.6.1.3.1. <i>Imagens de AFM não-contato (topo) e as mesmas imagens com simulação de</i>	

<i>iluminação (abaixo), da SolTol (esquerda) e GelTol (direita).</i>	204
Figura 3.2.6.1.4.1. <i>Imagens de AFM não-contato (topo) e as mesmas imagens com simulação de iluminação (abaixo), da SolATol (esquerda) e GelATol (direita).</i>	205
Figura 3.2.6.1.4.2. <i>Perfis de linha obtidos a partir da linha vermelha desenhada nas imagens de AFM não-contato, da SolATol e GelATol na Figura 3.2.6.1.4.1.</i>	206
Figura 3.2.6.1.5.1. <i>Dimensão fractal de superfície (D_s) à esquerda, sendo Log do perímetro (μm) (eixo Y) em função de Log da área (μm^2) (eixo X). Dimensão fractal do perfil de linha (D_L) à direita, sendo Log da contagem das caixas (eixo Y) em função de Log do tamanho das caixas (nm) (eixo X).</i>	208
Figura 3.2.6.1.5.2. <i>Dimensão fractal de superfície (D_s) à esquerda, sendo Log do perímetro (μm) (eixo Y) em função de Log da área (μm^2) (eixo X). Dimensão fractal do perfil de linha (D_L) à direita, sendo Log da contagem das caixas (eixo Y) em função de Log do tamanho das caixas (nm) (eixo X).</i>	209
Figura 3.2.6.1.5.3. <i>Imagens de AFM não-contato em maior aumento das áreas 1 e 2 da SolATol (topo) e GelATol (abaixo) obtidas a partir das imagens na Figura 3.2.6.1.4.1.</i>	210
Figura 3.2.6.1.5.4. <i>Dimensão fractal de superfície (D_s) à esquerda, sendo Log do perímetro (μm) (eixo Y) em função de Log da área (μm^2) (eixo X). Dimensão fractal do perfil de linha (D_L) à direita, sendo Log da contagem das caixas (eixo Y) em função de Log do tamanho das caixas (nm) (eixo X).</i>	212
Figura 3.2.6.2.1.1. <i>Imagem de AFM não-contato e a mesma imagem com simulação de iluminação da região da borda do filme da SolATol.</i>	213
Figura 3.2.6.2.1.2. <i>Imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtidas por varredura no modo não-contato do filme da SolATol. A altura e o potencial elétrico foram determinados ao longo das linhas traçadas sobre as imagens e estão plotados nos gráficos à direita.</i>	214
Figura 3.2.6.2.1.3. <i>Imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtidas por varredura no modo não-contato do filme delimitado pelo quadrado preto na imagem topográfica na Figura 3.2.6.2.1.2 do filme da SolATol.</i>	215
Figura 3.2.6.2.1.4. <i>Imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtidas por varredura no modo não-contato da região dentro do quadrado preto na imagem topográfica na Figura 3.2.6.2.1.2 do filme da SolATol. A altura e o potencial elétrico foram determinados ao longo das linhas traçadas sobre as imagens e estão plotados nos gráficos à direita.</i>	216
Figura 3.2.6.2.1.5. <i>Acima, imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de</i>	

<i>potenciais elétricos) obtidas por varredura no modo não-contato da região não coalescida do filme da SolATol. Abaixo, as mesmas imagens em 3D.....</i>	217
Figura 3.2.6.2.1.6. <i>Imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtida por varredura no modo não-contato do filme da SolATol após duas semanas da secagem da amostra.</i>	218
Figura 3.2.6.2.1.7. <i>Imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtidas por varredura no modo não-contato do filme da SolATol após duas semanas da secagem da amostra. A altura e o potencial elétrico foram determinados ao longo das linhas traçadas sobre as imagens e estão plotados nos gráficos à direita.</i>	219
Figura 3.2.6.2.1.8. <i>Imagens de AFM (topografia), SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) e sombreada obtidas por varredura no modo não-contato da região não coalescida do filme da GelATol.</i>	221
Figura 3.2.6.2.1.9. <i>Imagens tridimensionais de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtida por varredura no modo não-contato para o filme da GelATol.</i>	221
Figura 3.2.6.2.1.10. <i>Imagens de AFM (topografia) e as mesmas imagens sombreadas, obtidas por varredura no modo não-contato do filme da GelATol duas semanas após a preparação da amostra.</i>	222
Figura 3.2.6.2.1.11. <i>Imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtidas por varredura no modo não-contato do filme da GelATol após duas semanas da secagem da amostra. A altura e o potencial elétrico foram determinados ao longo das linhas traçadas sobre as imagens e estão plotados nos gráficos à direita.</i>	223
Figura 3.2.7.1. <i>Fórmula estrutural do azul de metileno.</i>	225
Figura 3.2.7.2. <i>Macrografias do látex corado com azul de metileno em placas de Petri: no topo, fotos dos látexes imediatamente após a adição do corante e homogeneização. Obteve-se a formação de coágulo, em FB + AM. Abaixo, filme seco da FBA + AM e o coágulo seco da FB+AM. O coágulo foi cortado transversalmente e a imagem inserida no canto esquerdo superior mostra a parte interna do coágulo, onde a barra de escala é 1 cm. Diâmetro das placas de Petri: 5,4 cm.</i>	226
Figura 3.2.7.3. <i>Tubos contendo o sol e o gel obtidos da dissolução do filme (FBA) e do coágulo (FB) em tetracloreto de carbono (CCl₄) ou tolueno (Tol). A seta branca indica o gel, que é identificado pela sua resistência ao escoamento.</i>	227
Figura 3.2.7.4. <i>Espectros de absorção no UV-Vis da SolACCl₄, SolATol, SolCCl₄ e SolTol, separadas por centrifugação dos respectivos géis. As medidas foram realizadas logo após a separação do gel e após duas semanas, mantidas as soluções no escuro. No detalhe, à direita, o espectro do corante azul de metileno em solução aquosa (concentração: 1,0 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹),.....</i>	228

Figura 3.2.7.5. Macrografias dos géis separados por centrifugação e secos sobre lâmina de vidro. Escala: 1 cm	229
Figura 3.2.7.6. Espectros de absorção no UV-Vis dos géis secos sobre lâmina de vidro e da solução aquosa de azul de metileno (concentração: $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$).	230
Figura 3.2.7.7. Micrografias ópticas dos géis de borracha natural corados com azul de metileno. Escala: 200 μm	233
Figura 3.2.7.8. Micrografias ópticas (à esquerda) e a mesma imagem, sob luz polarizada (à direita) do GelACCl ₄ e do GelATol corados com azul de metileno. Escala: 200 μm	235
Figura 3.2.7.9. Micrografia óptica a esquerda e a mesma imagem, sob luz polarizada à direita, de GelATol sem coramento com azul de metileno. Escala: 200 μm	236
Figura 3.2.7.10. Micrografia óptica de GelATol corada com azul de metileno e as respectivas imagens decompostas em RGB (vermelho, verde e azul). Escala 200 μm	237
Figura 3.3.2.1. Imagens da região de despelamento com fita adesiva dos filmes: A- região do filme a ser despelada. B- área do filme de látex de borracha natural rompida por despelamento. C- filme preparado na razão $m_{\text{NaPP}}/m_{\text{FBA}} 0,1$ (rompido por despelamento) e D- filme preparado na razão $m_{\text{NaPP}}/m_{\text{FBA}} 0,4$, ambos após 3 h de homogeneização, sobre vidro. A imagem D é de uma região submetida a três despelamentos sucessivos.	239
Figura 3.3.2.2. Filme de FBAPP razão $m_{\text{NaPP}}/m_{\text{FBA}} 0,4$ (meio) e FBA (à direita), após a marcação da gráticula (à esquerda) e imersão dos filmes em destilada durante 24 horas.	240
Figura 3.3.2.3. Filmes de FBAPP razão $m_{\text{NaPP}}/m_{\text{FBA}} 0,4$, após a marcação de uma gráticula e imersão do filme em NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (A) e HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (B) durante 24 horas.	240
Figura 3.3.3.1. Ensaios de espalhamento de látex natural FBA (à esquerda) e mistura de FBAPP sobre vidro (à direita).	241
Figura 3.3.4.1. Gráficos de turbidez vs. tempo obtidos para FBA, preparadas nas seguintes concentrações de látex: cubeta A- 0,005%, B- 0,014% e C- 0,028% em massa, nas quais foram adicionados 500 μL de solução de NaPP 25% m/v. As concentrações finais de látex nas cubetas foram 0,004%, 0,011% e 0,022% em massa, enquanto a concentração final de NaPP nas cubetas foi 5%. As medidas foram feitas em intervalo de tempo de 1h, em três comprimentos de onda (400, 600 e 700 nm).	242
Figura 3.3.4.2. Imagens das cubetas contendo as dispersões da FBA nas concentrações de 0,004% (A), 0,011% (B) e 0,022% (C) após adição da solução de NaPP, após 17 h de repouso e depois da agitação do material que estava em repouso.	243
Figura 3.3.4.3. Gráfico de titulação da dispersão de FBA 0,005%. Aliquotas de 100 μL da solução de NaPP 25% m/v foram adicionadas em intervalos de tempo de 60 s.	244

Figura 3.3.5.1. <i>Imagens da dispersão FBA antes da secagem (A), do filme da FBA seco (B), do filme de FBAPP seco após 4 h (C) e o mesmo filme depois de 24 h (D) com iluminação lateral. Diâmetro da placa: 5 cm.</i>	245
Figura 3.3.6.1. <i>Gráficos das funções de autocorrelação em função do tempo de decaimento (τ) normalizadas das dispersões FBA 11% m/v (à esquerda) e FBAPP (à direita) medidas em função do tempo.</i>	246
Figura 3.3.6.2. <i>Gráficos de $\ln C(\tau)$ vs. τ das dispersões FBA 11% m/v (esquerda) e FBAPP (direita) medidas em intervalos de tempo de 5 a 10 min.</i>	248
Figura 3.3.6.3. <i>Imagens da cubeta contendo a mistura FBAPP após 12 h de repouso, sendo em seguida agitada e depois de mais 5 dias de repouso.</i>	249
Figura 3.3.7.1. <i>Imagens da formação do filme da FBA (A) e da FBAPP (B), com iluminação por laser a 90° e com 10 s de secagem. Barra de escala 1 mm.</i>	250
Figura 3.3.7.2. <i>Perfis de linha obtidos nas linhas desenhadas nas imagens A e B da Figura 3.3.7.1 da secagem das dispersões FBA e FBAPP, respectivamente.</i>	251
Figura 3.3.8.1. <i>Espectros de FTIR do filme seco da FBAPP e do NaPP em pastilha de KBr.</i>	252
Figura 3.3.9.1. <i>Espectros de ^{31}P RMN da solução de NaPP (20 mg. mL⁻¹) e da dispersão FBAPP preparados em solução aquosa, pH 10.</i>	253
Figura 3.3.10.1.1. <i>Curvas de DSC dos filmes secos da FBA da FBAPP. À direita, ampliação da curva do segundo aquecimento. Velocidade de aquecimento e resfriamento 10 °C.min⁻¹ sob fluxo de 50 mL.min⁻¹ de argônio.</i>	256
Figura 3.3.10.2.1. <i>Curva de TG do filme da FBAPP. Velocidade de aquecimento 10 °C.min⁻¹ sob fluxo de 100 mL.min⁻¹ de argônio.</i>	258
Figura 3.3.12.1.1. <i>Imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtidas por varredura no modo não-contato do filme da FBAPP, mostrando as superfícies secas em contato com o ar e com o vidro, respectivamente</i>	260
Figura 3.3.12.1.2. <i>Imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtidas por varredura no modo não-contato da superfície de fratura do filme da FBAPP.</i>	261
Figura 3.3.12.2.1. <i>Imagens de AFM (topografia) e MFM (força modulada) obtidas por varredura no modo contato do filme da FBAPP.</i>	263
Figura 3.3.12.3.1. <i>Curvas de força vs. distância do filme de látex natural (topo) e do filme da FBAPP (abaixo).</i>	264

Figura 3.3.13.1. Imagem de campo claro (CC) e de energia filtrada (30 eV) obtidas da submonocamada da dispersão FBAPP. Barra de escala: 2000 nm.....	265
Figura 3.3.13.2. Mapas elementares de carbono (C), sódio (Na), oxigênio (O), fósforo (P) e nitrogênio (N) e imagem codificada segundo sistema RGB de cores da submonocamada da FBAPP. Barra de escala: 2000 nm.	266
Figura 3.3.13.3. Imagem de campo claro (CC) e mapas elementares de carbono (C), oxigênio (O), fósforo (P), sódio (Na) e nitrogênio (N) da região delimitada pelo quadrado na imagem de campo claro da Figura 3.3.13.1. Barra de escala: 400 nm.....	267
Figura 4.2.1. Mecanismo de formação do macrogel na borracha natural segundo Tanaka. ¹	281
Figura 4.2.2. Proposta do mecanismo de formação do macrogel na borracha natural seco a partir do látex.	282

Índice Analítico

1.INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Precedentes.....	1
1.2 O látex de borracha natural	3
<i>1.2.1 Biossíntese do látex.....</i>	<i>4</i>
<i>1.2.2 Processo de extração</i>	<i>7</i>
<i>1.2.3 Preservação do látex.....</i>	<i>7</i>
<i>1.2.4 Processos de concentração do látex de borracha natural.....</i>	<i>10</i>
1.2.4.1 Concentração por evaporação.....	11
1.2.4.2 Concentração por <i>creaming</i>	11
1.2.4.3 Concentração por eletrodecantação.....	12
1.2.4.4 Concentração por centrifugação	12
1.3 Composição do látex de borracha natural	13
<i>1.3.1 Partículas de borracha</i>	<i>16</i>
<i>1.3.2 Lutóides e complexos de Frey-Wyssling</i>	<i>20</i>
<i>1.3.3 O soro e os constituintes inorgânicos</i>	<i>20</i>
1.4 Fração gel na borracha natural.....	21
1.5 Heterogeneidade das partículas de látex e sua influência na formação de filmes	25
1.6 Efeitos de sais, coagulação e separação de fases coloidal.....	28
1.7 Objetivos.....	33
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	34
2.1 Coleta e centrifugação do látex de borracha natural	34
2.2 Diálise do látex	34
2.3 Obtenção das frações sol e gel	34
2.4 Determinação do teor de gel	35
2.5 Ensaio de sorção de íons cálcio em borracha coagulada.....	36
2.6 Coramento do látex com azul de metileno	36
2.7 Preparação da mistura de látex de borracha natural e polifosfato de sódio	37
<i>2.7.1 Teste de adesão</i>	<i>37</i>
<i>2.7.2 Ensaio de espalhamento.....</i>	<i>37</i>

2.7.3	<i>Medidas de absorvância em função do tempo e ensaios de titulação</i>	38
2.7.4	<i>Secagem da dispersão</i>	38
2.7.5	<i>Caracterização por ultramicroscopia</i>	38
2.7.6	<i>Ensaio de tração</i>	39
2.8	Determinação da densidade média das partículas por centrifugação zonal em gradientes de densidade	39
2.9	Determinação do tamanho de partícula por PCS	40
2.10	Determinação do potencial zeta por espalhamento de luz eletroforético	43
2.11	Análise térmica	46
2.11.1	<i>Determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) por DSC</i>	46
2.11.2	<i>Análise termogravimétrica</i>	47
2.12	Ressonância magnética nuclear de próton, carbono e fósforo	47
2.13	Espectroscopia no infravermelho (FTIR)	48
2.14	Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão associada à espectroscopia de perda de energia de elétrons (TEM-ESI)	49
2.15	Caracterização por microscopias de varredura por sonda (SPM)	52
2.15.1	<i>Microscopia de Força Atômica (AFM)</i>	52
2.15.1.1	<i>Determinação dos parâmetros de rugosidade</i>	54
2.15.2	<i>Microscopia de varredura de potencial elétrico (SEPM)</i>	55
2.15.3	<i>Microscopia de contraste de fase (PCM)</i>	57
2.15.4	<i>Microscopia de força modulada (FMM)</i>	58
2.15.5	<i>Curvas força/distância</i>	58
2.16	Fluorescência de raios-X	59
2.16.1	<i>Por reflexão total</i>	59
2.16.2	<i>Método convencional</i>	61
3.	RESULTADOS	63
3.1.	Caracterização do látex de borracha natural	63
3.1.1.	<i>Distribuição de tamanho de partícula e potencial zeta</i>	63
3.1.2.	<i>Fracionamento do látex por centrifugação zonal em gradientes de densidade</i>	65
3.1.3.	<i>Análise Térmica</i>	67

3.1.3.1.	<i>Temperatura de transição vítrea (T_g)</i>	67
3.1.3.2.	<i>Análise termogravimétrica (TG)</i>	70
3.1.4.	<i>Ressonância magnética nuclear</i>	74
3.1.4.1.	<i>Ressonância magnética nuclear de próton (^1H- RMN)</i>	74
3.1.4.2.	<i>Ressonância magnética nuclear de (^{13}C RMN)</i>	80
3.1.4.3.	<i>Ressonância magnética de fósforo (^{31}P RMN)</i>	85
3.1.5.	<i>Espectroscopia no infravermelho (FTIR)</i>	87
3.1.6.	<i>Fluorescência de raios-X por reflexão total</i>	93
3.1.7.	<i>Microscopia eletrônica de transmissão associada à espectroscopia de perda de energia de elétrons (TEM-ESI)</i>	99
3.1.7.1.	<i>Micrografias eletrônicas e mapeamento elementar de filmes e submonocamadas</i>	99
3.1.7.1.1.	<i>FB e FBD</i>	99
3.1.7.1.2.	<i>FBA e FBAD</i>	110
3.1.7.2	<i>Micrografias eletrônicas e mapeamento elementar de partículas</i>	120
3.1.7.2.1	<i>Partículas da FB</i>	120
3.1.7.2.2	<i>Partículas da FBA</i>	133
3.1.8	<i>Microscopia de força atômica e microscopia de varredura de potencial elétrico</i>	145
3.2	<i>Caracterização da fração solúvel e do gel de borracha natural</i>	161
3.2.1	<i>Obtenção das frações Sol e Gel</i>	161
3.2.2	<i>Análise térmica</i>	163
3.2.2.1	<i>Determinação da temperatura de transição vítrea - T_g</i>	163
3.2.2.2	<i>Análise termogravimétrica (TG)</i>	164
3.2.3	<i>Espectroscopia no infravermelho (FTIR)</i>	167
3.2.4	<i>Fluorescência de raios-X</i>	171
3.2.4.1	<i>SolTol e GelTol</i>	171
3.2.4.2	<i>SolATol e GelATol</i>	176
3.2.5	<i>Microscopia eletrônica de transmissão associada à espectroscopia de perda de energia de elétrons (TEM-ESI)</i>	182

3.2.5.1	<i>SolCCl₄ e GelCCl₄</i>	182
3.2.5.2	<i>GelACCl₄</i>	189
3.2.5.3	<i>SolATol e GelATol</i>	194
3.2.6	<i>Microscopia de força atômica e microscopia de varredura de potencial elétrico</i>	201
3.2.6.1	<i>Microscopia de força atômica</i>	201
3.2.6.1.1	<i>SolCCl₄ e GelCCl₄</i>	201
3.2.6.1.2	<i>SolACCl₄ e GelACCl₄</i>	202
3.2.6.1.3	<i>SolTol e GelTol</i>	204
3.2.6.1.4	<i>SolATol e GelATol</i>	205
3.2.6.1.5	<i>Parâmetros de rugosidade dos filmes da SolCCl₄, GelCCl₄, SolACCl₄, GelACCl₄, SolTol, GelTol, SolaTol e GelATol</i>	206
3.2.6.2	<i>Microscopia de força atômica e microscopia de varredura de potencial elétrico</i>	213
3.2.6.2.1	<i>SolATol e GelATol</i>	213
3.2.7	<i>Incorporação do corante azul de metileno ao látex natural</i>	225
3.3	<i>Modificação do látex de borracha natural pelo polifosfato de sódio</i>	238
3.3.1	<i>Características da dispersão de látex e polifosfato de sódio (FBAPP)</i>	238
3.3.2	<i>Teste de adesão úmida e seca</i>	238
3.3.3	<i>Ensaio de espalhamento</i>	241
3.3.4	<i>Medidas de absorvância em função do tempo e turbidimetria</i>	241
3.3.5	<i>Secagem das dispersões</i>	244
3.3.6	<i>Caracterização da dispersão por espalhamento de luz dinâmico</i>	246
3.3.7	<i>Caracterização por ultramicroscopia</i>	249
3.3.8	<i>Espectroscopia no infravermelho</i>	251
3.3.9	<i>Ressonância magnética nuclear de fósforo – ³¹P RMN</i>	252
3.3.10	<i>Análise Térmica</i>	255
3.3.10.1	<i>Determinação da temperatura de transição vítrea</i>	255
3.3.10.2	<i>Análise termogravimétrica</i>	257
3.3.11	<i>Ensaio mecânico</i>	258

3.3.12 Microscopias de varredura por sonda.....	259
3.3.12.1 <i>Microscopia de força atômica e microscopia de varredura de potencial elétrico.....</i>	<i>260</i>
3.3.12.2 <i>Microscopia de força modulada.....</i>	<i>262</i>
3.3.12.3 <i>Curvas força/distância</i>	<i>263</i>
3.3.13 Caracterização microquímica por TEM/ESI.....	265
4.DISSCUSSÃO GERAL	269
4.1 Os látexes.....	269
4.1.1 <i>Características das partículas nos látexes.....</i>	<i>269</i>
4.1.2 <i>Temperatura de transição vítrea e estabilidade termo-oxidativa</i>	<i>269</i>
4.1.3 <i>Caracterização espectroscópica: RMN e FTIR</i>	<i>270</i>
4.1.4 <i>Microquímica de filmes e partículas</i>	<i>271</i>
4.1.4.1 <i>Formação de microgel nas partículas de látex.....</i>	<i>272</i>
4.1.4.2 <i>As proteínas e sua modificação no látex de FBA.....</i>	<i>273</i>
4.1.5 <i>Formação de nanopartículas cristalinas.....</i>	<i>275</i>
4.1.6 <i>A formação de filmes observada através da distribuição de potenciais elétricos</i>	<i>277</i>
4.2 Formação do gel.....	279
4.2.1 <i>Características elétricas dos filmes dos macrogéis e frações solúveis da borracha .</i>	<i>283</i>
4.2.2 <i>Nanopartículas inorgânicas, reticulação iônica e sua contribuição para as propriedades mecânicas da borracha- o “mistério da borracha natural”</i>	<i>284</i>
4.3 A modificação do látex pelo polifosfato	285
5. CONCLUSÕES.....	289
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	291
Anexo I.....	306
Anexo II.....	309
Anexo III.....	310
Anexo IV.....	313

Anexo V	314
Anexo VI	315
Anexo VII	316

1. INTRODUÇÃO

1.1 Precedentes

Segundo Tanaka,¹ “A origem das excepcionais propriedades da borracha natural é um dos mistérios mais antigos da BN.” Após quase dois séculos de trabalho dedicado a elucidar as propriedades intrínsecas da borracha natural, muitos avanços foram feitos. No entanto, continua a existir uma questão fundamental: como as substâncias ou grupos presentes no látex determinam suas propriedades, uma vez que elas não se devem apenas à regioselectividade das cadeias de *cis* 1,4-poli-isopreno?

Já se sabe que o látex de seringueira apresenta algumas propriedades únicas, superiores às de qualquer outro polímero, mesmo seu análogo sintético. Por isso, é objeto de uma extensa literatura, principalmente quanto a seus processos de vulcanização e cristalização. De 2003 até o momento foram publicados 548 artigos recuperados na Web of Science com a palavra chave “natural rubber”, envolvendo desde estudos físico-químicos até estudos na área biológica, que envolvem a identificação e eliminação das proteínas causadoras de alergias.

Além do interesse científico, é nítido o crescente aumento da produção mundial que nos três primeiros trimestres de 2003 chegou a 5,7 milhões de toneladas, enquanto o consumo foi de 5,9 milhões.² O consumo ficou garantido em virtude do estoque de quase dois milhões de toneladas.² Este quadro reflete o interesse industrial neste polímero devido às suas características únicas em relação aos polímeros sintéticos, como elasticidade, flexibilidade, resistência à abrasão e à corrosão, fácil adesão a tecidos e aço e impermeabilidade. Por isso vem sendo utilizado em mais de 50 mil produtos, em aplicações como: adesivos, pneumáticos, luvas descartáveis, material cirúrgico (tubos intravenosos, seringas, estetoscópios, cateteres e esparadrapos), preservativos, pisos e revestimentos de borracha, impermeabilização de fios e tecidos etc.^{3,4} Para se ter uma idéia o consumo de luvas cirúrgicas de látex natural atinge U\$ 200 milhões por ano, apenas nos Estados Unidos.

Além disso, a borracha natural continua tendo um papel decisivo em tecnologias já tradicionais, como a fabricação e reciclagem de pneus. O site *US Patent & Trademark Office*, onde encontra-se informações sobre patentes, relata 19088 patentes relativas ao uso

de borracha natural na fabricação de artefatos de borracha até o momento. Várias dessas patentes são de propriedade de grandes empresas líderes mundiais.⁵

Entre 1992 e 2002, o Brasil importou 1,2 milhões de toneladas de borracha natural, sendo que a produção interna foi de 693,5 mil toneladas. Só no ano de 2002 foram importados aproximadamente 154 mil toneladas de borracha e entre todos os tipos de borrachas, a granulada e prensada, a folha fumada e o látex foram os que mais contribuíram nas importações.⁶ Mas somente o látex apresentou uma evolução positiva nas importações no período 1992-2002.⁶ Em 1992 foram importadas 7 mil toneladas de látex e em 2002 foram 22 mil toneladas, ou seja, um aumento de 214%.⁶ Um salto deste porte no consumo interno viabiliza investimentos no aumento da produção interna deste produto e na exploração de novas tecnologias para utilização do látex.

Em valores significa que o Brasil gastou mais de US\$1 bilhão nessa década com a importação de borracha natural. Em 2002 foram gastos US\$105 milhões no total, sendo que US\$12 milhões foram com a importação de látex.⁶

Quanto à produção interna, alcançou-se 95 mil toneladas em 2002 com um consumo anual de 250 mil toneladas.⁶ O Brasil é hoje o 9º produtor mundial de borracha natural, atrás de Tailândia, Indonésia, Malásia, Índia, China e Vietnã.⁷ Já começam a aparecer outros produtores importantes no cenário mundial: os países africanos como Libéria, Camarões e Nigéria.

Todos os materiais citados ou a sua maioria envolvem misturas de borracha natural com substâncias químicas que melhoram as propriedades do produto final. Objetivamente, tem-se em mente que o material de partida destes processos é o polímero natural, obtido do látex, por coagulação. Este material coagulado contém muitas substâncias provenientes da extração natural: o látex de seringueira apresenta uma grande variedade de elementos químicos em diferentes concentrações, que dependem de uma série de fatores, entre eles o tipo de cultivo, de solo, fertilizante usado e processo de extração do látex.^{8,9}

Látices provenientes de diferentes lugares podem ter composições químicas diferentes, e a utilização de processos industriais desenvolvidos para o polímero proveniente de um determinado lugar pode não reproduzir todas as propriedades obtidas do polímero proveniente de um outro local, com acentuadas diferenças ambientais.

Partindo-se destas informações, o látex de borracha natural foi escolhido como sistema de análise topoquímica de suas partículas coloidais, devido à constatação da pouca literatura existente sobre a microquímica de filmes formados por este polímero e sobre a distribuição dos elementos pelo material.

1.2 O látex de borracha natural

Látices de borracha natural ocorrem em cerca de 200 espécies de plantas, sendo que a *Hevea brasiliensis* fornece aproximadamente 99% da produção mundial de borracha natural.³ O látex acha-se em minúsculos vasos no córtex interno da casca da árvore o qual fica abaixo do córtex externo,¹⁰ sendo que a borracha acha-se nas partículas de borracha citoplasmáticas.¹¹ Genericamente, o látex é uma dispersão coloidal constituída de substâncias não-borracha e partículas de borracha dispersas em uma fase aquosa chamada de soro.¹²

Não se sabe ao certo qual a função biológica dos poli-isoprenos, ou seja, porque as plantas produzem látex. Há duas teorias correntes:^{4,13}

- 1- a borracha constitui uma reserva de energia que a planta pode utilizar quando necessário. Sabe-se que hidrocarbonetos são eficientes armazenadores de energia. No entanto não há nenhuma evidencia que suporte esta teoria, uma vez que hidrocarbonetos são quimicamente muito inertes, e os mecanismos bioquímicos pelos quais a energia armazenada possa ser percebida são raros.
- 2- A borracha é um produto de excreção com o qual a planta pode descartar metabólitos tóxicos inofensivos. A dificuldade em se aceitar esta teoria é que os poli-isoprenos se acumulam na planta até que a planta seja danificada, e então qualquer perda de poli-isopreno conduz a nova biossíntese. No entanto, sabe-se que a respiração do látex é anaeróbica e que plantas produtoras de poli-isopreno freqüentemente crescem sob condições ácidas, onde a capacidade de troca de gases e vapor com a atmosfera é limitada. Além disso, poli-isoprenos são formados durante períodos de intenso crescimento, quando ocorre respiração anaeróbica acelerada. Então o poli-isopreno seria um excremento da respiração anaeróbica e não álcool etílico que é o excremento normal nestes casos. Um defeito neste mecanismo é a sua insuficiência em demonstrar

qualquer propósito para respiração anaeróbica, por exemplo, não há quantidade de energia líquida produzida por este processo e disponível para a planta.

1.2.1 *Biossíntese do látex*

Há uma extensa literatura relacionada com a biossíntese de poli-isopreno e acredita-se que o mecanismo pelo qual ocorre a formação do poli-isopreno na planta envolve as etapas apresentadas na Figura 1.2.1.1.

É certo que o isopreno não é precursor da biossíntese do poli-isopreno pelas seguintes razões: 1- nunca foi demonstrada a presença de isopreno isoladamente nas plantas produtoras de poli-isopreno; 2- não se encontrou qualquer substância a partir da qual o isopreno pudesse ser formado de uma forma simples; 3- qualquer que seja o mecanismo preciso de formação do poli-isopreno este deverá envolver polimerização por adição. Considerando que reações por condensação bioquímicas são comuns, as reações por polimerização por adição não são e não foi possível ainda demonstrar a polimerização de isopreno em látex de borracha natural sem introduzir condições de reação essencialmente não biológicas.

De acordo com o esquema da Figura 1.2.1.1 o ânion acetato é o precursor mais simples dos poli-isoprenos naturais, sendo utilizado na forma de um complexo acetil-coenzima. Três grupos acetila combinam para formar um grupo 3-hidroxi-3-metilglutaril via um grupo acetoacetila como um intermediário. Em seguida uma etapa de redução leva à formação de ácido mevalônico e este é então fosforilado a ácido 5-pirofosfomevalônico. A desidratação e descarboxilação desta molécula leva a formação do pirofosfato de isopentila (2-metil-1-butenil-4-pirofosfato), que é tautomérico com o pirofosfato de dimetilalila (2-metil-2-butenil-4-pirofosfato). O poli-isopreno é então formado por polimerização por condensação do pirofosfato de isopentila com eliminação de grupos pirofosfatos e o pirofosfato de dimetilalila funciona provavelmente como iniciador da polimerização.¹³

De acordo com Cornish e Siler,¹¹ a polimerização da borracha é catalisada pela enzima *rubber transferase*, uma *cis*-prenil transferase, que requer cátions divalentes como Mg^{2+} ou Mn^{2+} para sua atividade. As etapas de formação da molécula de borracha requerem três etapas bioquímicas distintas:

-
- 1- **iniciação**: requer uma molécula de pirofosfato alílico [pirofosfato de geranyl geranyl (GGPP), pirofosfato de farnesil (FPP) e/ou pirofosfato de geranyl (GPP), compostos que são catalisados pela *trans*-prenil transferase];
 - 2- **alongamento**: polimerização *cis*-1,4 das unidades isopreno a partir dos pirofosfatos alílicos catalisada pela *rubber transferase*;
 - 3- **terminação**: liberação do polímero da *rubber transferase*.

A polimerização da borracha ocorre na superfície da partícula porque as moléculas (pirofosfatos alílicos) das quais a borracha é feita são hidrofílicos, disponíveis no citoplasma, e as moléculas de borracha hidrofóbicas produzidas são empacotadas dentro das partículas de borracha.

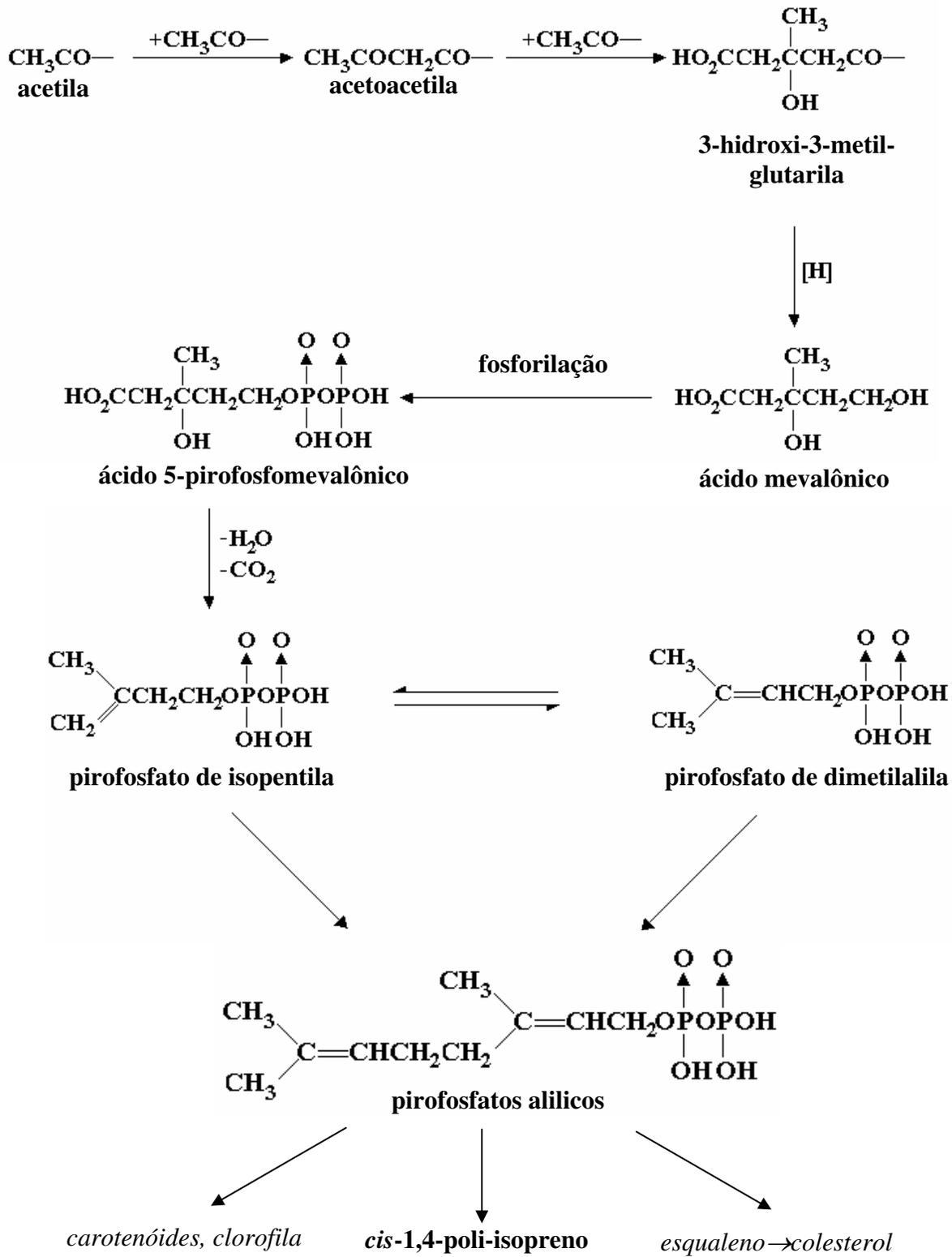


Figura 1.2.1.1. Principais etapas da biossíntese do poli-isopreno.^{11,13}

1.2.2 Processo de extração

O látex é coletado das árvores de *Hevea brasiliensis* por um processo chamado ‘tapping’. Neste processo uma faca especialmente desenhada é usada para remover fatias da casca da superfície de um corte feito na árvore a uma profundidade de cerca de 1 mm do câmbio (camada de tecido do vegetal). O corte é feito da esquerda para a direita em um ângulo de 30° em meia circunferência ao redor do tronco e no ponto mais baixo é inserida uma cânula de metal por onde o látex escorre para dentro de pequenos potes.^{3, 12}

O corte em cada lado do painel (região do tronco em que se faz os cortes) deve ser feito em dias alternados e as incisões devem ser feitas logo abaixo do corte anterior.¹⁰

É comum a aplicação de estimulantes para aumentar a produção de látex, como por exemplo, o Ethephon cujo ingrediente ativo é o ácido 2- cloroetanofosfônico, que libera gás etileno que aumenta o tempo durante o qual o látex flui e assim aumenta a produção com uma frequência de tapping reduzida.¹² Outros tipos de estimulantes utilizados são os ácidos 2,4-diclorofenoxiacético e 2,4,5-triclorofenoxiacético que são aplicados diretamente no painel, pouco acima do corte.¹³ Mas o aumento na produção de látex utilizando estimulantes depende também do tipo de clone no qual se está aplicando, ou seja, não significa que a aplicação de um determinado estimulante produzirá o mesmo resultado em diferentes clones. Um clone de *Hevea* é uma modificação genética produzida pela enxertia de botões de flor da árvore mãe (melhores características) no talo de mudas, produzindo novas árvores que diferem de outros clones pela produtividade por hectare, qualidade do látex (incluindo composição química), resistência a intempéries entre outros fatores.³

A produção anual de borracha é de 2 kg por árvore ou 1500-2000 kg.acre⁻¹ano⁻¹ e uma árvore pode fornecer látex por um período entre 25 e 30 anos.^{4,13} Tanto a produção quanto as características do látex são afetadas pela frequência de tapping, da altura do painel e do tempo de tapping.¹⁰

A não ser que o látex coletado seja imediatamente processado, uma pequena quantidade de preservativo deve ser adicionada para evitar a coagulação do látex antes que seja levado até o centro de processamento. O látex assim coletado é chamado de “field latex” ou látex de campo.¹²

1.2.3 Preservação do látex

A necessidade de estabilização do látex através de aditivos decorre da necessidade

de se evitar o processo de coagulação espontânea, em que se observa a formação de uma fase superior coagulada e uma fase inferior aquosa e clara. Várias hipóteses¹³ explicam o porque deste processo ocorrer rapidamente, em questão de horas. A primeira considera a ação de microorganismos reagindo com compostos não-borracha, diminuindo seu poder de estabilização. A segunda hipótese atribui esse efeito à liberação de ânions de ácidos graxos através da hidrólise de várias substâncias lipídicas presentes no látex. Estes ânions são então adsorvidos na superfície das partículas de borracha, possivelmente removendo parte das proteínas adsorvidas. Estes ânions então interagem com cátions metálicos divalentes como cálcio e magnésio, presentes no látex ou gradualmente liberados de complexos pela ação de enzimas.

Dois fatos são consistentes com estas teorias: o pH é reduzido durante a coagulação espontânea, de 6 para 5 e este processo pode ser acelerado pela adição de pequenas quantidades de sabões carboxilados. Como se pode esperar, grandes quantidades de sabão retardam este efeito de coagulação. Isto é justificado pela dependência da concentração de cálcio e magnésio presentes no látex. Além disso, o tempo no qual o látex pode ser mantido sem coagular é muito aumentado se estes cátions são removidos.

O preservativo mais utilizado é a amônia em uma concentração de 0,7% em massa em relação a massa de látex, quando necessita-se preservar o látex por longo prazo, sem a adição de preservativos auxiliares. É uma prática habitual colocar uma pequena quantidade de solução de amônia, 0,01% em massa, nos frascos coletores do látex. Industrialmente a adição de amônia é feita a partir de sua forma líquida anidra fornecida em cilindros do que na forma de solução aquosa concentrada por duas razões: a) é mais perigoso manipular a solução aquosa concentrada, principalmente em países com clima tropical; b) há uma tendência da solução concentrada em causar coagulação local do látex.

A amônia é um bactericida muito eficiente em concentrações acima de 0,35% em massa, enquanto que baixas concentrações de amônia (0,05% em massa) podem acelerar o crescimento de bactérias, devido ao aumento do pH de 6,5 para 8,0, pH este ideal para a multiplicação de muitas formas comuns de bactérias.

O aumento do pH por conta da adição de amônia produz algumas conseqüências importantes:

- 1- o aumento na densidade de carga elétrica e no valor absoluto do potencial eletrocinético na interface entre as partículas de borracha e o meio aquoso, promovendo portanto o aumento na estabilidade coloidal do látex. Este aumento no potencial eletrocinético (potencial zeta) é visto como um produto da interação entre a amônia e as proteínas adsorvidas na superfície das partículas de borracha. Esta capacidade das macromoléculas hidrofílicas ligadas à superfície (principalmente proteínas) de conferir estabilidade estérica no látex pode também aumentar; como também o grau de hidratação da superfície da partícula.
- 2- Por outro lado a hidrólise de alguns constituintes não-borracha no látex é acelerada.

A adição da amônia é capaz também de inibir a ação de cátions metálicos através da formação de aminocomplexos. Uma reação muito importante que contribui para aumentar a estabilidade do látex é a precipitação de fosfato de amônio magnésio:



O látex natural estabilizado com amônia na concentração de 0,7% em massa é conhecido como *high-ammonia* (HA). Por outro lado há uma tendência crescente de se preparar látices com baixo teor de amônia, *low-ammonia* (LA), e que utilizam preservativos secundários para evitar o crescimento bacteriano e assim estabilizar o látex, ambos na concentração de 0,2 % em massa. Entre os preservativos secundários mais utilizados estão ditiocarbamatos de zinco, sulfetos de tiuram, aminofenóis e ácido bórico. O preservativo secundário mais utilizado normalmente é o sistema formado por TMTD (dissulfeto de tetrametiluram) e óxido de zinco, em uma concentração máxima de 0,1% em massa. O TMTD é usado como acelerador no processo de vulcanização da borracha natural e o óxido de zinco faz o papel de ativador, aumentando a ação do acelerador. Neste caso é utilizada uma segunda sigla para designar o segundo sistema preservativo, assim fica LA-TZ ou LA-ZN. Algumas formulações de LA-TZ também incluem a adição de ácido láurico como laurato de amônio, que em meio alcalino forma ânions laurato que aumentam a estabilidade ao nível encontrado no HA. Devido à baixa toxicidade e baixa dosagem de TMTD, este tipo de látex é muito usado na fabricação de preservativos masculinos (camisinha) e materiais cirúrgicos em geral, como cateteres. Uma das grandes vantagens deste látex é a

menor emissão de gás amônia para atmosfera, reduzindo assim a poluição por esta substância. Há ainda os *ultra low-ammonia* (ULA), ou seja, látices com teores de amônia muito reduzidos e que utilizam na composição além de amônia, TMTD e óxido de zinco também hidróxido de potássio, mas não há uma extensa comercialização deste tipo de látex.¹²⁻¹⁴

O látex resfriado (5°C) imediatamente após a coleta não coagula. Este procedimento foi adotado nesta tese com o objetivo de evitar a adição de amônia como preservativo, para determinarmos características do látex sem a presença de substâncias estranhas. Mesmo após a separação das partículas de borracha por centrifugação, a sua dispersão em água não coagula. No entanto também será caracterizado o látex estabilizado, pois deve haver uma diferença na composição do material que compõe a superfície das partículas de borracha na presença e ausência de amônia.

Portanto a caracterização do látex estabilizado com amônia se faz necessário de maneira a compreender as suas propriedades coloidais e de formação de filme, como também se há influência da amônia na aceleração de formação do gel na borracha.

1.2.4 Processos de concentração do látex de borracha natural

O látex extraído apresenta uma concentração de borracha de 30-40% em massa sendo o restante constituído principalmente de água e há alguns fatores importantes que justificam a concentração do látex de campo:¹³

- Não é viável economicamente transportar látex de campo pois seu conteúdo de água é quase duas vezes o conteúdo de borracha;
- Alguns processos industriais que utilizam látex necessitam um látex mais concentrado, especialmente nos processos de produção de espuma de borracha de látex;
- O látex natural concentrado tende a ser mais uniforme em termos de qualidade, pois são misturados diferentes látices de campo e a concentração praticamente elimina qualquer diferença entre as diferentes bateladas.
- A razão de substâncias não-borracha para borracha seca é reduzida em alguns processos de concentração, porque elimina muitas das substâncias não borracha e aproxima bastante o látex concentrado de uma dispersão coloidal de partículas em água, se comparado com o látex de campo.

Na prática a concentração do látex concentrado chega a 60% em massa ou maior e torna-se um produto mais econômico para ser transportado e com qualidades apropriadas para o uso em muitos processos industriais.^{4,13}

Entre os métodos mais utilizados para concentrar o látex de campo estão: por evaporação, *creaming*, eletrodecantação e centrifugação.

1.2.4.1 Concentração por evaporação

O látex obtido por evaporação tem um alto conteúdo de sólidos, acima de 75% em massa, porque partículas muito pequenas estão presentes, bem como as substâncias não-borracha, uma vez que este método remove somente a água. A distribuição de tamanho de partícula no látex concentrado por este método não é afetada. A evaporação é um método caro e pouco usado.^{4,13} Somente no caso do látex concentrado por evaporação utiliza-se hidróxido de potássio como preservativo ao invés de amônia, ou mesmo ambos.¹³

1.2.4.2 Concentração por *creaming*

Neste método 0,25% em massa de alginato de amônio e 0,5% de oleato de amônio são adicionados ao látex e após um período de alguns dias o látex separa em duas camadas, sendo a camada superior rica em borracha (60% em massa). Após a separação do soro e repetido o processo de *creaming*, pode-se obter um látex com concentração na faixa de 65-68% em massa de sólidos. Neste método há uma redução na concentração de substâncias não-borracha e também uma alteração na distribuição do tamanho de partícula porque uma parcela de pequenas partículas é eliminada durante o processo. Em consequência da eliminação de pequenas partículas se reduz concomitantemente o teor de substâncias não-borracha adsorvidas na superfície das partículas, haja vista que quanto menor o tamanho de partícula maior a área superficial. O teor de substâncias não-borracha dissolvidas na fase aquosa também é reduzido.^{4,13}

1.2.4.3 Concentração por eletrodecantação

É um método raro e muito pouco usado, mas tem como vantagem aumentar a concentração de pequenas partículas de borracha no látex concentrado, o que diminui a perda de conteúdo de borracha. O princípio do método se baseia em aplicar uma diferença de potencial entre dois eletrodos. Como as partículas de borracha são negativamente carregadas elas se movem em direção ao ânodo. As partículas em movimento são interceptadas por uma membrana semipermeável que permite a passagem da fase aquosa e não das partículas. Como as partículas se aglomeram rapidamente, uma camada de látex concentrado é formada na superfície do látex. Também por este método a concentração de substâncias não borracha é reduzida.¹³

1.2.4.4 Concentração por centrifugação

A centrifugação é de longe o método mais utilizado para concentrar látex natural, chegando a representar 90% de todo o látex concentrado utilizado industrialmente, pois é um processo contínuo e muito econômico.^{4,13}

As partículas de borracha do látex de campo são separadas por centrifugação de acordo com a seguinte equação:

$$v = \frac{(\rho - \sigma)\omega^2 R}{18\eta} x^2$$

onde v é a velocidade da partícula, ρ e σ são a densidade da partícula e do meio, respectivamente, x é o tamanho da partícula, η é a viscosidade do meio e $\omega^2 R$ a aceleração centrífuga. ω é a velocidade de aceleração angular e R a distância a partir do eixo da centrífuga.

Portanto a velocidade da partícula varia com o quadrado do seu diâmetro e é proporcional a diferença de densidade entre a partícula e o meio. A carga das partículas pode induzir um potencial de sedimentação. Assim partículas altamente carregadas se movem mais lentamente do que partículas com carga menor, e neste caso, tendem a flotar mais facilmente.^{13, 15}

Em virtude do tamanho das partículas são obtidas duas frações de látex: uma concentrada conhecida como *cream* e outra, mais diluída e formada por partículas menores conhecida como fração *skim*.

Como ocorre nos métodos de *creaming* e de eletrodecantação, há uma perda de cerca de 10% em massa de borracha com as partículas da fração *skim*, que é descartada ou submetida a processos de desproteinização (para remover o alto teor de proteína que dá forte odor à borracha) e coagulação para produzir borrachas de maior grau.^{4,13} Embora seja descrito que os processos de concentração do látex reduzam o teor de substâncias não-borracha, Rippel et al. verificaram que há uma fração de partículas da fração *skim* que apresenta um baixo conteúdo de proteínas.¹⁵

1.3 Composição do látex de borracha natural

O látex de *Hevea* é um sistema polidisperso, no qual partículas negativamente carregadas de vários tipos estão suspensas em um soro. Três tipos de partículas predominam: partículas de borracha que constituem 30 a 45% (em massa) do látex, os lutóides que constituem 10 a 20%, e os chamados complexos de Frey-Wyssling (FW).⁸ O soro no qual as partículas estão dispersas é chamado de soro C.

O látex recém-coletado tem pH na faixa de 6,0 a 7,0 e densidade entre 0,975 e 0,980 g.cm⁻³ e viscosidade variável, principalmente se o látex for diluído com água em virtude do intumescimento e ruptura dos lutóides.¹³ A composição média do látex natural recém-coletado é apresentada na Tabela 1.3.1.

Tabela 1.3.1. Composição média do látex recém-coletado.

Constituinte	Proporção/ % em massa no látex
Borracha	25-45
Proteína	1-1,8
Carboidratos	1-2
Lipídios neutros	0,4-1,1
Lipídios polares	0,5-0,6
Inorgânicos	0,4-0,6
Aminoácidos, aminas etc.	0,4
Água	49-71

Quando o látex é estabilizado com amônia e centrifugado há uma nítida modificação na composição do látex como apresenta a Tabela 1.3.2, pois separa-se a fração contendo as partículas de borracha do soro e lutóides.

Tabela 1.3.2. Composição média de um látex estabilizado com amônia e centrifugado.

Constituinte	Proporção/ % em massa no látex
Borracha	59,7
Proteína	1,0
Carbohidratos	0,2
Lipídios e sabões	2,0
Inorgânicos	0,4
Amônia	0,7
Água	36,0

O que se observa destas duas Tabelas é que o conteúdo de borracha aumenta no látex amoniaco centrifugado, bem como o teor de lipídios e sabões. Entretanto, o conteúdo de carbohidratos diminui significativamente, enquanto sais inorgânicos e proteínas, não variam significativamente. Isto demonstra que uma quantidade significativa de cátions, ânions e proteínas permanecem no látex após centrifugação.

No decorrer desta introdução ficou evidente que há diferenças entre o látex de campo e aquele estabilizado com amônia, como também se ele for concentrado por qualquer dos métodos descritos, tanto no teor de substâncias não-borracha e de sais, quanto na distribuição do tamanho de partícula. Neste ponto pode-se descrever melhor o que são as substâncias não-borracha: são substâncias presentes no látex natural e que tem uma função importante na sua biossíntese e incluem proteínas, carboidratos, lipídios, fosfolipídios entre outros componentes.⁹ A Tabela 1.3.3 apresenta um quadro detalhado das substâncias não-borracha presentes em cada fração do látex natural recém-coletado.

Tabela 1.3.3. Constituintes não-borracha orgânicos presentes na frações do látex recém-coletado.⁹

Látex Recém Coletado*			
<i>Fase Borracha</i>	<i>Complexos FW</i>	<i>Soro C</i>	<i>Lutóides</i>
Proteínas (0,26)	Carotenóides	Proteínas (0,46)	Proteínas (0,28)
Fosfolipídios (0,43-0,50)	Plastocromanol	Ciclitóis totais (0,3-0,8)	Ciclitóis totais (0,2-0,3)
Glicolipídios	Fosfolipídio	Sacarose (0,1-0,3)	Sacarose (0,06-0,08)
Pigmentos	Glicolipídios	Glicose (0,01)	Glicose (0,03)
Ésteres de esterol (0,15)		Glutatio (0,01)	Fosfolipídios (0,04-0,05)
Ésteres de ácidos graxos		Aminoácidos livres (0,08)	Glicolipídios
Ceras		Ácido ascórbico (0,02)	Pigmentos
Triglicerídios (0,38)		Outros ácidos orgânicos	Ésteres de esterol (0,02)
Esteróis (0,11)		Bases nitrogenadas (0,04)	Ésteres de ácidos graxos
Ácidos graxos livres (0,07)		Ácidos ribonucleicos (0,02)	Ceras
Tocotrienóis (traços)		Ácidos deoxiribonucleicos	Triglicerídios (0,02)
Compostos fenólicos (0,06)		Mononucleotídios (0,02)	Esteróis (0,04)
Diglicerídios			Ácidos graxos livres (0,05)
Monoglicerídios (0,05)			Tocotrienóis (traços)
Álcoois			Compostos fenólicos (0,01)
Ácido graxo furanóide (esterificado)			Diglicerídios
			Monoglicerídios (0,01)
			Álcoois
			Trigonelina (0,007)
			Ergotioneina (0-0,05)
			Plantoquinona
			Ubiquinona

*Os valores entre parênteses indicam a concentração aproximada dos componentes em g.100g⁻¹ de látex.

1.3.1 *Partículas de borracha*

A fração contendo as partículas de borracha de látex recém-coletado contém 96% em massa de borracha, 1 % em massa de proteínas e 3% em massa de lipídios.³ O diâmetro das partículas de borracha pode variar de 5 nm até 3000 nm, chegando em alguns casos até 5.000 ou 6.000 nm.^{16,17} Uma partícula contém centenas de moléculas de hidrocarboneto e é envolvida por um filme de proteínas e fosfolipídios.⁹ As partículas de borracha são também associadas com triglicerídios, esteróis, ésteres de esteróis, tocotrienóis e outros lipídios, como descrito na Tabela 1.3.3. Du Pont e colaboradores¹⁸ confirmaram a presença de fosfatidilcolina e pequenas quantidades de fosfatidiletanolamina nos lipídios associados com partículas de borracha. De acordo com Hauser¹⁹ a forma das partículas é mais predominantemente em forma de pêra do que esférica e que a casca que as envolve é bastante elástica. Em certos casos, a forma das partículas está relacionada com o clone. Por exemplo: é mais freqüente observar partículas com forma de pêra nos clones do tipo Tjir 1 e PR 107.⁹

Como mencionado anteriormente as partículas de borracha são envolvidas por um filme proteico-fosfolipídico que lhe confere carga negativa promovendo a estabilidade coloidal das partículas. Aproximadamente 27% do conteúdo total de proteínas no látex recém-coletado está adsorvido na superfície das partículas de borracha e acredita-se que parte das proteínas estejam no interior das partículas.⁹ Esta camada de proteínas adsorvida é que confere estabilidade as partículas no látex não estabilizado com amônia, devido a sua carga negativa. Não há consenso sobre a composição destas proteínas, mas se sabe que está em equilíbrio com uma outra proteína dissolvida na fase aquosa, a α -globulina.^{9,13} De acordo com Dennis e Light,²⁰ a proteína predominante no látex de *Hevea* tem massa molar de 14,6 kDa e de acordo com Cornish e colaboradores²¹ esta proteína se localiza na superfície mais externa da partícula.

Dos lipídios associados com as partículas de borracha, no látex recém-coletado, estão os esteróis e ésteres de esteróis (0,4 % em massa), as gorduras e cêras como álcool eicosil (0,6% em massa) e fosfolipídios (2% em massa). Os esteróis, ésteres de esteróis, gorduras e ceras ocorrem predominantemente dentro das partículas, dissolvidos na borracha. Já os fosfolipídios estão localizados na superfície das partículas, tendo uma função intermediária entre as proteínas e a borracha.¹³ Dos fosfolipídios associados com as partículas de

borracha no látex recém-coletado dois predominam: fosfatidilcolina e fosfatidiletanolamina,²² cuja representação está na Figura 1.3.1.1.

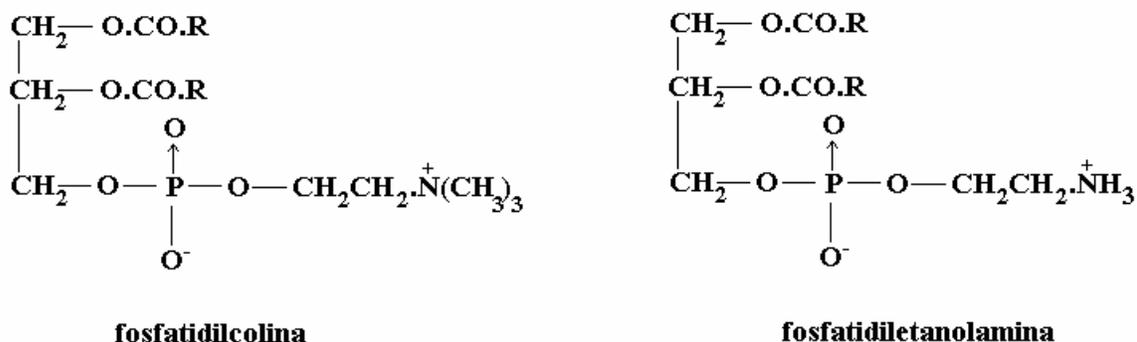


Figura 1.3.1.1. Representação das estruturas químicas de uma fosfatidilcolina e de fosfatidiletanolamina.

A presença de longas cadeias de hidrocarbonetos nas moléculas de fosfolipídios faz com que tenham forte atividade de superfície, sendo fortemente adsorvidos na superfície das partículas de borracha: as cadeias de hidrocarbonetos ficam ancoradas na borracha e os grupos de cabeça polares na fase aquosa. Assim é possível explicar a forte adsorção de proteínas na superfície das partículas considerando que os fosfolipídios têm carga positiva, enquanto as proteínas têm carga negativa, levando a associação iônica entre os dois tipos de moléculas.¹³ Assim o modelo bastante simplificado apresentado na Figura 1.3.1.2 descreve como seria a representação de uma partícula de borracha no látex recém-coletado.

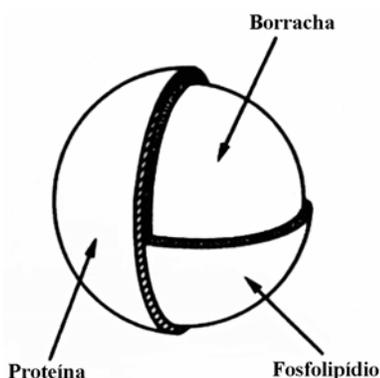
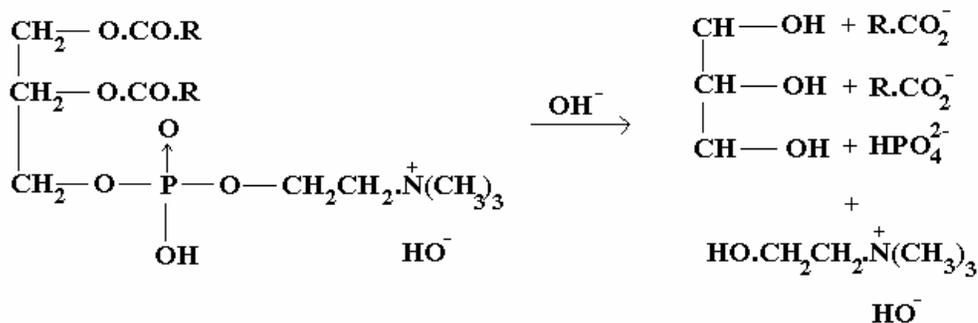


Figura 1.3.1.2. Modelo de uma partícula de borracha em látex recém-coletado constituída principalmente de borracha, envolvida por uma casca mais interna de fosfolipídios e outra mais externa de proteínas, de acordo com modelo proposto por Blackley.¹³

Quando se faz a estabilização do látex com amônia, o principal efeito conseguido é promover a hidrólise de proteínas e lipídios. A hidrólise de proteínas leva a formação de polipeptídeos e amino-ácidos. A hidrólise dos fosfolipídios leva a formação de várias substâncias como glicerol, ânions carboxilatos de cadeia longa, ânions fosfato e bases orgânicas. Um exemplo é a hidrólise da α -lecitina:¹³



De acordo com Blackley,¹³ a amônia promove mais eficientemente a hidrólise dos fosfolipídios, liberando os ácidos graxos. A hidrólise de proteínas é muito lenta e grande parte dela não hidrolisa. Assim o látex amoniacoal centrifugado é constituído de partículas de borracha estabilizadas por um filme de proteínas e ácidos graxos que tem composição gradualmente modificada conforme o látex envelhece. De acordo com Cockbain e Philpott¹⁷ nem todos os ácidos graxos liberados pela hidrólise de lipídios permanecem na partícula de borracha, passando para a fase aquosa. Já as proteínas ficam bem adsorvidas nas partículas, uma vez que as proteínas solúveis passam por mudanças estruturais, como desnaturação, tornam-se insolúveis e adsorvem nas partículas. E desta forma somente tratamentos com enzimas proteolíticas, como tripsina, conseguem remover a camada de proteína da superfície das partículas em látex amoniacoal, concomitante com a utilização de surfactantes que sejam mais ativos de superfície do que as proteínas, e assim possam deslocá-las das partículas.

No látex amoniacoal as partículas são estabilizadas tanto pelos grupos polares das proteínas quanto pelos ácidos graxos, ambos orientados para a fase aquosa, ficando os lados das cadeias não-polares orientados para a borracha, como apresenta a representação esquemática na Figura 1.3.1.3. De acordo com Ho a superfície de uma partícula de borracha em meio amoniacoal tem aproximadamente 86% de sua superfície coberta por carboxilatos de ácidos graxos e o restante de carboxilatos de proteínas.²²

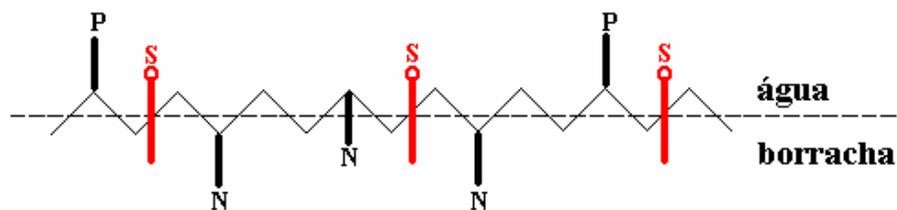
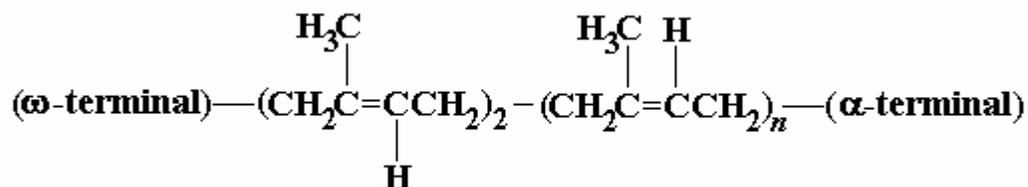


Figura 1.3.1.3. Representação esquemática da estrutura do filme de proteína e ácidos graxos envolvendo as partículas de borracha no látex amoniacal. S: moléculas de ácidos graxos saponificados, P: grupos polares das proteínas e N: grupos não polares das proteínas.¹⁷

Além de substâncias orgânicas há a presença de cátions metálicos associados com as partículas nesta fração principalmente magnésio, potássio e cobre.^{3,13}

Quanto a estrutura da cadeia de *cis*-1,4-poli-isopreno, tem sido demonstrado, pelo grupo do Professor Yasuyuki Tanaka,^{1,23,24,25} através de experimentos de RMN de próton e carbono, que a cadeia polimérica da borracha tem a seguinte estrutura:



Conforme se observa a cadeia de poli-isopreno seria constituída de milhares de unidades *cis*-1,4-poli-isopreno, de duas unidades *trans*-1,4-poli-isopreno e dois grupos terminais de cadeia, α e ω , cujas estruturas não foram ainda definitivamente determinadas. Tanaka e colaboradores¹ presumem que o grupo terminal ω seja um oligopeptídio e o grupo α seja um fosfolipídio,^{1,24} e Kawahara²⁶ e colaboradores demonstraram que os ácidos graxos destes fosfolipídios são principalmente os ácidos oleico, linoleico e linolênico (insaturados).

1.3.2 *Lutóides e complexos de Frey-Wyssling*

Os lutóides formam o segundo componente principal do látex de *Hevea*. Eles são constituídos de proteínas (solúveis e insolúveis), fosfolipídios e sais minerais,^{13,27} ligados ou circundados por membranas e são, na média, muito maiores em tamanho do que as partículas de borracha. Eles têm de 2.000 a 5.000 nm de diâmetro, ligados por uma membrana de cerca de 8 nm de espessura também com carga negativa.

O conteúdo dos lutóides é chamado soro B, contém vários cátions, principalmente cálcio, magnésio, potássio e cobre²⁸ e proteínas catiônicas que tem uma ação floculante muito rápida sobre as partículas de borracha no látex, resultando na formação de microflocos. Esta atividade é aparentemente moderada pelo ambiente do dispersante do látex, ou soro C, e é muito reduzida se o soro B é fervido. Southorn e Yip²⁹ demonstraram que esta ação de floculação inicial rápida do soro B envolve forças eletrostáticas entre os conteúdos catiônicos do soro B e a superfície das partículas aniônicas.

A principal proteína associada com os lutóides é a heveína, uma proteína solúvel em água, aniônica e com alto teor de enxofre, distribuído em oito pontes de dissulfeto de cistina.⁹

Os complexos de Frey-Wyssling são constituídos de carotenóides e lipídios conferindo à borracha sua coloração, mais ou menos amarela.^{9,13} Estes complexos são aproximadamente esféricos, tendo um tamanho que varia de 3.000 a 6.000 nm de diâmetro e são ligados por uma dupla membrana. Acredita-se que estes complexos tenham uma função vital nas atividades metabólicas, sendo possíveis sítios da biossíntese da borracha.

Os lutóides e complexos de Frey-Wyssling dissolvem quando o látex recém-coletado é estabilizado com amônia, de tal forma que temos no látex amoniacal um sistema de duas fases, constituído das partículas de borracha e do soro.³

1.3.3 *O soro e os constituintes inorgânicos*

O soro do látex natural tem densidade de $1,020 \text{ g.cm}^{-3}$ e contém diferentes espécies químicas como carboidratos, eletrólitos, proteínas e aminoácidos. O principal carboidrato encontrado é o quebrachitol (ou 1-metil inositol) e até o momento não se sabe qual a sua função biológica no látex. A principal implicação dos carboidratos no látex é que estes são

oxidados microbiologicamente a ácidos voláteis (fórmico, acético e propiônico) se o látex não é adequadamente preservado e é uma medida da qualidade do látex.¹³

As principais proteínas encontradas no soro são a α -globulina e a heveína, já observada nos lutóides. Embora a α -globulina, uma proteína com baixo teor de enxofre,²⁷ seja uma proteína tensoativa, ou seja, é rapidamente absorvida na interface óleo-água ou água-ar, resultando na diminuição da tensão superficial, não há consenso se esta proteína está^{13,27} ou não está⁹ adsorvida diretamente na superfície das partículas de borracha. Por outro lado a heveína é pouco tensoativa e sendo solúvel em água em qualquer pH, não se acredita que tenha influência sobre as propriedades coloidais do látex.¹³

O soro do látex contém, além de proteínas, bases nitrogenadas como colina, além de aminoácidos, ânions inorgânicos (fosfatos e carbonatos), sais minerais encontrados no soro B e mais outros de rubídio, manganês, sódio, potássio, cobre, magnésio, ferro e zinco.^{13,27} Estes elementos são absorvidos do solo, transportados na seiva e participam de reações que envolvem a biossíntese do látex. A quantidade desses elementos varia de algumas unidades por cento até traços.

1.4 Fração gel na borracha natural

Conforme já foi descrito nas seções 1.3.2 e 1.3.3 muitos elementos são encontrados naturalmente no látex, como Ca, K, Na, Mg, Mn, Fe, Zn, Cu, Rb, P, N, S e O, além de C e H provenientes do poli-isopreno. Alguns destes elementos estão presentes dentro dos lutóides, outros no soro. Muitos têm funções biológicas bem definidas, mas alguns podem apenas ser absorvidos do solo.^{13,27,30} Pequenas quantidades de íons metálicos, principalmente magnésio, cobre e potássio são associados às partículas de borracha. Mas nem a coagulação nem a centrifugação são capazes de removê-los completamente e portanto parte fica retida na borracha sólida.

Sabe-se que ocorre um progressivo endurecimento da borracha seca quando armazenada por um longo período. Este fenômeno é conhecido como “storage hardening”, que implica na reticulação e ramificação das cadeias de poli-isopreno.¹³ Compostos do tipo aminas, como hidroxilamina, inibem o processo de endurecimento da borracha quando

adicionada ao látex. Muitos mecanismos tentam esclarecer o processo de endurecimento atribuído a presença de grupos aldeídos³¹ e epóxidos,^{23,32} mas nunca foi demonstrado por RMN a presença de grupos aldeídos ou seus derivados, bem como no caso dos epóxidos não foram observados estes grupos em borracha obtida de látex recém-coletado. Outra hipótese atribui o endurecimento da borracha à presença de grupos hidroperóxidos no látex.¹³ A presença de tais grupos em borrachas envelhecidas pode ser entendida considerando que a borracha sofre auto-oxidação,³³ causada pela luz, calor, oxigênio, ozônio entre outros fatores. Outro mecanismo invocado para descrever o processo de endurecimento envolve a presença dos cátions presentes no látex através da formação de pontes $-\text{COO}^- \text{M}^+ \text{OOC}-$ na borracha seca.³⁴

Neste artigo,³³ os autores citam o trabalho de Gregory e colaboradores, que observaram que a borracha purificada por ultracentrifugação não apresentava este efeito. Mas que, ao adicionarem ao látex centrifugado a fração contendo lutóides, o efeito de endurecimento voltava a ser observado. O mesmo acontecia se ao látex purificado fossem adicionados aminoácidos.

Entretanto, sabe-se que a borracha natural sólida contém duas frações: uma solúvel, que dissolve facilmente em tetracloreto de carbono, tolueno, tetrahidrofurano etc., e outra, gel, que intumescce sem dissolver. Allen e Bristow³⁵ observaram que a quantidade de gel depende do solvente utilizado. Estudando um tipo particular de borracha, a *pale crepe* (um tipo de borracha produzido a partir do látex fresco coletado de determinado clone, com baixo conteúdo de caroteno, tratado com bissulfito de sódio para prevenir o escurecimento devido a ação de enzimas, sendo em seguida coagulado),³ os autores obtiveram os valores dos parâmetros de interação polímero-solvente χ_1 e os coeficientes de difusão de diferentes solventes na borracha, como apresenta a Tabela 1.4.1.

O valor de χ_1 indica a qualidade do solvente em relação à borracha, ou seja, quanto maior o seu valor menor a qualidade do solvente. No entanto os dados apresentados mostram que não há nenhuma relação entre o conteúdo de gel e χ_1 , embora haja uma relação entre o conteúdo de gel e o coeficiente de difusão do solvente: quanto maior o coeficiente menor a quantidade de gel.

A variação no conteúdo de gel poderia ser atribuído à deficiência no sistema polímero-solvente em alcançar o equilíbrio. Mas os autores concluíram que este é um

comportamento intrínseco à borracha natural, fazendo experimentos de dissolução de uma mistura 25/75 (em massa) de *cis*-1,4-poliisopreno sintético com baixo grau de reticulação e não reticulado utilizando os mesmos solventes da Tabela 1.4.1.

Tabela 1.4.1. Conteúdo de gel na borracha natural do tipo *pale crepe*, parâmetro de interação polímero-solvente χ_1 e coeficiente de difusão na borracha natural obtidos para diferentes solventes.

Solvente	Conteúdo de gel/ % m/m	χ_1	Coefficiente de difusão/ cm^2s^{-1}
Tetracloro de carbono	29	0,334	$2,16 \times 10^{-6}$
Clorofórmio	22	0,383	$3,90 \times 10^{-6}$
Tolueno	18	0,391	$3,28 \times 10^{-6}$
Ciclohexano	46	0,399	$2,05 \times 10^{-6}$
Tetrahidrofurano	16	0,452	$3,85 \times 10^{-6}$
2,2,4-trimetilpentano	40	0,513	$2,34 \times 10^{-6}$
<i>n</i> -acetato de butila	30	0,561	$2,50 \times 10^{-6}$
<i>n</i> -acetato de propila	68	0,649	$2,05 \times 10^{-6}$

A mistura de partida não apresentava gel, enquanto que outra parte foi reticulada através de aquecimento com peróxido. O conteúdo de gel obtido foi de aproximadamente 25% (em massa) independente do solvente. Este resultado é o normalmente encontrado em misturas de frações sol e gel do mesmo polímero.¹³

No caso das partículas de borracha no látex, o conteúdo de gel é muito baixo, bastante próximo de zero quando o látex recém-coletado é obtido de árvores sangradas regularmente. O conteúdo de gel aumenta nas partículas com o envelhecimento e Allen e Bristow admitem a possibilidade de que a velocidade de reticulação depende da entrada de algumas espécies químicas presentes na fase aquosa para dentro das partículas. Assim o grau de reticulação é maior nas partículas menores. Sendo a fração insolúvel da borracha presente como pequenas partículas, estas são denominadas de microgéis que são, portanto agregados de cadeias poliméricas reticuladas de tamanho comparável aos das partículas no látex.

Partindo desta hipótese, o látex de borracha natural utilizado industrialmente é formado por partículas com diferentes graus de reticulação, dependendo do tempo de envelhecimento e da história do látex.

Os autores acreditam que os microgéis na borracha seca são mantidos juntos por ligações envolvendo proteínas, o que explica a dependência do conteúdo de gel com o tipo de solvente em função de sua polaridade. Até recentemente era aceita a hipótese de que as proteínas tinham papel nas propriedades intrínsecas da borracha natural, o que é refutado em virtude da borracha natural desproteïnizada apresentar praticamente as mesmas propriedades da borracha crua,¹ fazendo com que o “mistério da borracha natural” continue insolúvel até o momento.

Tanto em látex como em borracha natural a quantidade de gel aumenta com o tempo de armazenamento podendo chegar a 50-70%.

Estes resultados sugerem então que não se tem um único tipo de reticulação na borracha natural e que estes tipos de ligações são consequência dos diferentes constituintes do látex como proteínas, fosfolipídios, ácidos graxos etc., o que explicaria o fato de que quanto maior a taxa de difusão do solvente, menor a quantidade de gel. A adição de solventes polares como álcoois alifáticos reduz a quantidade de gel.³³

Outra observação importante feita por Allen e Bristow³⁵ é que a quantidade de grupos nitrogenados no gel é maior que na fração solúvel. A redução na quantidade de gel pode ser conseguida também, através da utilização de proteínas proteolíticas.^{1,13} Mas mesmo em látex desproteïnizado ocorre um lento aumento na quantidade de gel com o tempo. Isto porque a desproteïnização diminui o conteúdo de fósforo e nitrogênio, mas não afeta o conteúdo de ácidos graxos de cadeia longa conforme foi verificado por Tanaka.¹ Somente o látex desproteïnizado que sofre posteriores reações de transesterificação ou saponificação não apresenta gel. O mesmo autor determinou ainda que para cadeia de poliisopreno há dois grupos de ácidos graxos de cadeia longa, independente da massa molar do polímero, ligados a cadeia como um fosfolipídio.

Tanaka propôs então que o gel é formado por dois tipos de ligação: pontes de hidrogênio entre proteínas e outra que envolve os fosfolipídios.^{1,24,32}

Outros autores sugerem que a formação de reticulação ocorre devido a reações químicas entre grupos “anormais” como aldeídos,³⁶ lactonas,³⁷ epóxidos,³¹ etc., embora

nenhuma evidência direta da presença destes grupos tenha sido apresentada. Em estudos de ^{13}C RMN da borracha obtida a partir de látex fresco, a presença de grupos aldeídos e epóxidos não foi detectada.¹

1.5 Heterogeneidade das partículas de látex e sua influência na formação de filmes

A aplicação de um látex em uma superfície não porosa leva a formação de um filme de acordo com os três estágios apresentados na Figura 1.5.1.

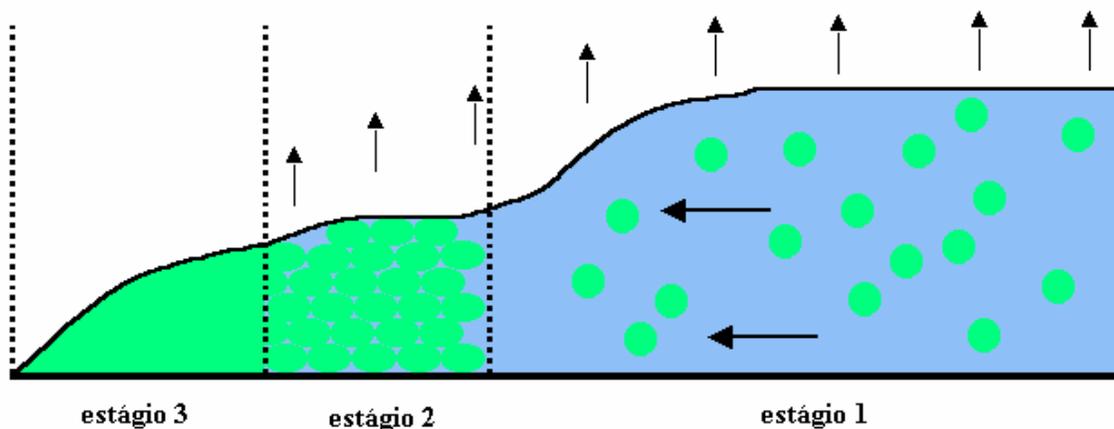


Figura 1.5.1. Diagrama dos estágios envolvidos na secagem de um filme de látex.

Estes três estágios, *secagem*, *deformação* e *coalescência*, foram propostos inicialmente por Vanderhoff e são assim descritos:^{38,39}

Estágio 1: a água evapora da superfície do látex, aumentando o teor de sólidos, chegando a uma fração de volume de 60-70% e constitui a etapa mais longa da formação do filme. As partículas se movem com movimento browniano que cessa quando ocorre a interação das duplas camadas elétricas das partículas e um volume crítico de água tenha evaporado.

Estágio 2: as partículas ficam permanentemente em contato e a taxa de evaporação da água por unidade de área é constante, mas a taxa global diminui enormemente durante este estágio. A adesão entre as partículas ocorre devido às forças de van der Waals. As partículas se deformam segundo diferentes regimes. Considerando que as partículas são deformadas por forças externas, há o modelo de Hertz que considera a deformação das partículas empurradas, umas contra as outras, por forças agindo na linha que passa pelos seus centros, ou ainda o modelo de Frenkel, que propõe o balanço entre a tensão interfacial (que minimiza a área superficial da partícula) e as forças de resistência do fluxo viscoso das

cadeias poliméricas à deformação.

No entanto, há quatro outros mecanismos que explicam a deformação das partículas especificando a natureza da força externa que age sobre elas:

- a) *Sinterização úmida* → quando a tensão interfacial entre as partículas e o solvente direciona a deformação.⁴⁰
- b) *Sinterização seca* → devido à tensão interfacial entre as partículas e o ar e ocorre somente após a evaporação do solvente.⁴⁰
- c) *Deformação capilar* → a pressão capilar que resulta da presença de um menisco no líquido, de curvatura negativa, entre as partículas empacotadas.⁴¹
- d) *Deformação de Sheetz ou modelo de compressão tipo-pistão* → considera que a secagem do filme não é homogênea devido a uma frente de secagem vertical das partículas que foram deformadas por forças capilares.⁴²

Routh e Russel⁴³ descrevem um modelo misto em que a deformação viscoelástica de um par de partículas é devido tanto pela ação da tensão interfacial quanto por forças externas exercidas pelo contato com partículas vizinhas. Em artigo recente, Russel e Tirumkudulu⁴⁴ observaram através de medidas de deflexão de um cantilever de cobre, que diferentes tensões (*stresses*) são geradas ao longo da frente de secagem de filmes de látex. A tensão é menor no início da secagem e aumenta rapidamente enquanto a frente de secagem se propaga em direção ao centro do filme, atingindo a tensão máxima neste ponto quando não há qualquer vestígio de água, surgindo então a tensão capilar que deforma as partículas. A deformação das partículas determina o fim do segundo estágio.

Estágio 3: se inicia com a formação de um filme contínuo. A água remanescente evapora por qualquer canal interpartícula que reste no filme ou ainda por difusão através do polímero fundido. Mas a taxa de evaporação da água pode ainda ser diminuída se houver aditivos no filme: impermeáveis (aumentam o comprimento do passo de difusão) ou hidrofílicos (devido a interações polares). O filme torna-se mais homogêneo através da interdifusão das cadeias poliméricas (auto-adesão e coalescência) e ganha suas propriedades mecânicas. As fronteiras das partículas já não são distinguíveis.

A formação de um filme de látex é muito influenciada por diferentes fatores como tamanho de partícula e distribuição, natureza do polímero, morfologia das partículas,

presença de aditivos (surfactantes, plastificantes, pigmentos), bem como das condições experimentais.^{45,46,47,48}

E inserido neste contexto há ainda um fator pouco discutido: a *heterogeneidade* das partículas de látex, que se refere à composição química das partículas. Na maioria dos trabalhos publicados há a suposição de que se observa o comportamento de sistemas homogêneos, constituídos de partículas idênticas. De acordo com Galembeck⁴⁹ e Souza uma mesma preparação de látex pode apresentar populações de partículas com composição química diferenciada.

Quando um látex é aplicado em uma superfície, o filme formado também apresenta heterogeneidades de domínios. Os domínios heterogêneos podem ser formados devido às próprias características heterogêneas das partículas,⁴⁸ a redistribuição de constituintes químicos dentro das partículas e no soro, seja por migração de surfactantes ou a padrões de secagem complexos.^{50,51,52,53}

Diversos trabalhos ilustram esta afirmação. Rigdahl e colaboradores⁵⁴ observaram a formação de regiões de maior porosidade onde havia maior conteúdo de material borrachoso (butadieno) em filmes de látex de butadieno-estireno carboxilados.

Cardoso et al.⁵⁵ utilizando a combinação da microscopia eletrônica de transmissão com a técnica de Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons (EELS) conseguiram demonstrar a distribuição dos elementos em partículas de látex de PS-HEMA [poli(estireno-*co*-metacrilato de 2-hidroxietila)]. Nas partículas maiores e mais apolares (alta razão C/O) os grupos sulfatos estão distribuídos por toda a partícula, enquanto o potássio se concentra na superfície das partículas. Nas partículas menores, ricas em monômero metacrílico, os grupos iônicos carregados se distribuem igualmente por toda a partícula. Mesmo a presença de tal heterogeneidade na composição e tamanho de partícula não impossibilitou a obtenção de sólidos altamente ordenados.⁵⁶

Partículas deste mesmo látex formam macrocristais defeituosos, onde o defeito é atribuído a deposição de partículas ricas em poliestireno que são mais hidrofóbicas e menos plásticas do que as partículas ricas em HEMA.⁵⁷

A análise de látex de poliestireno-*co*-acrilamida fracionado por TEM-ESI mostrou que há uma distinta distribuição de componentes e tamanhos de partículas: as partículas que formam filmes opalescentes são mais uniformes tanto na distribuição dos elementos quanto

no tamanho de partícula. Grupos sulfatos se concentram mais no interior das partículas, enquanto íons potássio e sódio mais na borda, sendo que K também é observado no interior das partículas. As demais frações, intermediária e do topo, não formam filmes opalescentes. Isto porque nestas frações as partículas são menos uniformes em tamanho e forma e apresentam diferentes composições químicas: as partículas menores são mais hidrofílicas e mais ricas em acrilamida.⁵⁸

El-Aasser e colaboradores⁵⁹ observaram através de imagens de contraste de fase em AFM que partículas de látex de poli(acetato de vinila) (PVAc) continham diferentes quantidades de poli(álcool vinílico) (PVA) junto às partículas (enxertadas ou simplesmente adsorvidas). As partículas nos filmes apresentam um contraste grande: regiões muito mais macias (ricas em PVAc) do que o restante da partícula e, na interface, acúmulo de material mais duro, atribuído a cristalização das cadeias de PVA. O contraste nas imagens deixa claro ainda que há uma complexa distribuição dos componentes, PVA e PVAc, pelas partículas, independente do tamanho de partícula.

Santos et al.⁵⁰ observaram a segregação de domínios heterogêneos em filmes de látex de poliestireno-butadieno. Os domínios são formados por populações distintas de partículas que se ordenam hexagonalmente ou cubicamente, com perfis de distribuição de carga distintos: partículas mais positivas dispersas em uma matriz negativa nas regiões ordenadas, enquanto nas regiões mais planas há a completa inversão da distribuição das cargas. A diferença nos padrões de ordenamento é devida à diferença na composição química das partículas, que durante a secagem coagulam de maneira diferente.

1.6 Efeitos de sais, coagulação e separação de fases coloidal

No decorrer desta introdução ficou bem estabelecido que as partículas de borracha no látex são estabilizadas devido à presença de cargas negativas provenientes do material adsorvido na superfície: proteínas e/ou ácidos graxos de cadeia longa. Qualquer tentativa de remover estas espécies resulta na imediata coagulação do látex.

Entende-se que o látex é estável quando não há agregação ou coagulação das partículas, conforme se observa na Figura 1.6.1. A agregação é a formação de clusters de duas ou mais partículas na quais não há contato entre a fase borracha das partículas. A agregação pode ser reversível ou irreversível. Já a coagulação é o estado no qual ocorre o

contato entre a fase borracha das partículas como um resultado do deslocamento de parte do material adsorvido na interface. Este contato pode se dar em uma pequena área de tal forma que as partículas individuais podem, aparentemente, reter sua forma e tamanho originais. Sendo assim a coagulação é um processo irreversível.

As partículas possuem energia cinética translacional e a probabilidade de agregação das partículas dependerá de mudanças na energia potencial em função da distância de separação.

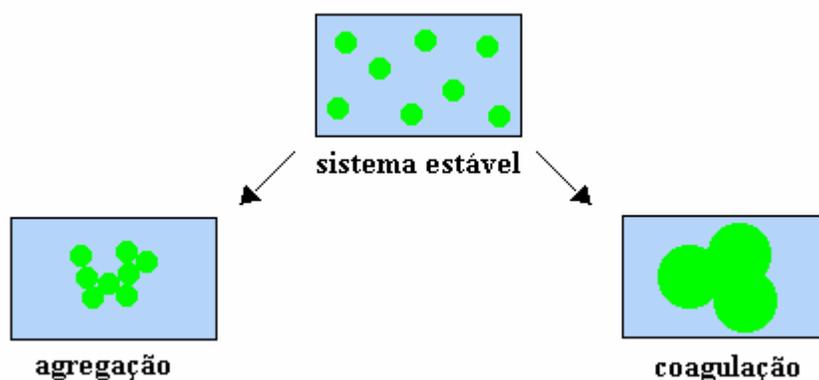


Figura 1.6.1. Fenômenos de agregação e coagulação de partículas coloidais a partir de um sistema coloidal estável.

Para se determinar quantitativamente a estabilidade de um sistema coloidal utiliza-se a teoria DLVO (devido aos autores Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek).^{60,61} Por esta teoria a estabilidade é regida pelo balanço entre duas forças agindo entre duas partículas em meio aquoso: forças de atração de van der Waals (V_A) e forças de repulsão provenientes da dupla camada elétrica (V_R).

As forças atrativas de van der Waals são de curta distância e resultam da interação entre dipolos temporários e induzidos, sendo representada pela seguinte fórmula:⁶²

$$V_A = -\frac{AR}{12l}$$

onde l é a distância entre as partículas, R é o raio da partícula e A é conhecida como constante de Hamaker, que depende da natureza da substância que constitui a partícula e fornece informações sobre as interações entre duas partículas e o meio que as separam.

As forças de repulsão são importantes quando as partículas se aproximam a ponto das duplas camadas elétricas se sobreporem e uma boa representação da dupla camada elétrica é apresentada na Figura 1.6.2.

O potencial de repulsão é dado pela seguinte equação:⁶¹

$$V_R = 0,5\varepsilon R\psi_o^2 \ln[1 + e^{-\kappa l}]$$

onde ε é a permissividade do meio, ψ_o é o potencial elétrico de superfície, κ corresponde ao inverso do comprimento de Debye, que é definido como a espessura da dupla camada elétrica.

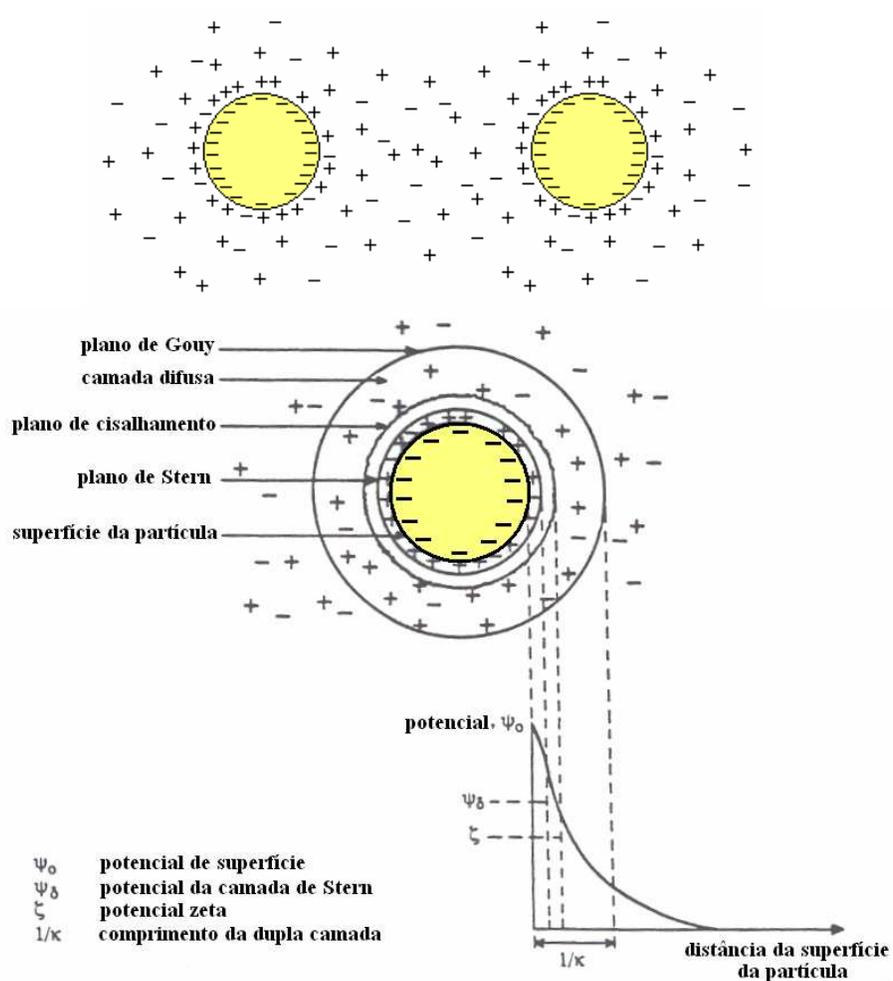


Figura 1.6.2. Representação da repulsão eletrostática nas partículas (acima) e perfil de distribuição do potencial elétrico na região da dupla camada (abaixo).

A energia total de interação, V_T , entre duas partículas é dada pela somatória das duas forças pela seguinte equação:

$$V_T = 0,5\varepsilon R\psi_o^2 \ln[1 + e^{-\kappa l}] - AR/12l$$

A variação do potencial de interação V_T em função da distância de separação entre as partículas pode ser observada na curva apresentada na Figura 1.6.3.

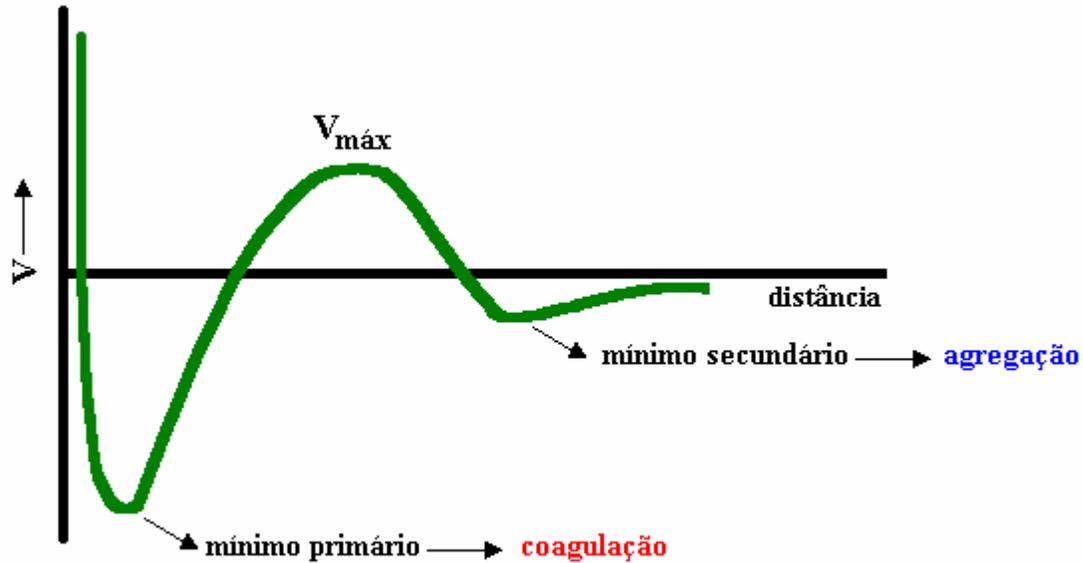


Figura 1.6.3. Variação da energia de interação entre partículas em função da distância de separação.

Conforme se observa no perfil da Figura 1.6.3, a teoria DLVO permite prever a tendência das partículas a se aglomerarem ou permanecerem separadas em três regiões distintas:⁶⁰

- i) *energia zero*, quando a distância entre as partículas é muito maior que a distância centro a centro das partículas;
- ii) quando a força iônica é elevada, a energia de um par de partículas diminui quando a distância entre as partículas diminui, tendendo a valores muito baixos, o *mínimo primário*, onde ocorre a coagulação que é um processo irreversível; assim as partículas para coagular devem superar $V_{máx}$.
- iii) quando a força iônica é pequena ou tende a zero, à medida que a distância entre as partículas diminui há primeiro uma diminuição da energia até atingir um mínimo pouco profundo, o *mínimo secundário*, onde a agregação é um processo reversível.

O potencial de repulsão é sensível a concentração de eletrólitos, enquanto o potencial de atração não é, o que permite o controle da estabilidade através da força iônica da solução.⁶³ A adição de sais a sistemas coloidais, em quantidade suficiente, pode levar a coagulação, em consequência da compressão da dupla camada elétrica e diminuição da energia de repulsão. O poder de coagulação de um eletrólito também está relacionado com sua valência e concentração.⁶⁴

A coagulação ocorre desde que uma concentração mínima do eletrólito, chamada concentração crítica de coagulação 'ccc', seja adicionada à dispersão coloidal para que o sistema entre em regime de coagulação rápida, ou seja, a atração entre as partículas predomina em todas as distâncias e para as quais $V_T = 0$.⁶³

De acordo com a regra de valência de Schulze e Hardy, quanto maior a valência do eletrólito maior o poder de coagulação, mas não há uma proporcionalidade direta entre a valência do íon e a ação coagulante. Mas para íons de mesma valência quanto maior o raio iônico maior o poder de coagulação.^{60,63}

No entanto diversos desvios da teoria DLVO são descritos na literatura, uma vez que a teoria considera as partículas como homogêneas em termos de distribuição de cargas. Um exemplo está relatado na referência [48], onde comportamentos de coagulação anômalos foram observados por Buscall e Otewill em látices de poliestireno com concentrações de NaCl abaixo da ccc, sugerindo então a possibilidade de heterogeneidade das partículas.

Velegol e colaboradores⁶⁵ descrevem um modelo onde a distribuição não uniforme de cargas nas partículas resulta em diferenças na repulsão eletrostática entre as partículas. O modelo proposto é baseado em medidas de eletroforese rotacional que mede a distribuição aleatória de potenciais na superfície das partículas e, experimentalmente, foram observadas variações de potencial da ordem de 50 a 75% em relação ao potencial zeta médio das partículas e, a adição de polieletrólitos e surfactantes, pode reduzir esta não uniformidade de cargas.^{66,67}

Outro desvio do modelo é a separação de fase coloidal, um dos temas que tem recebido muita atenção. Um dos primeiros trabalhos na observação de separação de fase coloidal foi descrito por Hachisu e colaboradores⁶⁸ que observaram a formação de uma fase cristalina e iridescente e outra fluída em látices de poliestireno com baixa força iônica. Posteriormente outros trabalhos mostrando a separação de fases coloidal foram

publicados,^{69,70} inclusive mostrando a formação de “buracos” em dispersões de colóides de baixa força iônica.^{71,72}

A separação de fase coloidal se caracteriza pela formação de duas fases: uma com alta concentração de partículas e outra com baixa concentração, e a formação das duas fases é atribuída a forças de atração a partir da interação das duplas camadas elétricas. A existência de uma força de atração entre partículas carregadas e separadas por distâncias muito maiores que sua distância centro a centro não é prevista pela teoria DLVO. Assim somente interações eletrostáticas (ou de Coulomb) entre partículas carregadas e seus contraíons são importantes na descrição do fenômeno, pois estas interações no sistema, como um todo, seriam coesivas.⁷³

1.7 Objetivos

Considerando as informações descritas acerca do látex de borracha natural, os objetivos propostos nesta tese são:

- *Determinar a microquímica das partículas de borracha e suas heterogeneidades, bem como suas morfologias e o efeito do envelhecimento dos látices sobre estas características.*
- *Determinar o efeito da microquímica e da heterogeneidade das partículas na formação de filmes e suas características morfológicas.*
- *Determinar quais componentes ou espécies químicas são responsáveis pela formação do gel, usando métodos microanalíticos.*
- *A partir dos resultados obtidos, contribuir para a elucidação do “mistério da borracha natural”, esclarecendo as razões das peculiaridades desse elastômero.*
- *Determinar as transformações sofridas pela borracha natural na presença de polifosfato de sódio e do seu efeito sobre a adesão ao vidro.*

Portanto, o objetivo geral da tese é a elucidação de propriedades macroscópicas da borracha natural, a partir de informações microquímicas e morfológicas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Coleta e centrifugação do látex de borracha natural

O látex foi coletado de árvores do clone RRIM 600 no Instituto Agronômico de Campinas, peneirado e centrifugado em frascos de policarbonato, em uma centrífuga Sorvall RC 26 Plus (Du Pont) a 5°C e 10.000 rpm por 2h para separar as partículas de borracha, que migram para o topo. A fração de partículas de borracha (FB) foi redispersada em água deionizada, determinando-se em seguida o teor de sólidos através da secagem de 200µL do látex em estufa a 70-80°C, até peso constante. O teor de sólidos foi também determinado no látex bruto (LB). O teor de sólidos foi de 6,5% em massa para FB e 46% em massa para a LB.

Outras amostras dos látices foram coletadas em um recipiente de coleta que já continha solução de hidróxido de amônio a 10% em volume, de forma que a concentração final de NH₄OH no látex fosse de 0,7% em massa. Estas amostras também foram centrifugadas segundo o procedimento descrito no parágrafo anterior para separação das partículas de borracha estabilizadas com amônia (FBA). O teor de sólidos determinado para a FBA foi de 31,5% e de 48% em massa para o látex bruto estabilizado com amônia (LBA).

Para conservação dos látices foi adicionada uma gota de formaldeído 40% (Merck), a um volume de 100 mL de látex.

2.2 Diálise do látex

Para remover solutos micromoleculares, uma parte de cada uma das dispersões FB e FBA foi dialisada contra água deionizada com mudanças diárias da água, por uma semana. O tubo de diálise utilizado foi de celulose regenerada SpectraPor[®] com 3.500 Daltons de corte. O tubo de diálise foi previamente lavado com água deionizada durante 30 min para remover o plastificante. As dispersões dialisadas foram chamadas de FBD e FBAD.

2.3 Obtenção das frações sol e gel

Filmes secos foram obtidos através da secagem de 2 mL das dispersões FB e FBA sobre placas de teflon. Após a secagem foram pesadas massas conhecidas de borracha seca, colocadas em tubos de vidro e adicionados 10mL de solvente, tetracloreto de carbono ou

tolueno, ambos com grau analítico (Merck), obtendo-se a concentração de 0,9% m/v. Após 48h, os tubos foram centrifugados a 3000 rpm, 20°C por 1 hora, em centrífuga Sorvall RC 3B (Du Pont). As frações sol e gel foram separadas utilizando pipeta Pasteur ou em alguns casos seringas de vidro.

Foram feitas imagens dos tubos contendo as frações sol e gel através de um sistema de gravação constituído por uma câmara CCD-Iris Sony, vídeo cassete JVC Super VHS e monitor JVC 14'.

Para facilitar o acompanhamento dos resultados, a seguinte nomenclatura foi utilizada: fração solúvel (Sol) e fração gel (Gel), quando seguidas da letra A indica quando obtida a partir do látex estabilizado com amônia. O solvente utilizado para a preparação das amostras é abreviado como Tol (se foi tolueno) ou CCl₄ (se foi tetracloreto de carbono).

A Tabela 2.3.1 traz a amostra de látex utilizada, o tipo de solvente e a respectiva identificação das frações sol e gel.

Tabela 2.3.1. Identificação da amostra de látex, do solvente utilizado e das frações obtidas.

Látex	Solvente	Identificação da Frações
FB	Tetracloreto de carbono	GelCCl ₄ e SolCCl ₄
FBA	Tetracloreto de carbono	GelACCl ₄ e SolACCl ₄
FB	Tolueno	GelTol e SolTol
FBA	Tolueno	GelATol e SolATol

2.4 Determinação do teor de gel

O conteúdo de gel das amostras foi determinado utilizando o método descrito por Tanaka.³³ Pequenos pedaços, de borracha seca, obtidos a partir da secagem do látex centrifugado, de massas conhecidas, foram colocados em tubos de vidro, sendo adicionado solvente de forma a se obter uma concentração massa/volume de 0,6%. Após agitar, as amostras foram mantidas no escuro por uma semana sem agitação, à temperatura ambiente. Então os tubos foram centrifugados em centrífuga Sorvall RC 3B (Du Pont), a 3000 rpm por 1 h, para separar o gel do sol. O gel foi seco a vácuo, à temperatura ambiente por 4 h e pesado para determinação do conteúdo de gel por diferença. Conhecendo-se a massa de gel

e medindo o volume de solvente nesta fase determinou-se o grau de intumescimento dos géis.

2.5 Ensaio de sorção de íons cálcio em borracha coagulada

Foram coagulados 20 mL da FBA 31,5% em teor de sólidos com solução de ácido acético (Merck) 10% em volume. Em seguida o coágulo foi lavado em água corrente e água deionizada durante 5 minutos. O coágulo foi então colocado em 50 mL de solução de cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Merck) $0,015 \text{ mol.L}^{-1}$ em frasco de vidro, por um período de duas semanas, no escuro, sem agitação e fechado.

Após este período verificou-se que o pH da solução estava em 4 e neutralizou-se o mesmo com solução de NaOH (Merck) 10% m/v. O conteúdo de cálcio na solução foi então determinada por complexometria.⁷⁴ em 5 mL da solução foram adicionados 0,1 mL de solução tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ pH 10 e a seguir indicador Ério T e titulou-se com solução de EDTA (EDTA dissódico, marca) $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$. A análise foi realizada em triplicata.

A quantidade de íons Ca^{2+} sorvida foi de 31,5 me (631 mg) por kg de borracha.

2.6 Coramento do látex com azul de metileno

Em 5 mL das dispersões FB e FBA, com mesmo teor de sólidos (6,5% em massa) e sob agitação magnética ou manual, foram adicionados 2,0 mg de Azul de Metileno (AM) (Synth). A FBA formou uma suspensão cremosa com a adição do corante, enquanto a FB coagulou. Após dispersão do corante no látex, ou coagulação deste, a suspensão ou coágulo foi deixado secar ao ar em placas de poliestireno. Em seguida foram dissolvidas massas conhecidas destes materiais em 10 mL de solvente, tetracloreto de carbono (Merck) ou tolueno (Merck), em tubos de vidro.

Após 48h, os tubos foram centrifugados em centrífuga Sorvall RC 3B (Du Pont) a 3.000 rpm, 20°C por 1 h. As frações solúvel e gel coradas foram separadas e posteriormente realizadas medidas espectroscópicas na região do visível (400-700 nm), utilizando o equipamento ULTROSPEC 1000 da Pharmacia Biotech. As frações solúveis foram analisadas utilizando cubeta de quartzo, e os géis foram analisados através de medidas em filmes preparados sobre lâmina de vidro.

Todas as etapas do experimento foram registradas através de sistema de gravação descrito na seção 2.3.

Imagens ópticas foram adquiridas dos filmes preparados a partir dos géis, utilizando microscópio óptico Leitz e programa de aquisição de imagens AVTV.

2.7 Preparação da mistura de látex de borracha natural e polifosfato de sódio

Polifosfato de sódio (NaPP, Merck, grau de polimerização médio $n=15,1$) foi pesado e adicionado, sob agitação constante, a uma determinada quantidade da dispersão de FBA de forma a obter-se duas novas dispersões com razões $m_{\text{NaPP}}/m_{\text{FBA}} = 0,4$ e $0,1$ em massa.

Dois tempos de homogeneização foram testados: 20 minutos e três horas.

Após este tempo, filmes da dispersão FBAPP com espessura úmida de $100 \mu\text{m}$ foram estirados sobre placas de vidro e acrílico, previamente limpas e secas, e foram deixados secando ao ar por 24 h, antes de serem submetidos a diferentes ensaios.

Para efeito de controle, foram também preparados filmes da FBA, segundo o mesmo procedimento.

2.7.1 Teste de adesão

A adesão dos filmes de látex natural e preparados com a mistura de FBAPP foi avaliada por teste de descolamento com fita adesiva (peel test) de acordo com a norma ASTM D903, mas apenas para informação qualitativa, uma vez que não se determinou a força da junta adesiva. Segundo a norma conclui-se que há adesão satisfatória quando a junta resiste a três arrancamentos sucessivos com fita adesiva. Outro teste realizado foi o ensaio de adesão da gráticula (grid adhesion test) de acordo com a norma ASTM D3359. Este ensaio foi realizado colocando os filmes dentro de recipientes previamente cheios de água destilada, de $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ou de $\text{HCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, registrando o resultado após 24 horas.

2.7.2 Ensaio de espalhamento

Para verificar diferenças de molhabilidade do látex natural e da mistura FBAPP foram realizados ensaios de espalhamento da amostra sobre placas de vidro previamente limpas e secas registrando a secagem em vídeo de acordo com o procedimento descrito na seção 2.3.

2.7.3 Medidas de absorvância em função do tempo e ensaios de titulação

Para avaliar efeitos de coagulação ou formação de agregados no látex devido à adição do polifosfato de sódio foram realizados três experimentos distintos. O primeiro consistiu na medição de absorvância em função do tempo: em uma cubeta de quartzo foram colocados 2 mL da FBA em diferentes concentrações (0,005%, 0,014% e 0,028% em massa), sendo adicionados 500 μ L de solução de NaPP 25% m/v. A absorvância foi determinada inicialmente, sem a adição do NaPP. Após adição da solução de NaPP, as cubetas foram agitadas para homogeneização e em seguida foram submetidas à leitura de absorvância em um espectrofotômetro UV/Vis, marca Micronal B-382, sendo que as medidas foram feitas em três comprimentos de onda diferentes (400, 600 e 700 nm) em intervalos de tempo de uma hora e também após 17 horas em repouso. Imagens das soluções foram registradas através do sistema de vídeo descrito na seção 2.3.

O ensaio de titulação foi feito em um espectrofotômetro UV/Vis HP-8452. Em cubeta de quartzo com capacidade para 4 mL adicionou-se 2 mL da FBA (0,005% em massa) sob agitação, a 25°C medindo-se a turbidez a 600 nm. Alíquotas de 100 μ L da solução de NaPP 25% m/v foram sucessivamente adicionadas em intervalos de um minuto.

2.7.4 Secagem da dispersão

Foram obtidas imagens das dispersões FBA e FBAPP durante a secagem de 2 mL em placas de Petri de vidro (Pyrex®), com diâmetro de 50 mm, registrando a secagem através de sistema de vídeo descrito na seção 2.3.

2.7.5 Caracterização por ultramicroscopia

A ultramicroscopia é uma técnica antiga⁷⁵ que permite obter informações sobre a dinâmica de partículas muito pequenas e sua agregação, bem como a formação de clusters em tempo real. Nesta técnica, a amostra é observada em um microscópio óptico em campo escuro, enquanto um laser ilumina a amostra em um ângulo de 90° com relação ao eixo da lente objetiva. A luz espalhada é capturada através da objetiva com uma câmera de vídeo e gravada em fita.⁷⁶ O espalhamento da luz permite que partículas e agregados sejam vistos como pontos brilhantes em um campo escuro.⁶⁰ O movimento das partículas e a formação de agregados podem ser acompanhados pelo deslocamento dos pontos brilhantes no plano

xy ou pela desfocalização dos pontos brilhantes devido ao movimento no eixo z. Clusters são percebidos como pontos adjacentes que se movem juntamente, enquanto a coalescência das partículas pode ser acompanhada pelo desaparecimentos de pontos brilhantes. Agregados de partículas não coalescidas são percebidos como pontos brilhantes no filme seco.⁷⁶

A secagem das dispersões de FBA e FBAPP foi acompanhada através da difusão de 100 μL da dispersão, 11% em massa, sobre lamínulas de vidro (1,5 cm x 1,5 cm) previamente lavadas com etanol, em sala escura com temperatura controlada de 20°C e umidade relativa do ar 46-55%. Um microscópio Bausch & Lomb foi utilizado acoplado a uma câmera Sony SSC-C350, um monitor Sony PVM-1350 e um videocassete JVC HR-S7200U. A luz espalhada e a luz refletida foram utilizadas na formação da imagem com o auxílio de um iluminador de fibra óptica Cole-Parmer modelo 9745-00 e lasers de diodo com potência < 5 mW e comprimento de onda de 532 nm (B&W TEK Inc.) ou 600-700 nm (Lasiris Inc.). As imagens gravadas foram capturadas através do programa Pixel View.

Os experimentos de formação do filme foram repetidos em duplicata e os perfis observados durante a secagem e nos filmes secos foram altamente reproduzíveis.

2.7.6 Ensaio de tração

Foram obtidos filmes a partir da secagem de 200 mL da FBA e FBAPP em uma concentração de sólidos de 20% em massa, em moldes vazados de policarbonato, em estufa a 58°C por 24 h. Os filmes foram analisados segundo norma DIN 53504 na velocidade 200 mm.min⁻¹ e célula de carga de 500 N em um equipamento Emic DL2000. As dimensões dos corpos de prova foram: 2 mm de espessura, 50 mm de comprimento a partir da base e 4 mm de largura.

2.8 Determinação da densidade média das partículas por centrifugação zonal em gradientes de densidade

As partículas de borracha foram separadas por centrifugação zonal em gradientes de densidade para avaliar a distribuição da densidade das partículas de borracha .

Alíquotas de 100 μL da FB e FBA foram adicionadas com auxílio de micropipeta a tubos contendo gradientes de densidade pré-formados por soluções de metanol/água (d=

0,867g.mL⁻¹ a 27°C) e metanol/água/sacarose (d= 0,930g.mL⁻¹ a 27°C) conforme a prática corrente neste laboratório.⁷⁷ Esta técnica permite determinar a densidade de flutuação das partículas, verificar a sua heterogeneidade e fracioná-las.

Os tubos foram centrifugados em centrífuga Sorvall RC-3B (Du Pont), equipada com rotor do tipo basculante H-6000A a 5°C e 5000 rpm, até atingir equilíbrio isopícnico. Recolheram-se as diferentes frações retiradas dos tubos, em frascos plásticos, devidamente identificados.

2.9 Determinação do tamanho de partícula por PCS

A espectroscopia de correlação de fótons (PCS) se baseia nas flutuações na intensidade da luz espalhada pelas partículas, em função do tempo, e no cálculo da função de autocorrelação.⁷⁸

Partículas em um meio líquido movem-se ao acaso (movimento Browniano), devido a colisões com as moléculas do meio de dispersão. Partículas menores se movimentam mais rapidamente que partículas maiores e, portanto possuem coeficientes de difusão (D) maior.

A medida da intensidade de luz espalhada por uma dispersão permite detectar e analisar o movimento browniano das partículas. A luz espalhada por uma dispersão em um dado instante é combinada, formando um padrão de interferência que depende das posições relativas das partículas. À medida que as partículas sofrem deslocamentos aleatórios, o padrão de interferência acompanha estas modificações, produzindo uma variação da intensidade de luz espalhada no detector. A flutuação da intensidade espalhada é de natureza aleatória, e ocorre em uma escala de tempo de micro a milisegundos. O movimento lento das partículas grandes causa lentas alterações na intensidade da luz espalhada, e o rápido movimento das partículas menores provoca uma flutuação mais rápida na intensidade de luz espalhada.

Para uma dispersão de partículas de viscosidade η , a uma dada temperatura T, o coeficiente de difusão D é inversamente proporcional ao diâmetro hidrodinâmico d_h das partículas, como mostra a equação de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta d_h}$$

onde k é a constante de Boltzmann.

Assim sendo existe uma relação entre a velocidade de flutuação da luz espalhada e o coeficiente de difusão das partículas, através da determinação da escala de tempo característica das flutuações de intensidade. As flutuações de intensidade de luz espalhada ao longo do tempo são representadas através de uma função de correlação $G(\tau)$. No caso de partículas pequenas, essa função de correlação entre as intensidades diminui mais rapidamente com o tempo do que no caso de partículas grandes.

A função de correlação $G(\tau)$ é definida como

$$G(\tau) = \langle I(t_0) \times I(t_0 + \tau) \rangle$$

onde $I(t_0)$ e $I(t_0 + \tau)$ são as intensidades de luz espalhada nos instantes t_0 e $(t_0 + \tau)$, respectivamente. No tempo $t = t_0 = 0$, a intensidade de espalhamento é $I(0)$ e a função de correlação possui um valor máximo. Com o passar do tempo, a intensidade de espalhamento estará cada vez menos correlacionada com a intensidade de espalhamento inicial e a função de correlação tende a zero.

Para partículas esféricas e monodispersas, $G(\tau)$ decai exponencialmente num intervalo de tempo t :

$$G(\tau) = Ae^{-2\Gamma\tau} + B$$

onde A e B são constantes e Γ é a constante de decaimento da curva exponencial gerada pela função de correlação. A constante Γ está relacionada com o coeficiente de difusão translacional das partículas D por:

$$\Gamma = Dq^2$$

onde q é o vetor de onda da luz espalhada, que é dado por $q = \left(\frac{4\pi n}{\lambda_0} \right) \text{sen} \left(\frac{\theta}{2} \right)$

onde n é o índice de refração do líquido que dispersa as partículas, θ é o ângulo de detecção de luz espalhada e λ_0 é o comprimento de onda da luz incidente.

Para uma amostra que contenha uma mistura de partículas de diferentes tamanhos, a função de correlação é a soma das exponenciais de decaimento para cada população de partículas de um determinado tamanho:

$$G(\tau) \propto \sum a_j e^{-2Dq(d_j)\tau}$$

onde a_j é a contribuição total da luz espalhada por uma fração de partículas de diâmetro d_j .

O equipamento possui um microprocessador que executa uma análise matemática das funções de correlação, separando as contribuições devidas a cada tamanho de partícula, sendo esta análise conhecida como inversão.⁷⁹ Esta análise se baseia em um método de mínimos-quadrados não-linear. O ajuste dos resultados experimentais é feito através da substituição de diferentes valores propostos de d_j , de modo a minimizar a função f :

$$f = \sum_j \left[G(\tau_j) - A \sum a_j e^{-2Dq^2(d_j)\tau} \right]^2$$

O instrumento Brookhaven possui um software (BI9kapi v. 2.2) que encontra a curva que melhor se ajusta aos pontos gerados pela função de autocorrelação, ou seja, encontra um valor apropriado para Γ . Ao substituir Γ na equação $\Gamma = Dq^2$, o valor de D é obtido. Substituindo este valor na equação $D = \frac{kT}{3\pi\eta d_h}$ encontra-se o diâmetro

hidrodinâmico médio das partículas. O software do equipamento permite o ajuste de $G(\tau)$ dentro de dois modelos para a estatística de distribuição de tamanhos de partículas, sendo um a de distribuição lognormal e outro a distribuição multimodal.

A vantagem deste método é que se obtém uma distribuição de tamanhos de partículas e não somente o valor médio. Também é possível obter informações sobre a composição da superfície da partícula, uma vez que o método é sensível ao diâmetro

hidrodinâmico efetivo, isto é o raio da partícula somado ao raio da camada de solvatação.

O diâmetro médio efetivo das partículas de látex foi determinado através desta técnica em um aparelho Brookhaven Zeta Plus, em um ângulo fixo de 90°, na temperatura de 25°C. Este instrumento utiliza um laser de estado sólido (12,21 mW, $\lambda = 663$ nm) e um sistema Peltier para controle da temperatura.

Para determinação do diâmetro efetivo (determinado a partir da distribuição lognormal) das partículas de látex bruto LB e LBA e das dispersões FB e FBA diluiu-se cerca de 0,02 a 1,00 μ L do material em 3mL de água deionizada, em cubeta de poliestireno.

O método de PCS dispensa a determinação da intensidade de luz espalhada em diferentes ângulos e a necessidade de calibração e comparação com padrões ou curvas teóricas. Os dados são obtidos muito rapidamente, uma vez que o sinal do detector é transferido em tempo real para o microprocessador.

Cada amostra foi analisada em triplicata e o resultado mostrado é a média aritmética das três medidas.

O efeito do polifosfato de sódio nas partículas de borracha foi verificado pela medida das funções de autocorrelação da FBA e FBAPP, em um equipamento Brookhaven FOQELS por PCS. O espalhamento de luz dinâmico foi empregado para medir a função de autocorrelação da intensidade de luz espalhada na faixa de tempo entre 5 e 10⁶ μ s. A função de autocorrelação foi obtida em intervalos de tempo de 5 a 10 minutos. O FOQELS é um dispositivo que permite medir o tamanho de partículas de suspensões concentradas. Um laser de estado sólido de 10 mW ($\lambda=670$ nm) é fixo em uma fibra óptica e polarizado. O ângulo de espalhamento é de 155° e a radiação espalhada é detectada e processada, tal como foi descrito anteriormente, em escala de microsegundos.

A função de autocorrelação decai exponencialmente para uma dispersão de pequenas partículas. No entanto, para dispersões contendo grandes agregados ou géis a função de autocorrelação não decai a zero.

2.10 Determinação do potencial zeta por espalhamento de luz eletroforético⁸⁰

Partículas coloidais que possuem cargas elétricas no seu interior ou na superfície movimentam-se linearmente quando colocadas sob a ação de um campo elétrico E . Esse fenômeno é conhecido como eletroforese. O movimento das partículas em regime

estacionário possui uma velocidade V_s em direção ao eletrodo de carga oposta. Sob campo elétrico fraco, a velocidade das partículas é proporcional ao campo elétrico aplicado e esta proporcionalidade é expressa por $V_s = \mu_e E$, onde μ_e é definido como sendo a mobilidade eletroforética das partículas.

Como o campo elétrico E é dado em unidades de V/cm, μ_e é a velocidade da partícula por unidade de campo elétrico (μ/s)/(V/cm).

O deslocamento na frequência w_s da luz espalhada por partículas movendo-se em um campo elétrico é dado pelo produto vetorial entre o vetor velocidade das partículas V_s e o vetor de onda de luz espalhada q , que formam entre si um ângulo ϕ :

$$w = q \cdot V_s = q V_s \cos \phi$$

Quando o campo elétrico é perpendicular ao feixe de radiação incidente, ϕ pode ser escrito como $\phi = \frac{\theta}{2}$, sendo θ o ângulo de detecção da luz espalhada pelas partículas.

O vetor de onda da luz espalhada q é expresso por $q = \left(\frac{4\pi n}{\lambda_0} \right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$. Se $V_s = \mu_e E$, então o valor de w_s pode ser dado como:

$$w_s = \left(\frac{4\pi n}{\lambda_0} \right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \mu_e E$$

O índice de refração da água (n) no final da região do vermelho do espectro visível é de 1,332, o comprimento de onda do laser de estado sólido utilizado no equipamento Zeta Plus possui 633 nm e a luz espalhada é detectada em $\theta=15^\circ$, resultando que $w_s = 3,22\mu_e E$ (rad/s). Convertendo em frequência obtém-se $\nu_s = w_s / 2\pi = 0,513\mu_e E$, em Hz.

O produto $\mu_e E$ determina as condições favoráveis para efetuar a medida de potencial zeta, pois quando a mobilidade eletroforética é baixa é necessário um alto valor de campo elétrico. Na prática a mobilidade eletroforética máxima de partículas coloidais

permite prever valores máximos do produto $\mu_e E$ em aproximadamente 400 μ/s . Então, o deslocamento máximo de frequência ν_s é em torno de 200Hz. De fato, em baixos ângulos de detecção do espalhamento de luz como o valor aqui usado (15°), ν_s varia de 0 a ± 100 Hz. Esses deslocamentos de frequência do tipo Doppler devidos à mobilidade eletroforética das partículas são somados ou subtraídos do deslocamento de frequência do feixe de referência, que é modulado em 250 Hz através de um transdutor piezoelétrico. Se o deslocamento de frequência resultante é menor que 250 Hz, então a mobilidade eletroforética e o potencial zeta resultantes são negativos. Da mesma forma, se o deslocamento de frequência é maior que 250 Hz, então μ_e e ζ são positivos.

No equipamento utilizado, o Brookhaven Zeta Plus, o software ZETAPW v. 1.25 calcula μ_e e ζ usando o limite de Smoluchowski:

$$\mu = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta}$$

ou a aproximação de Henry:

$$\mu_e = \frac{2\varepsilon \zeta}{3\eta} f(\kappa a)$$

onde ε e η são a permissividade e a viscosidade do meio de dispersão e $f(\kappa a)$ é um fator de correção. Este fator é dependente da força iônica do meio e do tamanho das partículas, pois κ corresponde ao inverso do comprimento de Debye (espessura da dupla camada) e a é o raio da partícula.

O fator de correção é introduzido quando a vizinhança iônica que rodeia as partículas causa uma diminuição significativa na mobilidade eletroforética. Isto porque os contraíons que circundam uma partícula tendem a se mover no sentido oposto ao das partículas dentro do campo elétrico.

Utilizando a equação de Henry, em uma concentração 10^{-3} mol.L⁻¹ para um eletrólito 1:1 tem-se que:

$$f(\kappa a) = \frac{3}{2} - \frac{4,5}{(\kappa a)} + \frac{37,5}{(\kappa a)^2} - \frac{330}{(\kappa a)^3}$$

Portanto quando o fator de correção $\kappa a \gg 1$, a equação de Henry se reduz à equação de Smoluchowski. Para valores próximos de 1, $f(\kappa a)$ torna-se significativo e a equação acima deve se usada.

Para uma solução aquosa de um eletrólito simétrico (1+:1.) a 25°C, κ pode ser expresso como $\kappa = 0,328 \times 10^{10} \left(\frac{cz^2}{mol.dm^3} \right)^{1/2} m^{-1}$, onde c é a concentração do eletrólito e z a valência do íon.

Na realização do experimento a amostra é dispersa em solução de KCl $10^{-3} mol.L^{-1}$ justamente para que se possa fazer esta correção, mantendo sempre constante o valor de κ .

O potencial zeta foi determinado após adição de 0,02 μL da amostra em 2mL de KCl $10^{-3} mol.L^{-1}$, em cubeta de poliestireno, a 25°C, também no aparelho Brookhaven ZetaPlus, em um ângulo fixo de 15°, temperatura de 25°C, através da técnica de espalhamento eletroforético. Um eletrodo constituído de duas placas paralelas de ouro é imerso na amostra. Em KCl $10^{-3} mol.L^{-1}$ a condutância do meio é de aproximadamente 300 μS , sendo aplicado um campo elétrico de 16 V/cm. Cada amostra foi analisada em triplicata e os resultados mostrados são a média aritmética das três medidas.

2.11 Análise térmica

2.11.1 Determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) por DSC

A temperatura de transição vítrea foi determinada por calorimetria de varredura diferencial (DSC) de filmes secos das dispersões FB, FBA, FBD, FBAD e da mistura FBAPP, em um analisador térmico TA 2000 (TA Instruments). As massas das amostras variaram de 5,3 a 6,6 mg. Amostras do SolACCl₄ e GelACCl₄ também foram analisadas por DSC e as massas das amostras variaram de 11,4 a 11,8 mg.

As amostras foram submetidas a um tratamento térmico inicial que consistiu em resfriá-las a -80°C, seguido de um aquecimento a 25°C, sendo mantidas nesta temperatura por um período de 15 minutos, seguido de um novo resfriamento a -80°C e um novo

aquecimento até 25°C. As velocidades de aquecimento e resfriamento foram de 10°C.min⁻¹, em atmosfera inerte de argônio com fluxo de 50 mL.min⁻¹.

As temperaturas de transição vítrea foram determinadas tomando-se o ponto situado na meia altura entre duas linhas tangentes traçadas entre as linhas de base, antes e após a transição, através do software do instrumento TA 2000 General Analysis Utility Program (TA Instruments).⁸¹

2.11.2 Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica das amostras foi determinada por análise termogravimétrica, sendo as amostras aquecidas sob argônio à taxa de 10°C/min, de 25 a 800°C, em um equipamento TGA 2950 TA Instruments. As massas das amostras de FB, FBA, FBD, FBAD, SolACCl₄ e GelACCl₄ variaram de 5,8 a 13,5 mg.

2.12 Ressonância magnética nuclear de próton, carbono e fósforo

Amostras de FB e FBA para ¹³C RMN foram preparadas em tetracloreto de carbono (Merck) na concentração de 23mg.mL⁻¹. Após intumescimento do polímero, as amostras foram alocadas em tubos de 10 mm e analisadas em um equipamento INOVA-500.

As condições para aquisição do espectro de carbono para a FB foram: tempo de aquisição 0,8 s; intervalo entre pulsos 2s; ângulo de nutação 45,4°; frequência 75,4 MHz; frequência de desacoplamento de próton 300 MHz; largura da janela espectral 20000 Hz. Foram acumuladas 13104 varreduras totalizando aproximadamente 12 h por espectro.

Amostras para ¹H RMN foram preparadas na concentração 20 mg.mL⁻¹ em clorofórmio deuterado (Merck), para FB e FBA em tubos de 10 mm. Após homogeneização e dissolução do polímero, as amostras foram analisadas em um equipamento INOVA-500.

As condições para aquisição dos espectros de próton para a fração borracha foram: tempo de aquisição de 2,7 s, frequência 300,07 MHz, pulso 31.3 graus, intervalo entre pulso 0,2s, largura da janela espectral de 6000 Hz. Tempo de aquisição dos espectros de 1,3 a 12 min.

Amostras para ³¹P RMN foram preparadas colocando-se 3 mL da FB e FBA com concentração 6,5% em massa em tubo de 10 mm e analisadas em um equipamento INOVA-

500. Os deslocamentos químicos são expressos em ppm relativos a solução aquosa de H_3PO_4 85% em volume. O lock de frequência foi obtido empregando um capilar contendo D_2O .

As condições para aquisição do espectro de fósforo para as amostras foram: tempo de aquisição de 0,043 a 0,201 s; primeiro pulso 90° ; segundo pulso $3,4^\circ$; frequência 121,50 MHz; largura da janela espectral 71429 Hz. Foram acumulados de 25066 a 33657 varreduras por espectro.

Espectros de ressonância de ^{31}P foram obtidos em um equipamento Inova-500, da mistura FBAPP e de NaPP em solução. A amostra da mistura FBAPP foi preparada como descrito no item 2.3, e 1 mL da mistura foi colocado em tubo de 10 mm de diâmetro. A amostra de NaPP foi preparada dissolvendo o polifosfato de sódio em água deionizada alcalinizada com solução de NH_4OH (10% em volume) pH 10, na concentração de $51 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ e posteriormente colocada em tubo de 10 mm de diâmetro. Os deslocamentos químicos são expressos em ppm relativos a solução aquosa de H_3PO_4 85% em volume. O lock de frequência foi obtido empregando um capilar contendo D_2O .

As condições para aquisição dos espectros de fósforo da solução de NaPP foram: tempo de aquisição de 427 ms, frequência 121,47 MHz, frequência de desacoplamento de próton 300,07 MHz, pulso a $43,9$ graus, intervalo entre pulsos 2s, largura da janela espectral de 13159 Hz. Foram acumuladas 128 varreduras por espectro, totalizando aproximadamente 21 minutos por espectro.

As condições para aquisição dos espectros de fósforo da mistura FBAPP foram: tempo de aquisição de 427 ms, frequência 121,47 MHz, frequência de desacoplamento de próton 300,07 MHz, pulso a $45,3$ graus, intervalo entre pulsos 2s e largura da janela espectral de 30367 Hz. Foram acumuladas 259 varreduras por espectro, totalizando aproximadamente 20 minutos por espectro.

2.13 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

As amostras foram caracterizadas por FT-IR utilizando o equipamento Bomem MB-Series. Os espectros foram obtidos de filmes preparados a partir da secagem das amostras sobre janelas de ZnSe (com região de corte em 460 cm^{-1}), inicialmente à temperatura ambiente e posteriormente mantidos em dessecador por 24 h a vácuo, na região

460-4000 cm^{-1} . Cada espectro foi obtido acumulando 32 varreduras, com resolução de 4 cm^{-1} .

2.14 Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão associada à espectroscopia de perda de energia de elétrons (TEM-ESI)

A informação topoquímica e microquímica é obtida passando-se um feixe de elétrons de alta energia através da amostra, onde estes elétrons interagem com os átomos presentes, através de forças eletrostáticas. Alguns destes elétrons são espalhados inelasticamente, perdendo energias que são características dos elementos que constituem a amostra. Todos os eventos de espalhamento que ocorrem entre elétrons do feixe e amostra contribuem para a formação da imagem. Utilizando um filtro de energia do tipo Castaing-Henry é possível selecionar elétrons que perderam energias características dos elementos, com boa resolução espectral.^{82,83} Este filtro usa uma combinação prisma magnético/espelho eletrostático/ prisma magnético, em que o primeiro prisma deflete os elétrons de 90°, em seguida estes são refletidos pelo espelho eletrostático e novamente defletidos de 90° pelo segundo prisma, como demonstra o esquema da Figura 2.14.1.

Como resultado, as trajetórias dos elétrons se mantêm paralelas ao eixo inicial. Um espectro de perda de energia⁸⁴ típico está apresentado na Figura 2.14.2, ilustrando as energias em que são observadas interações entre elétrons e amostra. A região 3 é a região onde temos as transições características dos elementos e, portanto utilizamos para identificar os elementos presentes e obter mapas de distribuição elementar.

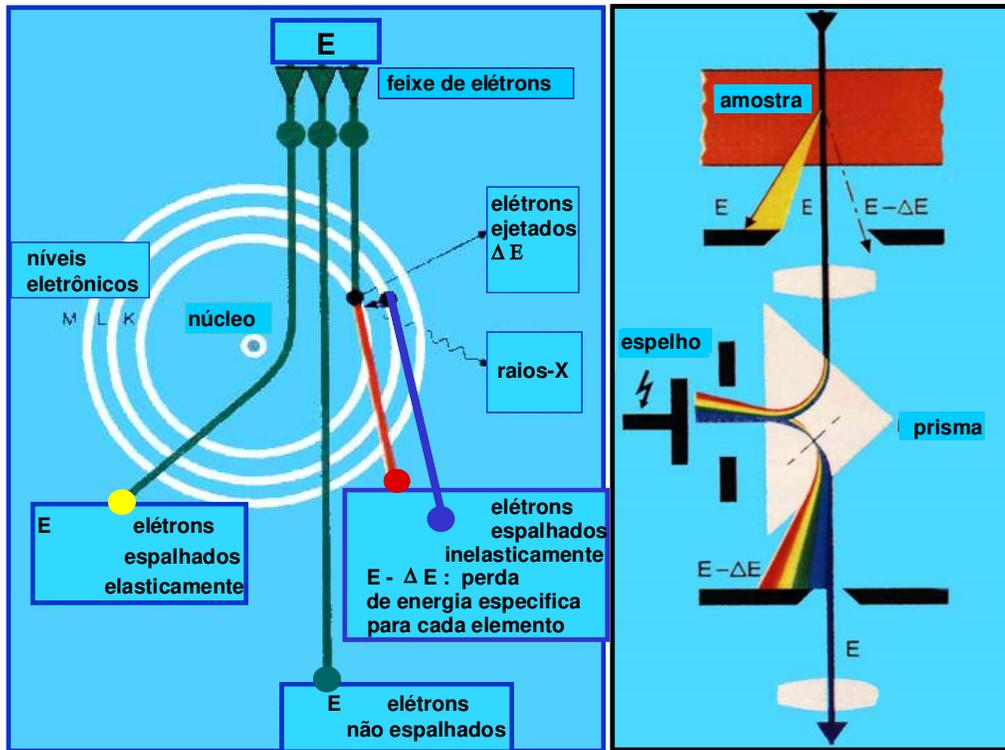


Figura 2.14.1. Esquema de um microscópio eletrônico de transmissão com filtro de energia.

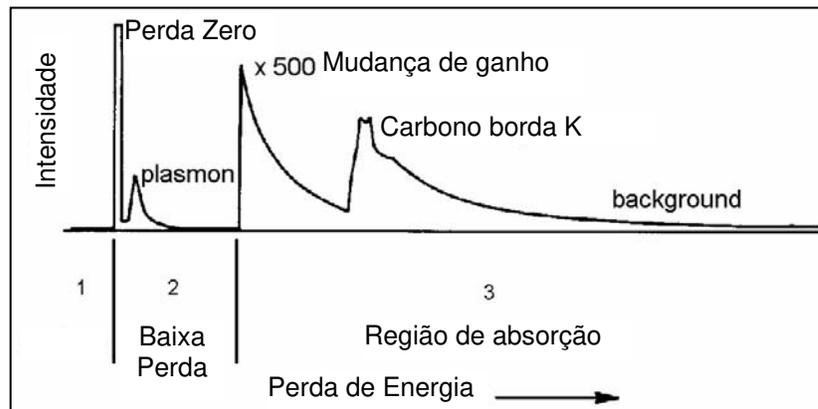


Figura 2.14.2. Espectro de perda de energia característico das interações que ocorrem entre elétrons e matéria.

Observa-se no espectro que as perdas de energia dos elementos são sobrepostas a um background causado pela excitação de elétrons de valência, por bordas de absorção de elementos subjacentes, excitação de modos de vibração etc..

O método muito utilizado e mais adequado para subtração do background é o das três janelas,^{85,86} em que se adquire uma imagem na borda de ionização do átomo e outras duas imagens são adquiridas em energia inferior à da borda. O background na imagem elementar é corrigido através da aplicação de uma lei de potências ($I = AE^{-r}$, onde I é a intensidade, E é a perda de energia e A e r são parâmetros de ajuste.) calculada a partir das três imagens obtidas.^{87,88} Resultam imagens em que a intensidade é proporcional ao número de átomos do elemento por unidade de área e portanto representa a distribuição espacial deste na amostra. Em alguns casos esta técnica pode diminuir o contraste da imagem elementar e gerar imagens com maior ruído, sendo preferencialmente aplicado a amostras relativamente finas em que não ocorrem eventos de espalhamentos múltiplos. No caso do elemento Ca o método de subtração utilizado foi o das duas janelas, em virtude da proximidade da cauda de perda de energia do C. Em algumas amostras também foi necessária a utilização deste método na obtenção da imagem de N.

A TEM-ESI tem como vantagem principal o grande número de pixels (tipicamente 1024x1024) registrados por um sistema de aquisição paralelo (PELLS) durante a aquisição de uma imagem.⁸⁹ Este sistema de aquisição paralelo aumenta a sensibilidade da espectroscopia de perda de energia de elétrons, pois utiliza dispositivos multicanais, que detectam elétrons espalhados inelasticamente em diferentes energias de uma única vez.

As amostras para microscopia eletrônica de transmissão foram preparadas pela secagem de 0,02 μL das dispersões coloidais (FB, FBA, FBD e FBAD) em filmes muito finos (~ 10 nm) de nitrato de celulose (parlódio) recobertos com filme de carbono e suportados em telinhas de cobre ou ouro 400 mesh (Ted Pella). Também foram analisadas partículas da FB e FBA na concentração de 0,005% e 0,001% em massa, respectivamente. Imagens de campo claro e mapas elementares foram obtidas para uma submonocamada da mistura de FBAPP na razão $m_{\text{FBA}}/m_{\text{NRL}} = 0,4$, diluindo a mistura em água deionizada a uma concentração de 0,0002% m/v. Uma gota desta dispersão foi gotejada em um filme de parlódio-carbono suportado em telas de cobre de 400 mesh (Ted Pella). No caso da amostras das frações solúveis e dos géis em solvente foram gotejados 0,02 μL das amostras diluídas em quantidades adicionais de solvente sobre porta amostras de cobre ou ouro com filme de carbono evaporado.

As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão Carl Zeiss CEM 902 com filtro de energia do tipo Castaing-Henry, através do software de aquisição de imagens AnalySys 3.0 (Soft Imaging System). O registro das imagens foi feito com um detetor bidimensional, ou seja, uma câmara CCD (charge-coupled device) com slow-scan incluindo um cristal cintilador de YAG (granada de ítrio e alumínio), com resolução de 1024 x 1024 pixels e informação de 8 bits por pixel. As imagens obtidas foram posteriormente tratadas utilizando os softwares ESI 3.0 e ACDSec.

Imagens elementares foram observadas para muitos elementos encontrados nas diferentes amostras, usando elétrons monocromáticos correspondendo a borda K do carbono, borda K do nitrogênio, borda K do oxigênio, borda L do cálcio, borda K do alumínio, borda K do magnésio, borda K do sódio, borda L e K do silício, borda L do enxofre e borda L do fósforo, com uma fenda de energia de 10eV para o carbono e 15eV para os outros elementos. A obtenção dos mapas elementares de cálcio e nitrogênio foi feita utilizando o método das duas janelas: uma janela de energia é colocada acima da borda de perda de energia do elemento e outra é colocada abaixo. Assim minimiza-se a contribuição do carbono na formação da imagem elementar do cálcio e deste na formação da imagem elementar de nitrogênio. Este procedimento foi adotado nas amostras cujos espectros de perda de energia mostraram a presença de cálcio. Assim as janelas energia para o Ca foram colocadas em 345 eV e 370 eV, enquanto para o N as janelas foram colocadas em 390 eV e 410 eV.

2.15 Caracterização por microscopias de varredura por sonda (SPM)

2.15.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica feita em modo de não contato é ideal para superfícies moles ou frágeis,⁹⁰ que por ventura possam ser danificadas pela sonda como é o caso da borracha. Fundamentalmente, a técnica consiste na varredura da superfície da amostra por uma sonda em distâncias que variam de 10 a 100 nm, na sua frequência natural de ressonância mecânica. O raio de curvatura da extremidade da sonda, feita de silício, é menor que 20 nm. Esta ponteira é fixa em um cantilever (ou viga em balanço) que tem de 100 a 200 μm de comprimento, com constantes de mola da ordem de 24 a 100 N/m. A sonda ao se aproximar da superfície sofre a ação de forças de van der Waals que mudam a

constante de mola efetiva da sonda, resultando na variação da frequência natural de ressonância e, conseqüentemente da amplitude e fase do sinal. No modo de contato⁹¹ as forças interatômicas de curto alcance são determinadas medindo as deflexões quase-estáticas do cantilever que tem uma constante de mola conhecida. Apesar de as forças de van der Waals de longo alcance estarem também presentes no modo de contato, elas não contribuem para a imagem em escala atômica. Aumentando a separação entre a sonda e a amostra, permanecem somente as forças de interação de van der Waals, as eletrostáticas e forças dipolares magnéticas. Como a magnitude das forças de longo alcance para separações relativamente grandes é, em geral, menor que aquela das forças interatômicas de curto alcance, o método de detecção de força de interação no modo de não-contato produz resultados diferentes do de contato. Nesta técnica o cantilever vibra próximo de sua frequência de ressonância por meio de um piezoelétrico. Em vez de medir as suas deflexões quase-estáticas, mede-se as variações na frequência de ressonância que resultam da interação entre a sonda e a amostra. À temperatura ambiente o mínimo gradiente de forças detectável é da ordem de 10^{-4} N/m, que corresponde a uma força de 5×10^{-13} N para uma separação $d= 10$ nm entre a ponta da sonda e a superfície. A Figura 2.15.1.1 apresenta um esquema do equipamento de AFM.

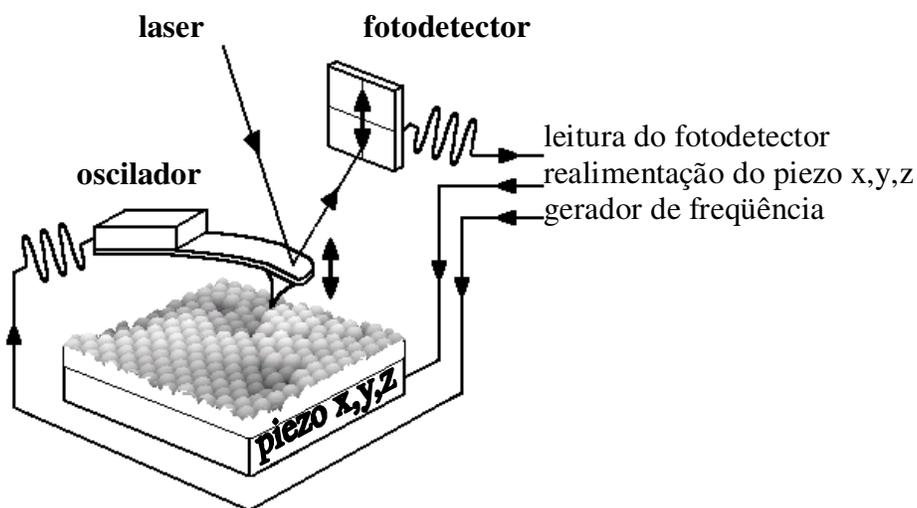
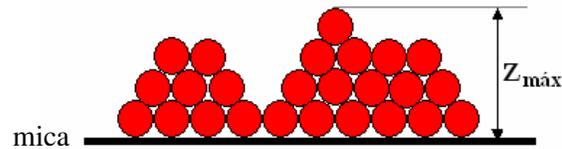


Figura 2.15.1.1. Esquema de funcionamento de um microscópio de força atômica.

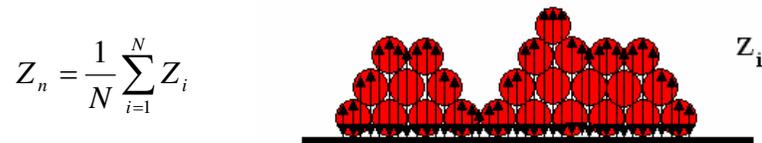
2.15.1.1 Determinação dos parâmetros de rugosidade

A resolução da microscopia de força atômica é sub-micrométrica e por isso é uma técnica útil no estudo dos padrões obtidos por secagem, presença de flocos, fissuras e da rugosidade de filmes de látex. É possível quantificar a rugosidade da superfície através da determinação de alguns parâmetros de rugosidade das imagens topográficas, determinados utilizando o software da Topometrix. Os seguintes parâmetros foram determinados:

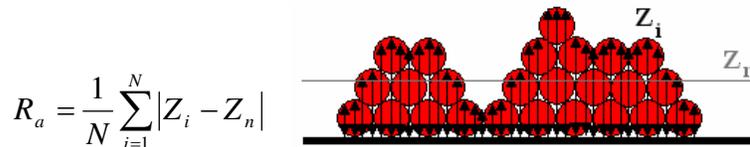
- 1) Variação máxima entre a base e o topo da imagem (Z_{\max}).



- 2) A altura média (Z_n) que é definida como a soma de todos os valores de altura (Z_i) dividido pelo número de pontos (N):



- 3) A rugosidade média (R_a) é a média da variação da altura medida a partir da altura média:



- 4) O R_{rms} é definido como a raiz quadrada do valor médio dos quadrados da distância vertical dos pontos do valor médio da altura da imagem.

$$R_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle Z_i - Z_n \rangle^2}$$

- 5) A relação entre a área superficial e a área projetada (A_s/A_p) na qual a A_p é definida como a distância no eixo X multiplicada pela distância no eixo Y e a A_s é calculada usando as coordenadas dos eixos X, Y e Z de cada pixel.

6) A rugosidade também pode ser expressa através da dimensão fractal (D).⁹² No caso da dimensão fractal de superfície (D_S), o método de cálculo utilizado nesta tese é o chamado “método dos lagos”,⁹³ onde Z_n é utilizado como o plano de intersecção. A dimensão fractal é obtida pela inclinação da reta da relação da área das “ilhas” criadas pela formação dos lagos versus o perímetro destas ilhas. A dimensão fractal também pode ser determinada pela análise de perfis de linha (D_L). Neste caso o “método de contagem das caixas”⁹⁴ é utilizado para o cálculo da dimensão fractal, calculada pela inclinação da curva da relação entre o número de caixas ocupadas pela linha versus a área destas caixas.

2.15.2 Microscopia de varredura de potencial elétrico (SEPM)

A microscopia de varredura de potencial elétrico (SEPM) distingue materiais com diferentes potenciais de superfície, localiza partículas carregadas na superfície, cargas em dielétricos, circuitos integrados, domínios ferroelétricos, partículas carregadas em polímeros, potencial eletrostático em amostras biológicas entre outras. fornece informações do campo eletrostático presente sobre a superfície da amostra. O princípio utilizado para medir a diferença de potencial entre a sonda e a amostra é análogo ao método de Kelvin, onde a oscilação da distância entre duas placas paralelas, na frequência ω , resulta em uma corrente $i(t)$ dado por :

$$i(t) = V_{pc}\omega\Delta C \cos\omega t$$

onde V_{pc} é a diferença de potencial de contato entre as duas placas, e ΔC é a mudança na capacitância.

Para determinar o valor de V_{pc} , é aplicado um potencial adicional até anular o campo elétrico entre as placas e zerar a corrente $i(t)$. No SEPM a força eletrostática é analisada ao invés da corrente: para cada ponto da imagem, uma voltagem adicional é aplicada entre a sonda e a amostra até que o campo elétrico entre elas se anule, zerando a força eletrostática. Esta voltagem corresponde ao potencial de superfície.^{95,96}

Um sistema padrão de aquisição de imagens por força atômica de não contato é utilizado para a aquisição da imagem topográfica da superfície. Simultaneamente um segundo oscilador insere um sinal elétrico AC na sonda, em uma frequência cerca de 10 kHz abaixo da frequência do primeiro oscilador, que está ajustado na frequência de

oscilação natural da ponteira (entre 40 e 70 kHz). As sondas, que são recobertas de material condutor, geralmente platina, durante uma oscilação livre vibram mecanicamente na frequência do primeiro oscilador e possuem um sinal elétrico AC na frequência do segundo oscilador. O sinal de leitura do fotodetector com as informações das interações sonda/amostra é desacoplado nas frequências originais através de dois amplificadores tipo “lock-in”. Na realimentação do segundo oscilador, as cargas presentes na superfície da amostra defasam o sinal de leitura da vibração mecânica na frequência do sinal elétrico AC. A eletrônica de realimentação do instrumento então insere na sonda um nível DC sobre o sinal AC, para anular a diferença de potencial entre a sonda e a amostra, mantendo a fase constante na frequência do sinal AC. A monitoração do nível DC durante uma varredura fornece a imagem do potencial na superfície (Figura 2.15.2.1).

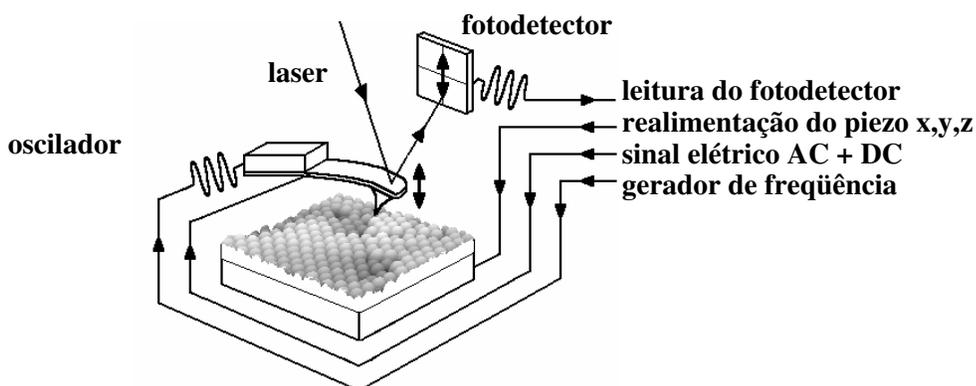


Figura 2.15.2.1. Geometria da aquisição de imagens para microscopia de varredura de potencial elétrico.

Os contrastes de sinais elétricos podem ajudar no entendimento dos mecanismos de secagem que se diferenciam por produzirem distribuições não-uniformes do polímero e de domínios ricos em material iônico.

Amostras para AFM (não-contato) e SEPM foram preparadas colocando 0,02 a 0,1 μL das dispersões coloidais FB, FBA, FBD e FBAD, de forma a se obter um filme seco com espessura média de 400 nm sobre mica recém clivada e deixando secar à temperatura ambiente. Na preparação das amostras das frações solúveis e dos géis de borracha foram gotejados 0,02 μL das amostras não diluídas sobre mica recém clivada. Filmes da mistura FBAPP foram preparados sobre vidro, adicionando 100 μL da mistura sobre lamínula de

vidro e deixando secar à temperatura ambiente, obtém um filme com espessura média de 400 nm. Em outra lamínula foram colocados outros 250 μL da mistura FBAPP, obtendo-se um filme seco com espessura média de 1000 nm. Este filme foi colocado em uma placa de Petri contendo água deionizada para facilitar a remoção do filme da superfície de vidro; foi colocado em seguida sobre o porta-amostra de AFM, com a face que secou em contato com o vidro voltada para a sonda.

Um outro filme foi preparado desta mesma maneira. Depois de seco foi mergulhado em N_2 líquido por 5 min e fraturado. A superfície de fratura foi também montada no porta-amostra de AFM.

A superfície dos filmes foi analisada por microscopia de força atômica, em modo não-contato, em um microscópio Topometrix Discoverer TMX 2010 versão 4.01, utilizando um scanner piezoelétrico que varre uma área máxima de $70 \times 70 \mu\text{m}^2$. A ponteira utilizada foi de silício para modo não-contato e de silício recoberta com platina para SEPM com constante de mola de 50 N/m e frequência de ressonância de 100 khz.

As imagens foram processadas usando programa de análise de imagens da Topometrix.

2.15.3 Microscopia de contraste de fase (PCM)

Imagens de contraste de fase⁹⁷ podem ser obtidas em contato intermitente e são afetadas pelas propriedades adesivas e viscoelásticas da amostra. Para que a interpretação da imagem seja adequada e bem definida é necessário estabelecer o ângulo de fase θ entre a onda aplicada ao piezo e a onda de saída do fotodetector. Para minimizar o efeito da topografia na imagem de contraste de fase o ângulo entre essas duas ondas deve ser ortogonal, ou seja, $\theta = +90^\circ$ ou -90° . Nesta tese o ângulo de fase escolhido foi de -90° , onde os domínios brilhantes podem ser interpretados como regiões mais dissipativas ou viscoelásticas do que as regiões mais escuras.

A superfície dos filmes de FB foi analisada por microscopia de força atômica, em modo não-contato, em um microscópio Topometrix Discoverer TMX 2010 versão 4.01, utilizando um scanner piezoelétrico que varre uma área máxima de $70 \times 70 \mu\text{m}^2$. A ponteira utilizada foi de silício para modo não-contato e de silício recoberta com platina para SEPM com constante de mola de 50 N/m e frequência de ressonância de 100 Khz.

As imagens foram processadas usando programa de análise de imagens da Topometrix.

As amostras foram preparadas gotejando 5 μL da FB sobre mica recém clivada, e secas ao ar, obtendo-se filmes com 400 nm de espessura média.

2.15.4 Microscopia de força modulada (MFM)

Microscopia de força modulada (MFM) é um método de aquisição de imagens cujo contraste depende de variações de dureza de uma superfície. Uma sonda em contato com a amostra percorre o plano de varredura xy, paralelo à superfície, de forma análoga à microscopia de força atômica de contato, porém, durante a varredura, um sinal AC de aproximadamente 5 kHz (bem abaixo da frequência de ressonância) é aplicado à cerâmica piezoelétrica z, com uma pequena amplitude (1 a 40 Å), sendo que a sonda está sempre em contato com a superfície, impondo uma oscilação de força, de caráter repulsivo. Monitorando a corrente do fotodetector podemos analisar as variações do sinal DC que correspondem às variações na topografia da amostra e as variações da amplitude do sinal de 5 KHz AC, que correspondem às variações de dureza na superfície. Altas amplitudes são obtidas em superfícies duras e baixas amplitudes em superfícies macias e dissipativas.

Filmes da FB e da mistura de FBAPP razão $m_{\text{NaPP}}/m_{\text{FBA}}=0,4$ foram preparados gotejando 5 μL da dispersão sobre mica recém clivada, deixando secar à temperatura ambiente.

2.15.5 Curvas força/distância

Durante um experimento de microscopia de força atômica é possível medir a adesividade e a viscoelasticidade da superfície de uma amostra, analisando a força de interação sonda/superfície em função da distância. Para um determinado ponto da superfície, a curva força/distância é plotada movendo a sonda em relação à amostra no eixo z. As variações da força resultam em mudanças na deflexão do cantilever, que modificam o sinal do laser refletido, e conseqüentemente o sinal de leitura do fotodetector. Conhecendo a constante de mola k do cantilever, podemos com o sinal de saída de corrente do fotodetector calcular a força de interação entre a superfície em função da distância.

O segmento horizontal indica a aproximação da sonda e a superfície. Após tocar a superfície, a inclinação do segmento no gráfico força vs. distância indica o quanto o conjunto amostra/cantilever está deformando com a força aplicada, fornecendo dados de viscoelasticidade da superfície da amostra.

Diferentes parâmetros podem afetar os resultados, como a velocidade de aproximação/afastamento, limites de força, máximo de separação e também considerações físicas: constante de mola da armação/sonda, material da sonda, área de contato, umidade, temperatura, camada de contaminação etc.

Filmes da FB e da mistura de FBAPP razão $m_{\text{NaPP}}/m_{\text{FBA}}=0,4$ foram preparados gotejando 5 μL da dispersão sobre mica recém clivada, deixando secar à temperatura ambiente.

As curvas de força/distância foram obtidas utilizando ponteira de silício com constante de mola nominal de 3 N/m.

2.16 Fluorescência de raios-X

2.16.1 Por reflexão total

A análise de fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF) é uma boa técnica analítica para determinação de pequenas quantidades de elementos (por exemplo traços) em amostras líquidas. É uma técnica de energia dispersiva (EDXRF) com propriedades que permitem a determinação multielementar a partir de uma geometria de excitação especial, conforme ilustra a Figura 2.16.1.1.⁹⁸

Uma alíquota da amostra líquida a ser analisada é seca sobre um suporte apropriado (por exemplo discos de lucite ou Perpex) e ajustado tangencialmente ao feixe incidente (ângulo crítico). Esta geometria propicia a condição física necessária na qual o feixe incide paralelo à superfície do suporte, minimizando efeitos de espalhamento e adsorção e excitando a amostra por igual.

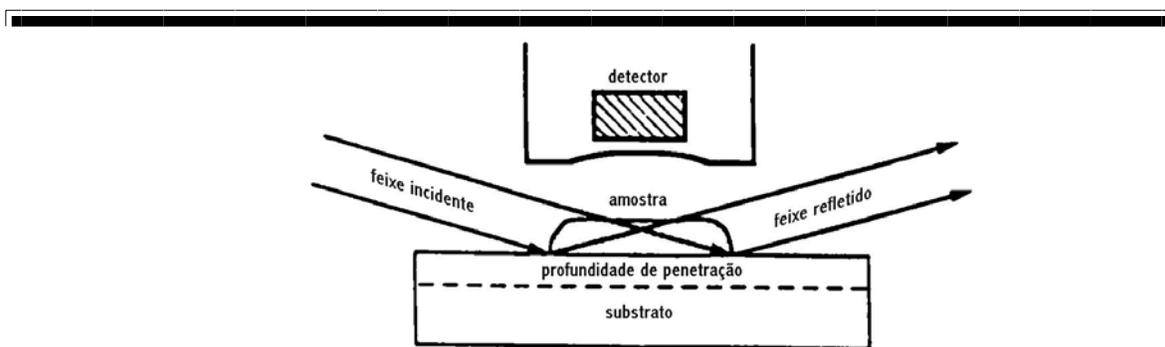


Figura 2.16.1.1. Esquema utilizado na técnica de fluorescência de raios-X por reflexão total.

Esta condição associada à pequena quantidade de amostra permite determinação quantitativa sem necessitar corrigir efeitos de matriz, o que é essencial na maioria das análises por técnicas convencionais.⁹⁹

A radiação síncrotron é a fonte mais intensa de raios-X conhecida, fornecendo propriedades máximas de brilho, polarização linear e colimação natural.^{99,100}

Através desta técnica pode-se determinar quantidades da ordem de ppm a ppb, mas apenas um resultado que representa a composição média. Mas pode-se determinar quais elementos estão presentes e em que quantidades, em cada fração do látex: partículas de borracha, fração que contém complexos de Frey-Wyssling, lutóides e soro C. O tipo de detector utilizado também determina quais elementos podem ser determinados. No nosso caso, somente elementos com número atômico até o P puderam ser detectados devido às características do equipamento do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), onde o experimento foi realizado.

Elementos leves como C, N e O podem ser determinados independentemente através de outra medida utilizando detector e condições de excitação adequadas. Para uma amostra tão complexa como o látex natural esta análise é importante para ajustar e otimizar as condições de aquisição das imagens microanalíticas, uma vez que pode se ter interferências de sinais dos vários elementos.

A determinação e quantificação de elementos químicos em diferentes frações do látex separadas por centrifugação foram feitas por Fluorescência de Raios-X. O propósito desta análise foi obter resultados que pudessem ser comparados com os resultados obtidos com TEM/ESI.

Para o experimento de TXRF, uma alíquota de látex fresco foi centrifugada e separada em quatro frações: fração borracha, fração intermediária, soro e lutóides. A fração borracha foi redispersa em água obtendo-se uma concentração de 6,5% em teor de sólidos. As outras frações não foram diluídas. Para preparar as amostras a serem analisadas, pegou-se 1mL de cada fração e adicionou-se 10 μ L de solução padrão de Ge (1001,2 μ g.mL⁻¹, Merck, 99.9999%), obtendo-se uma concentração de 9,91 μ g.mL⁻¹ como padrão interno nas amostras. Uma alíquota de 5 μ L foi pipetada sobre um disco de lucite previamente limpo e secou-se à temperatura ambiente. Cada fração foi amostrada em triplicata e o diâmetro máximo da amostra foi de 1 mm.

Para construir a curva padrão, soluções-padrão contendo os elementos Sr, Zn, S, Ca, Fe, Mn, K, P e Br foram preparadas com diferentes e bem conhecidas concentrações (0,5 até 114,9 μ g.mL⁻¹) com adição de Ge como padrão interno para eliminar erros causados pela geometria de detecção e excitação. Estrôncio foi utilizado como padrão para determinar a intensidade do Rb e, portanto sua concentração nas amostras, pois estes dois elementos apresentam sensibilidades parecidas. Os reagentes utilizados foram os seguintes sais dos elementos: Sr(NO₃)₂ (Vetec, 99%); ZnSO₄.7H₂O (Vetec, 99%); Ca(NO₃)₂.4H₂O (Vetec, 98%); (NH₄)Fe(SO₄)₂.6H₂O (Merck, 99%); Mn(NO₃)₂.4H₂O (Merck, 98,5%); K₂HPO₄ (JT Baker Chem., 99%); NaBr (Riedel, 99,5%).

Para a detecção dos raios-X foi utilizado um detector de Ge com 140 eV de resolução em 5,9 KeV na linha K $_{\alpha}$ do Mn. Para a excitação, um feixe branco foi utilizado com 2 mm de largura e 1 mm de altura nas condições de reflexão total. Quartzo polido foi utilizado como amostra carregadora.

As amostras foram excitadas por 300 s e os espectros de raios-X obtidos foram analisados através do software QXAS (quantitative X-ray analysis system software) de forma a obter-se as intensidades de raios-X corrigidas, identificando assim os elementos presentes e permitindo sua quantificação.

2.16.2 Método convencional

As amostras Sol, Gel, SolA e GelA obtidas em tolueno foram analisadas por fluorescência de raios-X de energia dispersiva utilizando o instrumento EDX-700 da Shimadzu. As amostras foram preparadas conforme procedimento descrito na seção 2.3 e

foram feitos filmes através da secagem da amostra sobre filmes de mylar com espessura de 2,5 μm .

As condições de aquisição dos espectros foram: tubo de raios-X de ródio (Rh) com tensão de 15 kV para o canal de Na-Sc e 50 kV para o canal de Ti-U. Em cada amostra foram analisados 29 pontos distintos obtendo-se assim um gráfico de distribuição dos elementos pelo filme.

3. RESULTADOS

Os resultados serão apresentados em três partes: i) caracterização do látex de borracha natural, ii) caracterização da fração solúvel e do gel de borracha natural e iii) modificação do látex de borracha natural pelo polifosfato de sódio.

3.1. Caracterização do látex de borracha natural

3.1.1. *Distribuição de tamanho de partícula e potencial zeta*

O látex natural (LB e LBA) foi centrifugado e quatro frações foram separadas: a fração borracha, a fração intermediária, o soro e os lutóides, conforme mostra a Figura 3.1.1.1.

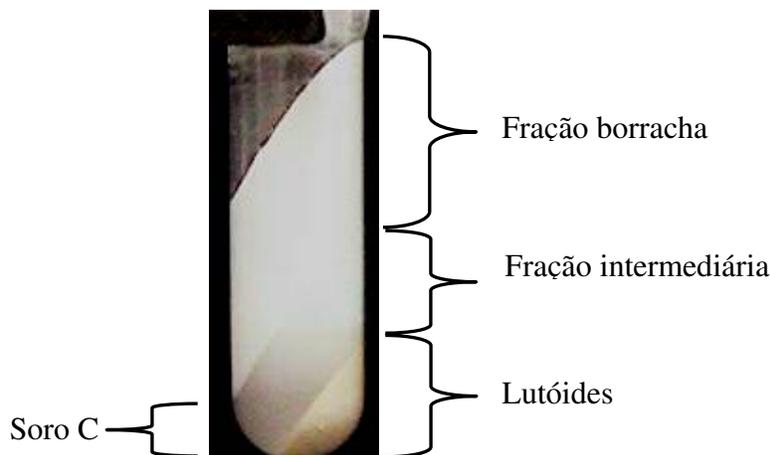


Figura 3.1.1.1. O látex após centrifugação na Sorvall RC 26 Plus, a 10000 rpm e 2 h, onde são obtidas quatro frações: a fração borracha, a fração intermediária, o soro e os lutóides.

A fração borracha fica no topo da coluna, é a mais volumosa e contém as partículas de borracha, que são menos densas que a água e migram para a superfície. A fração intermediária contém pequenas partículas de borracha¹⁵ e um pouco do soro e é conhecida como fração *skim*¹⁰¹ (do inglês, significa “desnatada” ou “magra”).

A fração aquosa abaixo da intermediária é soro que contém íons, proteínas, carboidratos, açúcares e outras substâncias solúveis.^{13,101} A fração do fundo contém os lutóides, que são as organelas ricas em soro catiônico que promove a coagulação do látex, além de suas funções bioquímicas como o controle do pH e de patógenos.^{17,101}

Parte de cada uma das frações FB e FBA foi dialisada contra água deionizada obtendo-se as frações FBD e FBAD, respectivamente.

A Tabela 3.1.1.1 apresenta os resultados de determinação de tamanho de partícula e potencial zeta das dispersões LB, LBA, FB, FBA, FBD e FBAD.

Tabela 3.1.1.1. Diâmetro efetivo e potencial zeta das partículas de LB, LBA, FB, FBA, FBD e FBAD, como também o desvio padrão da medida.

Amostra	D _{efetivo} /nm	ζ/ mV	ζ/ mV
		experimental	literatura
LB	387 ± 7	-52 ± 3	-35 a -45 ²⁷
LBA	376 ± 9	-80 ± 6	-97 ¹³
FB	451 ± 11	-71 ± 2	-
FBA	434 ± 8	-73 ± 1	-70 ¹⁰²
FBD	437 ± 5	-65 ± 1	-
FBAD	345 ± 8	-69 ± 2	-44,5 ¹³

O diâmetro efetivo das partículas das seis amostras está dentro da faixa de tamanhos de partículas observada em látex natural na literatura,¹³ que vai de 20 a 5000 nm, sendo que o diâmetro das partículas em látex amoniaco varia de 480 a 600 nm.¹³

As partículas das dispersões FB, FBA, FBD e FBAD são maiores que nas dispersões LB e LBA, em consequência da remoção das partículas presentes na fração intermediária cujo diâmetro efetivo é de 297 nm.¹⁵ O diâmetro das partículas em látex recém-coletado é de 313 nm,¹³ valor abaixo daqueles determinados para LB e LBA.

A diferença no diâmetro efetivo das amostras FB e FBA é inferior a 4% e, considerando o desvio padrão da medida, pode-se dizer que as duas amostras apresentam praticamente o mesmo valor. Por outro lado, a amostra FBAD apresenta diminuição no seu diâmetro efetivo em comparação com as amostras FB, FBA e FBD.

O valor do potencial zeta de todas as amostras é negativo. As partículas do látex original (LB) têm potencial zeta menor (em módulo) que as da LBA. Os valores de potencial zeta de FB e FBA são muito próximos e, portanto a estabilidade dessa fração do

látex não depende da adição de amônia. O mesmo pode ser dito sobre as partículas da FBD e FBAD.

Estes resultados juntos mostram que: i) as partículas de borracha têm diâmetros médios efetivos semelhantes, mas que diminuem quando se faz a adição de amônia como estabilizante; ii) o efeito estabilizante da amônia pode ser, ao menos em parte, atribuído ao aumento (em módulo) do potencial zeta observado no látex bruto, mas não na fração borracha e no látex dialisado.

3.1.2. Fracionamento do látex por centrifugação zonal em gradientes de densidade

As dispersões FB e FBA foram fracionadas utilizando-se o método de centrifugação zonal em gradientes de densidade, sendo os limites de gradiente os seguintes: no topo, uma solução metanol/água ($d= 0,867 \text{ g.mL}^{-1}$) e no fundo, uma solução metanol/água/sacarose ($d= 0,930 \text{ g.mL}^{-1}$). As amostras foram centrifugadas a 5000 rpm até o equilíbrio isopícnico. As frações separadas foram recolhidas utilizando-se seringa de vidro e dialisadas contra água deionizada para remover a sacarose e o metanol. Os diâmetros efetivos e o potencial zeta das partículas foram determinados por PCS.

A Figura 3.1.2.1 apresenta imagens dos tubos de ensaio contendo as amostras de FB e FBA em equilíbrio isopícnico, juntamente com seus densitogramas.

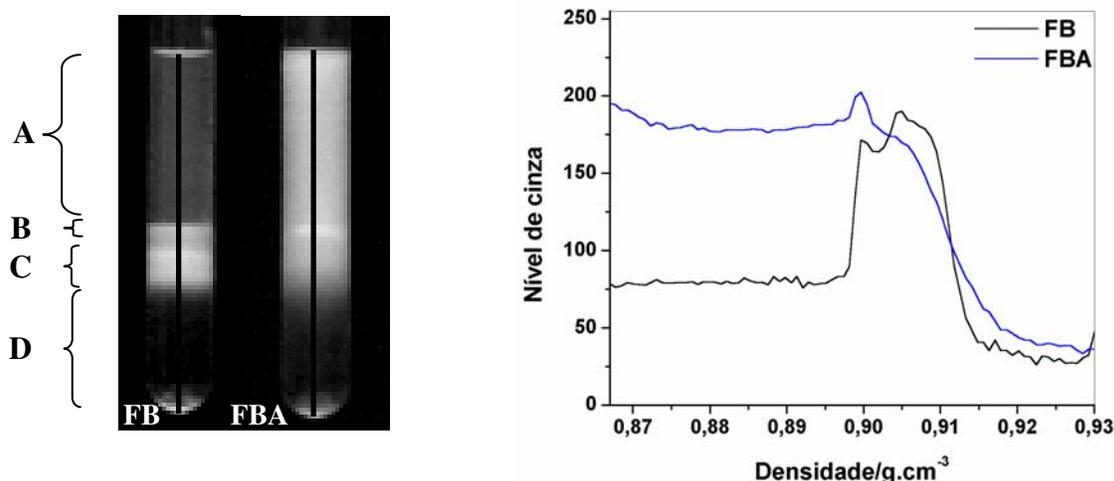


Figura 3.1.2.1. *Imagens obtidas das dispersões FB e FBA em equilíbrio isopícnico no gradiente de densidade e seus respectivos densitogramas.*

Foram determinados o tamanho de partícula e o potencial zeta das frações obtidas por centrifugação em gradientes de densidade das amostras FB e FBA. Os resultados estão na Tabela 3.1.2.1.

De acordo com a Figura 3.1.2.1 observa-se que na FB há duas grandes populações de partículas que se concentram nas frações B e C. Verifica-se na Tabela 3.1.2.1 que o diâmetro efetivo das partículas varia de forma crescente da fração A para D e que a polidispersidade é grande. A densidade das frações varia dentro dos limites de densidade do gradiente ($0,867$ e $0,930 \text{ g.cm}^{-3}$), sendo que para a maioria das partículas, das frações B e C, a densidade fica na faixa de $0,897$ a $0,913 \text{ g.cm}^{-3}$. O potencial zeta varia irregularmente da fração A para D, sendo que o potencial zeta das partículas da frações B e C varia de -47 a -52mV , mas dentro do desvio padrão.

A FBA apresenta três grandes populações de partículas que são as frações A, B e C, sendo que o tamanho de partícula destas frações varia de forma irregular. Também neste caso o módulo do potencial zeta diminui da fração A para D. Este perfil de distribuição de carga mostra que as partículas menos densas são as maiores e também as que têm potencial zeta mais afastado de zero.

Tabela 3.1.2.1. Diâmetro efetivo médio (D_{efetivo}), polidispersidade (μ), potencial zeta (ζ) e densidade (d) das frações obtidas por centrifugação em gradientes de densidade da FB e FBA.

Fração	FB				FBA			
	D_{efetivo}	μ	ζ/mV	$d/\text{g.cm}^{-3}$	D_{efetivo}	μ	ζ/mV	$d/\text{g.cm}^{-3}$
A	181 ± 3	0,196	-62 ± 5	0,867-0,897	448 ± 18	0,177	-59 ± 1	0,867-0,898
B	339 ± 10	0,226	-47 ± 5	0,897-0,902	367 ± 11	0,043	-51 ± 2	0,898-0,901
C	406 ± 26	0,201	-52 ± 2	0,902-0,913	297 ± 13	0,145	-26 ± 5	0,901-0,918
D	750 ± 57	0,169	-28 ± 5	0,913-0,930	597 ± 16	0,300	-14 ± 8	0,918-0,930

O resultado mais interessante nesta Tabela é que a fração A é maior em FBA que em FB. A diferença na densidade pode ser atribuída a dois fatores principais: variação na composição química e no grau de intumescimento das partículas com água e/ou metanol. A variação na composição química das partículas pode ser intrínseca às partículas e pode

ainda ser devida a diferentes graus de hidrólise de proteínas e fosfolipídios que estão interagindo na superfície das partículas. Quanto à questão do intumescimento sabe-se que em partículas de látex fresco, sem amônia, o conteúdo de água é de 10% em massa, possivelmente dispersa na borracha.¹³ Assim as partículas na FB têm densidades maiores, ou seja, mais próximas da água que uma grande parte das partículas na FBA. Por outro lado, a adição de amônia contribui para a dessorção de água e/ou a sorção de metanol em muitas partículas. De acordo com Blackley a densidade das partículas de borracha no látex fresco é de $0,920 \text{ g.cm}^{-3}$.¹³

Se por um lado, uma grande parcela das partículas é modificada pela presença de amônia, as partículas na fração B, em FB e FBA, apresentam tamanho de partícula e densidade semelhantes, sugerindo que esta população seja a menos sensível à adição de amônia.

Os resultados obtidos por centrifugação zonal em gradientes de densidade podem ser assim resumidos: i) as dispersões são heterogêneas, quanto à densidade das partículas; ii) as partículas apresentam diferentes potenciais zeta, o que significa também heterogeneidade de carga; iii) a adição da amônia provoca redução na densidade de grande parte das partículas de borracha, que pode ser atribuída à remoção de proteínas e fosfolipídios e/ou também à dessorção de água do interior das partículas.

3.1.3. Análise Térmica

3.1.3.1. Temperatura de transição vítrea (T_g)

As temperaturas de transição vítrea de FB, FBD, FBA e FBAD foram obtidas por calorimetria diferencial de varredura e as curvas referentes ao primeiro e segundo aquecimentos, como também ao primeiro resfriamento, são apresentadas na Figura 3.1.3.1.1.

Cada temperatura de transição vítrea foi determinada tomando o valor do ponto de inflexão na curva do segundo aquecimento, como mostram as ampliações das curvas na Figura 3.1.3.1.1. A Tabela 3.1.3.1.1 apresenta os resultados obtidos e também o valor da T_g do poli-isopreno sintético.

Tabela 3.1.3.1.1. Temperatura de transição vítrea (T_g) de FB, FBD, FBA e FBAD.

Amostra	$T_g/^\circ\text{C}$
FB	$-62,8 \pm 0,1$
FBD	$-62,7 \pm 0,1$
FBA	$-64,0 \pm 0,1$
FBAD	$-63,6 \pm 0,1$
DP,TE	$-62,5^{103}$

As curvas do primeiro e segundo aquecimentos não apresentam diferenças significativas. No entanto, os valores de T_g mostram uma pequena diferença entre as amostras estabilizadas e não estabilizadas com amônia. Como se observa na Tabela 3.1.3.1.1, as T_g s de FB e de FBD não variam significativamente entre si, enquanto as T_g s de FBA e FBAD são menores, apenas de 1°C .

Os valores de T_g observados para as amostras estão dentro da faixa de valores encontrados na literatura, de -73°C a -61°C .^{104,105,106,107,108} Comparando com o valor da T_g da borracha de látex de *Hevea guyanensis* após ser desproteïnizada e transesterificada (DP,TE), que quimicamente é isenta de proteínas e carboxilatos, portanto bastante pura em relação ao látex natural aqui utilizado, conclui-se que as substâncias não-borracha encontradas no látex natural não sejam responsáveis pela plastificação da borracha, mas que a estabilização com amônia aumenta o grau de plastificação.

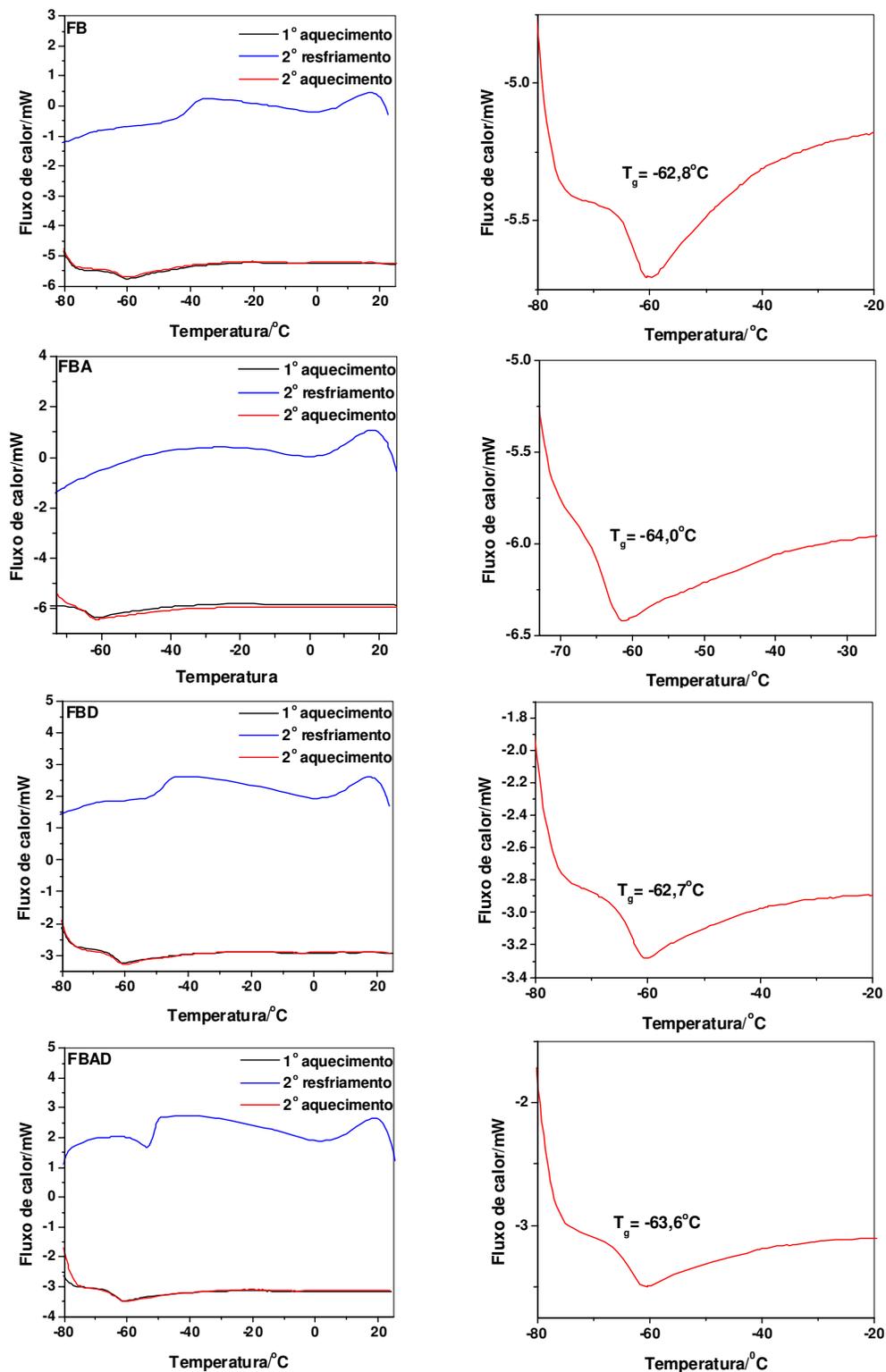


Figura 3.1.3.1.1. Curvas de DSC da FB, FBD, FBA e FBAD. À direita, ampliações das curvas do segundo aquecimento. Velocidade de aquecimento e resfriamento $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de argônio.

3.1.3.2. Análise termogravimétrica (TG)

A Figura 3.1.3.2.1 apresenta os termogramas de FB, FBA, FBD e FBAD, obtidos em atmosfera inerte. Uma única etapa de perda de massa é observada nos termogramas, em todas as amostras analisadas e os perfis de perda são semelhantes.

A Tabela 3.1.3.2.1 traz a faixa de temperatura de perda de massa e as porcentagens de perda de massa determinados a partir dos TGs das amostras.

Tabela 3.1.3.2.1. Faixa de temperatura de perda de massa, temperatura máxima, porcentagem de perda de massa e de resíduo da FB, FBA, FBD e FBAD.

Amostra	Faixa de Temperatura/°C	Temperatura máxima/°C	Porcentagem de perda de massa	Porcentagem de resíduo de massa
FB	315-462	386	99,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1
	290-490*	370	99,3 ± 0,1	0,7 ± 0,1
FBA	309-465	386	99,4 ± 0,1	0,6 ± 0,1
FBD	316-466	386	98,7 ± 0,1	1,3 ± 0,1
	293-446*	370	99,3 ± 0,1	0,7 ± 0,1
FBAD	314-456	383	99,6 ± 0,1	0,4 ± 0,1

* Medidas realizadas após 38 meses de armazenamento dos látices FB e FBD.

As faixas de temperatura de perda de massa mostram que a maior parte do polímero se decompõe em uma única etapa, associada com a formação de produtos voláteis.¹⁰⁹⁻¹¹⁰

O ombro observado nas curvas de dm/dT , em torno de 430°C, de todas as amostras é associado à decomposição mais lenta de cadeias poliméricas ou resíduos poliméricos altamente reticulados, freqüentemente observado em curvas de TG de borracha natural em atmosfera inerte.^{109,111} O resíduo final após a completa degradação do polímero é o mesmo para a FB, FBA e FBAD, podendo ser óxidos,¹¹² carbonatos, fosfatos e silicatos metálicos presentes no látex natural. No entanto a FBD apresentou a maior quantidade de resíduo, indicando que a diálise permite uma fixação de não-voláteis nas partículas. Isso pode ser entendido admitindo que as partículas intumescem mais quando a pressão osmótica do meio é menor, ocluindo uma maior quantidade de solutos.

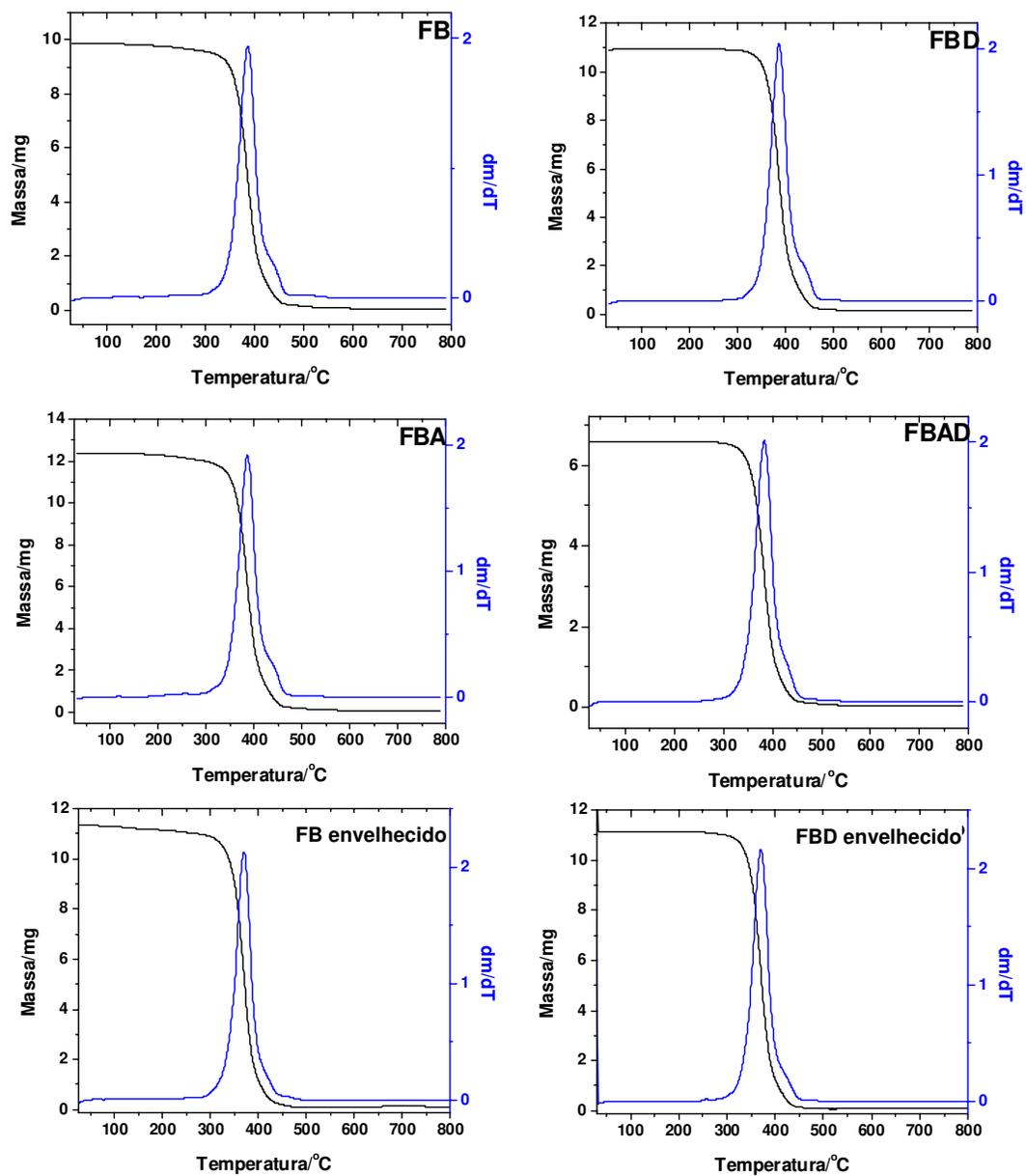


Figura 3.1.3.2. Curvas de TG da FB e FB envelhecido, FBA, FBD e FBD envelhecido e FBAD. Velocidade de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob fluxo de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de argônio.

Após um período de 38 meses de envelhecimento dos látices, armazenados em geladeira, novas análises de TG foram feitas de FB e FBD e a principal característica destes termogramas está na diminuição das temperaturas iniciais de decomposição e de degradação máxima do polímero, de acordo com a Tabela 3.1.3.2.1. As temperaturas iniciais de decomposição diminuíram em 25°C e a temperatura de degradação máxima diminuiu 16°C em relação à amostra FB e FBD originais. Estes resultados indicam que a estabilidade térmica dos látices diminuiu com o envelhecimento das amostras. O percentual de resíduo nas amostras envelhecidas é o mesmo, sendo que para a FBD envelhecida é praticamente a metade do valor da amostra original, o que sugere a ocorrência de desorção de solutos não voláteis das partículas, com conseqüente segregação e/ou heterogeneidade na distribuição destes solutos entre as diferentes populações de partículas no látex.

A Figura 3.1.3.2.2 mostra os termogramas da FB e FBA obtidos em atmosfera oxidante. Duas faixas de perda de massa são observadas nos termogramas das amostras analisadas, e os perfis de perda não são semelhantes.

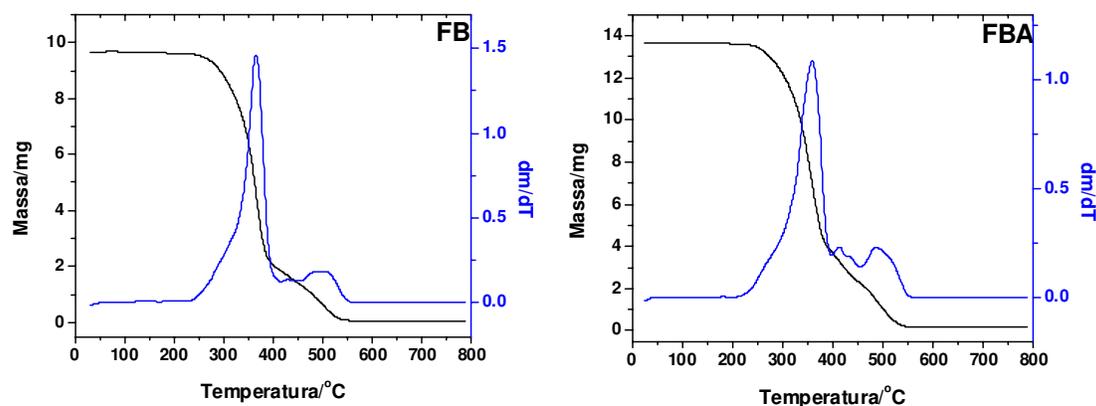


Figura 3.1.3.2.2. Termogramas de FB e FBA obtidos em atmosfera oxidante, com velocidade de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob fluxo de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de ar sintético.

Observa-se que a degradação das amostras não ocorre em uma única etapa, como no caso das amostras analisadas sob atmosfera inerte. A Tabela 3.1.3.2.2 traz as faixas de temperatura de perda de massa e as porcentagens de perda de massa e resíduo, determinados a partir dos termogramas da FB e FBA adquiridos em atmosfera oxidante.

Tabela 3.1.3.2.2. Faixas de temperatura de perda de massa e porcentagens de perda de massa e de resíduo da FB e FBA adquiridos em atmosfera oxidante.

Amostra	1ª $\Delta T/^\circ\text{C}$	$T_{\text{máx}}/^\circ\text{C}$	Perda/%	2ª $\Delta T/^\circ\text{C}$	Perda/%	Resíduo/%
FB	240-415	365	80,9	415-553	18,5	0,6
FBA	224-395	359	72,2	395-548	26,6	1,2

Os TGs adquiridos em atmosfera oxidante mostram diferenças mais acentuadas entre as duas amostras. A temperatura em que ocorre o início da degradação da amostra é mais baixa para a FBA. A largura do pico(a meia altura) da derivada (dm/dT) para a FBA indica que o processo ocorre mais lentamente nesta amostra. A obtenção de dois picos nas curvas de DTG em atmosfera oxidante indica a formação de produtos de degradação termicamente mais estáveis^{113,114,115} até cerca de 500°C , talvez produtos de carbonização ou reticulação ou ainda ciclização.

Durante os estágios iniciais do processo de degradação, que ocorrem abaixo de 300°C , podem ocorrer simultaneamente reações de oxidação, reticulação e cisão de cadeias, sendo que no caso de oxidação e reticulação, a perda de peso é muito pequena. Com o progresso da degradação, que ocorre acima de 300°C , predomina a degradação oxidativa, com perda de peso acentuada e formação de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos.¹⁰⁹

O fato da FBA mostrar uma menor temperatura de início e de término da degradação oxidativa foi verificado também em amostras de filmes de látex estabilizado com amônia e envelhecidos a 70°C por 24h, sendo atribuído este comportamento térmico à presença de gel na borracha.¹⁰⁹ Os autores deste trabalho descrevem que a presença de ligações fracas na estrutura do gel facilita a sua degradação pelo aumento da temperatura, o que induz as demais cadeias de poli-isopreno a degradarem. No entanto deve-se atentar para a questão da auto-oxidação da borracha natural que é causada e muito acelerada por fatores como calor, luz e/ou presença de metais, especialmente os de transição como manganês, cobre e ferro.^{116,117,118}

Os resultados obtidos mostram que as amostras apresentam a mesma estabilidade térmica quando em atmosfera inerte, mas as amostras FB e FBA têm comportamentos térmicos distintos em atmosfera oxidante. A FBA começa a degradar em uma temperatura menor que a FB, tanto em atmosfera inerte quanto oxidante, mas em ar sintético a saída dos

componentes voláteis ocorre de forma mais lenta, indicando que na FBA há a presença de estruturas quimicamente diferentes do que na FB e que diminuem a estabilidade térmica da FBA. O envelhecimento dos látices também diminui a estabilidade térmica da borracha.

3.1.4. Ressonância magnética nuclear

3.1.4.1. Ressonância magnética nuclear de próton (^1H -RMN)

Foram adquiridos espectros de ^1H -RMN de filmes secos da FB e FBA, depois de dissolvidos em clorofórmio deuterado. A Figura 3.1.4.1.1 mostra os espectros obtidos e as Figuras 3.1.4.1.2 e 3.1.4.1.3 apresentam regiões expandidas destes espectros.

Nos espectros, a estrutura *cis* 1,4-poli-isopreno é facilmente identificada:

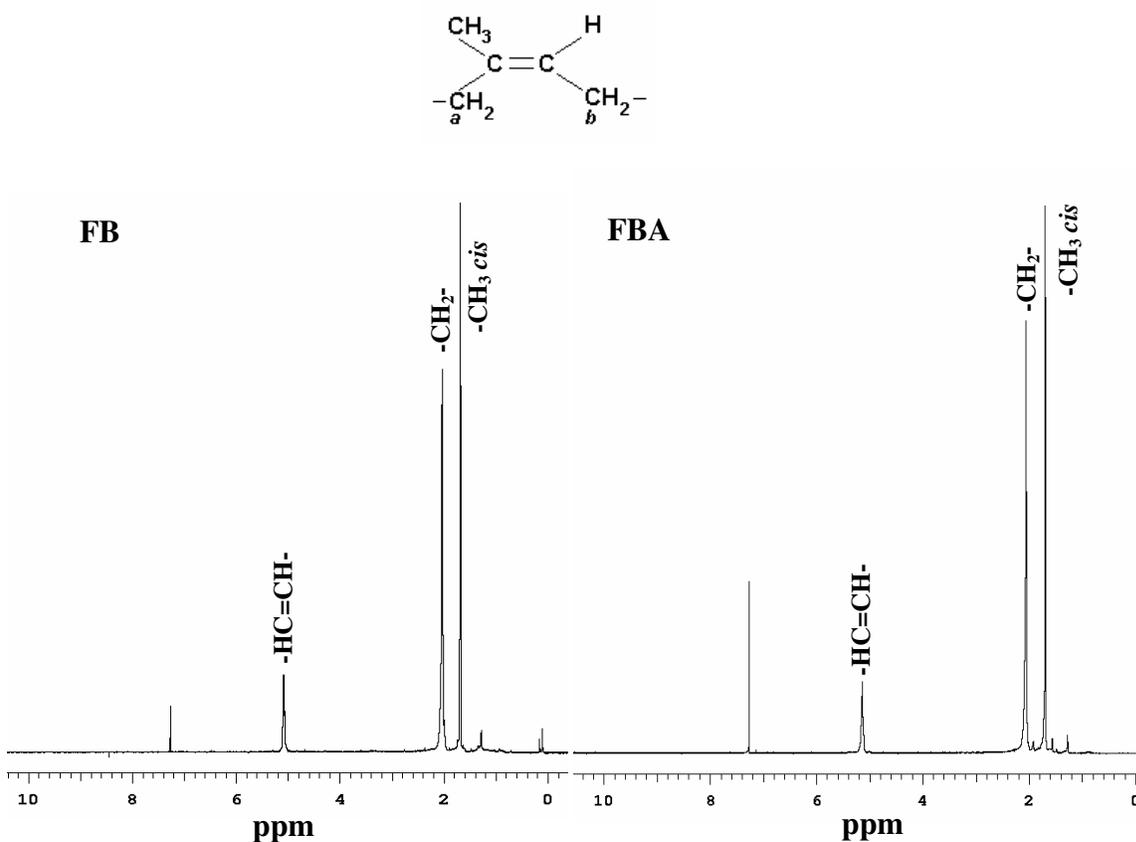


Figura 3.1.4.1.1. Espectros de ^1H -RMN de FB e FBA em clorofórmio deuterado. O sinal em 7,27 ppm se refere ao deslocamento químico do CDCl_3 .

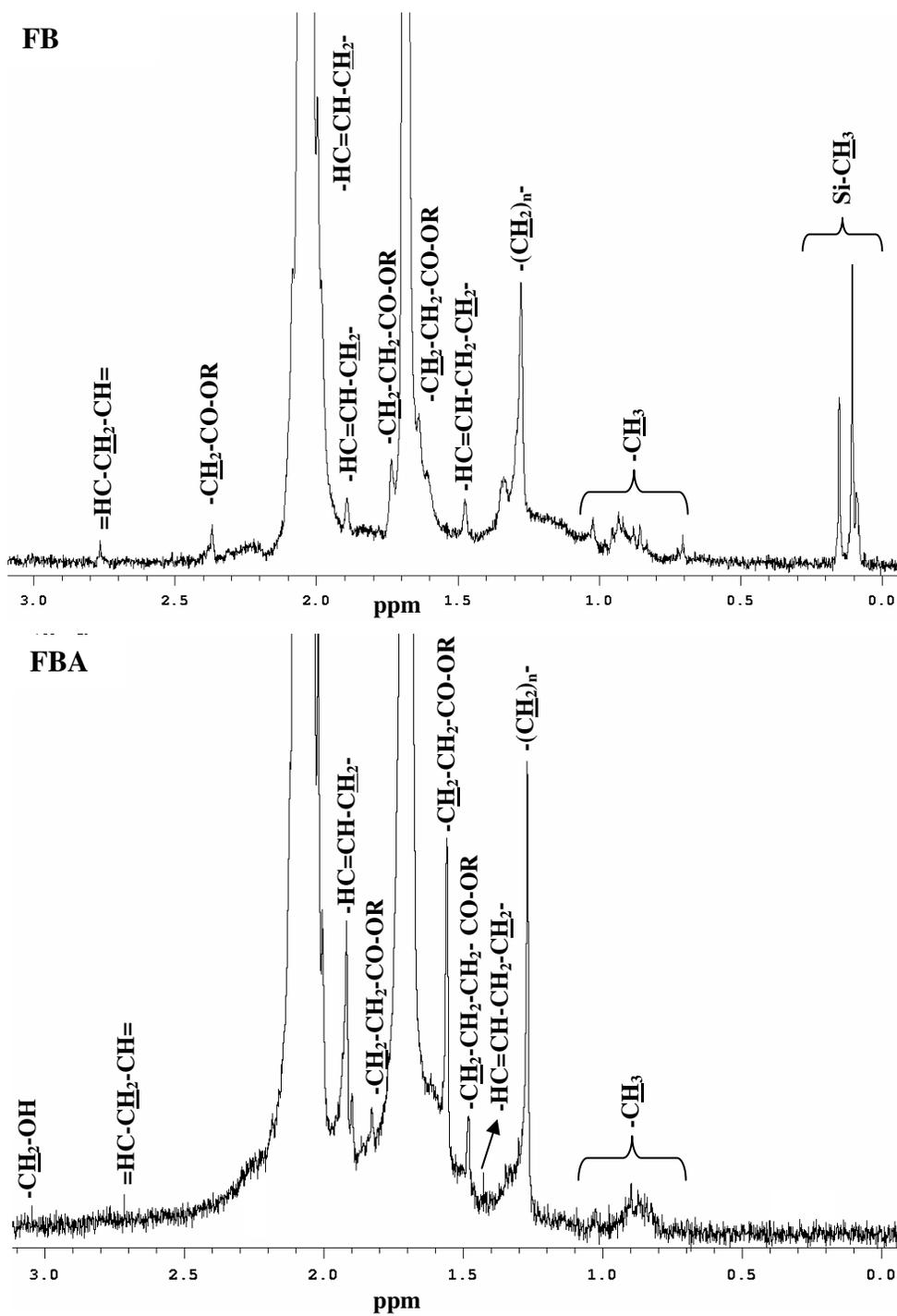


Figura 3.1.4.1.2. Regiões expandidas dos espectros de ^1H RMN da FB e FBA de 0 a 3 ppm.

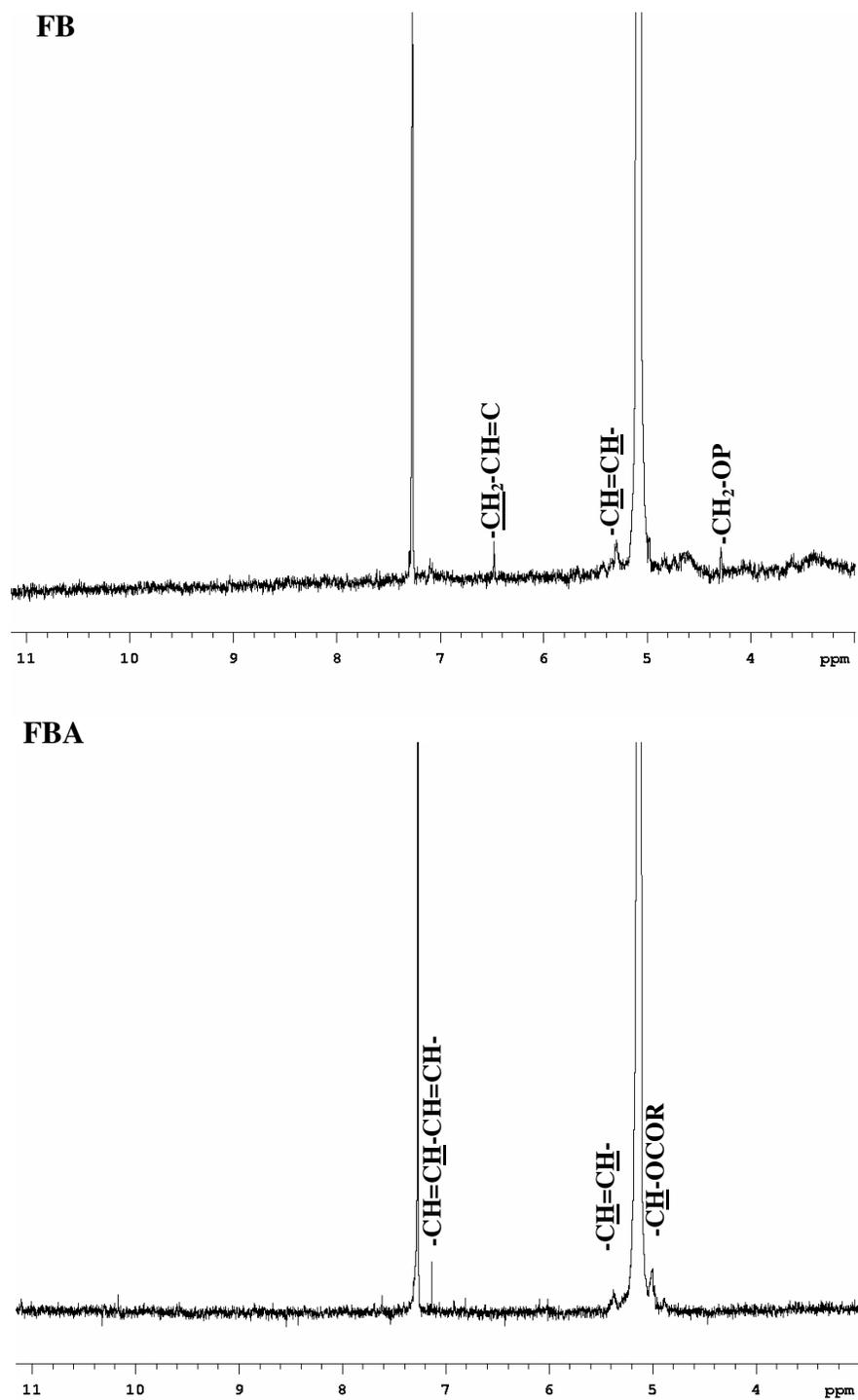


Figura 3.1.4.1.3. Regiões expandidas dos espectros de ^1H RMN da FB e FBA de 4 a 13 ppm.

A Tabela 3.1.4.1.1 traz os deslocamentos químicos dos prótons da cadeia de *cis* 1,4 poli-isopreno.

Tabela 3.1.4.1.1. Deslocamentos químicos dos prótons do *cis* 1,4 poli-isopreno.

Próton	FB	FBA	$\delta_{\text{ppm}}^{26,119}$
-C=C-H	5,07	5,14	5,14
-CH ₂	2,02	2,05	2,0-2,1
-CH ₃ cis	1,67	1,69	1,7

Os picos observados nos espectros de ¹H RMN, e que não são referentes à cadeia de poli-isopreno, foram atribuídos conforme a Tabela 3.1.4.1.2.

A Figura 3.1.4.1.4 de uma fosfatidilcolina facilitará a atribuição dos prótons nos espectros de ¹H RMN:

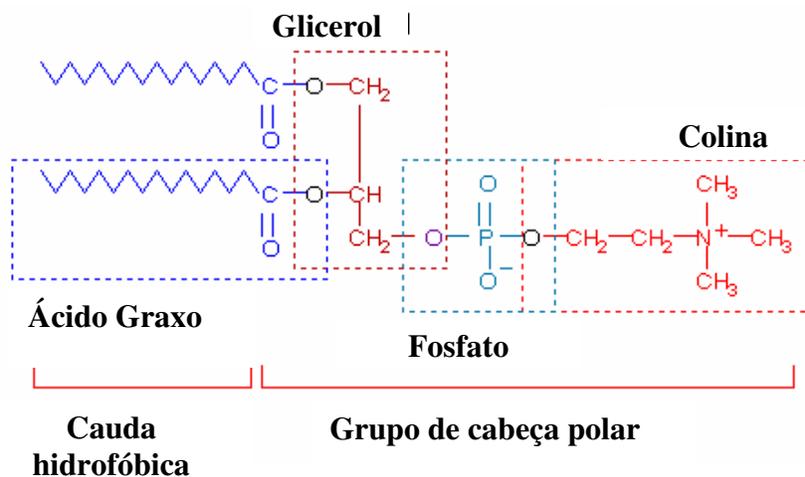


Figura 3.1.4.1.4. Fórmula estrutural de uma fosfatidilcolina.

As menções a ácidos graxos no texto que se segue são relativas aos ácidos contidos nos fosfolipídios, triglicerídios e ainda ácidos graxos livres, conforme composição da fase borracha do látex descrita na pg. 15, Tabela 1.3.3.

Tabela 3.1.4.1.2. Deslocamentos químicos (em ppm) dos espectros de ^1H RMN e atribuições aos grupos químicos presentes na FB e FBA.

FB	FBA	ATRIBUIÇÃO ^{120,121,122,123,124,125}
0,09; 0,10;0,15	no	Prótons metílicos ligados a Si ¹²⁶
0,71 e 0,72	no	Prótons amínicos R-NH ₃ ¹²⁶
0,83; 0,86; 0,88; 0,92; 0,93; 0,95; 0,98; 1,02	0,78-0,92; 0,99	Prótons metílicos (-CH ₃) de ácidos graxos (esteárico, oleico e linolenico)
1,27; 1,34; 1,48	1,27; 1,42; 1,48	Prótons β metilênicos (-CH ₂ -) _n ou maior de ácido graxo vizinhos a ligação dupla ou em posição γ ou maior vizinho ao grupo carboxila
1,61	1,58;1,61	Próton β metilênico vizinho à carboxila de ácido graxo (-OCO-CH ₂ -CH ₂ -)
1,64	no	-CH ₃ de unidades trans isopreno ¹ ou próton β metilênico vizinho à carboxila de ácido linolenico (-OCO-CH ₂ -CH ₂ -) ¹²⁷
1,74; 1,90;1,94; 1,98; 2,00; 2,10	1,82; 1,87; 1,91; 2,04; 2,06	Prótons α metilênicos vizinhos de ligação dupla (-CH ₂ -HC=CH- ou de CH ₃ -CO-NH de proteína ^{128,126}
2,37	no	Próton α metilênico vizinho à carboxila (-OCO-CH ₂ -)
2,77	2,71	Prótons α metilênicos vizinhos de duas ligações duplas (=CH-CH ₂ -CH=) em grupos linoleico e linolenico
no	3,04	Prótons metilênico de -CH ₂ -OH ¹²⁹
4,29	no	-CH ₂ -OP em fosfolipídio ^{130,131} ou -CH ₂ -OOC-R de glicerol em lipídios ¹³²
4,98	5,01	-CH-OCOR em fosfolipídio
5,29	5,39	Prótons olefínicos (-CH=CH-) de ácidos graxos
6,47	7,12	Prótons olefínicos conjugados em aldeídos (2,4 dienais) produtos da oxidação de ácidos graxos insaturados ^{129,133,134}

no = deslocamento não observado

Observa-se a presença de um grande número de deslocamentos relativos a ácidos graxos em ambas as amostras, embora alguns destes deslocamentos não sejam comuns às duas amostras.

Os resultados apresentados na Tabela 3.1.4.1.2 permitem identificar diferenças significativas entre as duas amostras. Antecedentes destes resultados não foram encontrados na literatura.

1- na FBA, a região larga de 0,78 a 0,99 ppm de prótons metílicos de ácidos graxos não mostra picos bem definidos como no espectro da FB.

2- o deslocamento em 1,64 ppm, observado no espectro de FB, pode ser atribuído a próton metílico em unidades *trans* isopreno ligados à cadeia de borracha natural, mas na presença de muitos sinais relativos a ácidos graxos há a possibilidade de que possa haver sobreposição entre picos de borracha e de ácidos graxos, como sugere a Tabela 3.1.4.1.2.

3- o deslocamento em 2,37 ppm de prótons metilênicos vizinhos à carboxila de ácidos graxos somente foi observado no espectro da FB.

4- o deslocamento em 4,29 ppm de prótons metilênicos ligados a grupo fosfato de fosfolipídio foi observado no espectro da FB e não no espectro da FBA. Este pico também pode ser atribuído a próton metilênico de glicerol ligado a ácido graxo como o grupo éster em fosfolipídios.

5- há presença de prótons metilênicos de glicerol no espectro da FBA em 3,04 ppm.

6- no espectro da FB observa-se a presença de sinais relativos a prótons metílicos ligados a silício.

Sabe-se que o látex natural contém uma grande variedade de componentes não-borracha, como proteínas e fosfolipídios. Parte dos ácidos graxos de fosfolipídios pode ser originada pela hidrólise quando se faz adição de amônia. Através dos espectros estimou-se a proporção de ácidos graxos na FB e FBA integrando-se a área dos picos em 1,26 e 2,00 ppm, relativos a grupos metilênicos de ácidos graxos e da cadeia de poli-isopreno, respectivamente. Obtiveram-se as seguintes proporções: 0,09 em FB e 0,03 em FBA, demonstrando que dois terços dos ácidos graxos foram removidos do látex estabilizado com amônia na centrifugação. A presença de um pequeno sinal em 3,04 ppm (veja Figura

3.1.4.1.2), relativo a grupo $\text{CH}_2\text{-OH}$ de glicerol em fosfolipídio, no espectro da FBA confirma que parte dos fosfolipídios sofreu hidrólise, liberando ácidos graxos.

No espectro da FBA não se observa sinal relativo a prótons amínicos e metilênicos de grupos etanolamina e/ou colina, em 0,71 e 4,29 ppm, respectivamente, bem como sinal de prótons metílicos ligados a silício e aqueles relativos a unidades *trans* isopreno. Estes resultados indicam que grande parte destes grupos foi removida devido a hidrólise dos fosfolipídios na presença de amônia.

Os deslocamentos em 6,47 e 7,12 ppm, observados nos espectros de FB e FBA, são atribuídos a prótons olefínicos em aldeídos produzidos a partir da oxidação de ácidos graxos insaturados.¹²⁷ Nas condições de preparação da amostras (feita a partir do látex, seco à temperatura ambiente e sob luz ambiente) pode ocorrer a oxidação de ácidos graxos insaturados e/ou da cadeia polimérica formando entre outros produtos possíveis, aldeídos. Este resultado pode contribuir para a diminuição da intensidade de picos atribuídos a ácidos graxos na FBA. A razão entre as áreas dos picos referentes HC=CH e $-\text{CH}_2-$, na cadeia do poli-isopreno, pode indicar se houve oxidação também na cadeia polimérica. Tanto em FB quanto em FBA esta razão é a mesma, de 0,25 e, portanto não há indicação de que houve um maior grau de oxidação em alguma das amostras envolvendo as cadeias de borracha.

Resumindo, os espectros de ^1H RMN da FB e FBA apresentam, além dos sinais relativos às cadeias de *cis* 1,4-poli-isopreno, um grande número de deslocamentos químicos relativos a ácidos graxos, triglicerídios, fosfolipídios e proteínas. Ácidos graxos, em parte produzidos pela hidrólise de fosfolipídios, são removidos por centrifugação da FBA, bem como espécies ligadas a silício, grupos colina e/ou etanolamina, indicando que os látices centrifugados, com ou sem adição da amônia, são quimicamente diferentes entre si.

3.1.4.2. Ressonância magnética nuclear de (^{13}C RMN)

Foram obtidos espectros de ^{13}C -RMN da de filmes secos da FB e FBA em tetracloreto de carbono e estes são mostrados na Figura 3.1.4.2.1.

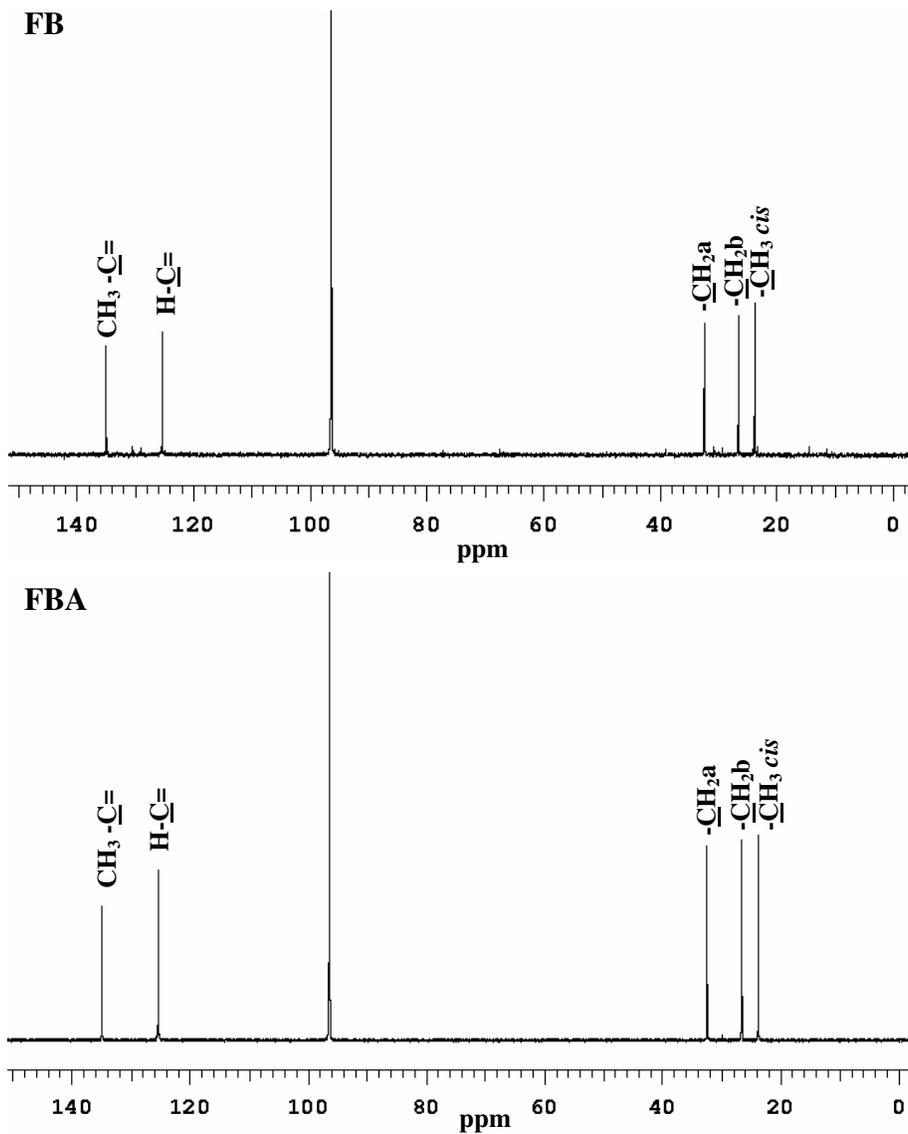


Figura 3.1.4.2.1. Espectros de ^{13}C -RMN da FB e FBA. O deslocamento em 96,1 ppm corresponde ao solvente tetracloreto de carbono.

As Figuras 3.1.4.2.2 e 3.1.4.2.3 trazem regiões ampliadas dos espectros da Figura 3.1.4.2.1.

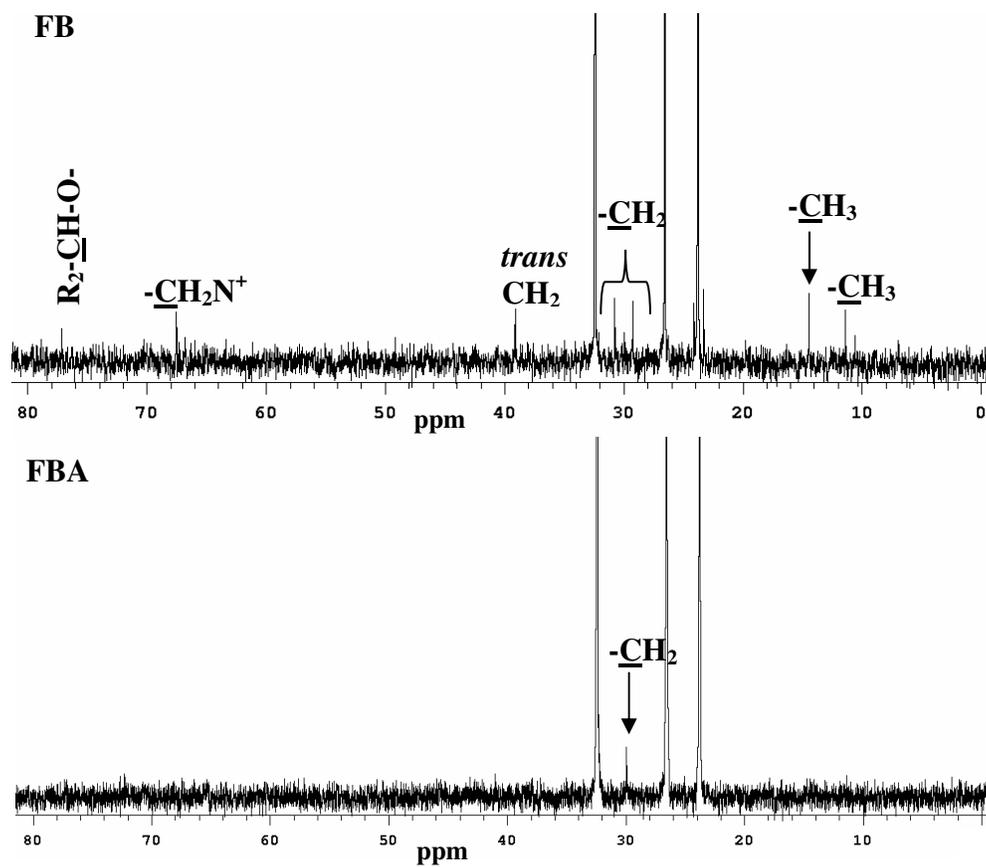


Figura 3.1.4.2.2. Ampliações de regiões dos espectros de ^{13}C RMN da FB e FBA na faixa de 0 a 80 ppm.

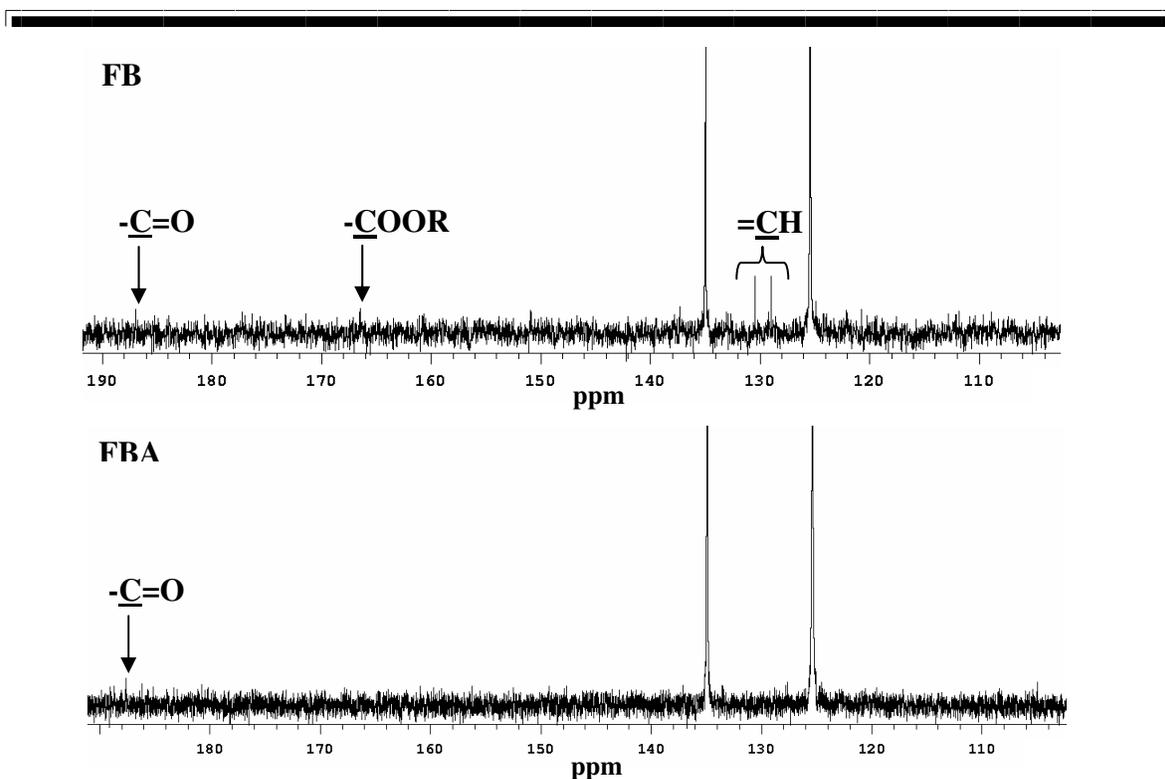


Figura 3.1.4.2.3. Ampliações de regiões dos espectros de ^{13}C RMN da FB e FBA na faixa de 100 a 190 ppm.

Os picos mais intensos nos espectros de ^{13}C RMN tanto na FB quanto na FBA são característicos do *cis*-1,4 poli-isopreno, foram atribuídos conforme a estrutura monomérica mostrada na página 74 e estão apresentados na Tabela 3.1.4.2.1.

Tabela 3.1.4.2.1. Deslocamentos químicos de ^{13}C RMN observados nos espectros adquiridos para a FB e FBA referentes ao *cis* 1,4 poli-isopreno.

Carbono	FB	FBA	Literatura ^{135,136}
$-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}a$	32,11	32,11	32,25
$\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{C}}=$	134,62	134,63	134,85
$\text{H-}\underline{\text{C}}=$	125,08	125,08	124,65
$-\text{CH}_2\text{-}b$	26,24	26,25	26,36
CH_3	23,47	23,48	23,25

Os deslocamentos observados nos espectros de ^{13}C RMN e que não são atribuídos ao poli-isopreno também foram atribuídos e estão na Tabela 3.1.4.2.2.

Tabela 3.1.4.2.2. Deslocamentos químicos (em ppm) dos espectros de ^{13}C RMN e atribuições aos grupos químicos presentes na FB e FBA.

FB	FBA	Atribuição ^{123,137}
10,2	no	$\underline{\text{C}}\text{H}_3$ do grupo colina
11,6 e 14,4	no	$\underline{\text{C}}\text{H}_3$ de ácido graxo
23,3 e 24,0	24,5	Carbono metilênico $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$ de ácido graxo
29,1; 30,1 e 31,1	31,1	$-(\text{CH}_2)_n-$ de ácido graxo
39,8	no	$-\text{CH}_2-$ de unidades trans isopreno ^{25,122}
67,1	no	$-\text{CH}_2\text{N}^+$ de grupo colina
77,2	no	$\text{R}_2-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{O}-$ ¹³⁸
128,4 e 130,4	no	$-\text{CH}=\text{CH}-$ de ácido graxo
166,6	no	$-\text{COOR}$ de éster de ácido graxo ²⁴
187,0	187,8	$\text{C}=\text{O}$ de ácido graxo

no= deslocamento não observado

Observa-se, segundo a Tabela 3.1.4.2.2, que muitos dos deslocamentos relativos a ácidos graxos são comuns às duas amostras, enquanto alguns poucos deslocamentos aparecem ou na FB ou na FBA. Os sinais relativos a carbonos metilênicos de ácidos graxos aparecem nos espectros da FB e FBA.

Ainda no espectro da FBA não são observados os sinais relativos a carbonos metílicos do grupo colina e de ácidos graxos, como também de carbonos metilênicos de grupo colina e de grupos éster de ácido graxo indicando que tais espécies são removidas na centrifugação, possivelmente em consequência da hidrólise promovida pela amônia, que assim também reduz a quantidade de ácidos graxos livres no látex.

Os resultados obtidos a partir dos espectros de ^1H e ^{13}C RMN mostraram que a FB está associada com ácidos graxos, tanto em fosfolipídios quanto triglicerídios,

demonstrando sua estabilidade no látex sem a adição de amônia. Na FBA verificou-se uma redução de 60% no conteúdo de ácidos graxos em consequência da adição de amônia e posterior centrifugação. A hidrólise de fosfolipídios pela amônia deve ter contribuído para a diminuição da quantidade de ácidos graxos no látex. Somente em FB foi observada a presença de espécies *trans* isopreno como também grupos éster ligados a estas unidades.

3.1.4.3. Ressonância magnética de fósforo (^{31}P RMN)

Foram obtidos espectros de ^{31}P RMN da FB (pH 6,5) e FBA (pH 10) em água deionizada para determinar quais espécies de fósforo estão presentes nas amostras. Os espectros de ^{31}P RMN da FB e FBA estão na Figura 3.1.4.3.1.

A obtenção de espectros de ^{31}P RMN de látex natural não tem antecedentes, na literatura. O espectro da FB apresenta um sinal em 0,50 ppm, enquanto no espectro da FBA aparecem sinais em 0,26 e 4,64 ppm.

De acordo com a literatura os sinais em 0,5 e 0,26 ppm correspondem à presença de fosfatidiletanolamina em meio aquoso a pH 7 e 10, respectivamente. O sinal de fósforo referente a fosfolipídio é dependente do pH do meio.¹³⁹

O sinal em 4,64 ppm no espectro da FBA corresponde a glicerol-3-fosfato, cujo deslocamento pode variar entre 4,3 e 4,7 na faixa de pH de 8,5 a 10. Trata-se de um produto de hidrólise de fosfolipídio.^{140,141}

Os principais fosfolipídios associados com as partículas de borracha são a fosfatidilcolina e fosfatidiletanolamina.¹³

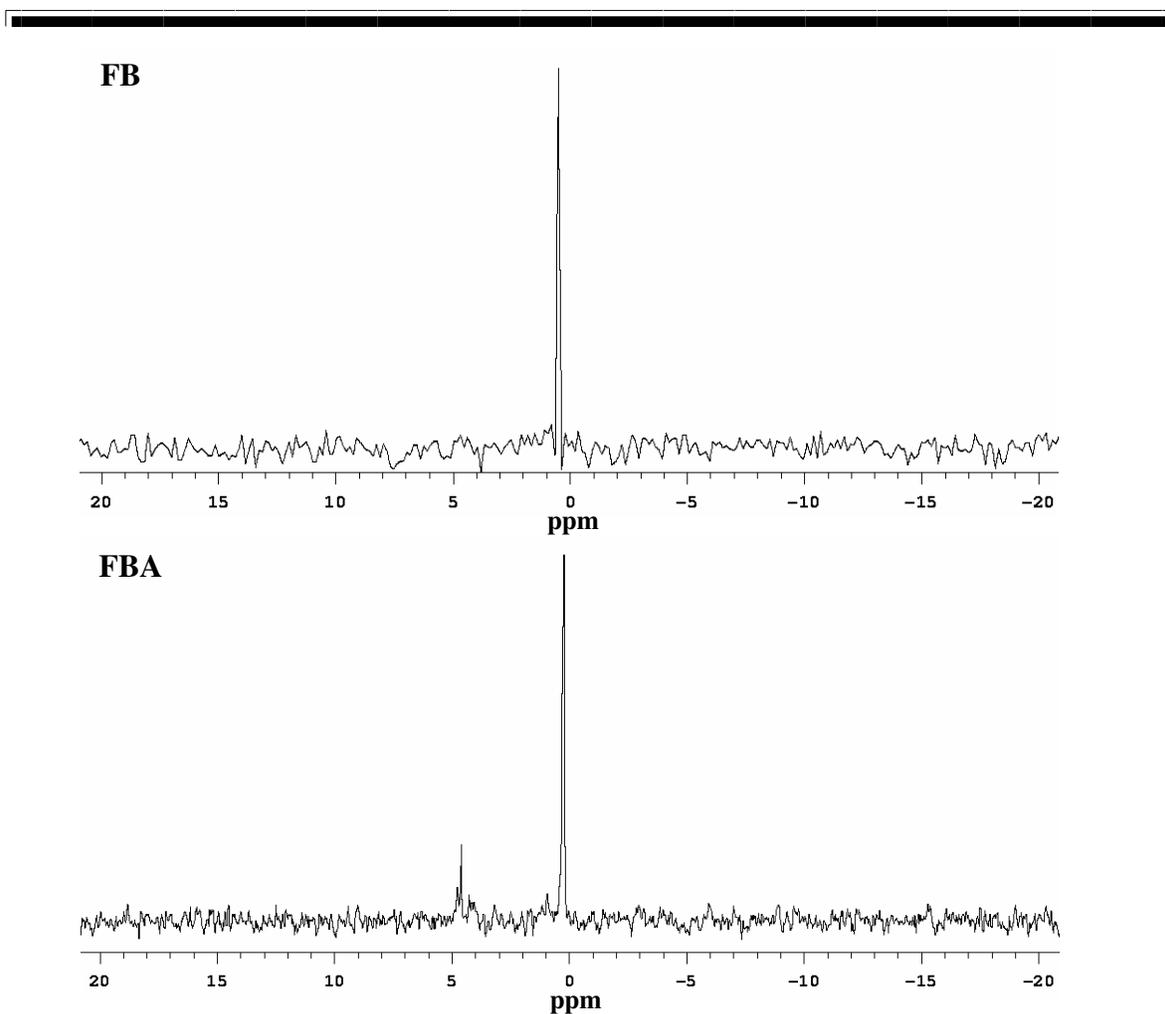


Figura 3.1.4.3.1. Espectros de ^{31}P RMN da FB e FBA obtidos em água deionizada.

A largura da linha espectral nos espectros de ^{31}P RMN de fosfolipídios permite determinar o arranjo supramolecular dos fosfolipídios em meio aquoso. Em virtude de seu carácter anfifílico, os fosfolipídios podem se organizar em arranjos micelares, hexagonais ou lamelares. Nos espectros obtidos de FB e FBA, a largura das linhas espectrais relativas ao deslocamento dos fosfolipídios é de aproximadamente 0,5 ppm, o que corresponde à fase isotrópica ou micelar.¹⁴² Este resultado é interessante pois confirma a presença dos fosfolipídios associados com as partículas de borracha, mas também revela que os fosfolipídios não são totalmente hidrolisados pela amônia, como se observa no espectro de FBA.

Nos espectros de ^1H e ^{13}C RMN da FBA não são observados deslocamentos relativos aos grupos colina ou etanolamina, mas o espectro de ^{31}P RMN mostra que ainda

há fosfolipídio associado com a partícula embora não seja possível identificar a sua composição.

Estes resultados juntos indicam que há fosfolipídio associado com as partículas de borracha e que sua distribuição nas partículas tem arranjo micelar. A presença da amônia promove a hidrólise dos fosfolipídios, mas está longe de ser uma hidrólise completa como se lê na literatura.¹³

3.1.5. Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A Figura 3.1.5.1 apresenta os espectros de FTIR obtidos da FB, FBA, FBD e FBAD na região de 4000-470 cm^{-1} e que foram normalizados em relação à absorção de 1375 cm^{-1} .

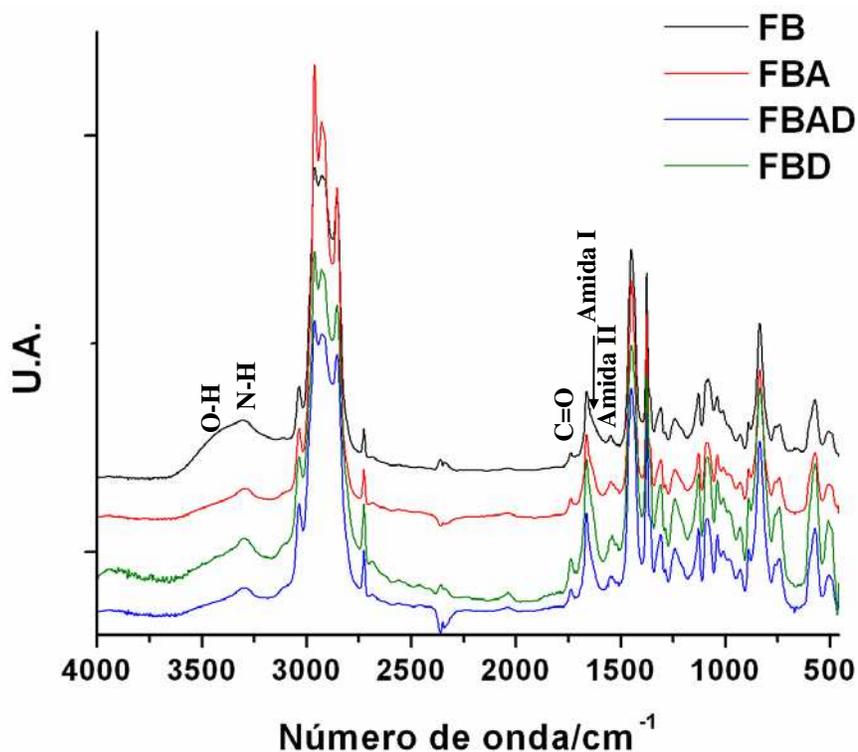


Figura 3.1.5.1. Espectros de FTIR da FB, FBA, FBD e FBAD. Os espectros foram normalizados pela absorção em 1375 cm^{-1} .

As bandas de absorção relativas aos principais modos vibracionais do *cis* 1,4-poliisopreno estão na Tabela 3.1.5.1.

Tabela 3.1.5.1. Frequências e atribuições das bandas identificadas nos espectros FT-IR para cadeia de *cis* 1,4- poli-isopreno.

<i>Experimental</i>	<i>Literatura</i> ¹⁴³	<i>Atribuição</i> ^{143,144,145}
3114	3114	$\nu_{\text{ass}}(\text{C}=\text{C})$ ¹⁴⁶
3038	3036	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{H})$
2961	2962	$\nu_{\text{ass}} \text{C-H no } \text{CH}_3$ ¹⁴⁷
2926	2925	$\nu_{\text{ass}} \text{C-H no } -\text{CH}_2-$
2912	2912	$\nu_{\text{s}} \text{C-H no } \text{CH}_3$
2854	2854	$\nu_{\text{s}} \text{C-H no } -\text{CH}_2-$ ¹⁴⁸
2725	2726	$\nu -\text{CH}_2-\text{C}=(\text{CH}_3)$ ¹⁴⁹
1663	1663	$\nu_{\text{s}} \text{C}=\text{C}$
1448	1450	$\delta -\text{CH}_2-$
1432	1432	$\delta_{\text{s}} -\text{CH}_3$
1375	1375	$\delta_{\text{s}} -\text{CH}_3$
1358	1362	$-\text{CH}_2$ bending
1324	1324	$\delta(\text{=CH})$ no plano
1310	1309	$-\text{CH}_2-$ twist
1288	1287	C-H bending ¹⁴⁷
1241	1244	$-\text{CH}_2-$ twist
1127	1125 ou 1128 ^{146,158}	$\text{C-H bending no plano}$ ou $\nu(\text{C-C})$ <i>cis</i> ou CH_2 wag ¹⁴⁷
1092	1091 ¹⁴⁶	Estiramento C-CH_2-
1038	1038	$-\text{CH}_3$ rock
1010	1015	Estiramento $-\text{C-CH}_2$ ¹⁴⁷
984	985	Estiramento $-\text{C-CH}_3$ ¹⁴⁷
888	889	$-\text{CH}_3$ wag $-\text{C-H do } \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$ ¹⁵⁰
835	837	$\delta \text{C}=\text{C-H}$ ¹⁵¹
764	764	$-\text{CH}_2-$ rock ¹⁴⁸
		$-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH-}$ ¹⁴⁹
739	741	$-\text{CH}_2-$ rock ¹⁴⁷ $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH-}$ ¹⁴⁸
574	573	$(\text{R})_2 \text{C}=\text{CH}_2$ twisting ¹⁴⁶
507	506	<i>cis</i> $-\text{RCH}=\text{CH-R}$ twisting ¹⁴⁶
490	488	$=\text{CC}_2$ rocking

A Tabela 3.1.5.2 traz o outro grupo de frequências referentes aos grupos funcionais presentes na borracha que não são atribuídos ao *cis* 1,4-poli-isopreno.

Tabela 3.1.5.2. Frequências e atribuições das bandas identificadas nos espectros FT-IR para grupos funcionais observados na borracha natural.

Frequência	Literatura ¹⁴⁶	Atribuição ^{146,152,153,154}
Experimental		
3392	3400	ν_s N-H livre
	3200-3400	ν_s O-H (ponte de hidrogênio)
3280-3300	3280-3300	ν_s N-H formando ponte de hidrogênio
1738	1738	ν_s C=O de éster
1730	1725-1730	ν_s C=O de aldeídos e cetonas
	1726	ν_s C=O de ácido carboxílico monomérico, -COOH
1715	1710	ν_s C=O de ácido carboxílico dimérico, -COOH
1680	1680	Amida I ν C=O livre, em ambiente hidrofóbico
-	1670	Amida I ν C=O livre, em ambiente polar
1646	1550-1650	ν_{ass} C=O de ânion carboxilato, -COO ⁻ de ácido graxo
	1645-1650	ou também Amida I ν C=O ligado em ponte H
1640	1640	Amida I ν C=O ligado em ponte H com água
1632	1630	ν N-H ligado a C=O em ponte H ¹⁵³
	1565-1585	ν_{ass} C=O de COO ⁻ de proteínas
1537, 1555	1536,1554, 1560	ν_{ass} C=O de COO ⁻ interagindo com metais ^{155,156,157,158,159}
1548	1530-1560	Amida II ν (CN)+ δ (NH) ¹⁵²
1256	1259	ν_{ass} P=O (em PO ₂ ⁻) de fosfolípido ¹⁶⁰
1080	1176-1080	ν C-O de éter alifático
	1080-1040	ν C-O de éter

Os espectros de FTIR das amostras FB, FBA, FBD e FBAD apresentam todas as absorções características do *cis* 1,4-poli-isopreno, sendo as mais significativas em 835, 1092, 1127, 1375, 1448, 1663, 2912, 2926 e 2961 cm⁻¹.

As regiões de maior interesse para esta discussão são: 3280-3400 cm^{-1} e principalmente 1750-1500 cm^{-1} . Na primeira região pode-se obter informação sobre a existência de material protéico e/ou contendo grupos oxigenados capazes de formar pontes de hidrogênio através de ligações N-H e O-H. Na segunda há absorbâncias que permitem avaliar a presença de grupos funcionais devido à presença de grupos carbonílicos como ésteres, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e amidas.

Os espectros da Figura 3.1.5.1 mostram que todas as amostras apresentam absorvância na região de 3295 cm^{-1} , característica de pontes de hidrogênio em proteínas. Nesta região chama a atenção o espectro de FB que apresenta também uma absorção larga em torno de 3400 cm^{-1} atribuída a hidroxilas, formando pontes de hidrogênio. Isto significa que a FB tem mais grupos hidrofílicos que as demais amostras e por isso é mais hidratada. Este resultado encontra correspondência com aqueles obtidos na centrifugação em gradientes de densidade (seção 3.1.2), onde as partículas da FB são, na sua maioria, mais densas, em parte por serem intumescidas pela água e associadas com componentes orgânicos de alta massa molar, como proteínas e fosfolipídios. O mesmo não se verifica para a FBD, pois a água contida no interior das partículas pode ser removida na diálise, pelo menos em parte, devido à sua associação com substâncias hidrofílicas.

Os espectros de todas as amostras da Figura 3.1.5.1 na região de 1750-1500 cm^{-1} apresentam absorções nas regiões de 1738 e 1548 cm^{-1} , atribuídas a compostos carbonílicos (ésteres, cetonas, aldeídos) e proteínas, de acordo com as atribuições na Tabela 3.1.5.2.

Na Tabela 3.1.5.3 observa-se grande diferença entre as áreas integradas destas bandas, normalizadas em relação à banda de 1375 cm^{-1} .

Tabela 3.1.5.3. Valores de integração das bandas normalizadas, relativas a grupos não-borracha dos espectros de FTIR de filmes de FB, FBA, FBD e FBAD.

<i>Região integrada (cm^{-1})(± 5)</i>	<i>Atribuição</i>	FB	FBA	FBD	FBAD
3600-3200	Pontes de hidrogênio	29,9 \pm 0,6	12,1 \pm 0,4	21,6 \pm 1,4	11,7 \pm 0,5
1760-1720	Compostos carbonílicos	0,6 \pm 0,0	0,8 \pm 0,0	2,0 \pm 0,3	1,1 \pm 0,1
1560-1530	Amida II	0,4 \pm 0,1	0,4 \pm 0,0	1,0 \pm 0,5	0,8 \pm 0,4

Na FB observa-se a maior quantidade de pontes de hidrogênio do que nas outras amostras. A quantidade de proteína, segundo a absorvância em 1548 cm^{-1} , é a mesma para FB e FBA. A quantidade de grupos carbonílicos é pouco superior em FBA.

Na FBD e FBAD diminuiu a quantidade de pontes de hidrogênio em relação às amostras não dialisadas, indicando a saída de componentes hidrofílicos e proteínas solúveis na diálise. No entanto a quantidade de proteínas calculada pela área integrada na região de absorvância de amida II aumentou, acompanhada do aumento de grupos carbonílicos, na região de $1720\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$. A princípio se pode inferir a forte ligação destas espécies com as partículas de borracha, que não seriam removidas na diálise. Mas uma análise mais detalhada nesta região do espectro revela o aparecimento e sobreposição de novas absorções, como se verifica na Figura 3.1.5.2.

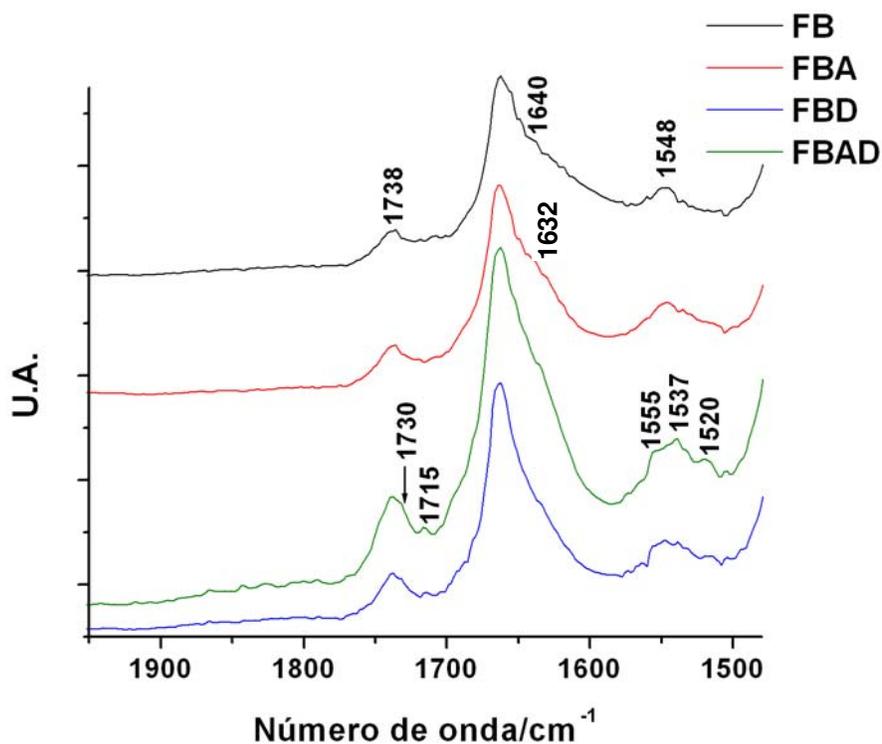


Figura 3.1.5.2. Espectros de FTIR das amostras FB, FBA, FBD e FBAD na região de $1900\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$.

Há três resultados importantes:

1) O alargamento da banda de absorção em 1738 cm^{-1} nos espectros de FBA, FBD e FBAD, com aparecimento de novas bandas em 1730 e 1715 cm^{-1} .

- 2) Região de amida I nos espectros de FB apresenta ombro largo na região de 1640 cm^{-1} que diminui na FBA, FBD e FBAD, aparecendo uma nova absorção em 1632 cm^{-1} .
- 3) Alargamento da banda na região de amida II e o aparecimento de novas bandas em 1555 , 1537 e 1520 cm^{-1} nos espectros de FBA, FBD e FBAD.

As bandas em 1730 e 1715 cm^{-1} podem ser atribuídas à presença de grupos carbonílicos como cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos monoméricos e ácidos carboxílicos diméricos de acordo com a Tabela 3.1.5.2. Como mencionado na seção 3.1.3.2 a auto-oxidação da borracha leva à formação de produtos como hidroperóxidos, aldeídos, cetonas, epóxidos e ácidos carboxílicos.^{161,162} Ácidos graxos insaturados também podem sofrer auto-oxidação, causada pelos mesmos fatores que promovem a auto-oxidação da borracha, levando a formação de hidroperóxidos, também chamados de produtos de oxidação primários, que posteriormente degradam produzindo também aldeídos, cetonas, álcoois, ácidos carboxílicos, éteres e lactonas como produtos de oxidação secundários.^{163,164,165}

A oxidação seja das cadeias de poli-isopreno, seja de ácidos insaturados, forma aldeídos e cetonas com absorções em aproximadamente 1730 cm^{-1} , causando alargamento da banda de éster centrada em 1738 cm^{-1} . Uma característica observada em espectros de FTIR da borracha oxidada é o aumento da concentração de grupos carbonílicos nesta região,^{166,167} enquanto a oxidação de ácidos graxos insaturados leva à diminuição da frequência de absorção de grupos éster,¹⁶⁸ com alargamento da banda devido a sobreposição das absorções de aldeídos e cetonas. Assim as cadeias de poli-isopreno se oxidam em maior grau que os ácidos graxos insaturados.

A banda de amida I, bastante larga em FB, é atribuída à formação de pontes de hidrogênio entre $\text{C}=\text{O}$ de proteína e a água, enquanto nas demais amostras esta banda se estreita e um pequeno aparece ombro em 1632 cm^{-1} , atribuído à formação de pontes de hidrogênio entre grupos $\text{N}-\text{H}$ e $\text{C}=\text{O}$. A diminuição de água ligada à proteína nas amostras FBA, FBAD e FBD indica uma modificação na estrutura das proteínas em consequência da adição do estabilizante e da diálise.

A banda em 1715 cm^{-1} nos espectros de FBD e FBAD mostra a formação de ácidos carboxílicos. O alargamento da banda de amida II no espectro da FBA e as novas bandas na

região $1530\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$, sobrepostas a essa absorção, nos espectros de FBD e FBAD da Figura 3.1.5.2 indicam a formação de carboxilatos metálicos. A formação de ácidos carboxílicos é produto da oxidação da cadeia polimérica, como descrito anteriormente, e parte dos ácidos foi neutralizada pela associação com cátions metálicos presentes no látex. A região de $1500\text{-}1650$ é característica de vibrações de estiramento assimétrico ν_{ass} de COO^- e é sensível a hidratação e a estrutura de coordenação do carboxilato com o íon metálico. De acordo com Ishioka e colaboradores,¹⁵⁹ as absorções em 1536 e 1554 cm^{-1} são características de carboxilatos metálicos formados em estado seco, sem água. Estes resultados mostram também que a diálise não removeu parte dos cátions metálicos presentes nos látices, o que pode ser provado utilizando técnicas de microsonda de raios -X e mapeamento por perda de energia (TEM-ESI).

Os resultados descritos acima sinalizam que no látex centrifugado sem adição de amônia como estabilizante, há maior quantidade de grupos formando pontes de hidrogênio comparado com o látex centrifugado com adição de amônia. Os filmes das dispersões FBA, FBD e FBAD apresentaram absorções devidas aos produtos de oxidação das cadeias poliméricas, como por exemplo, grupos carbonílicos de ésteres, cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos, sendo que parte destes ácidos foi neutralizada pela formação de carboxilatos. A maior quantidade de produtos de oxidação em FBA, FBD e FBAD se deve à saída, na centrifugação e diálise, de antioxidantes naturais presentes no látex, como aminoácidos, proteínas, especialmente a heveína, fosfolipídios, tocotrienóis, fenóis e betaínas.^{13,37}

3.1.6. Fluorescência de raios-X por reflexão total

A análise por TXRF teve o objetivo de determinar os elementos contidos nas frações obtidas pela centrifugação do látex. Assim foi possível observar que muitas espécies iônicas que constituem o látex ficam retidas ou ocluídas na borracha seca.

A análise quantitativa por TXRF foi feita utilizando as linhas K_{α} dos elementos. As intensidades das soluções-padrão determinadas para cada energia (I_p) foram usadas para calcular a intensidade relativa $R_{p,i} = I_{p,i} / (I_{Ge} / C_{Ge})$, onde C_{Ge} é a concentração de germânio, $I_{p,i}$ é a intensidade medida para cada padrão, I_{Ge} é a intensidade medida para germânio.

As sensibilidades relativas (S_i) foram determinadas a partir da seguinte relação, por regressão linear:

$$R_{p,i} = S_i \cdot C_{p,i}$$

As sensibilidades relativas foram plotadas como função do número atômico na curva de sensibilidade adimensional apresentada na Figura 3.1.6.1.

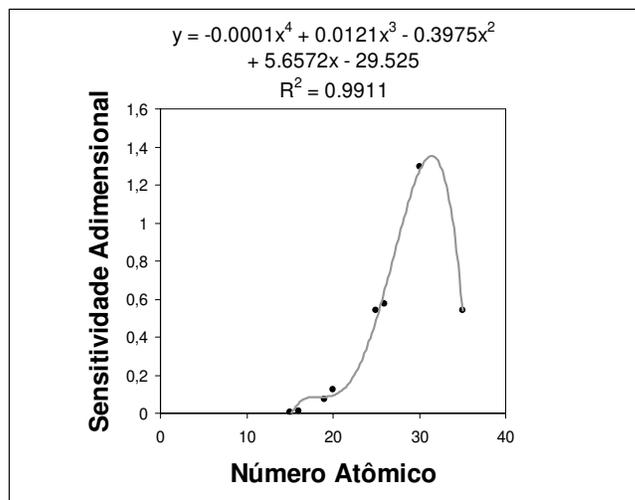


Figura 3.1.6.1. Curva de sensibilidade adimensional calculada a partir das medidas de TXRF das soluções padrões.

A curva de sensibilidade adimensional é obtida especificamente para a amostra em análise e mostra como cada elemento, na amostra, responde à excitação dos raios-X. Por isso a curva não precisa apresentar linearidade ou qualquer forma polinomial crescente.

A concentração de cada elemento nas amostras desconhecidas foi calculada usando a seguinte equação:

$$C_{i,d} = R_i^d \cdot (C_{Ge}/S_i)$$

onde o índice i corresponde a cada elemento na amostra e d à amostra desconhecida.

Os espectros de TXRF obtidos para as frações borracha, intermediária, soro e lutóides são mostrados nas Figuras 3.1.6.2. Todas as frações contêm os mesmos elementos, mas alguns deles apresentam uma distribuição preferencial nas frações. Certamente a presença de rubídio no látex chama a atenção, embora ele já tenha sido identificado anteriormente,²⁷ mas a sua concentração é bem superior à de ferro na fração soro.

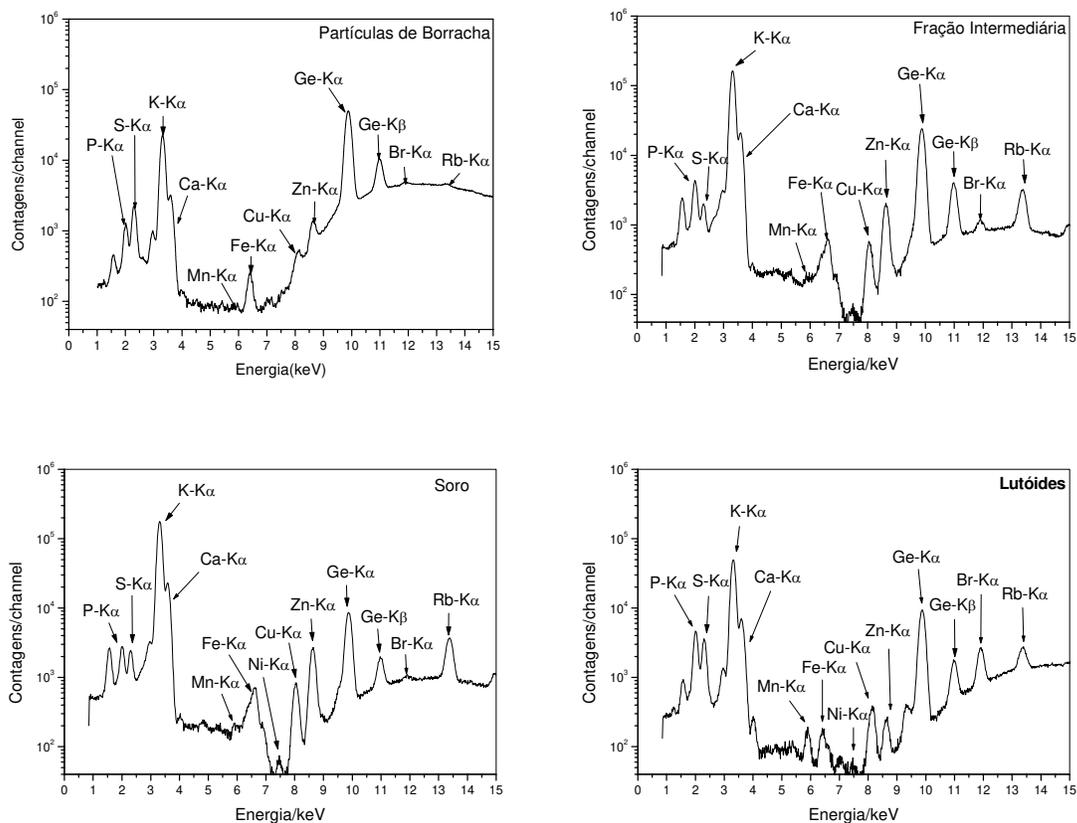


Figura 3.1.6.2. Espectros de fluorescência de raios-X das frações FB (partículas de borracha), intermediária, soro e lutóides. Tempo de aquisição de cada espectro: 300s.

A concentração dos elementos nas frações foi calculada utilizando a equação mostrada na Figura 3.1.6.1 e obtida através da regressão polinomial da curva de sensibilidade adimensional.

A Tabela 3.1.6.1 traz os resultados calculados para cada elemento, exprimindo a concentração em microgramas do elemento por mililitro de látex, como também valores de concentração obtidos para o látex bruto, não centrifugado.

Os elementos mais abundantes na borracha, além de C e H, são P, S e K, resultado este esperado uma vez que P e S são elementos constituintes de proteínas e fosfolipídios presentes no látex e potássio é constituinte importante de vegetais. Ca, Zn e Rb formam o segundo grupo mais abundante de elementos, enquanto que as concentrações de Mn, Fe, Ni, Cu e Br são muito baixas.

Tabela 3.1.6.1. Concentração em $\mu\text{g.mL}^{-1}$ dos elementos no látex determinados por TXRF.

Fração/ ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	P	S	K	Ca	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Rb
Partículas de borracha	79,626	73,278	168,636	1,656	0,011	0,145	-	0,044	0,442	0,345	1,642
Fração Intermediária	6,748	0,756	28,448	0,064	0,002	0,068	0,000	0,006	0,024	0,014	0,196
Soro	53,440	14,080	371,200	0,865	0,027	0,089	0,002	0,120	0,370	0,025	2,480
Lutóides	34,067	23,287	46,123	0,858	0,020	0,012	0,001	0,003	0,020	0,075	0,406
Total	173,881	111,401	614,407	3,443	0,060	0,314	0,003	0,173	0,856	0,459	4,724
Látex bruto	136,00	121,00	592,00	4,320	0,057	0,083	0,00	0,106	0,616	0,111	4,480

A razão entre as concentrações de Ca, Zn, Fe e Br na fração de partículas de borracha com relação ao soro é maior do que a mesma razão para K, Rb, Cu e Mn. O cálcio é um elemento que mostra um comportamento particular no látex, uma vez que ele, dentre todos os cátions determinados, é o que apresenta maior concentração na fração borracha, comparada à das outras frações.

Os valores de concentração total dos elementos somados nas quatro frações encontra correspondência com as concentrações calculadas para o látex bruto. Os valores de concentração obtidos para esta amostra servem como comparação, mas não são valores com a devida precisão, uma vez que o filme de látex bruto não é absolutamente liso, criando elevações pronunciadas nas bordas do filme, que prejudicam a reflexão do feixe de fótons.

Para melhor comparação dos resultados obtidos nas frações, os valores de concentração foram plotados conforme mostra a Figura 3.1.6.3, onde é possível avaliar como cada elemento se distribui nas frações no látex.

Da quantidade total dos elementos no látex, observa-se que os elementos se concentram, principalmente, em duas frações: nas partículas de borracha e no soro. Dentre os elementos determinados P, S, Ca, Fe, Zn e Br se concentram principalmente na fração de partículas de borracha, enquanto K, Rb, Mn, Cu e Ni estão presentes, predominantemente, no soro.

Nas demais frações, os elementos P, S, K, Ca, Rb, Fe, Mn, Ni e Br se concentram na fração intermediária, enquanto Cu e Zn no soro.

Valores de concentração destes elementos em amostras de látex fresco coletado em seringais da Malásia registram valores mais altos, como para P até 500 ppm, K- 1700

ppm, Ca- de 26 a 30 ppm, Cu de 0,1 a 2,3 ppm, Mn até 0,95 ppm e Fe até 5,1 ppm.^{8,169} No entanto estes valores são apenas um indicativo das quantidades destes elementos no látex. O conteúdo elementar é variável e é afetado pelo tipo de cultivo, do solo, do tratamento com fertilizantes e também do sistema de coleta.^{13,27,101}

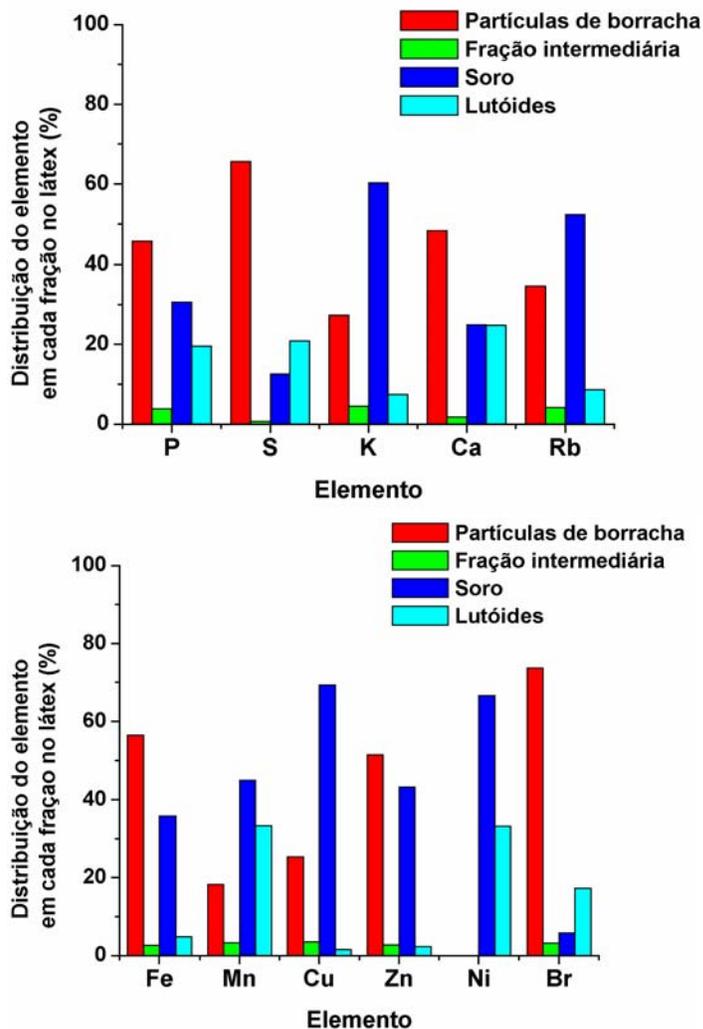


Figura 3.1.6.3. Perfis de distribuição elementar nas frações separadas por centrifugação do látex natural, determinados por TXRF.

Em vista destas variáveis foi solicitada a análise química do solo ao Instituto Agrônomo de Campinas, onde as amostras de látex natural foram coletadas. Os resultados enviados pelo IAC são mostrados na Tabela 3.1.6.2.

Tabela 3.1.6.2. Resultados de análise do solo fornecido pelo Instituto Agronômico de Campinas.

<i>Elemento</i>	<i>Concentração/$\mu\text{g.mL}^{-1}$</i>
<i>P</i>	21
<i>S</i>	Nd
<i>K</i>	78
<i>Ca</i>	520
<i>Mg</i>	96
<i>Na</i>	Nd
<i>Al</i>	Nd
<i>B</i>	0,16
<i>Cu</i>	5,8
<i>Fe</i>	9
<i>Mn</i>	11,9
<i>Zn</i>	1,0

Nd: concentração não detectável

A Tabela acima mostra que os elementos predominantes no solo do IAC são cálcio, magnésio, potássio, fósforo, ferro, manganês, zinco e cobre. A maioria destes elementos também foi observada no látex sendo que a quantidade absorvida do solo pela seiva depende dos processos de absorção e metabólico, o que determina sua capacidade de armazenar quantidades significativas destes elementos.

Resumindo, no processo de centrifugação do látex os elementos se distribuem de maneiras diferentes nas frações. No caso de fósforo e enxofre a presença predominante nas partículas de borracha se explica pela presença da membrana protéica-fosfolipídica que reveste as partículas, sendo que a principal proteína associada com esta fração é a α -globulina, rica em cistina.²⁷ Na literatura o enxofre é descrito como sendo abundante no soro como constituinte de proteínas solúveis e ricas em cistina, como a heveína.¹³ Também a maior concentração de cálcio na fração borracha, em relação às demais frações, chama a atenção e indica que deve existir algum sítio de ligação de cálcio, nas partículas de borracha. O mesmo se aplica a ferro e a zinco.

3.1.7. Microscopia eletrônica de transmissão associada à espectroscopia de perda de energia de elétrons (TEM-ESI)

3.1.7.1. Micrografias eletrônicas e mapeamento elementar de filmes e submonocamadas

A morfologia dos filmes de FB, FBA, FBD e FBAD foi examinada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e a distribuição elementar nos filmes foi observada em imagens de perda de energia (ESI).

3.1.7.1.1. FB e FBD¹⁷⁰

A Figura 3.1.7.1.1.1 apresenta imagens de campo claro (0 eV) e de elétrons espalhados inelasticamente (20 eV) de uma submonocamada de FB obtida pela secagem da FB sobre um filme de parlódio-carbono, cuja espessura média do filme seria de 45 nm,

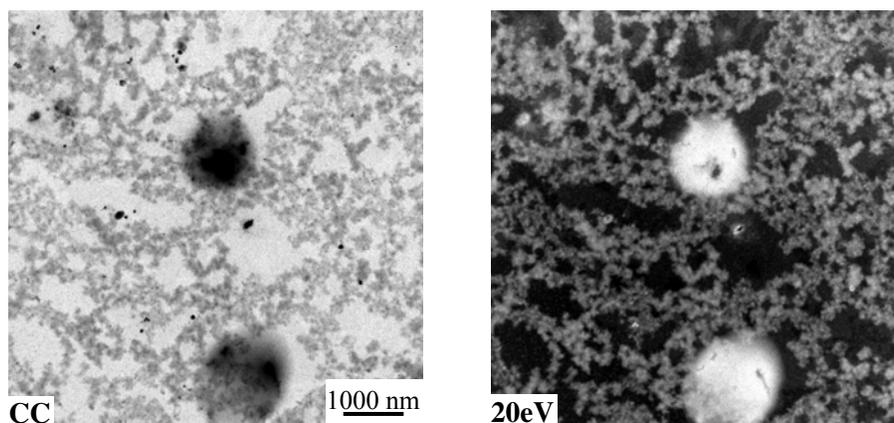


Figura 3.1.7.1.1.1. Imagem de campo claro ($\Delta E=0$ eV) e de energia filtrada ($\Delta E=20$ eV) de submonocamada de FB.

A imagem de campo claro (CC) é formada pelos elétrons que não foram elástica ou inelasticamente espalhados ($\Delta E = 0$ eV) pela amostra.

A imagem obtida com elétrons espalhados inelasticamente com perda de 20 eV (EFTEM) é importante para garantir que os filmes não são excessivamente espessos para uso em ESI. O campo em análise é primeiro observado usando $\Delta E = 0$ eV, e em seguida observado novamente com elétrons com $\Delta E = 20$ eV. Na imagem de energia filtrada da Figura 3.1.7.1.1.1 verifica-se que o contraste é invertido com relação à imagem de campo claro, indicando que um número significativo de elétrons inelasticamente espalhados

atravessa o filme.⁸⁵ Os elétrons do feixe com energia de 80 kV têm um caminho livre médio maior que 160 nm para o espalhamento elástico por átomos de carbono em hidrocarbonetos¹⁷¹ e de algumas centenas de nanômetros para o espalhamento inelástico.¹⁷² Como pode ser observado na imagem em 20 eV, há partículas mais densas em que o contraste não se inverte, o que mostra tratar-se de material de composição química diferenciada ou mesmo de regiões de espessura muito grande.

Na imagem de campo claro (CC) da Figura 3.1.7.1.1.1, observa-se uma região irregular de baixo contraste no fundo, uma região central com alguns domínios mais densos, uma rede espalhada pelo campo, e alguns pontos escuros também espalhados pelo campo, formados por material de alta densidade.

Na Figura 3.1.7.1.1.2 estão as imagens de campo claro e elementares de carbono (C), nitrogênio (N), alumínio (Al), cálcio (Ca) e oxigênio (O) obtidas em outra região da mesma amostra. Estas imagens mostram que os elementos presentes na amostra têm vários padrões de distribuição na submonocamada. A imagem de campo claro e os mapas elementares do filme de FB revelam a existência de domínios morfológicos diferentes, como aqueles observados nas imagens da Figura 3.1.7.1.1.1, com partículas densas, que aparecem mais brilhantes nas imagens elementares.

O filme de borracha é facilmente identificado pelo brilho intenso no mapa elementar de C, elemento formador do poli-isopreno, e mostra ainda alguns pontos de acúmulo em torno das partículas densas, como se observa nas imagens ampliadas das partículas 1 e 2 da imagem de campo claro da Figura 3.1.7.1.1.2, que são mostradas nas Figuras 3.1.7.1.1.3 e 3.1.7.1.1.4.

O mapa elementar de cálcio tem um perfil de distribuição bastante similar ao mapa de carbono, mostrando que este elemento é bastante compatível com a matriz de borracha, e portanto esta deve conter sítios de ligação de cálcio. Os mapas elementares de N e O mostram que estes elementos se distribuem de forma mais uniforme pela submonocamada, sem apresentar regiões de acúmulo destes elementos, equivalentes às observadas no mapa de C.

As partículas densas, como aquelas das Figuras 3.1.7.1.1.3 e 3.1.7.1.1.4 têm acúmulo de Al, Si (veja Anexo I), Mg e P (veja Anexo I) como mostram seus mapas elementares, indicando que este material particulado é formado por constituintes

inorgânicos, que não são removidos por centrifugação, de acordo com o observado por fluorescência de raios-X (seção 3.1.6). Portanto, essas partículas estão fortemente ligadas às partículas de borracha ou estão nelas ocluídas.

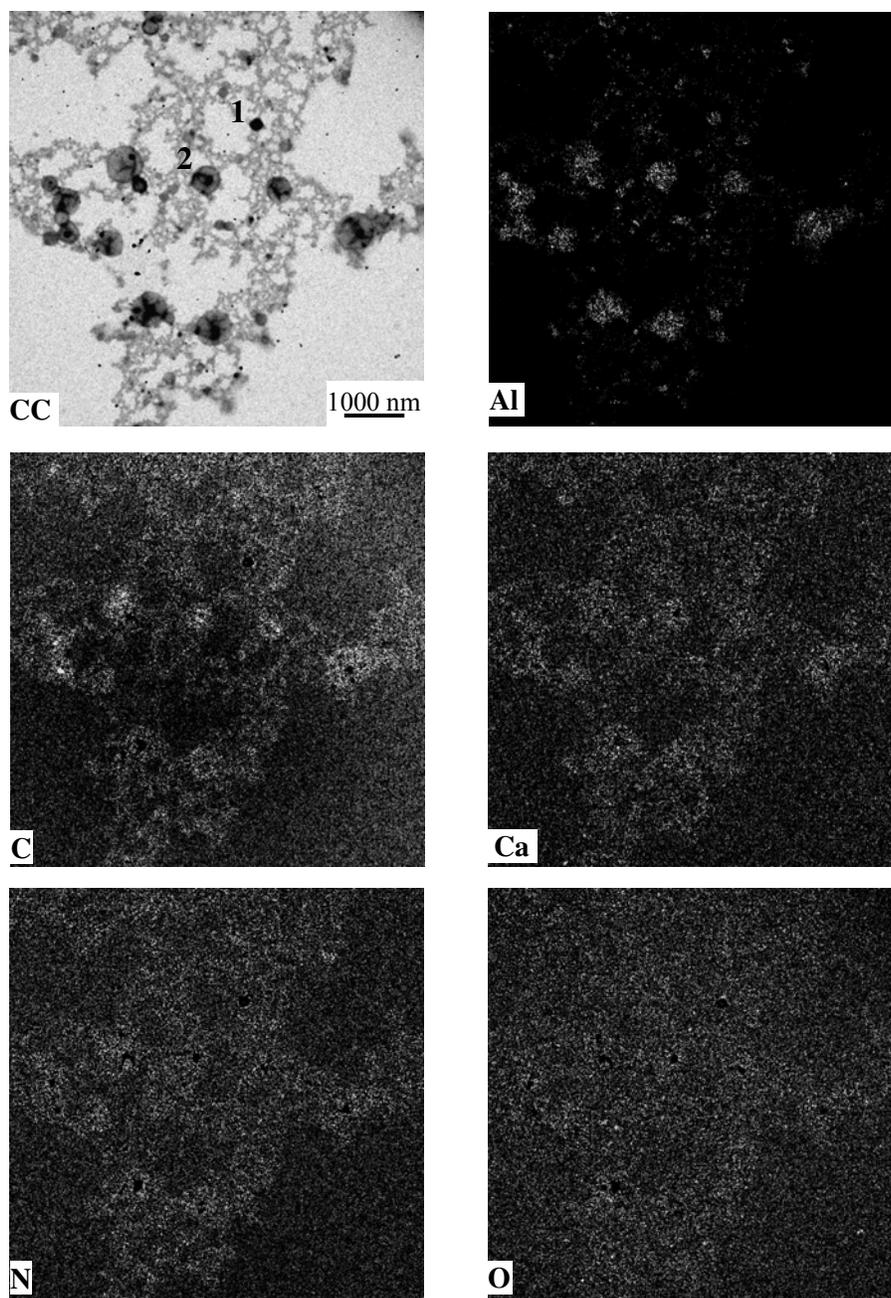


Figura 3.1.7.1.1.2. Imagem de campo claro (CC) e mapas elementares de carbono (C), nitrogênio (N), alumínio (Al), cálcio (Ca) e oxigênio (O) do filme de FB.

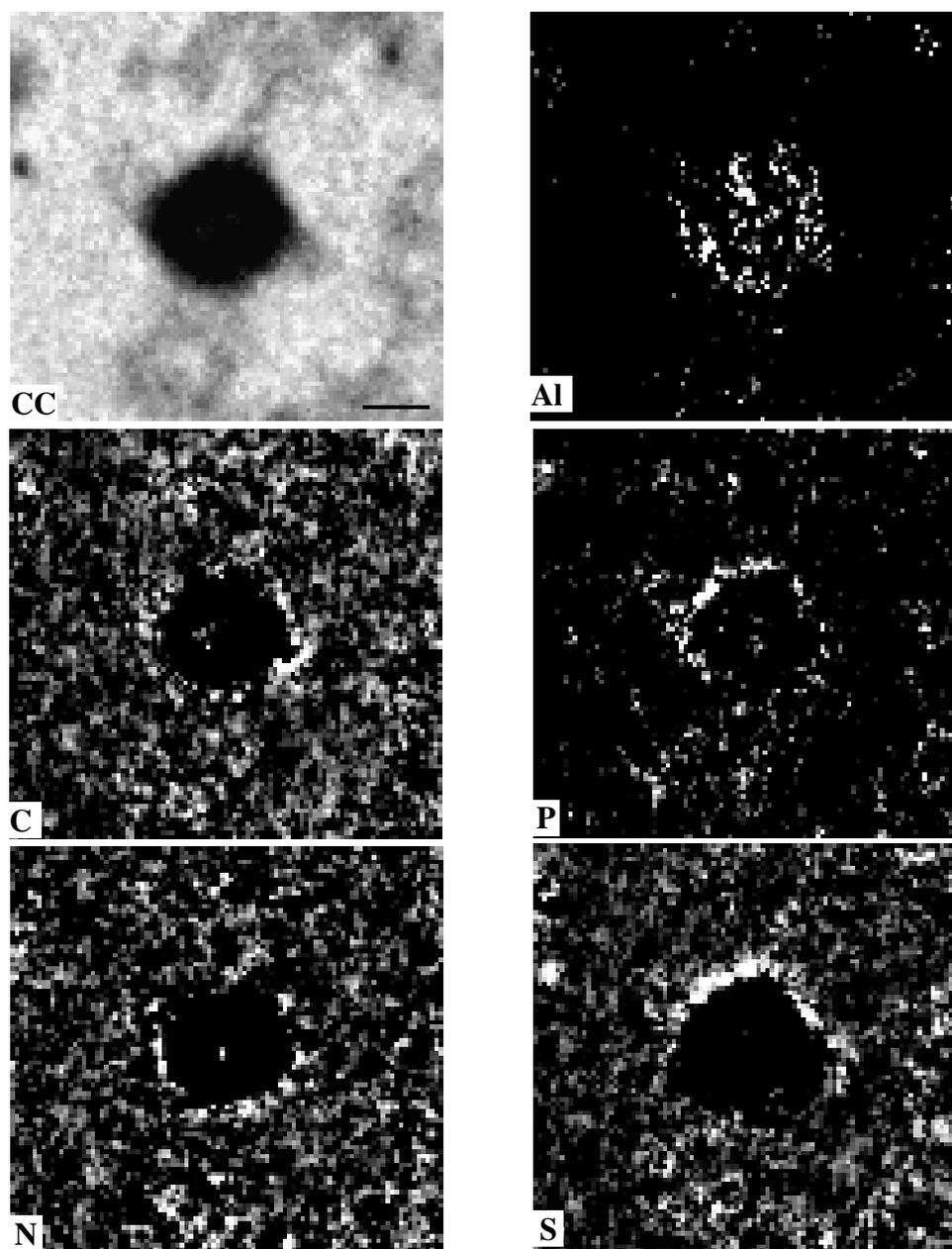


Figura 3.1.7.1.1.3. Imagem de campo claro e mapas elementares de carbono (C), nitrogênio (N), alumínio (Al), fósforo (P) e enxofre (S) da partícula 1 na imagem de campo claro da Figura 3.1.7.1.1.2. Barra de escala: 75 nm.

Outros elementos mapeados (veja Anexo I) mostram perfis de distribuição similares aos mapas elementares mostrados da Figura 3.1.7.1.1.2: ferro e manganês mostram perfis de distribuição similares ao do oxigênio; sódio mostra perfil de distribuição semelhante ao

cálcio; o perfil de distribuição do fósforo é semelhante ao de magnésio, mostrando acúmulo nas partículas densas; enxofre e cobre têm perfis de distribuição semelhantes ao do nitrogênio, acumulando-se na parte externa das partículas mais densas. Outra amostra analisada apresentou o mesmo padrão (veja Anexo I, Figura 2).

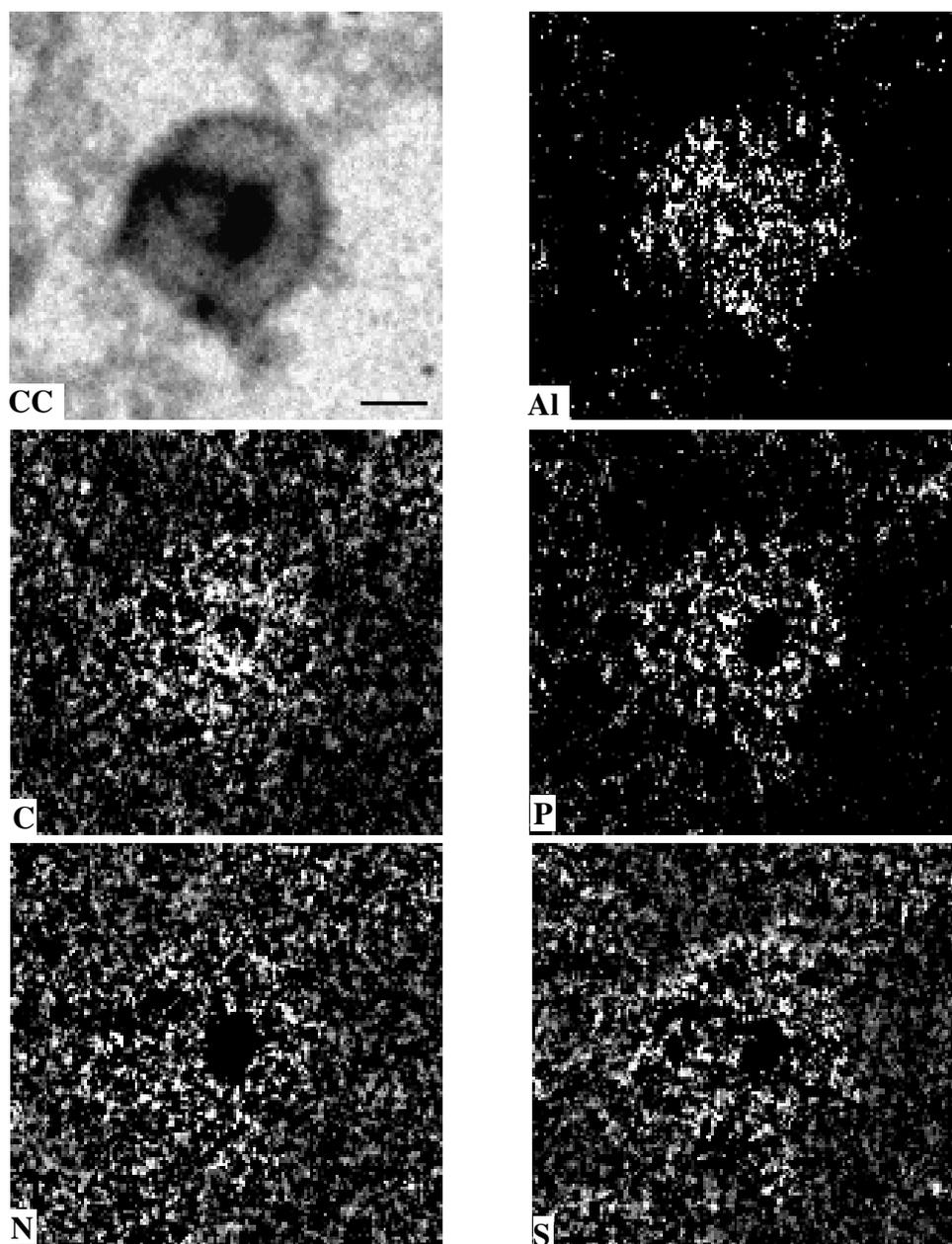


Figura 3.1.7.1.1.4 Imagem de campo claro e mapas elementares de carbono (C), nitrogênio (N), alumínio (Al), fósforo (P) e enxofre (S) da partícula 2 na imagem de campo claro da Figura 3.1.7.1.1.2. Barra de escala: 115 nm.

As partículas mostradas nas Figuras 3.1.7.1.1.3 e 3.1.7.1.1.4 mostram morfologias diferentes, sendo que a partícula 1 é mais uniformemente densa que a partícula 2 e evidenciam a forte heterogeneidade de distribuição de partículas na borracha.

O mapa de carbono na Figura 3.1.7.1.1.2 mostra uma distribuição uniforme pelo filme, mas com alguns pontos de acúmulo, principalmente em algumas partículas densas. Para verificar a hipótese de participação de diferentes tipos de compostos de carbono no filme, foram adquiridos espectros de perda de energia deste elemento (EELS) em algumas áreas do filme da imagem de campo claro mostrada na Figura 3.1.7.1.1.1 e que são apresentados na Figura 3.1.7.1.1.5.

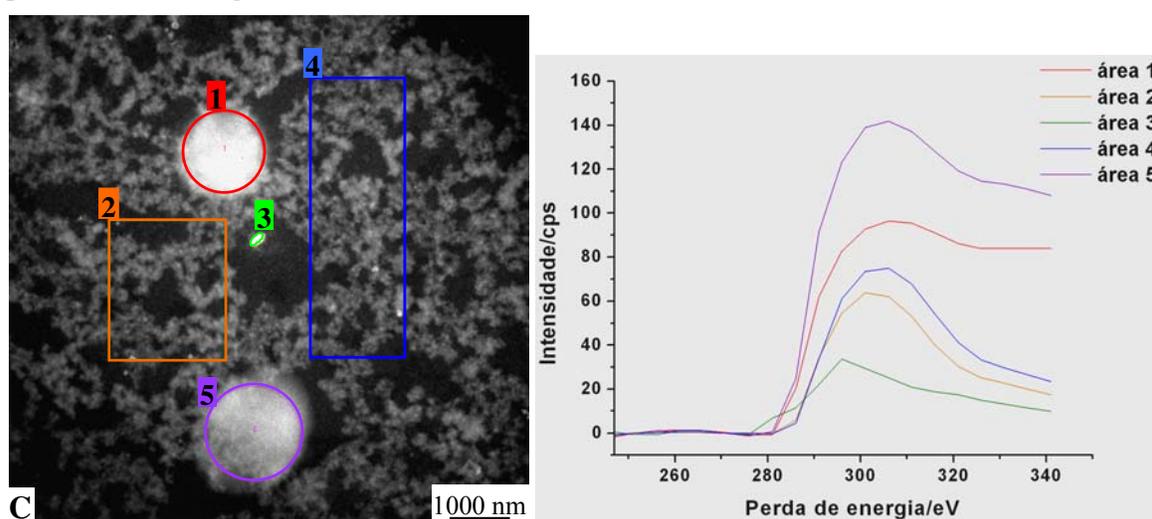


Figura 3.1.7.1.1.5. Imagem mostrando o campo no qual foram obtidos os espectros de EELS e as regiões amostradas, em uma submonocamada de FB.

Os espectros obtidos nas áreas 2 e 4 são idênticos mesmo com diferença na intensidade, dentro do erro experimental, mas os espectros obtidos das áreas 1 e 5 são bastante diferentes. A intensidade do carbono nas áreas 2 e 4 é menor do que nas partículas maiores e a forma dos espectros é diferente. O espectro da partícula da área 3 é diferente de todos os outros. Além da menor intensidade, a borda de absorção encontra-se deslocada para menor valor de perda de energia (6 eV), o que indica uma forma de carbono diferente nesta partícula, com relação às demais espécies de carbono que formam a borracha. Um máximo de perda de energia em 295 eV é observado em compostos com ligações do tipo C-O.¹⁷³ Considerando-se a alta densidade das partículas, evidenciada na imagem de campo claro, a partícula pode ser constituída de carbonato. Uma imagem de campo escuro,

formada por elétrons difratados ou espalhados em grande ângulo, obtida de uma outra submonocamada de FB está apresentada na Figura 3.1.7.1.1.6.

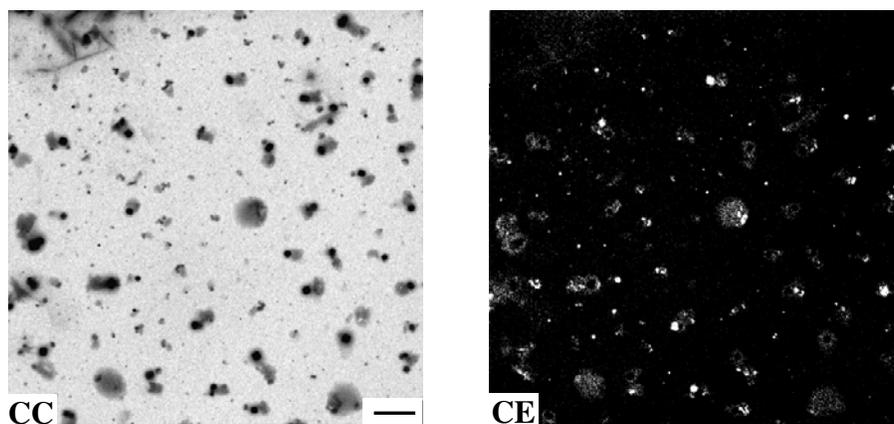


Figura 3.1.7.1.1.6. Imagem de campo claro (CC) e a imagem de campo escuro (CE) formada por elétrons difratados de uma outra submonocamada de FB. Barra de escala: 2000 nm.

A imagem formada por elétrons difratados permite identificar a presença de material cristalino na amostra, responsável pelos pontos brilhantes, o que confirma a presença de material de origem inorgânica na amostra, como por exemplo, de carbonato. Observam-se também regiões de brilho menos intenso, indicador do espalhamento de elétrons pela parte amorfa, que é devido ao diâmetro da objetiva, que não permite a seleção apenas de elétrons coerentemente difratados.

Os resultados mostram que o filme de FB é formado por partículas de borracha coalescidas e que algumas destas ocluem partículas inorgânicas, que podem ser precipitadas como no caso do fosfato de magnésio. Os constituintes não-particulados provenientes de solutos do soro e de substâncias associadas com as partículas de borracha incluem N, O, C e Ca. A similaridade entre os perfis de distribuição de C e Ca mostram que íons Ca^{2+} estão dispersos pela matriz de borracha, possivelmente associados com grupos carboxilatos de ácidos graxos ou de proteínas. Algumas partículas densas são constituídas de Al e Si, que pode ser silicato de alumínio ou alumínio adsorvido em sílica. Outros elementos como Fe, Mn, Na e Mg (Anexo I, Figura 1) mostram algum acúmulo nas bordas das partículas, como também N, P e S que sendo provenientes de fosfolipídios e proteínas e apresentando propriedades anfifílicas são propensos a se acumular na interface orgânico-inorgânico das

partículas, capturando outros elementos como Cu, que são facilmente complexados por proteínas.

A Figura 3.1.7.1.1.7 mostra as imagens de campo claro e de EFTEM (20 eV) do filme obtido pela secagem de FBD.

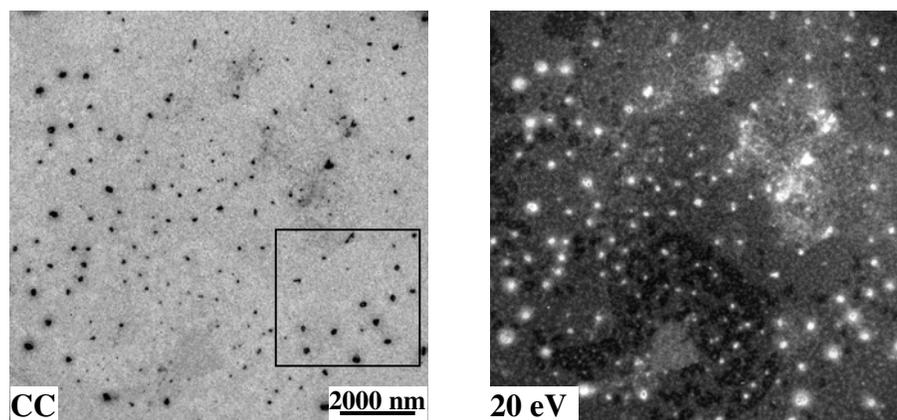


Figura 3.1.7.1.1.7. Imagem de campo claro (CC) e de energia filtrada (20 eV) do filme de FBD com espessura média de 63 nm.

A imagem de campo claro mostra pequenas partículas densas, com diâmetro médio de 140 nm, dispersas em um filme de borracha fino, coalescido e não-uniforme. A imagem de energia filtrada apresenta completa reversão no contraste, indicando que a espessura da amostra é suficientemente pequena para se fazer o mapeamento elementar. É interessante notar que as partículas densas, nessa imagem, aparecem maiores que na imagem de campo claro, o que indica um acúmulo de material em torno das partículas. As Figuras 3.1.7.1.1.8 e 3.1.7.1.1.9 apresentam os mapas elementares de alumínio (Al), carbono (C), cálcio (Ca), nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S), fósforo (P) e silício (Si).

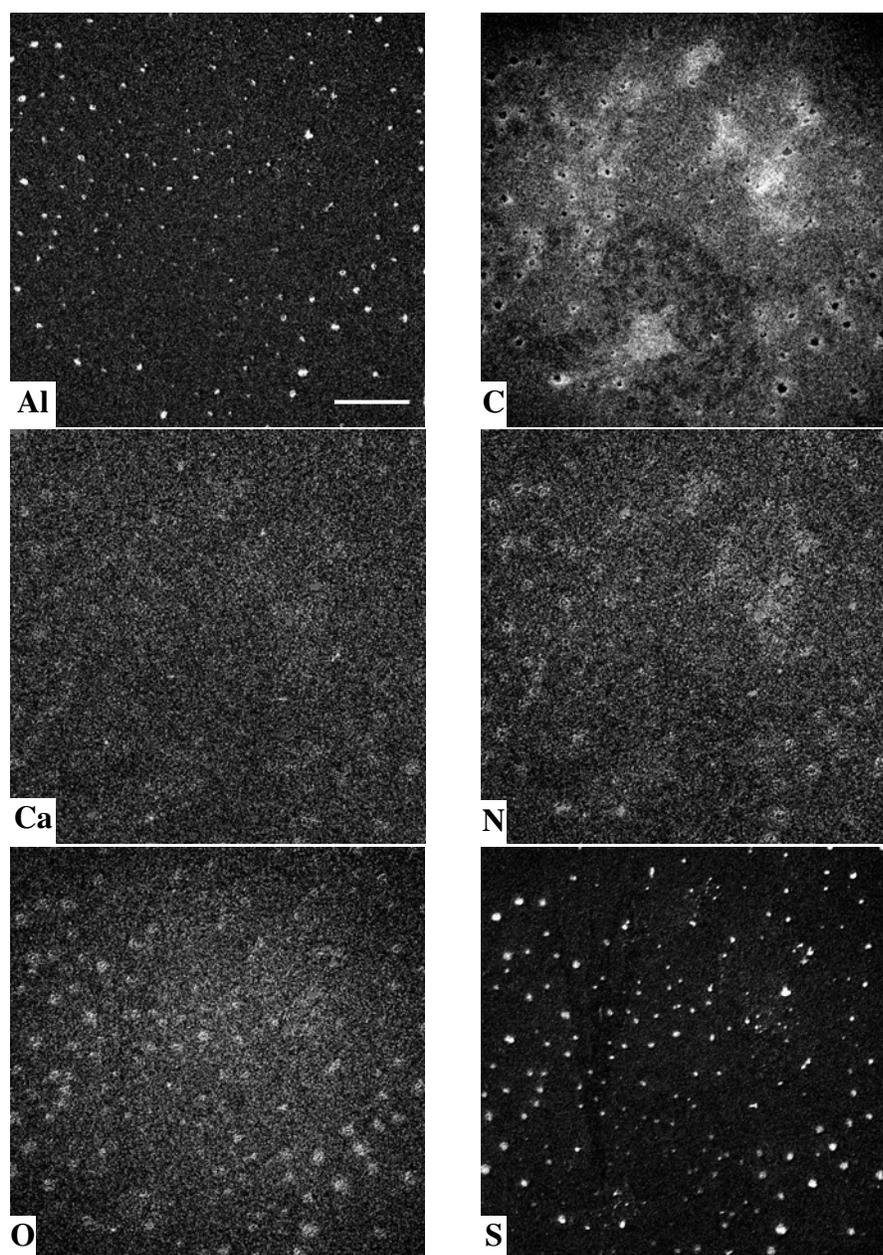


Figura 3.1.7.1.1.8. Mapas elementares de alumínio (Al), carbono (C), cálcio (Ca), nitrogênio (N), oxigênio (O), enxofre (S) do filme de FBD. Barra de escala: 2000 nm.

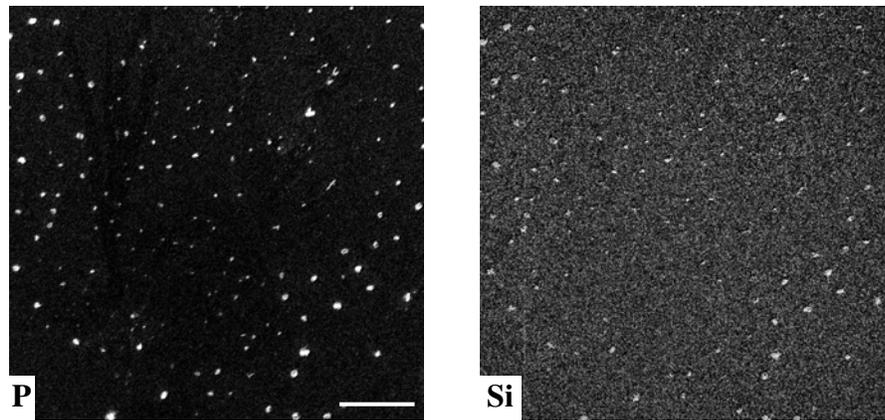


Figura 3.1.7.1.1.9. Mapas elementares de fósforo (P) e silício (Si) do filme de FBD. Barra de escala: 2000 nm.

O mapa de carbono mostra que este elemento está disperso por todo o filme, o que é esperado tendo em vista que se trata do elemento mais abundante da amostra. No entanto, observa-se o acúmulo deste elemento em torno das partículas densas, mostrando a baixa concentração de matéria orgânica nas partículas e o seu acúmulo em torno delas que evidencia a compatibilidade entre a matriz de borracha e as partículas.

Os mapas de Al, S, P e Si são bastante semelhantes entre si e mostram que as partículas densas acumulam estes elementos. Oxigênio e nitrogênio são encontrados nas partículas, mas também dispersos no filme. O mapa de N mostra falta deste elemento no interior das partículas e acúmulo em torno delas, tal como é observado no mapa de C.

O mapa de Ca mostra um comportamento único: este elemento se distribui por todo o filme, superpondo-se ao C, mas apresenta também alguns pontos de acúmulo, parcialmente superpostos aos pontos ricos em Al, S, P e Si.

A Figura 3.1.7.1.1.10 mostra a imagem de campo claro e mapas elementares da área dentro do quadrado preto na imagem de campo claro da Figura 3.1.7.1.1.7, e confirmam as observações já feitas, mas também fornecem informações adicionais. Os mapas de Al, P e S não mostram uma superposição perfeita dentro das partículas densas, indicando que as partículas têm composição química complexa e não-uniforme. Observa-se que algumas partículas apresentam vazios nos mapas de Al e P, e que não aparecem no mapa de S. E estes mesmos vazios mostram inclusões brilhantes no mapa de C, indicando que a matéria orgânica é ocluída por estas partículas densas ou então que estas partículas contêm

carbonato. Observa-se também que o Al, além de se acumular nas partículas, também é detectado disperso no filme.

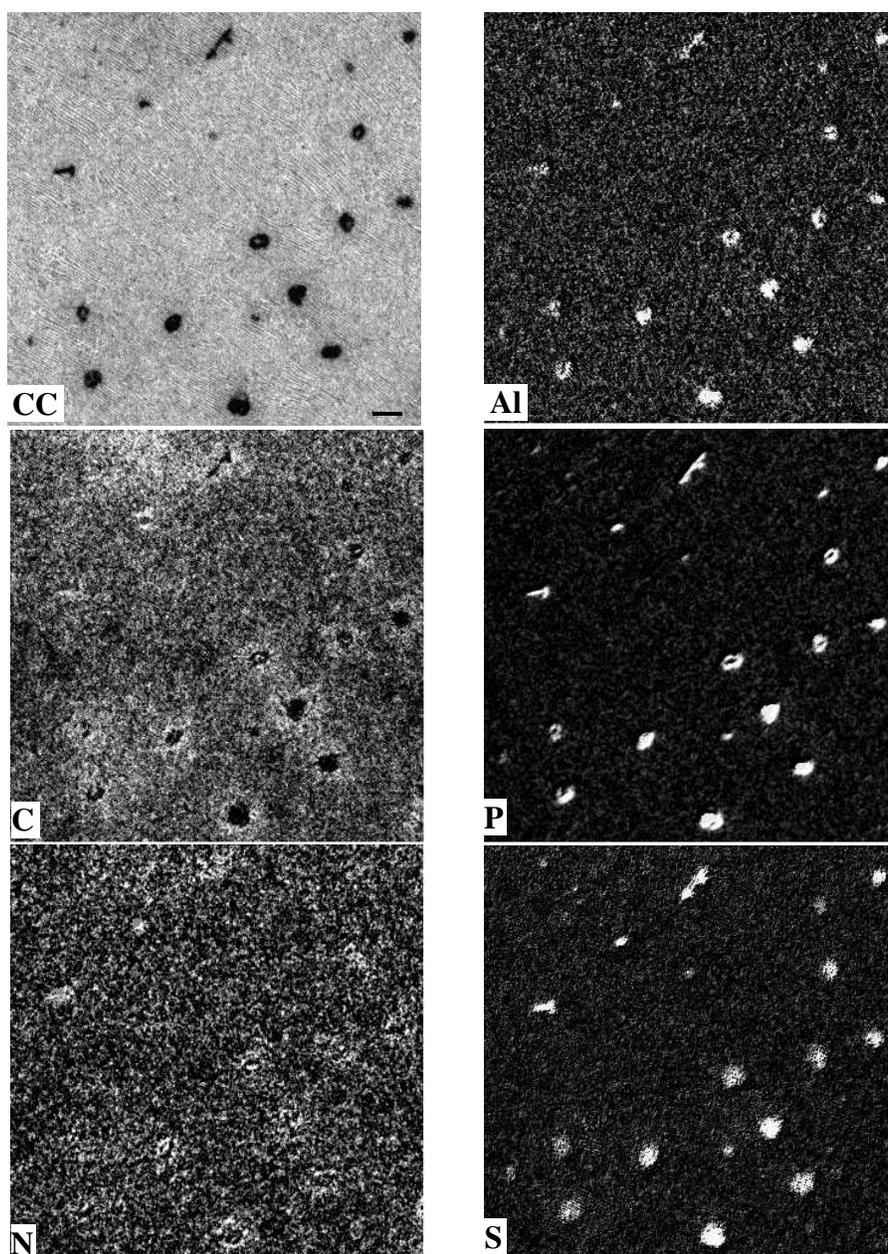


Figura 3.1.7.1.1.10. Imagem de campo claro (CC) e mapas elementares de alumínio (Al), carbono (C), fósforo (P) nitrogênio (N) e enxofre (S) do filme de FBD. Barra de escala: 200 nm.

Todos estes resultados juntos permitem fazer a seguinte descrição do filme de látex natural não estabilizado com amônia: o poli-isopreno está intimamente misturado com

compostos de nitrogênio e oxigênio e com íons cálcio. Este filme inclui partículas inorgânicas de composição não-uniforme que se distribuem pela matriz de borracha. Nitrogênio é associado às proteínas e P aos fosfolipídios e observando os acúmulos de C, P e N em torno das partículas, pode-se indicar a forte capacidade das mesmas em adsorver constituintes do filme, ou seja, as proteínas e fosfolipídios agem como agentes compatibilizantes, o que pode contribuir para as propriedades mecânicas do filme. A esse propósito, deve ser lembrado o importante papel reforçador de nanopartículas de carbono coloidal e de sílica coloidal em muitos tipos de borracha,^{174,175, 176, 177, 178, 179} que suscita a seguinte hipótese: a borracha natural é reforçada pelas nanopartículas inorgânicas que ela contém.

Os mapas de Ca e Al mostram diferentes capacidades de ligação destes elementos à borracha. Para explicar esta ligação, propomos a existência de pontes iônicas $\text{COO}^- - \text{Ca}^{2+} - \text{COO}^-$, que são bastante observadas em ionômeros e outros sistemas poliméricos naturais e sintéticos.^{180, 181, 182, 183} A retenção do cálcio, mesmo sob diálise exaustiva, reforça a sua participação na estrutura da borracha através da ligação com grupos carboxilatos oriundos de ácidos graxos e proteínas uma vez que a presença destas espécies foi confirmada por FTIR, ^1H e ^{13}C RMN.

3.1.7.1.2. *FBA e FBAD*

A Figura 3.1.7.1.2.1 apresenta as imagens de campo claro e de energia filtrada de um filme de FBA com espessura média de 65 nm.

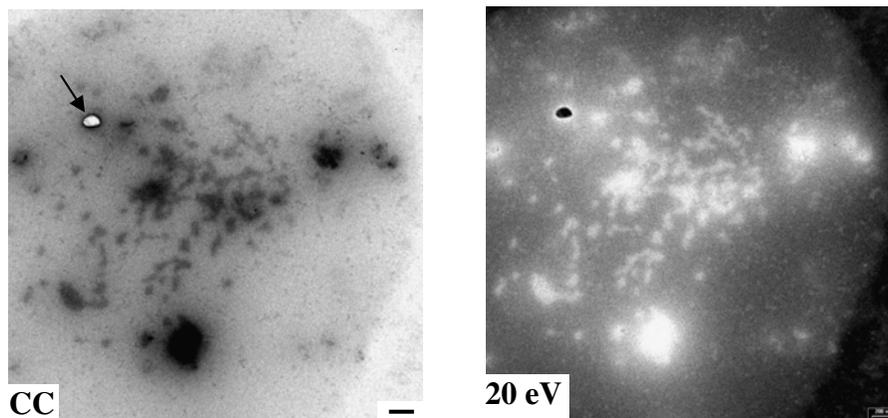


Figura 3.1.7.1.2.1. Imagem de campo claro (CC) e de energia filtrada (20 eV) de um filme de FBA, com espessura média de 65 nm. Barra de escala: 200 nm .

Observa-se a formação de um filme contínuo com regiões mais e menos espessas, que se concentram na região mais ao centro do filme. No entanto, não se observa a presença significativa de partículas muito pequenas e densas, tal como nos filmes de FB e FBD. O mesmo perfil foi observado em micrografias de outras amostras de FBA (veja Anexo III). Na imagem de energia filtrada o contraste aparece invertido, indicando que a espessura da amostra é adequada para a aquisição de mapas elementares. As regiões bastante escuras na imagem de campo claro aparecem mais claras na imagem de energia filtrada.

A Figura 3.1.7.1.2.2 apresenta os mapas elementares de carbono (C), cálcio (Ca), nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S) no mesmo campo mostrado na imagem de campo claro da Figura 3.1.7.1.2.1.

O mapa de carbono apresenta uma distribuição bastante uniforme no filme, sendo mais intenso nas regiões mais espessas. No entanto alguns pontos bastante escuros na imagem de campo claro mostram a ausência deste elemento, como os pontos indicados com setas vermelhas no mapa de carbono.

No mapa de cálcio, verifica-se a distribuição uniforme deste elemento pelo filme, mas com acúmulos nas regiões mais densas que aparecem mais brilhantes. O mapa de enxofre mostra um perfil de distribuição muito semelhante ao do cálcio, embora não sejam completamente superponíveis. As regiões com acúmulo de S são superponíveis às regiões com carbono.

Os mapas de nitrogênio e oxigênio mostram algumas semelhanças na distribuição destes elementos, mas nas regiões mais espessas e nas partículas densas não há superposição. Os mapas de Ca e N mostram alguma superposição em algumas destas partículas ou regiões densas, enquanto que em outras a superposição do Ca é melhor com o mapa de O.

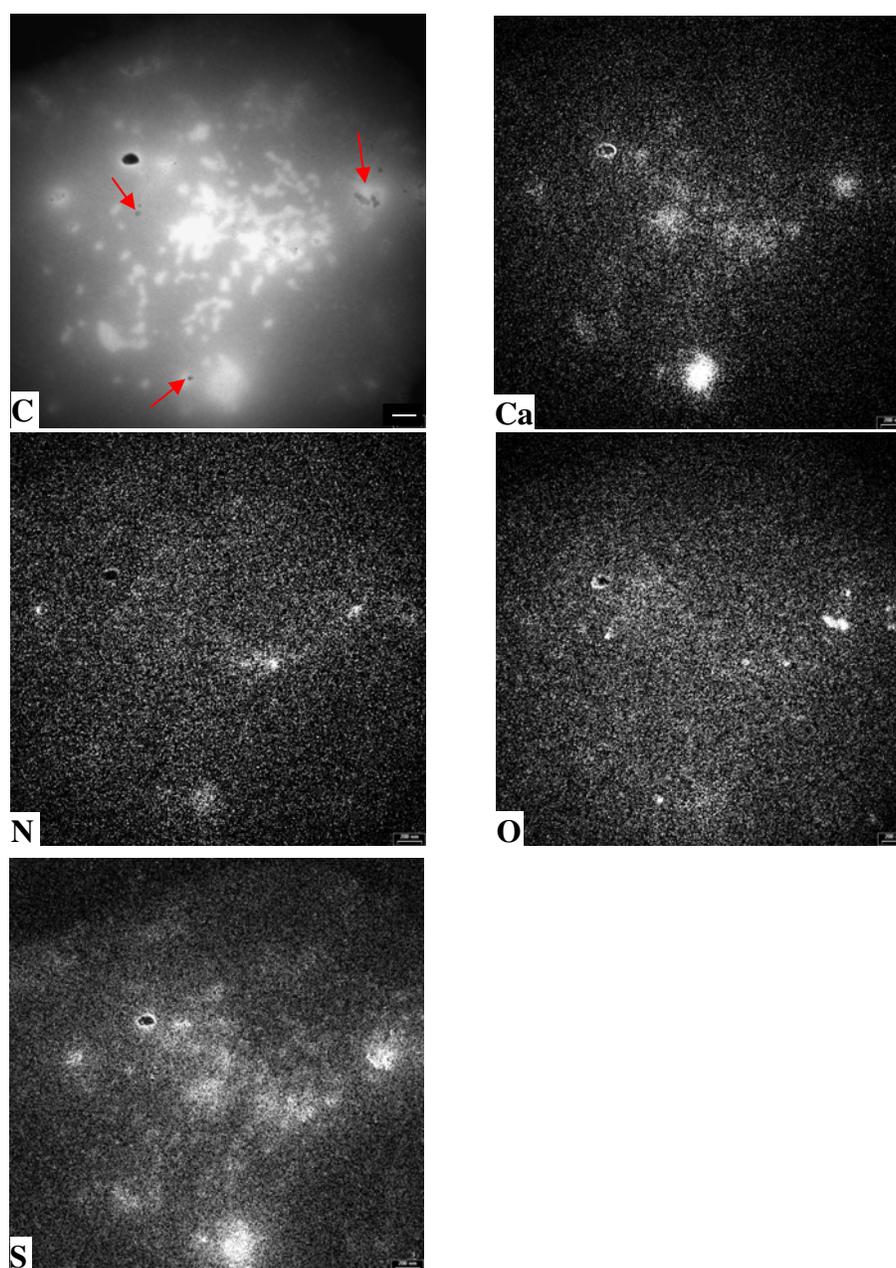


Figura 3.1.7.1.2.2. Mapas elementares de carbono (C), cálcio (Ca), nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S) do filme de FBA. Barra de escala: 200 nm.

A Figura 3.1.7.1.2.3 apresenta a imagem de campo claro e mapas elementares de carbono (C), cálcio (Ca), nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S) da partícula indicada pela seta na imagem de campo claro da Figura 3.1.7.1.2.1.

Na imagem de campo claro observa-se que o interior da partícula apresenta um gradiente de níveis de cinza, o que indica ou uma variação de espessura ou de densidade eletrônica. O halo preto em torno da partícula indica que suas bordas sejam espessas ou acumulem componentes de maior densidade eletrônica.

No mapa de C as regiões cinzentas no interior da partícula, vistas na imagem de campo claro, apresentam uma variação nos níveis de cinza, indicando que há a presença de quantidades variáveis de matéria orgânica ou carbonato ocluído na partícula. O halo claro em torno da partícula indica que há um pequeno acúmulo de matéria orgânica na borda, pois a variação no brilho entre a região da borda e o filme é pequena.

Nos mapas de Ca, O e S o halo aparece muito brilhante indicando acúmulo destes elementos na interface entre a partícula e o filme de borracha. Estes elementos também estão presentes no interior da partícula. No mapa de N há um discreto acúmulo deste elemento na borda da partícula, como também no seu interior.

Todas estas informações juntas mostram que o filme formado pela FBA é contínuo com regiões bastante densas tanto em massa quanto em densidade eletrônica. Este tipo de morfologia também foi observado em outros filmes da FBA, cujas micrografias estão no Anexo III.

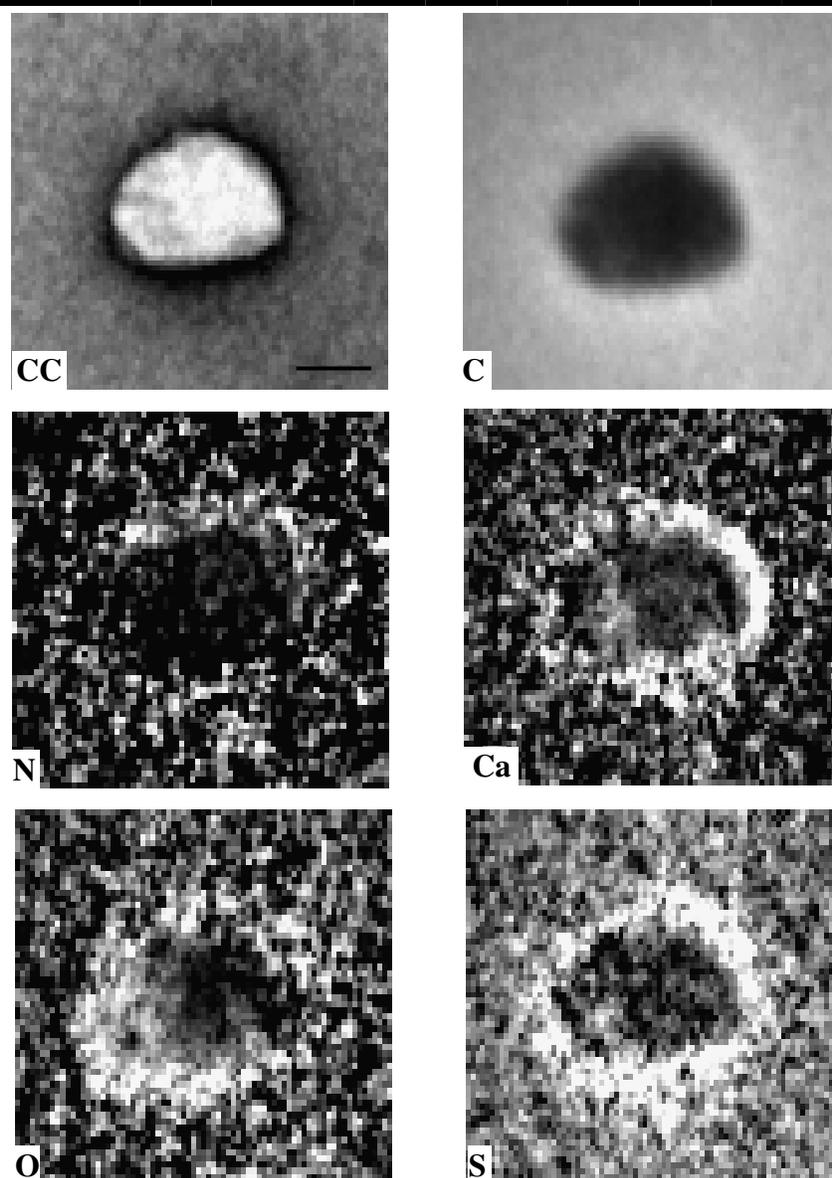


Figura 3.1.7.1.2.3. *Imagens ampliadas de campo claro (CC) e dos mapas elementares de carbono (C), cálcio (Ca), nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S) da partícula indicada pela seta na imagem de campo claro da Figura 3.1.7.1.2.1. Barra de escala: 53 nm .*

As regiões ou partículas densas no filme de borracha da Figura 3.1.7.1.2.2 e no Anexo III apresentam acúmulo de elementos como cálcio, sódio, silício (veja mapas elementares de Na e Si no Anexo III), oxigênio e enxofre, mostrando a heterogeneidade do filme. Por outro lado Ca e Na também mostram boa compatibilidade com a borracha, indicando que há, como no caso da FB, sítios de ligação destes íons na borracha. No ensaio de sorção de íons cálcio em borracha da FBA coagulada (descrito na seção 2.5) encontrou-

se que a quantidade de íons Ca^{2+} sorvida foi de 31,5 me por quilograma de borracha. Essa quantidade é bem superior à quantidade de cálcio encontrada no látex após centrifugação, que foi de 0,10 me por quilograma de borracha, de acordo com os resultados de FRX, seção 3.1.6. Isto significa que ainda há muitos sítios de ligação para o cálcio na borracha natural.

Uma imagem de campo escuro, de um outro campo da amostra de FBA, foi obtida e está na Figura 3.1.7.1.2.4.

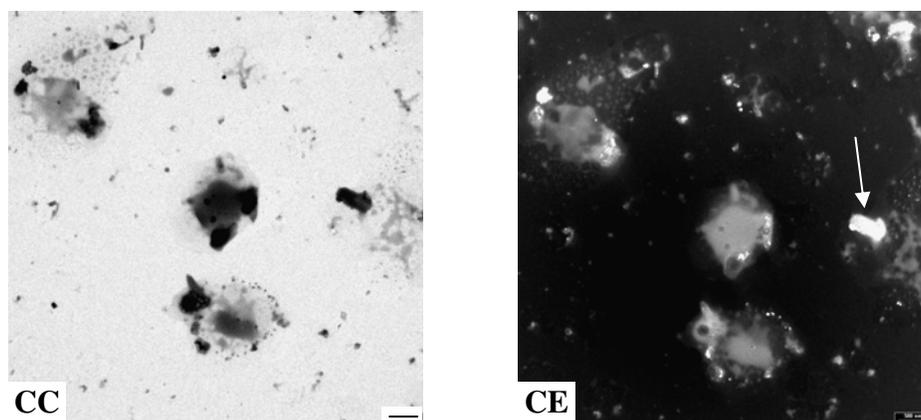


Figura 3.1.7.1.2.4. Imagem de campo claro (CC) e a imagem de campo escuro (CE), formada por elétrons difratados, de FBA. Barra de escala: 500 nm.

Também na amostra de FBA identifica-se a presença de material cristalino na amostra, responsável pelos pontos mais brilhantes, como por exemplo a partícula indicada pela seta branca.

A Figura 3.1.7.1.2.5 mostra as imagens de campo claro e EFTEM (20 eV) de uma submonocamada obtida pela secagem da dispersão de FBAD, cuja espessura média do filme seria 61 nm.

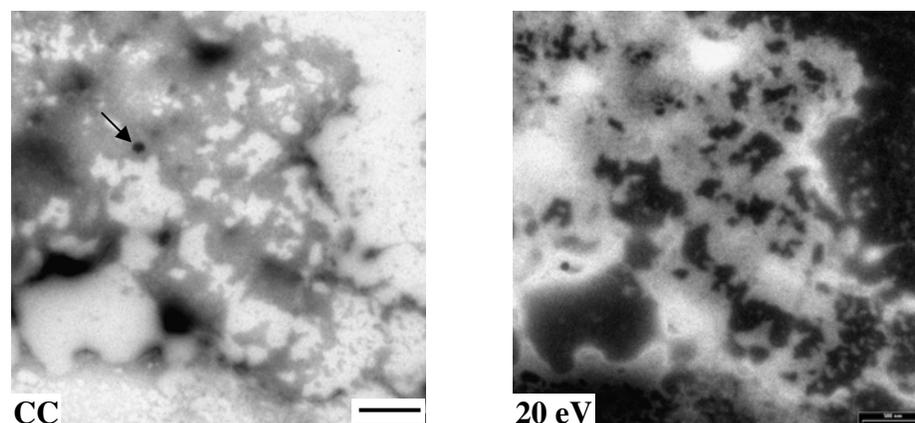


Figura 3.1.7.1.2.5. Imagem de campo claro (CC) e de energia filtrada (20 eV) de uma submonocamada de FBAD. Barra de escala: 500 nm.

Na imagem de campo claro observa-se que a submonocamada apresenta regiões alternadas mais e menos densas, além de poucas partículas também densas dispersas na borracha. Na imagem de energia filtrada observa-se a completa inversão no contraste.

A Figura 3.1.7.1.2.6 apresenta os mapas elementares de carbono (C), cálcio (Ca), nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S) obtidas para a submonocamada mostrada na Figura 3.1.7.1.2.5.

O mapa de C mostra uma distribuição bastante uniforme deste elemento na submonocamada, sendo seu sinal mais intenso nas regiões mais densas. Os mapas de N, O e S mostram perfis de distribuição semelhantes, embora a superposição não seja perfeita, principalmente nas partículas e regiões mais densas. O mapa de Ca mostra que este elemento se distribui por toda a submonocamada, embora não de maneira uniforme, e se acumula nas regiões em que há maior acúmulo de borracha. Nestas mesmas regiões se observa a presença de O, S e N. O mesmo perfil de distribuição foi observado para outra amostra da FBAD, mostrada no Anexo IV.

A Figura 3.1.7.1.2.7 mostra a imagem de campo claro e os mapas elementares de carbono (C), cálcio (Ca), nitrogênio (N), oxigênio (O) e silício (Si) da partícula indicada pela seta na imagem de campo claro da Figura 3.1.7.1.2.5.

O mapa de carbono mostra que a partícula contém carbono no seu interior devido a tonalidade cinza e também um acúmulo deste elemento em torno dela, como mostra o halo brilhante. Nos mapas de Ca e O observa-se que a partícula acumula estes dois elementos, como também mostra a presença de Si e N, que neste caso estão mais dispersos, não

apresentando um acúmulo significativo. O forte acúmulo de Ca e O nesta partícula, sem um contraste correspondente na imagem de carbono, mostra que deve haver contribuição de um composto inorgânico de Ca, que não seria o carbonato.

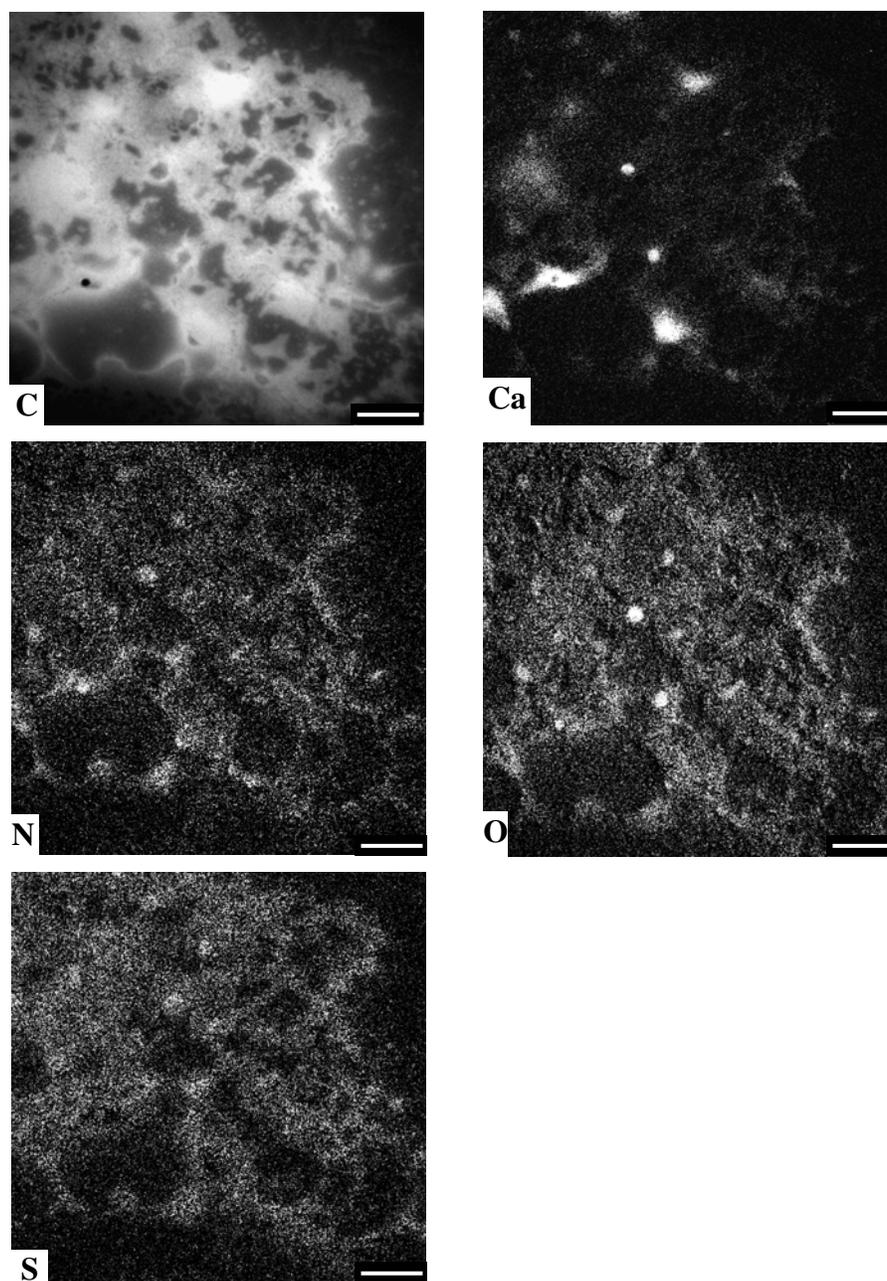


Figura 3.1.7.1.2.6. Mapas elementares de carbono (C), cálcio (Ca), nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S) da submonocamada de FBAD. Barra de escala: 500 nm.

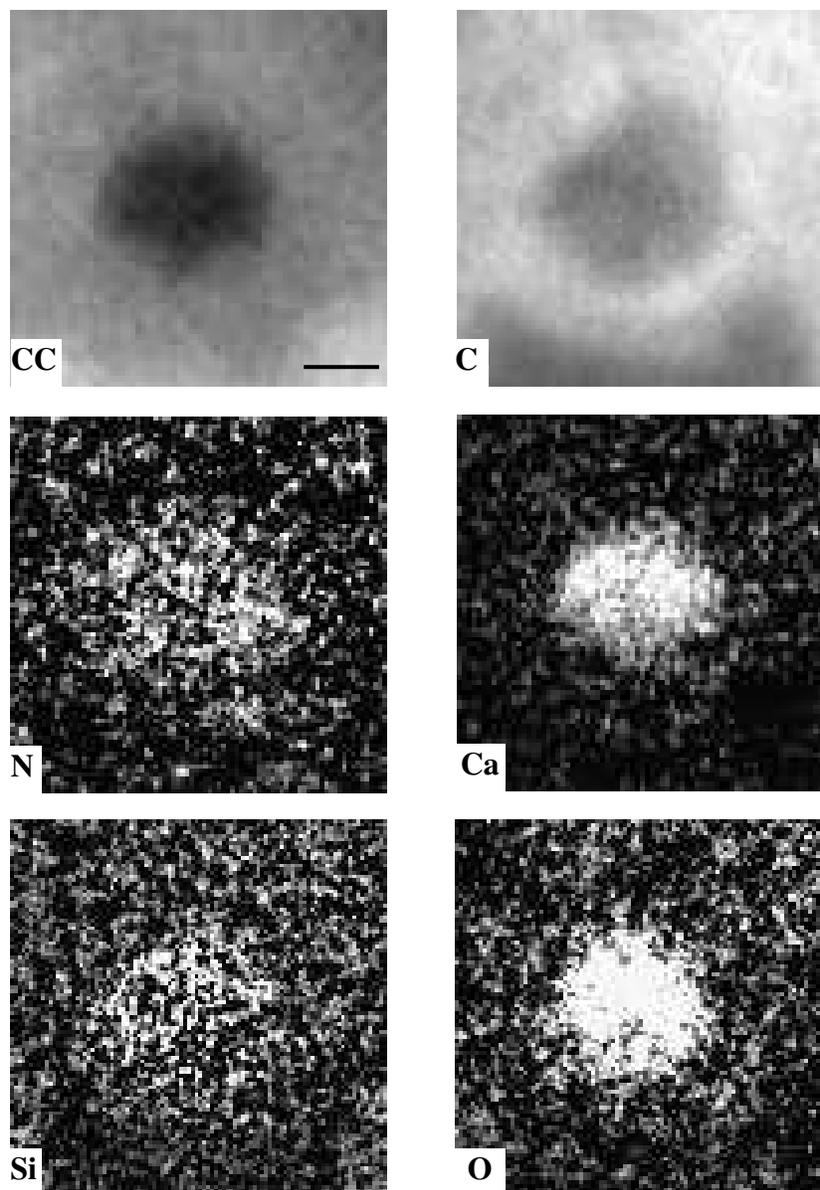


Figura 3.1.7.1.2.7. *Imagens ampliadas de campo claro (CC) e dos mapas elementares de carbono (C), cálcio (Ca), nitrogênio (N), oxigênio (O) e silício (Si) da partícula indicada pela seta na imagem de campo claro da Figura 3.1.7.1.2.5. Barra de escala: 20 nm .*

Diferentemente do filme de FB, no qual foram observados elementos como alumínio, magnésio e fósforo, nestas amostras a obtenção dos mapas destes elementos não foi possível devido à baixa intensidade espectral. As partículas em filmes de FBA tal como em FB, adsorvem material que contém N e S, provavelmente proteínas, o que sugere uma grande compatibilidade entre o polímero e as partículas.

Os resultados obtidos para submonocamadas e filmes de FB, FBD, FBA e FBAD podem ser assim resumidos:

- i. Os látices FB, FBD, FBA e FBAD formam submonocamadas e filmes coalescidos, com grandes variações de espessura. As morfologias são bastante distintas.
- ii. Em todos os filmes foi observada a presença de partículas inorgânicas de grande heterogeneidade. Nos filmes de FB e FBD verificou-se uma maior quantidade de material particulado (partículas pequenas e densas) do que nos filmes de FBA e FBAD.
- iii. Os mapas de N, S e P sugerem que a proteína e fosfolipídios associados com a borracha agem como agentes compatibilizantes entre o elastômero e componentes nanoparticulados inorgânicos.
- iv. Em todos as submonocamadas e filmes observou-se a presença do cálcio associado com a borracha. Nos filmes de FB e FBD o cálcio se distribui de forma bastante uniforme pela matriz de borracha, e nos filmes de FBA e FBAD observa-se a formação de aglomerados de íons Ca^{2+} , sendo que algumas regiões dos filmes acumulam também enxofre e oxigênio. Assim pode-se admitir a associação de Ca^{2+} com constituintes da borracha, formando pontes iônicas com grupos carboxilatos provenientes de ácidos graxos e/ ou proteínas. Estas regiões densas e de baixa fluidez podem ser identificadas como regiões de gel na borracha. Os pontos ricos em Ca, S e O são provavelmente partículas com teor elevado de sulfato de cálcio.

A observação de uma compatibilidade de Ca com a borracha é consistente com o fato de que processos industriais¹⁸⁴ envolvendo a coagulação do látex sejam feitos frequentemente na presença de sais de cálcio, como na fabricação de luvas e preservativos, demonstrando uma especificidade na interação deste íon com a borracha natural.^{14,185,186}

Por outro lado o padrão de interação entre cálcio e borracha é fortemente afetado no látex estabilizado com amônia.

3.1.7.2 Micrografias eletrônicas e mapeamento elementar de partículas

Nesta seção serão descritos os resultados obtidos na análise de partículas isoladas de látex de borracha natural armazenadas por um período de até 24 meses. No entanto não foi possível observar partículas de borracha nos primeiros experimentos de TEM/ESI com látex recém centrifugado. Por outro lado, nesta tese foi evitado fazer o que é corrente na literatura,^{21,28,187,188} em que a análise de partículas de borracha por TEM é feita utilizando técnicas de fixação e coramento, para evitar a criação de artefatos que prejudiquem a aquisição de mapas elementares.

Após um período de dois anos de armazenamento dos látices FB e FBA foram realizadas novas análises dos látices por TEM/ESI. O objetivo foi observar a possibilidade de mudanças morfológicas e de heterogeneidade nas submonocamadas de látex envelhecido. Mas o resultado obtido foi surpreendente: foram observadas partículas distintas e razoavelmente bem definidas, que permitiram a observação morfológica e o mapeamento elementar de *partículas de borracha* da FB e FBA.

3.1.7.2.1 Partículas da FB

A Figura 3.1.7.2.1.1 mostra duas imagens de campo claro de partículas de borracha da FB, obtidas em campos diferentes da mesma amostra e examinadas duas horas após a secagem do látex sobre o filme de parlódio-carbono.

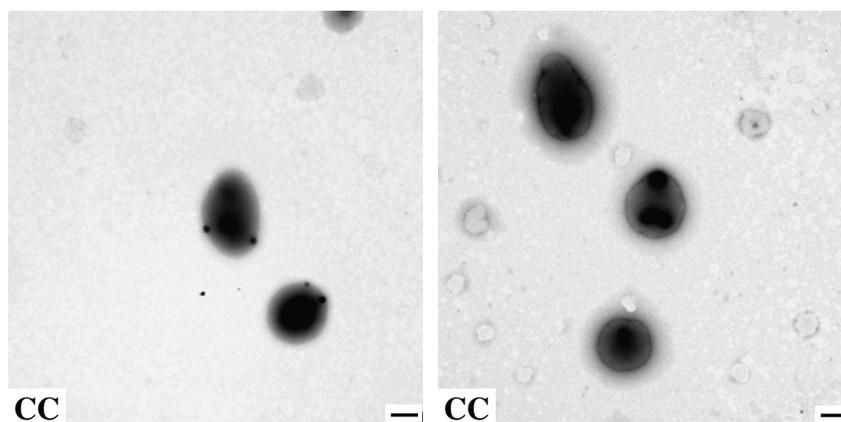


Figura 3.1.7.2.1.1. Imagens de campo claro das partículas da FB após duas horas da secagem da amostra. Barra de escala: 1000 nm.

As partículas apresentam formas distintas: algumas formam discos ou calotas de perímetro quasi-circular, mas outras têm formas pouco definidas. O interior das partículas mostra regiões de grande densidade de massa. Na imagem de campo claro, à esquerda na Figura 3.1.7.2.1.1, se observa pequenos pontos bastante escuros, sendo que alguns estão associados com as partículas de borracha e outros não. Na imagem de campo claro à direita, observa-se a presença de um anel escuro na borda, cuja largura varia entre 7 e 29 nm, em medidas feitas em diferentes partículas. Além do anel, pode-se observar que em torno das partículas há um filme fino de baixo contraste. Também são observadas pequenas partículas ocas, possivelmente partículas que continham poli-isopreno de baixa massa molar, que sob o efeito do feixe de elétrons, foram vaporizadas deixando apenas a estrutura do anel. Outras morfologias de partículas de borracha de amostras recém-preparadas pela secagem da FB podem ser visualizadas no Anexo V, Figura 1.

Observa-se ainda que há duas regiões distintas nas partículas de borracha: uma região densa escura e outra região clara e mais fina. A Figura 3.1.7.2.1.2 apresenta imagens de campo claro, de energia filtrada (20 eV) e o mapa elemental de carbono (C) de outra partícula de FB.

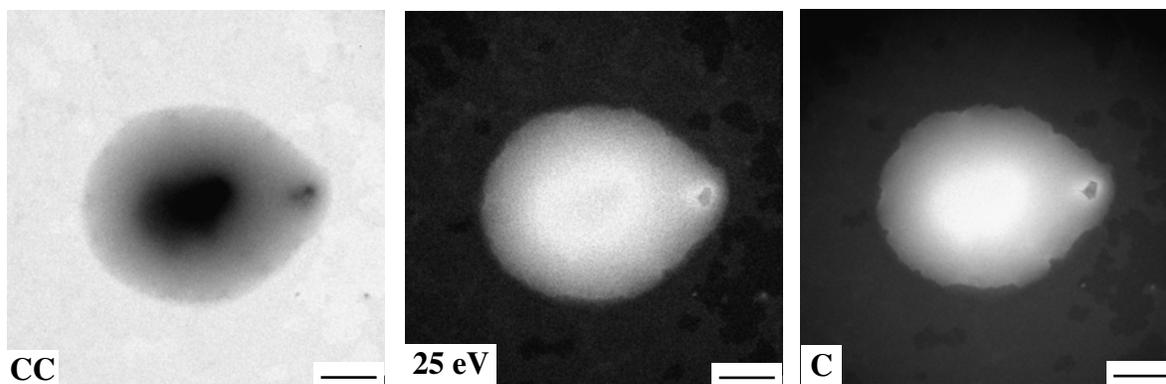


Figura 3.1.7.2.1.2. Imagem de campo claro (CC), de energia filtrada (20 eV) e mapa elemental de carbono (C) de uma partícula da FB após duas horas da secagem da amostra. Barra de escala: 500 nm.

As regiões densas nessa partícula são duas: uma, maior, mais ao centro e outra, menor, na ponta da partícula. Não se observa a presença do anel escuro em torno da partícula. Como este anel é associado à presença da membrana que reveste as partículas, sua ausência indica que há partículas de borracha que apresentam diferentes propriedades de ruptura e rigidez desta membrana.¹⁸⁹

No mapa de C a grande região densa no centro da partícula é rica em carbono, mas a pequena região densa na ponta é pobre neste elemento, embora sendo bastante compatível com a borracha. Sendo a T_g da FB de $-62,8^\circ\text{C}$, era de se esperar que a borracha se espalhasse ao secar, devido à fluidez das cadeias de poli-isopreno. No entanto, a região densa é rica em carbono o que indica ser esta uma região imóvel das cadeias poliméricas dentro da partícula. As micrografias de TEM de partículas de borracha de látex recém-coletado não apresentam estas regiões densas.¹⁵

Portanto as regiões densas observadas nas partículas de borracha de látex envelhecido apresentam exatamente as propriedades esperadas de microgéis reticulados.³⁵

A Figura 3.1.7.2.1.3 mostra imagens de campo claro, de energia filtrada (20 eV) e mapas elementares de enxofre (S) e fósforo (P) de outra partícula da mesma amostra da FB.

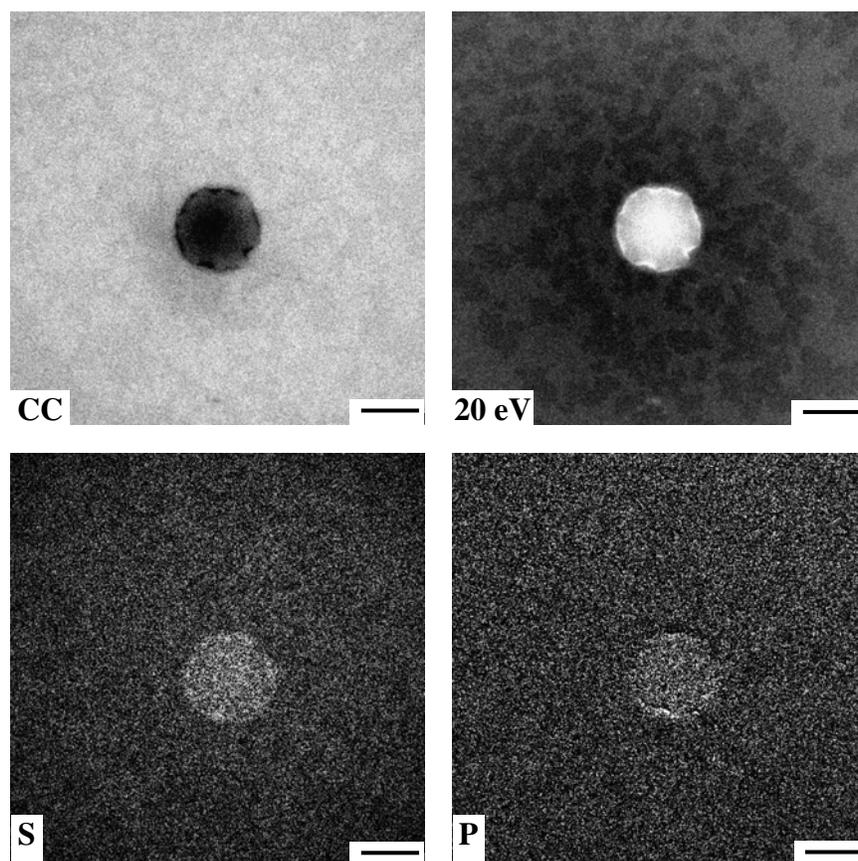


Figura 3.1.7.2.1.3. *Imagens de campo claro, de energia filtrada (20 eV) e mapas elementares de enxofre (S) e fósforo (P) de partículas da FB. Barra de escala: 500 nm.*

Esta partícula apresenta a mesma morfologia observada nas Figuras anteriores. Os mapas elementares de enxofre e fósforo mostram que estes elementos se distribuem por toda a partícula com sinal pouco mais intenso na região da membrana que circunda a partícula.

Outras imagens de campo claro e de energia filtrada (20 eV) foram obtidas para amostra da FB, também analisada após duas horas da secagem e estão apresentadas na Figura 3.1.7.2.1.4.

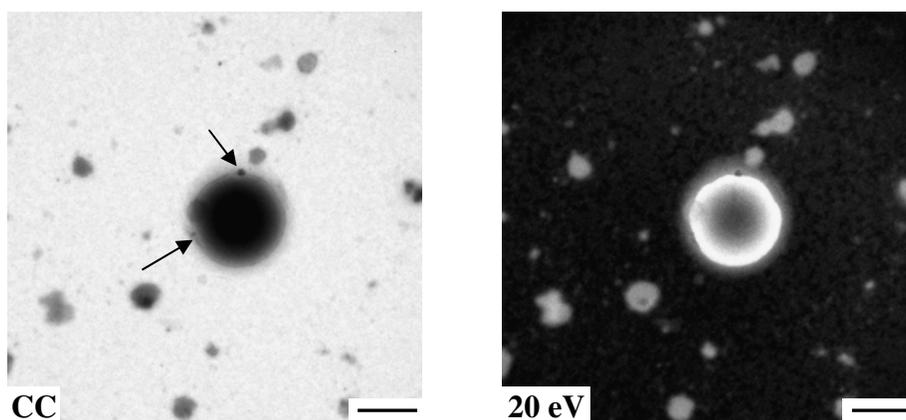


Figura 3.1.7.2.1.4. *Imagens de campo claro e de energia filtrada (20 eV) de partículas de outra amostra da FB. Barra de escala: 500 nm.*

Na imagem de campo claro observa-se a morfologia observada anteriormente, com pequenas partículas discóides espalhadas pelo campo. A imagem de elétrons inelasticamente espalhados (20 eV) mostra que houve inversão do contraste em relação à imagem de campo claro, mais intensamente nas partículas menores. As setas na imagem de campo claro mostram dois pontos escuros que não têm o contraste completamente invertido na imagem de energia filtrada indicando que se trata de um constituinte muito diferenciado quimicamente.

Os mapas elementares de carbono (C), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S) obtidos para esta partícula estão apresentados na Figura 3.1.7.2.1.5.

O mapa de carbono apresenta sinal mais intenso devido ao fato de ser o elemento mais abundante da amostra e caracteriza a região densa e imóvel da partícula. Os pontos escuros no mapa de carbono indicados pelas setas brancas mostram ausência deste elemento. A região central da partícula maior aparece escura nas imagens de C e EFTEM, o

que é atribuído à sua espessura excessiva (> 100 nm) e à conseqüente ocorrência de espalhamento múltiplo. Os mapas de oxigênio e enxofre mostram que estes elementos se distribuem por todas as partículas, e também estão presentes no fundo, ou seja, no soluto, mas há uma intensificação no sinal de O na região mais fina em torno da partícula. O mapa de nitrogênio mostra pouco brilho no interior da partícula maior, mas ele se distribui difusamente pelas partículas menores. Portanto, N, S e O estão presentes na membrana que circunda a partícula maior e N é excluído do interior desta.

As nanopartículas associadas com o filme fino na região mais externa da partícula apresentam acúmulo de O e S, com acúmulo de N na interface entre a borracha e as pequenas partículas.

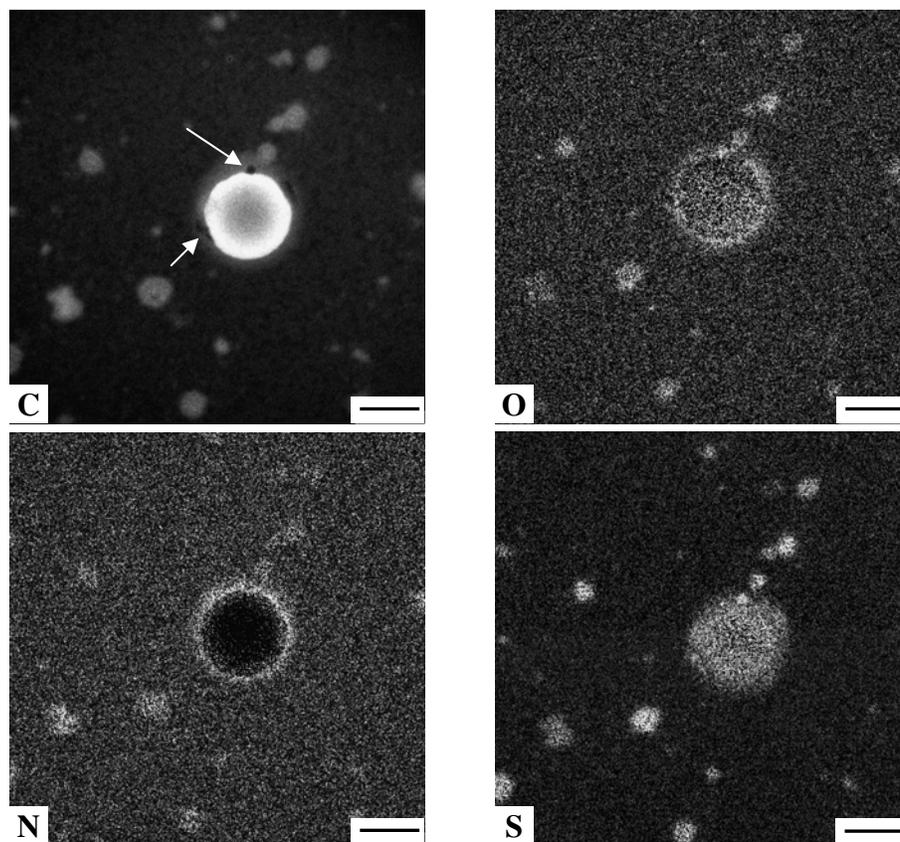


Figura 3.1.7.2.1.5. Mapas elementares de carbono (C), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S) de partículas da FB mostradas na imagem de campo claro da Figura 3.1.7.2.1.3. Barra de escala: 500 nm.

Após o período de uma semana em dessecador, a mesma amostra da FB, utilizada na obtenção das imagens nas Figuras 3.1.7.2.1.1 e 3.1.7.2.1.2, foi analisada e imagens de

campo claro e energia filtrada foram obtidas de uma partícula e estão na Figura 3.1.7.2.1.6. Outras imagens de campo claro obtidas para outras partículas da mesma amostra podem ser vistas no Anexo V, Figura 2.

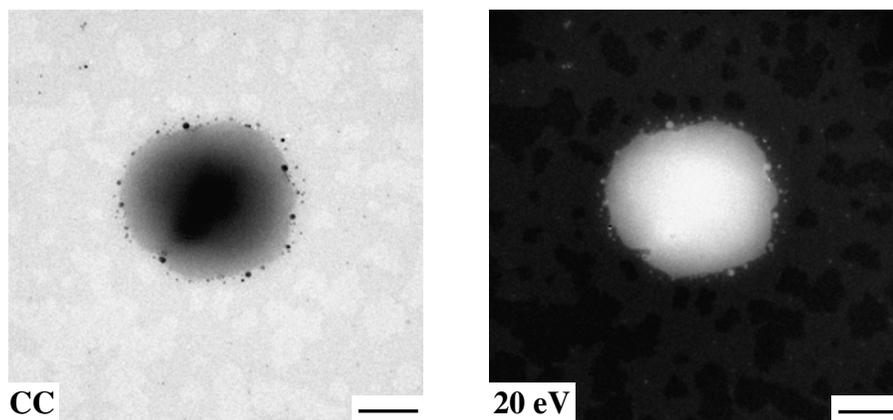


Figura 3.1.7.2.1.6. Imagem de campo claro (CC) e de energia filtrada (20 eV) de uma partícula da FB após uma semana da preparação da amostra. Barra de escala: 500 nm.

As partículas apresentam agora uma morfologia bastante diferente daquela observada para as partículas recém secas. Na imagem de campo claro novamente observa-se uma região densa no interior da partícula e outra, menos densa e mais externa. Não se observa a presença da membrana em torno da partícula, mas sim de uma quantidade significativa de nanopartículas bastante densas, identificadas pelos pontos escuros na imagem. A imagem de energia filtrada mostra a completa inversão do contraste da imagem em relação à imagem de campo claro, inclusive nas nanopartículas muito densas.

Uma imagem de campo claro e mapas elementares de carbono (C), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S) foram obtidas para outra partícula da mesma amostra da FB, mantida em dessecador por uma semana e são apresentadas na Figura 3.1.7.2.1.7.

Observa-se que a partícula apresenta a morfologia descrita anteriormente: o centro da partícula apresenta uma região mais densa e outra mais fina. O material nanoparticulado, presente em quantidade significativa, se distribui sobre um filme de espessura intermediária que ocupa a maior parte da área coberta pelas nanopartículas e é provavelmente formado por cadeias de poli-isopreno de baixa massa molar com alta difusividade.

O carbono se distribui por toda a partícula, sendo o brilho mais intenso na região mais densa da partícula, mas é possível observar que ele está presente também no filme fino de baixo contraste que inclui as nanopartículas. Este mesmo filme fino apresenta acúmulo de oxigênio.

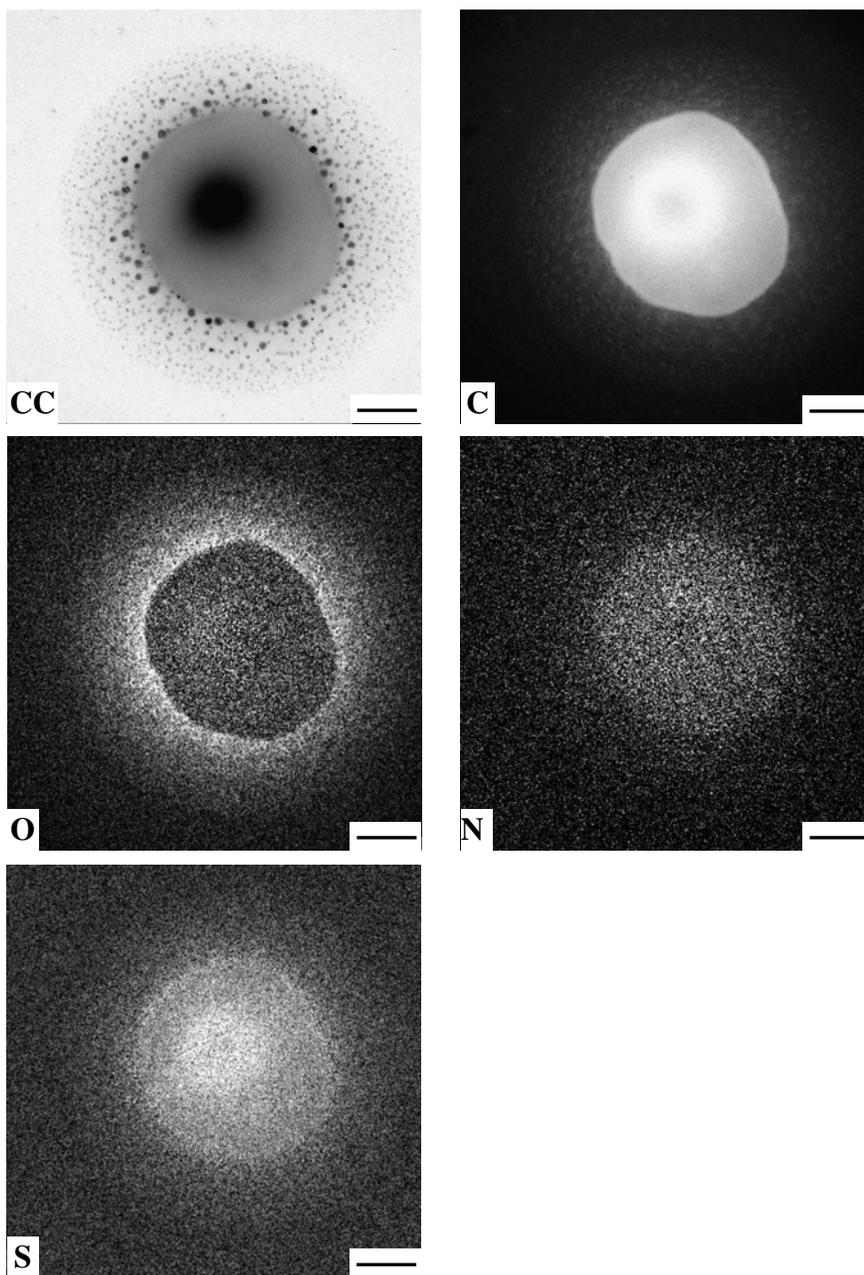


Figura 3.1.7.2.1.7. Imagem de campo claro (CC) e mapas elementares de carbono (C), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S) de uma partícula da FB, obtidos uma semana após a preparação da amostra. Barra de escala: 500 nm.

Nesta região mais densa da partícula observa-se um discreto acúmulo de oxigênio e nitrogênio, que no mapa de enxofre é mais evidente. A borda da partícula de borracha apresenta também um sinal intenso de enxofre e oxigênio.

Mapas elementares de cálcio foram obtidos para outras partículas da mesma amostra da FB, mantida em dessecador por uma semana, e são apresentadas na Figura 3.1.7.2.1.8.

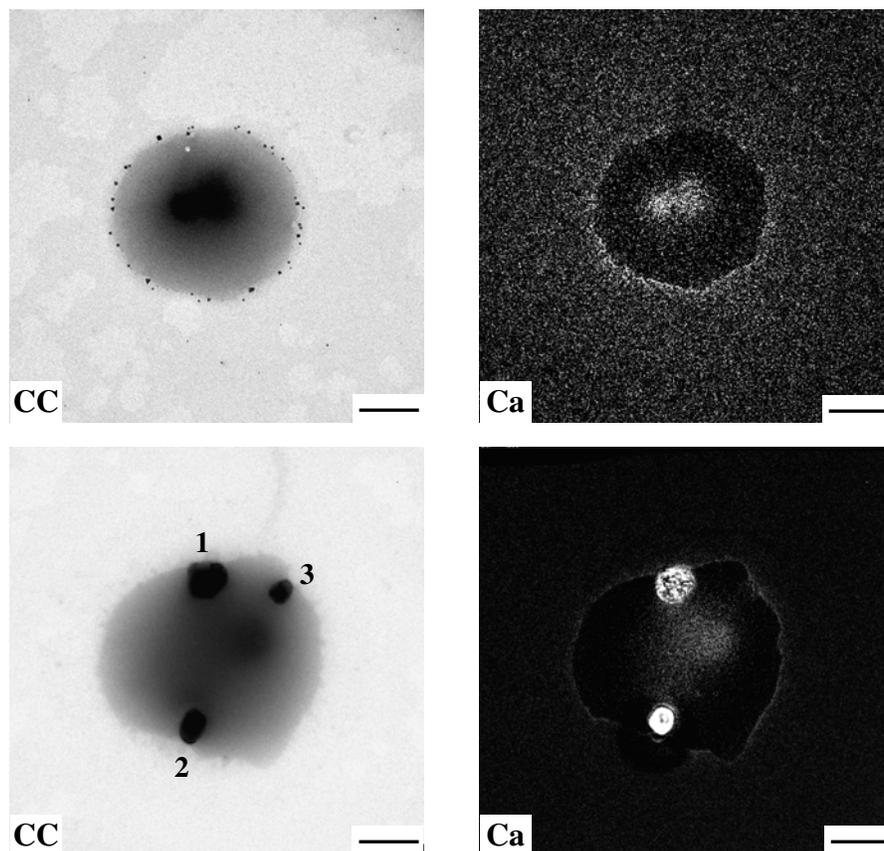


Figura 3.1.7.2.1.8. Imagem de campo claro (CC) e mapas elementares de cálcio (Ca) de duas partículas da FB, uma semana após a preparação da amostra. Barra de escala: 500 nm.

Na partícula do topo o sinal de cálcio é mais intenso em duas regiões: na parte mais densa da partícula e em torno da partícula, na região que compreende o material nanoparticulado.

A morfologia da partícula de baixo mostra regiões densas com formas aproximadamente geométricas. Na parte mais central da partícula de borracha, que é

relativamente espessa, há um discreto acúmulo de Ca. No entanto chama a atenção que as partículas 1 e 2 têm sinal intenso de Ca, enquanto a partícula 3 não contém o elemento.

Estas são evidências de que as partículas de borracha, secas, apresentam mudanças morfológicas importantes com o envelhecimento: há o desaparecimento das membranas que revestem as partículas e o aparecimento de material nanoparticulado, com grande heterogeneidade de composição química.

Imagens de campo claro e de campo escuro de uma outra partícula da mesma amostra da FB foram obtidas e são apresentadas na Figura 3.1.7.2.1.9.

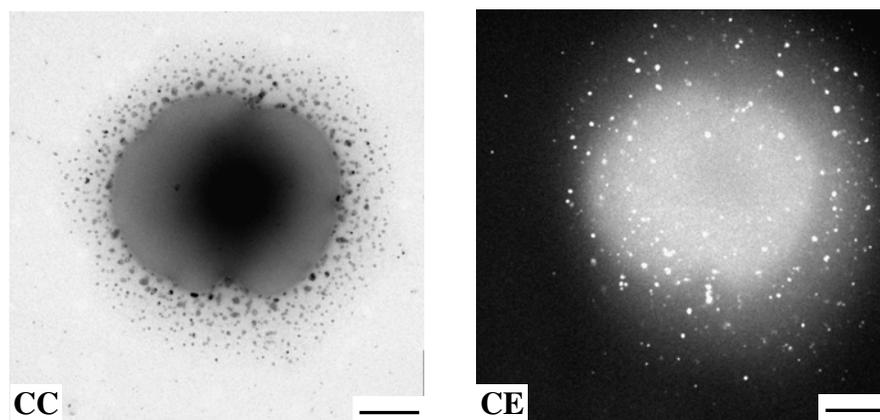


Figura 3.1.7.2.1.9. Imagem de campo claro (CC) e de campo escuro (CE) de uma partícula da FB, obtida uma semana após a preparação da amostra. Barra de escala: 500 nm.

A imagem de campo escuro, que permite a identificação de material cristalino na amostra, mostra que existe um grande número de partículas cristalinas devido aos pontos brilhantes relativos a elétrons difratados. O filme fino, onde estão as partículas cristalinas, pode ser visto claramente devido ao espalhamento do polímero amorfo.

Após duas semanas da secagem das amostras de FB sobre a tela do porta-amostras de microscopia foram obtidas novas imagens de campo claro e de energia filtrada de uma partícula e que estão apresentadas na Figura 3.1.7.2.1.10.

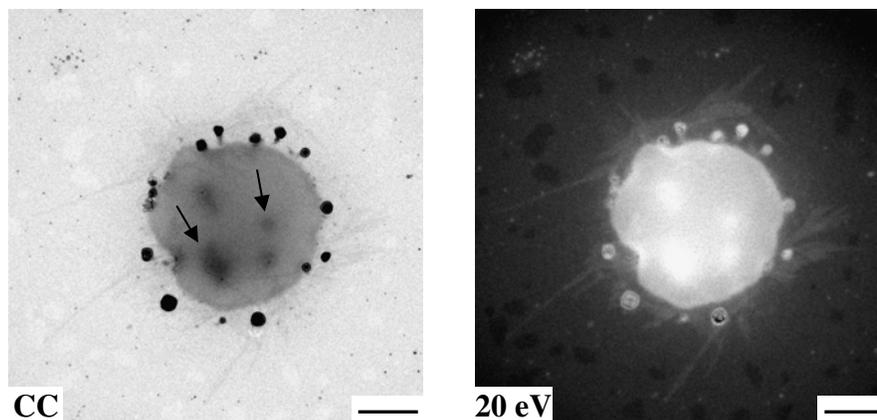


Figura 3.1.7.2.1.10. Imagem de campo claro (CC) e de energia filtrada (20 eV) de uma partícula da FB, obtidas duas semanas após a preparação da amostra. Barra de escala: 500 nm.

A imagem de campo claro mostra que a partícula contém pequenas regiões densas no interior, que são mais brilhantes na imagem de EFTEM, e que o material nanoparticulado está sobre um filme fino mais externo a partícula de borracha, de acordo com a imagem de 20 eV.

Mapas elementares de carbono (C), cálcio (Ca), oxigênio (O), nitrogênio (N), fósforo (P) e enxofre (S) obtidos para a partícula da Figura 3.1.7.2.1.10 estão apresentadas na Figura 3.1.7.2.1.11.

Além de carbono na partícula de borracha, o filme fino observado na imagem de energia filtrada e o material nanoparticulado também apresentam sinal deste elemento, embora com menor nitidez, mas com sinais mais intensos de Ca, O e S. Na borracha observa-se um significativo acúmulo de O e S, com pouco N, P e Ca.

Oito meses após a preparação e secagem da amostra de FB foram obtidas novas imagens de campo-claro e campo-escuro de uma partícula de borracha e que estão apresentadas na Figura 3.1.7.2.1.12.

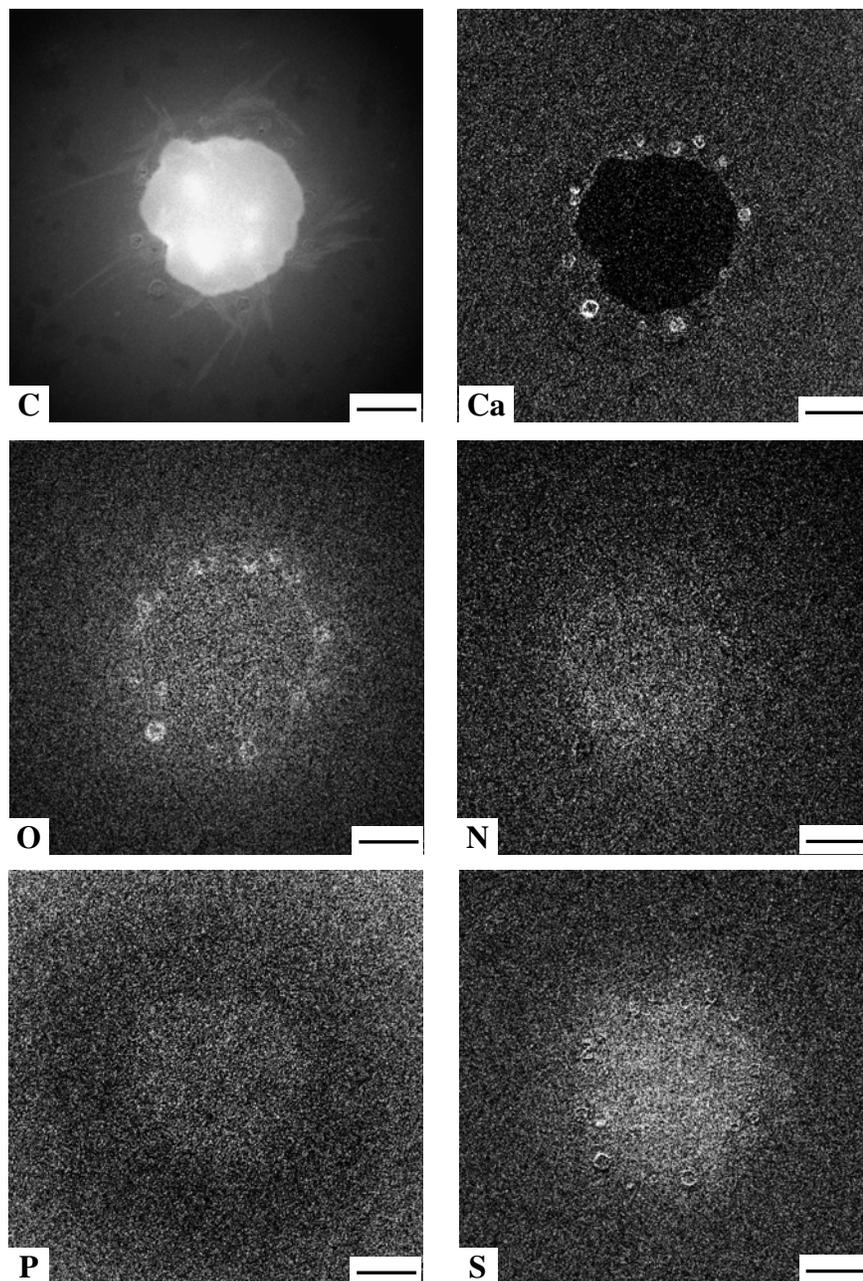


Figura 3.1.7.2.1.11. Mapas elementares de carbono (C), cálcio (Ca), oxigênio (O), nitrogênio (N), fósforo (P) e enxofre (S) da partícula mostrada na imagem de campo claro da Figura 3.1.7.2.1.10. Barra de escala: 500 nm.

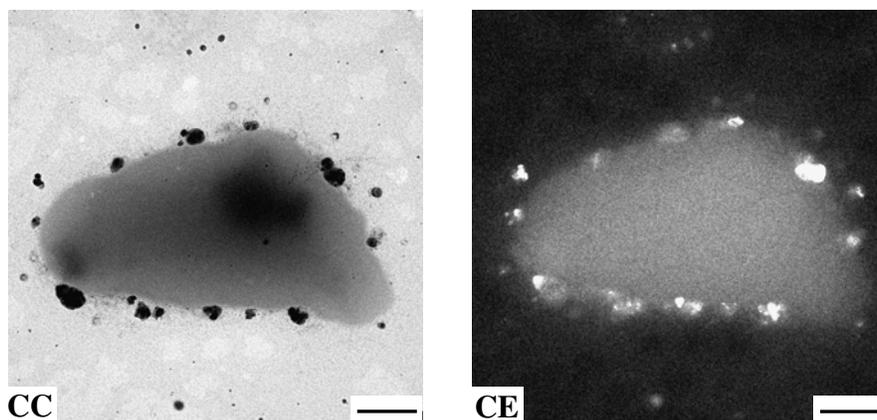


Figura 3.1.7.2.1.12. Imagem de campo claro (CC) e de campo escuro (CE) de uma partícula da FB obtidas oito meses após a preparação da amostra. Barra de escala: 500 nm.

A forma discóide das partículas desapareceu após o longo período de armazenamento da amostra, mostrando o espalhamento do polímero sobre o filme de parlódio-carbono. Os pequenos cristais observados nas primeiras semanas após a preparação da amostra dão lugar a nanocristais maiores, com até 250 nm.

Para identificar a composição química destes cristais utilizou-se a técnica de difração de elétrons, obtendo-se difratogramas destas nanopartículas cristalinas, que estão apresentados na Figura 3.1.7.2.1.13, juntamente com o difratograma de nanopartículas de ouro.

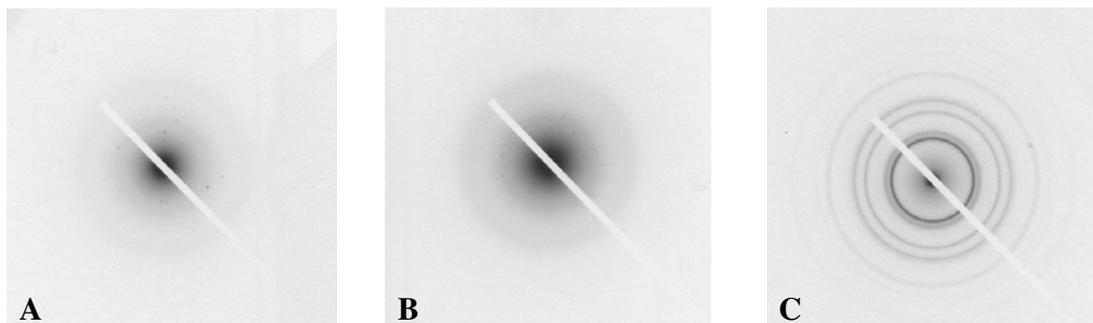


Figura 3.1.7.2.1.13. Difratogramas de elétrons (A e B) de nanopartículas cristalinas formadas em torno das partículas de FB e de partículas de ouro (C), utilizado como referência.

Os perfis de difração de elétrons nos difratogramas A e B mostram anéis típicos de difração da parte amorfa do polímero, como também alguns pontos escuros de cristais orientados. Medindo a distância entre estes pontos simétricos e utilizando os difratogramas de partículas de ouro, difratograma C, como padrão para calibração e determinação da constante da câmera, o comprimento de onda de Laue, determinaram-se as distâncias interplanares do material cristalino na partícula de borracha sendo $d_1= 3,19$, $d_2= 3,08$, $d_3= 2,88$, $d_4= 2,00$, $d_5= 1,30$ e $d_6= 1,15$ Å. Comparando os resultados obtidos com a literatura,¹⁹⁰ são três as possíveis substâncias cristalinas: sulfato de cálcio monohidratado ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) com distâncias interplanares de 3,00, 2,80, 2,00 e 1,12 Å, sulfato de cálcio dihidratado ($2\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) com distâncias interplanares de 2,90, 2,00 e 1,12 Å e sulfato de cálcio e sódio ($2\text{NaSO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ ou $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$) com 2,86, 1,99 e 1,15 Å.

Todos estes resultados juntos permitem a seguinte descrição das partículas da FB envelhecidas: inicialmente as partículas apresentam morfologias distintas com regiões internas bastante densas e em alguns casos com uma membrana na borda. As partículas são ricas em C e a membrana mostra acúmulo de P, S, N e O e, portanto pode ser atribuída à membrana proteico-fosfolipídica responsável pela estabilização das partículas de borracha. O rompimento da membrana proteico-fosfolipídica se deve a sua desestabilização quando na ausência de amônia,¹³ permitindo que a borracha se espalhe e produzindo as formas não definidas observadas nas partículas. Algumas das morfologias apresentadas pelo conjunto de partículas analisadas também foram observadas por Cornish e colaboradores:²¹ partículas semi-esféricas e com diferentes graus de ruptura da membrana.

A observação de que a membrana é rica em enxofre pode ser atribuída à presença de das proteínas associadas com as partículas de borracha, como a α -globulina, ou ainda com grupos tióis ligados a uma proteína chamada *rubber elongation factor*, responsável pela polimerização das cadeias de poli-isopreno, e que também se localiza na membrana.²⁷ Porém, a presença de S, N, O e P não se restringe à membrana, estando também presentes nas regiões ricas em carbono e, portanto associadas com a borracha.

Com o envelhecimento das partículas secas, a membrana desaparece e ocorre o surgimento de material nanoparticulado em torno delas, que a princípio apresenta pequenas dimensões, é cristalino e está sobre um filme fino de borracha, com acúmulo de espécies oxigenadas.

As regiões densas e menos fluidas nas partículas de borracha também apresentam acúmulo de Ca, enquanto as regiões menos espessas formam camadas de espessura uniforme sobre o filme do substrato. A presença de Ca associado a estas regiões densas pode ser interpretada como sendo microgéis de borracha reticulados por cálcio.

Com um tempo ainda maior de envelhecimento, as nanopartículas densas tornam-se maiores, com uma composição química heterogênea, mas sendo na sua maioria composta por Ca, O e S.

3.1.7.2.2 *Partículas da FBA*

A Figura 3.1.7.2.2.1 apresenta uma imagem de campo claro, de energia filtrada (20 eV) e mapas elementares de fósforo (P) e enxofre (S) de partículas de borracha da FBA, obtidos duas horas após a secagem do látex sobre o filme de parafina-carbono.

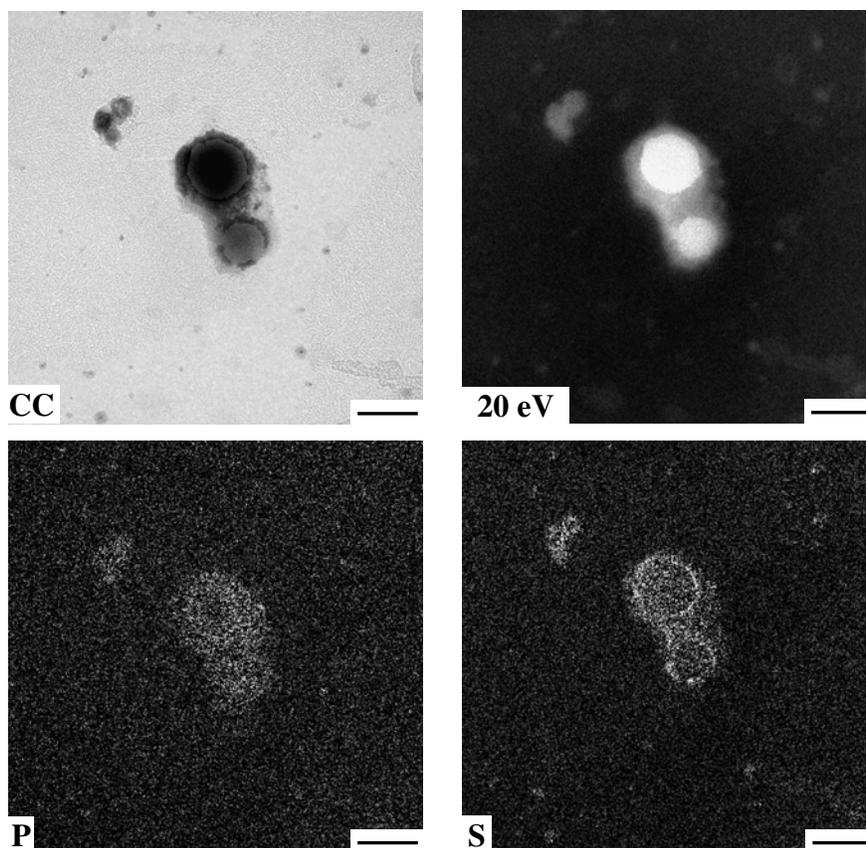


Figura 3.1.7.2.2.1. Imagem de campo claro (CC), de energia filtrada (20 eV) e mapas elementares de fósforo (P) e enxofre (S) de partículas da FBA duas horas após a secagem do látex. Barra de escala: 500 nm.

A imagem de campo claro mostra duas partículas de borracha com membranas parcialmente rompidas, e que permitiram o extravasamento de borracha fluida para o exterior formando o filme relativamente espesso que as envolve, que é mais bem observado na imagem de energia filtrada. Nos mapas de fósforo e enxofre observa-se a distribuição não uniforme dos elementos nas partículas e também no material que forma um filme tênue, no fundo, sendo o sinal de S mais intenso na membrana que envolve as partículas.

A Figura 3.1.7.2.2.2 apresenta outra imagem de campo claro e de energia filtrada obtidas para uma partícula de outra amostra da FBA duas horas após a secagem da amostra.

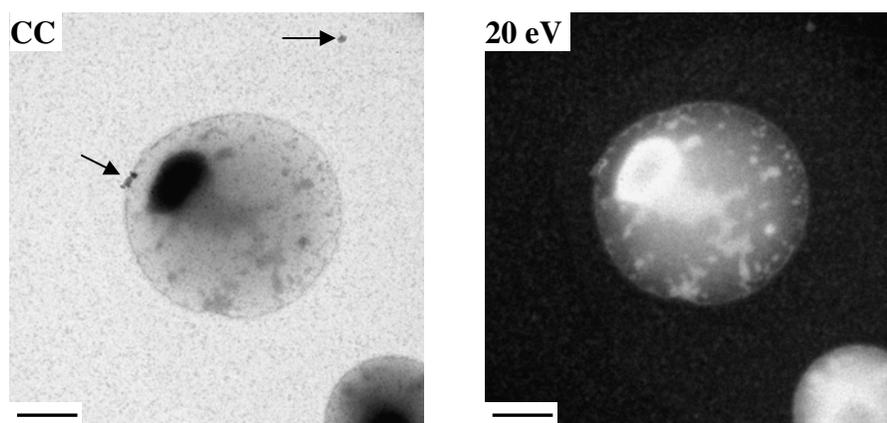


Figura 3.1.7.2.2.2. Imagem de campo claro (CC) e de energia filtrada (20 eV) de partículas da FBA envelhecida, duas horas após a secagem da amostra. Barra de escala: 500 nm.

A morfologia da partícula é bastante semelhante àquela observada para partículas de FB recém secas, onde há uma região bastante densa no interior da partícula e outra pouco espessa, sendo possível observar nessa partícula alguns pequenos pontos de espessura intermediária, melhor identificados na imagem de 20 eV. Ao redor da partícula observa-se a presença de uma membrana densa de aproximadamente 9 nm de largura. Há duas pequenas partículas, indicadas pelas setas pretas, estando uma associada com a partícula de borracha e a outra sobre o substrato, que não tem seu contraste completamente invertido na imagem de EFTEM, sugerindo tratar-se de material cristalino.¹⁹¹

Mapas elementares de carbono (C), cálcio (Ca), oxigênio (O), nitrogênio (N), fósforo (P) e enxofre (S) foram obtidos para esta partícula e estão apresentadas na Figura 3.1.7.2.2.3.

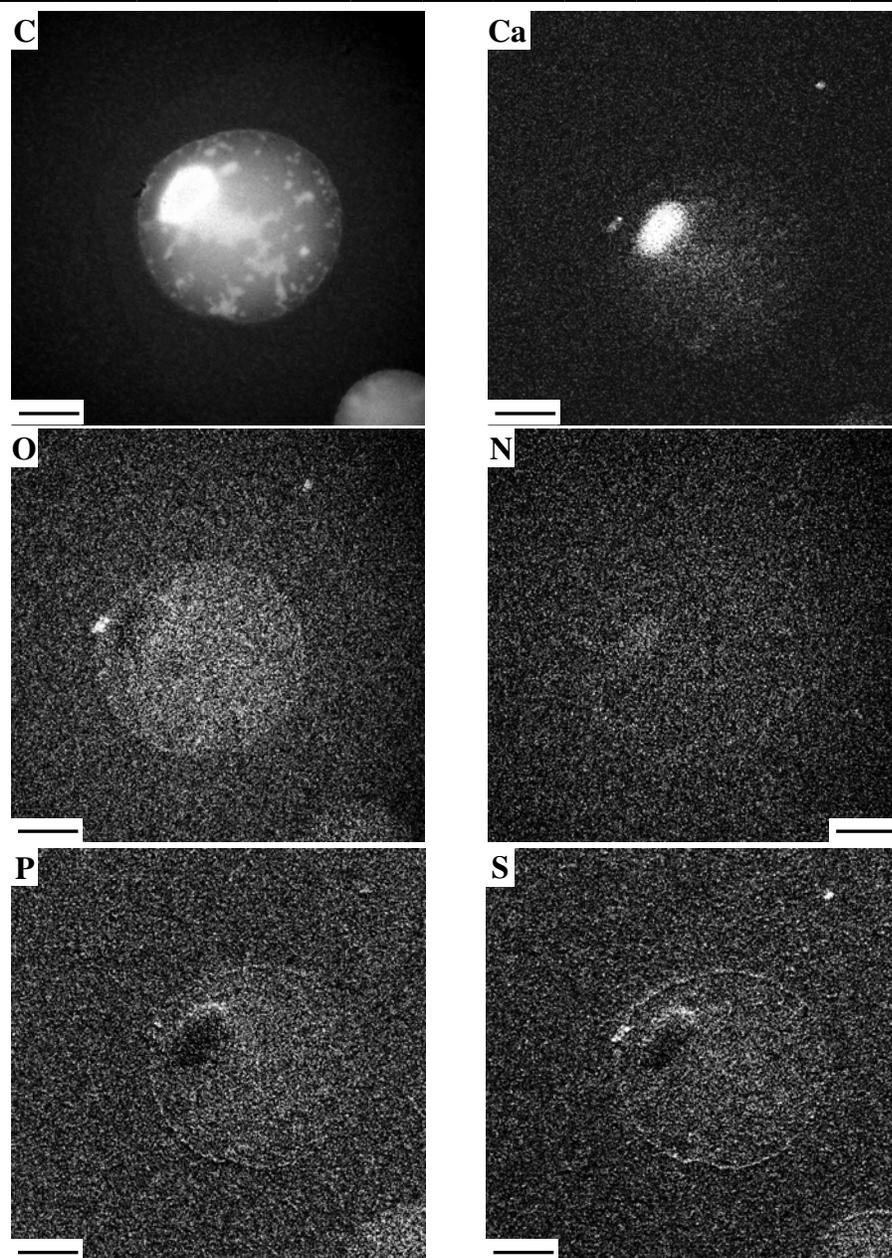


Figura 3.1.7.2.2.3. Mapas elementares de carbono (C), cálcio (Ca), oxigênio (O), nitrogênio (N), fósforo (P) e enxofre (S) da partícula da FBA mostrada na imagem de campo claro da Figura 3.1.7.2.2.2. Barra de escala: 500 nm.

O mapa de carbono mostra sinal intenso nas regiões mais espessas da amostra e confirma tratar-se do microgel observado nas partículas de FB, e que tem associada a elas um forte sinal de Ca, um discreto acúmulo de O e N e com pouco P e S. Nestes mapas observa-se ainda que Ca, O, N, P e S se distribuem uniformemente na parte menos espessa da partícula e que todos esses elementos, exceto Ca, também estão presentes no fundo das

imagens. A membrana em torno da partícula de borracha apresenta sinal mais intenso de O, P e S. A pequena partícula densa e escura, indicada com a seta preta na imagem de campo-claro na Figura 3.1.7.2.2.2 apresenta sinal intenso de Ca, P, O e S. A outra partícula, indicada com a seta vermelha, contém Ca, O e S, mas não P.

Após duas semanas da preparação e secagem da amostra foram obtidas novas imagens de campo claro e de energia filtrada de uma partícula e que estão apresentadas na Figura 3.1.7.2.2.4.

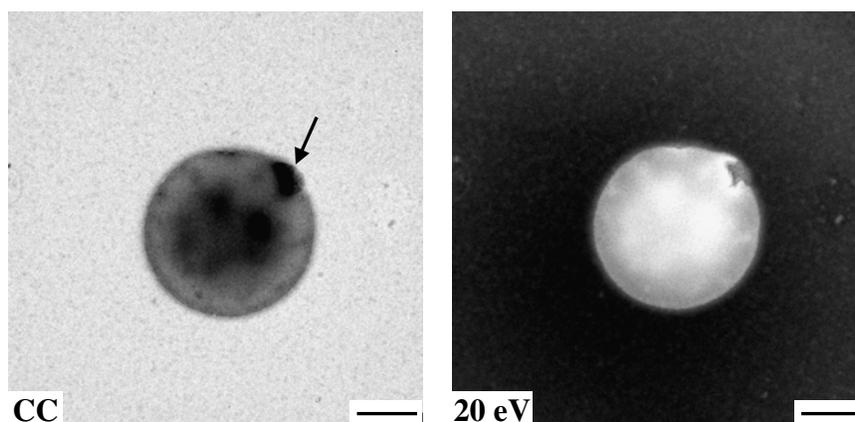


Figura 3.1.7.2.2.4. Imagem de campo claro (CC) e de energia filtrada (20 eV) de uma partícula da FBA, obtidas duas semanas após a secagem da amostra. Barra de escala: 500 nm.

Observa-se na imagem de campo claro que a partícula apresenta a mesma morfologia descrita para a amostra recém-preparada: regiões densas no interior e a presença de uma membrana. Uma nanopartícula, bastante densa, é vista na borda da partícula, como indicado pela seta na imagem de campo-claro, e que tem seu contraste parcialmente invertido na imagem de EFTEM, indicando tratar-se de nanopartícula de composição química diferenciada.

Os mapas elementares de carbono (C), cálcio (Ca), oxigênio (O), nitrogênio (N), fósforo (P), enxofre (S) e sódio (Na) obtidos para esta partícula estão apresentados na Figura 3.1.7.2.2.5.

De acordo com os mapas, C se distribui por toda a partícula de borracha, sendo o sinal mais intenso nas regiões mais densas, onde o sinal de Ca também é mais forte.

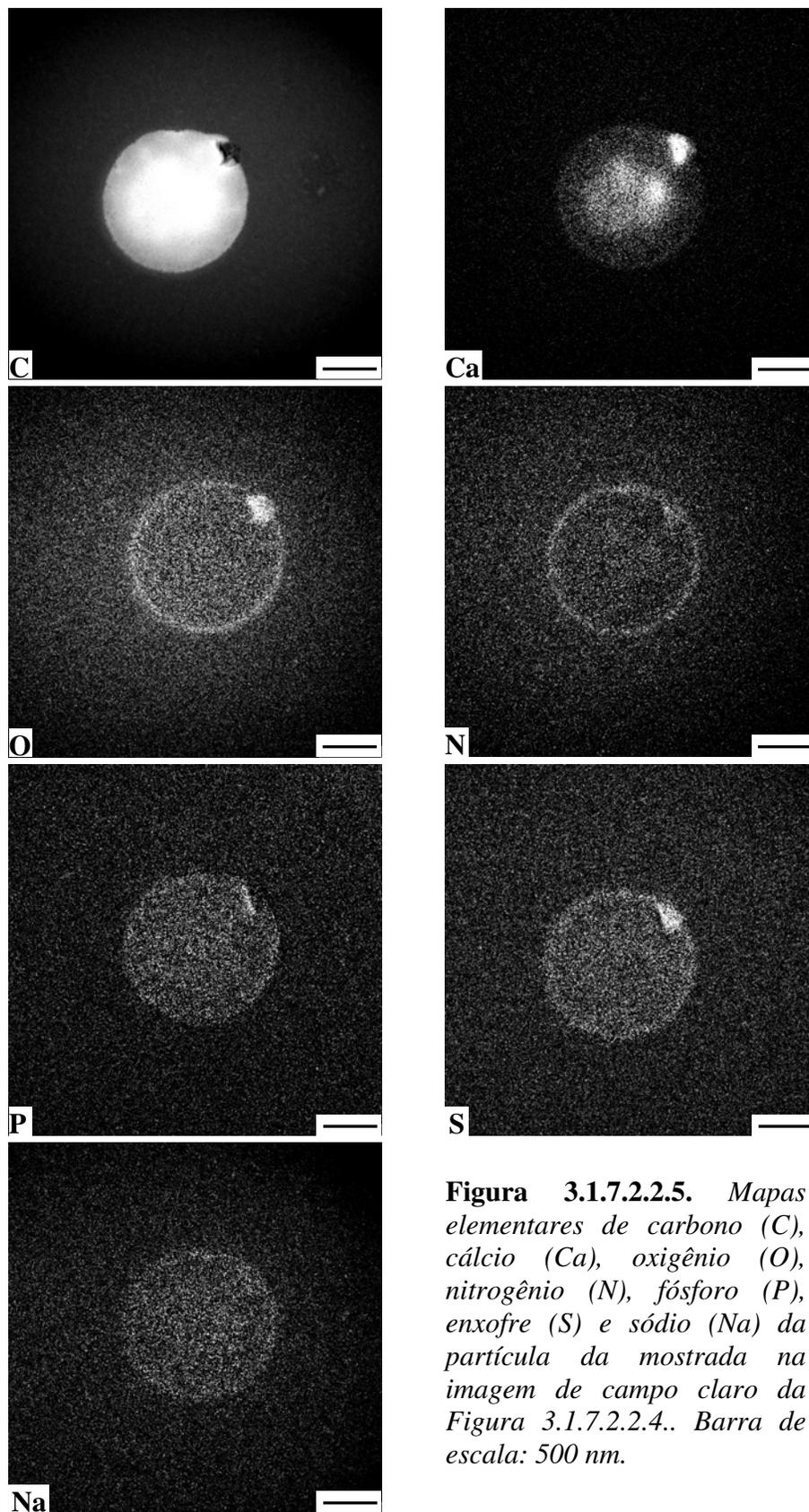


Figura 3.1.7.2.2.5. Mapas elementares de carbono (C), cálcio (Ca), oxigênio (O), nitrogênio (N), fósforo (P), enxofre (S) e sódio (Na) da partícula da mostrada na imagem de campo claro da Figura 3.1.7.2.2.4.. Barra de escala: 500 nm.

Nos mapas de O, N, P e S verifica-se que estes elementos se distribuem por toda a borracha, mas apresentando acúmulo na região da membrana que reveste a partícula. O Na apresenta uma distribuição bastante uniforme sem apresentar regiões de acúmulo, não sendo, portanto associado com a região de formação de gel.

A nanopartícula densa na borda apresenta um acúmulo de C e de P no seu lado esquerdo, na região da interface entre a pequena partícula e a borracha, indicando o caráter compatibilizador dos fosfolipídios. Sinais intensos de Ca, O e S e apenas fraco de Na, indicam que a nanopartícula é inorgânica, provavelmente sulfato de cálcio hidratado ou sulfato de cálcio e sódio hidratado e, portanto da mesma natureza que as nanopartículas cristalinas em FB e que foram caracterizadas por difração de elétrons. O mapa de N mostra a presença deste elemento, embora o sinal seja pouco intenso.

Após seis meses da preparação e secagem desta amostra, sobre o porta-amostra, foram obtidas novas imagens de campo claro, de energia filtrada e mapas elementares de C, Ca, O e S de uma partícula da FBA, que estão apresentadas na Figura 3.1.7.2.2.6.

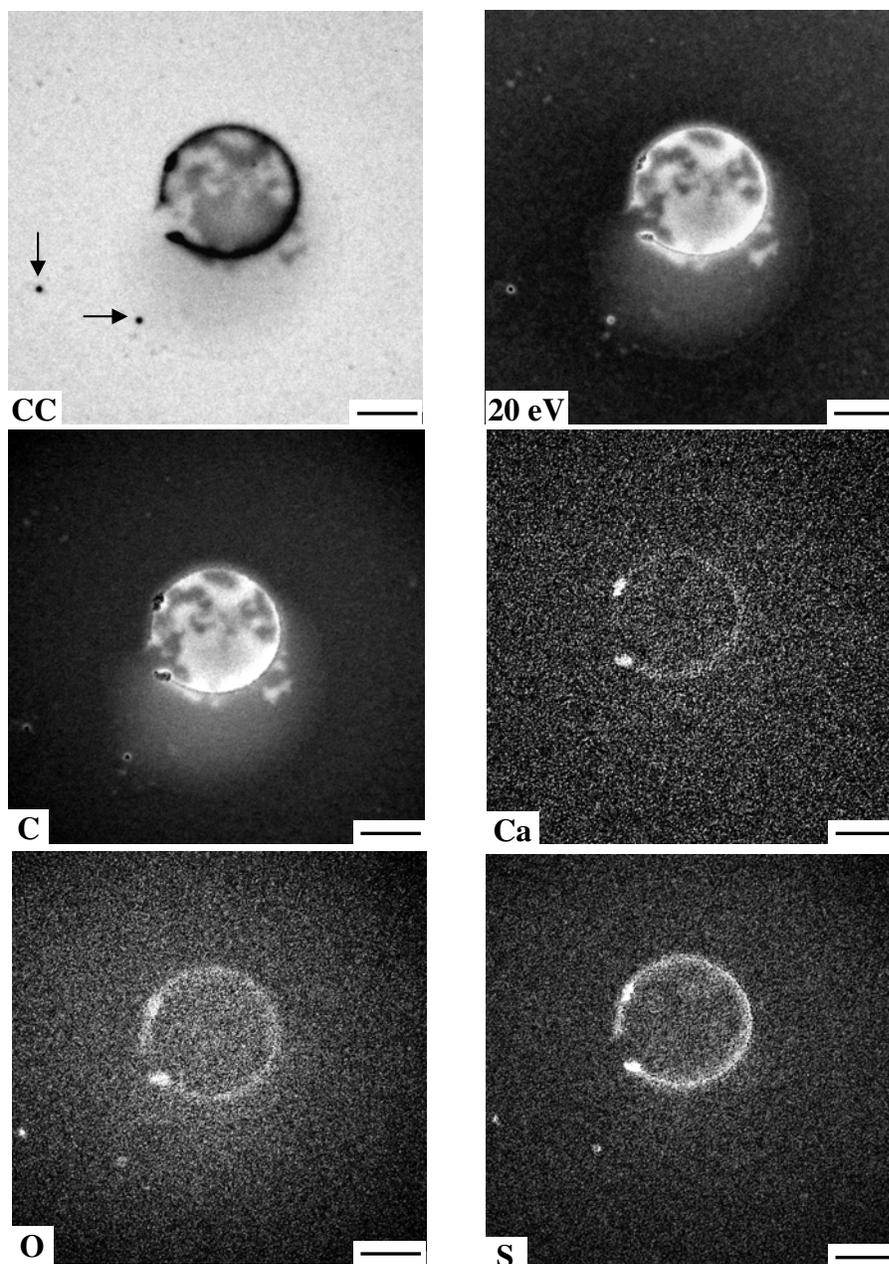


Figura 3.1.7.2.2.6. *Imagem de campo claro (CC), de energia filtrada (20 eV) e mapas elementares de carbono (C), cálcio (Ca), oxigênio (O) e enxofre (S) de uma partícula da FBA, obtidas seis meses após secagem da amostra. Barra de escala: 500 nm.*

Na imagem de campo-claro é bastante nítido que a membrana se rompeu e parte do conteúdo polimérico extravasou fluindo sobre o porta-amostra de microscopia, ficando parte da borracha ainda retida no interior da partícula e interconectada com a membrana.

Esta região imóvel e densa é a fração gel formada nas partículas de borracha, sendo perfeitamente observado na imagem de energia filtrada (20 eV). Outras imagens de campo-claro de diferentes partículas estão apresentadas no Anexo VI.

A membrana espessa é rica em Ca, S e O, como também as duas partículas inorgânicas localizadas na borda, à esquerda da partícula. Outras duas nanopartículas, indicadas pelas setas pretas na imagem de campo-claro, apresentam acúmulo de S e O.

Os resultados obtidos com as micrografias e mapas elementares das partículas da FBA permitem descrevê-las assim: as partículas estabilizadas com amônia, independentemente do tempo de envelhecimento, apresentam formas esféricas com regiões bastante densas e uma membrana estável na borda. Não se observa a formação de cristais inorgânicos dispersos com o rompimento da membrana. No entanto, observa-se a presença de nanopartículas inorgânicas, como CaSO_4 hidratado, de composição semelhante àquelas observadas na FB e que ficam retidas na membrana.

As partículas são ricas em C e apresentam acúmulo deste elemento como também de Ca nas regiões mais densas. Como foi observado nas partículas da FB, as regiões densas com acúmulo de Ca, são atribuídas a formação do microgel. A membrana rica em O, N, P e S é atribuída à membrana proteico-fosfolipídica associada com as partículas de borracha. Certamente há contribuição de amônia no sinal de N. Sinais significativos de Ca e Na, observados na região da membrana, são atribuídos aos contraíons associados com grupos aniônicos, que se depositam na superfície das partículas e que são responsáveis pela sua estabilização.

Os resultados obtidos com as micrografias e mapas elementares das partículas em FB e FBA permitiram construir um modelo, envolvendo vários desdobramentos, relativos ao envelhecimento e estabilização com amônia, de acordo com a Figura 3.1.7.2.2.7: na dispersão da FB as partículas são estabilizadas por uma membrana constituída de proteína e fosfolipídio, conferindo carga negativa à partícula. As proteínas denominadas de integrais são aquelas também chamadas de intracelulares, e estão interagindo fortemente com as cadeias hidrofóbicas dos fosfolipídios. As proteínas não integrais ou extracelulares são

aquelas que estão interagindo apenas eletrostaticamente com as cabeças de grupos dos fosfolipídios, que em pH neutro, são carregados positivamente.

Em consequência da adição de amônia, na dispersão da FBA, a membrana sofre modificações, onde as proteínas, antes em equilíbrio com os fosfolipídios na interface da partícula com o soro do látex, sofrem mudanças importantes: as proteínas não integrais são removidas da interface com os fosfolipídios devido à hidrólise dos grupos de cabeça polares, como colina, ficando solubilizadas no soro e sendo posteriormente removidas na centrifugação, ou ainda pela diminuição da carga positiva total dos fosfolipídios.¹³ Já as proteínas integrais sofrem mudanças estruturais que levam a sua desnaturação, tornando-as insolúveis e adsorvendo fortemente nas partículas do látex.

Os fosfolipídios, por outro lado, sofrem uma lenta hidrólise, permitindo que as partículas sejam estabilizadas pelos carboxilatos de ácidos graxos, bem como por grupos polares na proteína que desnaturou e que se rearranjam na superfície. As partículas têm formas aproximadamente esféricas e a membrana é mais fluída nas partículas de FB e mais estável em FBA.

Quando os látices são armazenados por longo tempo, há a formação de uma região densa no interior das partículas. Esta região densa apresenta acúmulo de elementos como C, O, S e Ca e atribui-se a sua existência à formação de microgéis. Este resultado concorda com uma afirmação de Allen e Bristow,¹⁹² segundo a qual a formação de reticulação nas partículas de borracha depende da migração de espécies químicas presentes no soro para dentro da partícula, formando microgéis. Nesta tese o resultado observado é que íons Ca^{2+} aparecem associados com o microgel, o que é um fato novo e nunca antes observado e que indica que o gel na borracha é formado, pelo menos em parte, por ligações iônicas entre íons cálcio e grupos aniônicos, como carboxilatos e carbonilas. Os íons Ca^{2+} presentes no soro do látex migram para o interior das partículas, se associando com as espécies oxigenadas associadas com as cadeias de borracha, ou mesmo formadas devido ao processo de auto-oxidação muito comum em borracha natural. Pode também envolver grupos não covalentemente ligados às cadeias de poli-isopreno, como grupos carboxilatos das proteínas. A formação de reticulação iônica em polímeros está bem caracterizada na literatura.

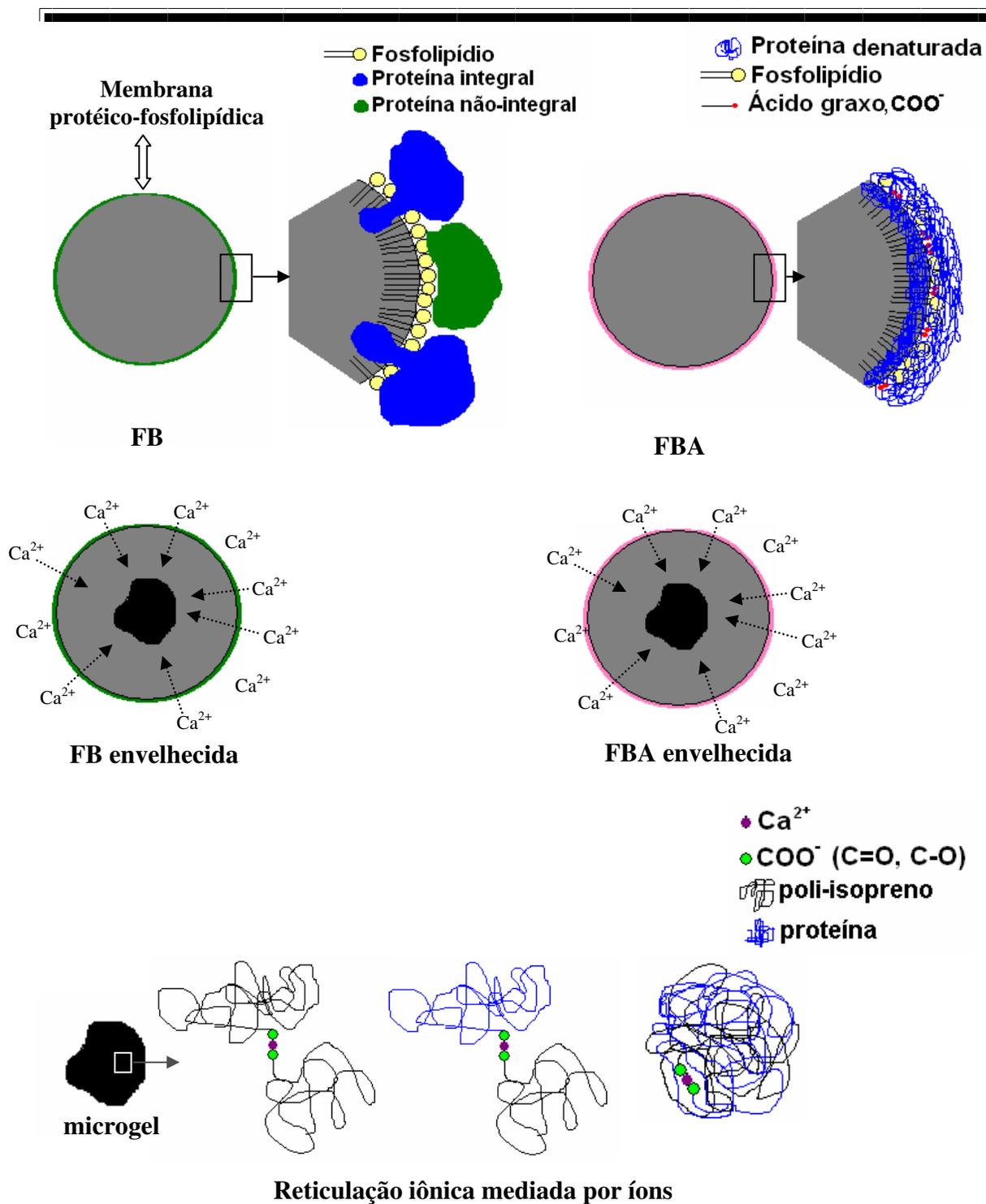


Figura 3.1.7.2.2.7. Modelo das partículas de borracha em FB e FBA na dispersão coloidal recém purificada (topo) e após o envelhecimento com a formação de microgéis (meio), onde as cadeias são reticuladas iônica através da ligação entre grupos oxigenados aniônicos e íons cálcio (abaixo). Os elementos das figuras não estão em escala.

Já no estado seco ocorre a formação de nanopartículas cristalinas, como apresenta o modelo da Figura 3.1.7.2.2.8. Quando as partículas dos látices envelhecidos secam, em virtude da presença do microgel que diminui a fluidez das cadeias de poli-isopreno, é possível observar que a membrana protéico-fosfolipídica se rompe mais facilmente em FB e é mais estável em FBA. Com o rompimento da membrana em FB as cadeias lineares, não reticuladas do polímero podem fluir, enquanto em FBA o rompimento só se dá com tempo muito longo de secagem.

Com uma semana de preparo da amostra, a membrana proteico-fosfolipídica desaparece nas partículas de FB e pequenas nanopartículas cristalinas se formam. Nas partículas de FBA também são observadas estas nanopartículas, mas são em tamanho e número reduzido. Com duas semanas após o preparo da amostra as nanopartículas muito pequenas em FB desaparecem e partículas maiores são observadas, muito possivelmente em consequência de um *ripening*. Estas nanopartículas foram identificadas por difração de elétrons como sendo de sulfato de cálcio e acredita-se que íons Ca^{2+} se associem a sítios contendo sulfato o que leva a precipitação e cristalização deste composto inorgânico, extremamente bem compatibilizado com a borracha devido ao material de caráter anfifílico da membrana.

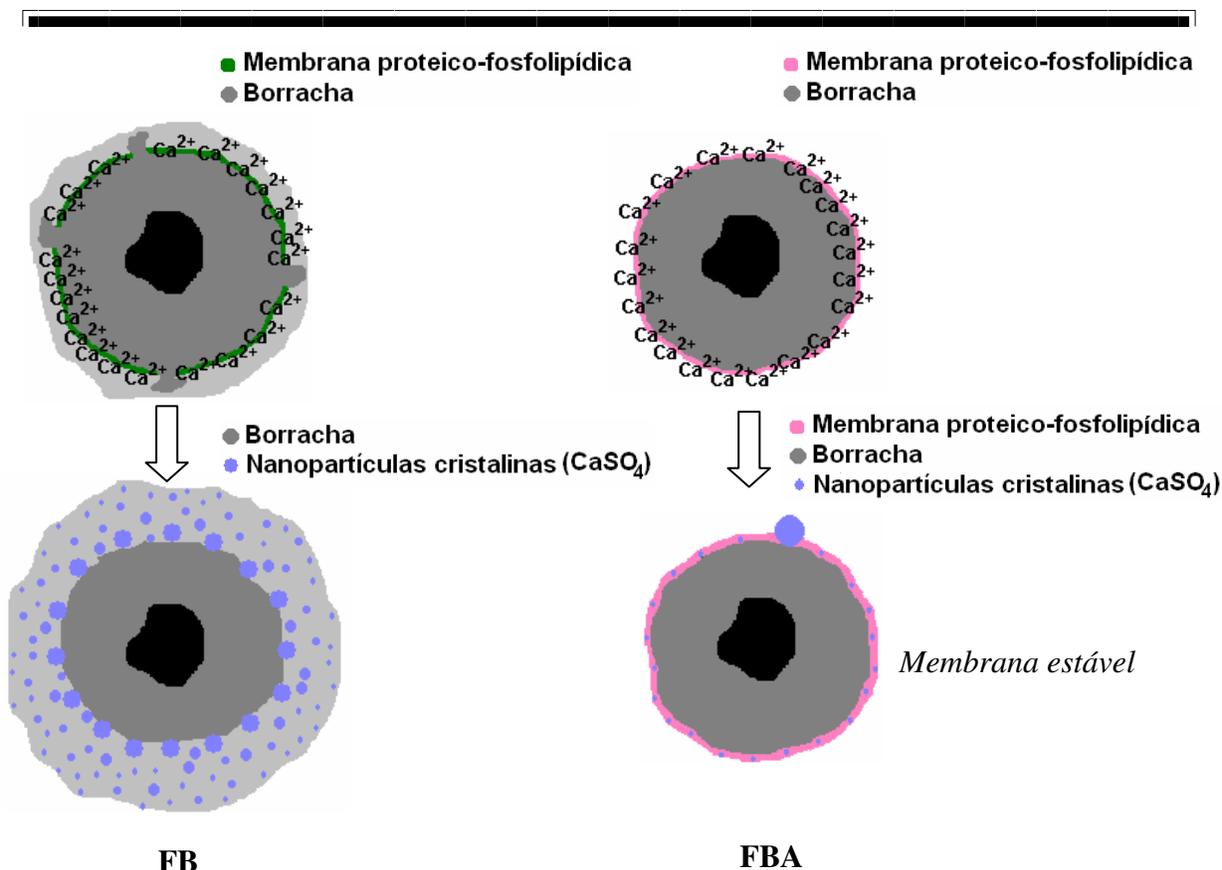


Figura 3.1.7.2.2.8. Modelo de cristalização de nanopartículas nas partículas de borracha secas ao ar, após dois anos de armazenamento dos látexes.

Comparando os resultados obtidos para as partículas da FB e FBA conclui-se que:

- i) as partículas têm regiões densas ricas em cálcio e acredita-se que estas sejam regiões de formação de microgel na borracha, pela formação de ligações iônicas entre grupos carbonílicos e/ou carboxilatos das cadeias de poli-isopreno e/ou de proteínas. Compostos oxigenados foram mapeados na borracha.
- ii) as membranas proteico-fosfolipídicas são estáveis nas partículas da FBA, mas desaparecem nas partículas da FB quando observadas no estado seco.
- iii) observou-se a formação de material nanoparticulado inorgânico cristalino nas partículas secas, identificado como sulfato de cálcio.
- iv) além da formação deste material nanocristalino, outras partículas inorgânicas estão associadas com as partículas de borracha e apresentam uma importante heterogeneidade de composição e uma excelente compatibilidade com a borracha.

3.1.8 Microscopia de força atômica e microscopia de varredura de potencial elétrico

Filmes das amostras FB, FBA, FBD e FBAD foram obtidos pela secagem dos látices sobre mica clivada, à temperatura ambiente, e analisados por AFM/SEPM cerca de duas horas após a secagem. Todos os filmes obtidos são transparentes e estão, portanto coalescidos.

A Figura 3.1.8.1 apresenta imagens de AFM e SEPM do filme de FB.

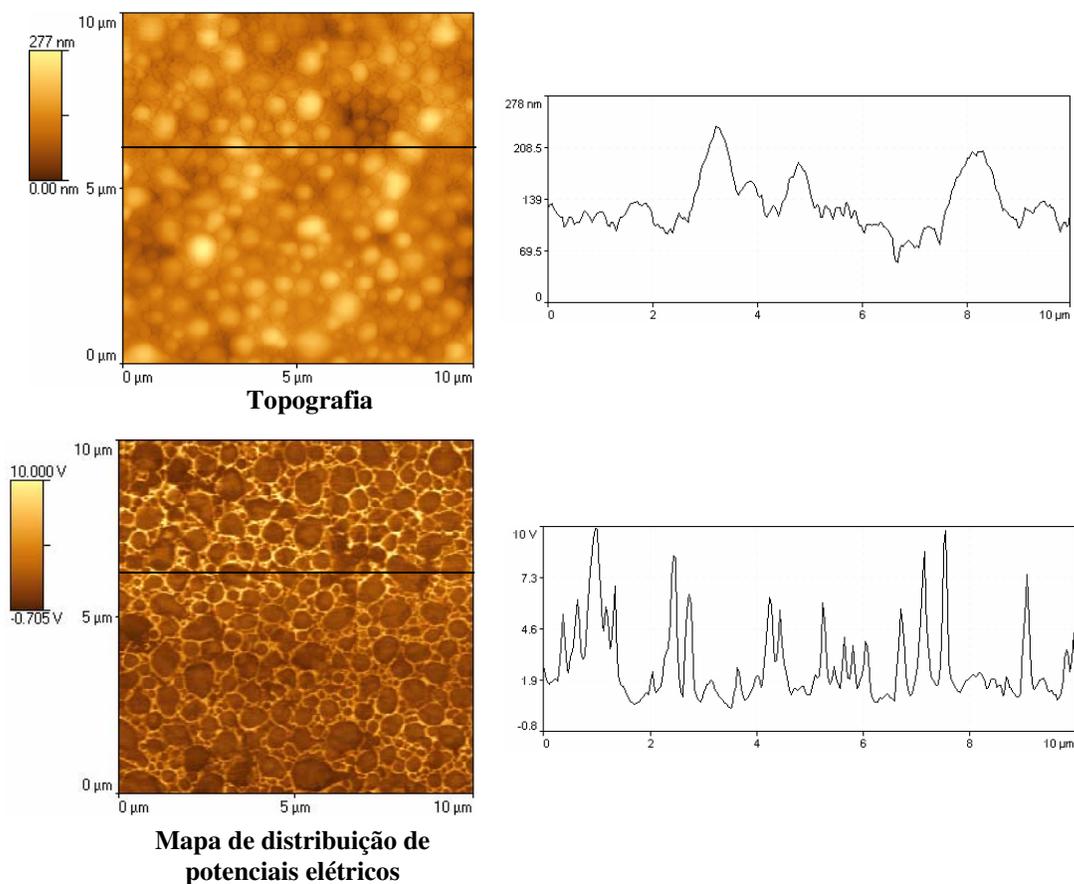


Figura 3.1.8.1. Imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtidas por varredura no modo não-contato do filme de FB. A altura e o potencial elétrico, determinado ao longo das linhas traçadas sobre as imagens, estão plotados nos gráficos à direita.

Na imagem de topografia observa-se que o filme não é liso e, embora coalescido, é possível observar os contornos das partículas, o que indica que as partículas não estão totalmente coalescidas, ou seja, a interdifusão das cadeias poliméricas não é completa. O

maior desnível atinge 277 nm neste campo e outra observação importante é que as projeções planas das partículas não são absolutamente circulares. Não se verifica correlação entre o perfil topográfico e o perfil de potencial elétrico. Os valores de potencial elétrico chamam a atenção, pois a variação máxima atinge 10,7 V, embora do ponto de vista macroscópico, a amostra deva ser eletricamente neutra. Observa-se que as partículas, na imagem de SEPM, têm potenciais mais negativos que a matriz na qual estão dispersas.

O filme produzido com FBD também foi analisado por AFM e SEPM e as imagens obtidas para a região central do filme estão na Figura 3.1.8.2.

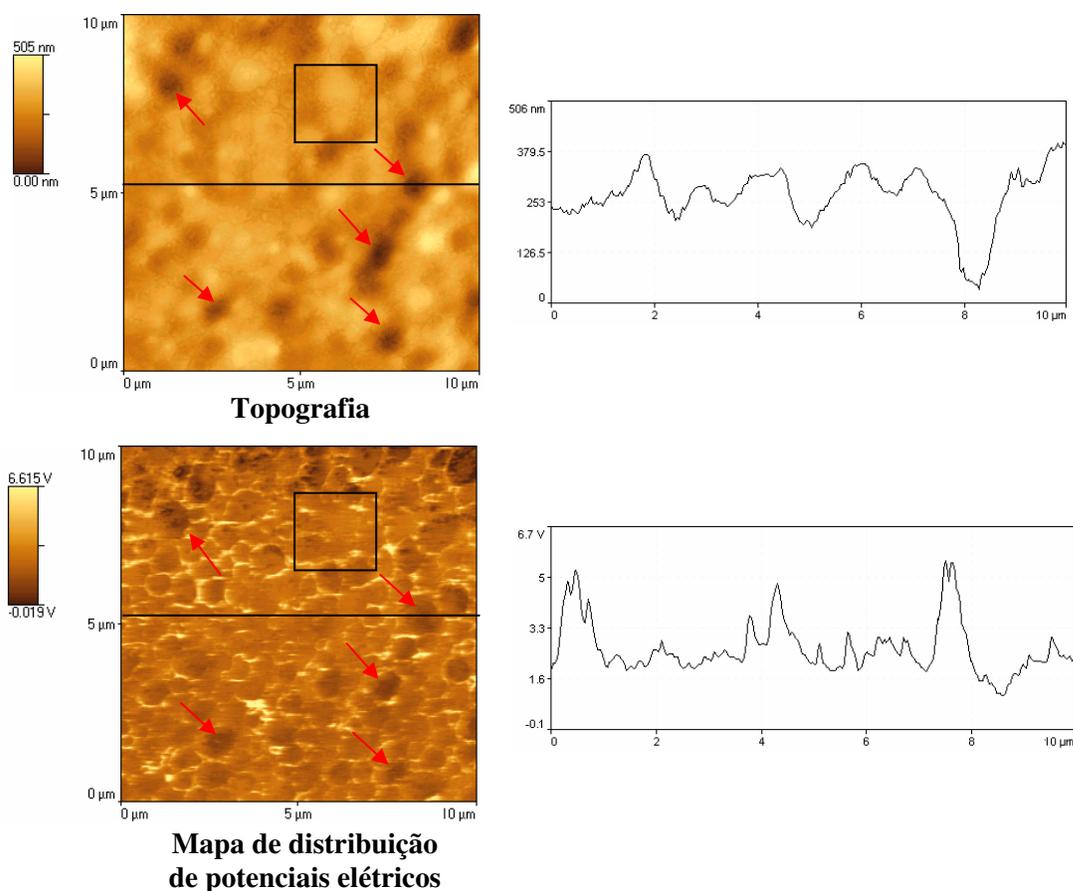


Figura 3.1.8.2. *Imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtidas por varredura no modo não-contato da região central do filme de FBD. A altura e o potencial elétricos, determinado ao longo das linhas traçadas sobre as imagens, estão plotados nos gráficos à direita.*

Na imagem topográfica não é possível observar nitidamente as fronteiras das partículas como no filme de FB, o que sugere que no filme coalescido houve uma avançada interdifusão do polímero. O filme também apresenta regiões mais altas e depressões, com um desnível máximo de 505 nm. A imagem de SEPM mostra um perfil de distribuição de potenciais elétricos semelhante ao filme de FB, ou seja, partículas com potencial elétrico mais negativo dispersas em uma matriz de potencial elétrico mais positivo e uma variação de potencial também elevada, mas menor que a anterior, de 6,5 V. No entanto observam-se grandes áreas (região do quadrado preto) com pouco contraste o que evidencia a coalescência das partículas e a distribuição mais uniforme das cargas.

Tanto no filme de FB quanto de FBD, também há variação de distribuição de potencial elétrico: algumas partículas têm potencial mais negativo que outras, indicando que existe entre elas uma heterogeneidade de carga.

O que também chama a atenção é a formação de depressões que mostram uma correlação parcial com partículas de potencial elétrico bastante negativo, como mostram as partículas indicadas pelas setas vermelhas na imagem de SEPM da Figura 3.1.8.2.

A superfície dos filmes de FB e FBD pode ser melhor visualizada pela imagem tridimensional conforme mostra a Figura 3.1.8.3.

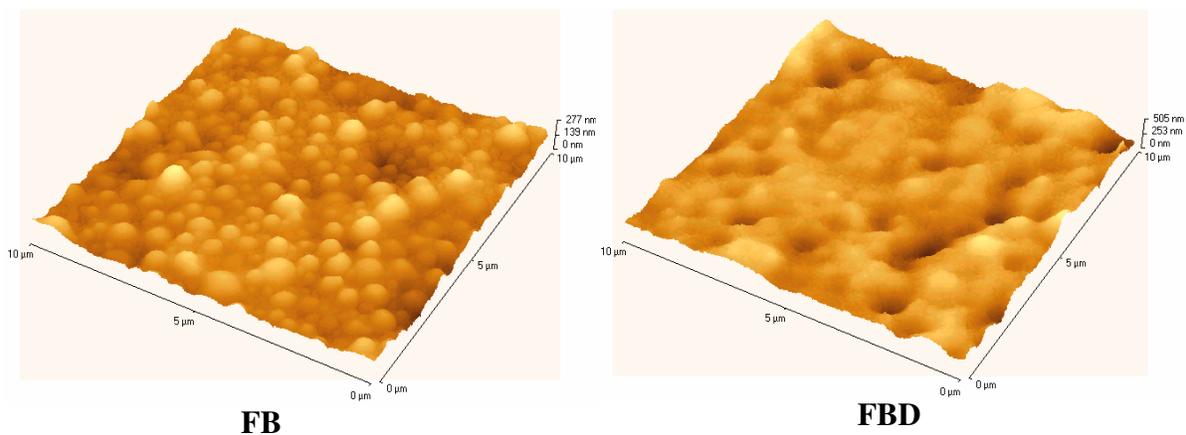


Figura 3.1.8.3. *Imagens tridimensionais de AFM (topografia) obtida por varredura no modo não-contato para o filme de FB e FBD.*

Na imagem tridimensional do filme de FB é possível visualizar as partículas de borracha, indicando que as partículas não estão totalmente coalescidas.

No filme de FBD a coalescência das partículas é mais acentuada embora o desnível máximo seja maior. Estas depressões coincidem com regiões de acúmulo de material de potencial elétrico mais negativo. Ou seja, as partículas da FBD coalescem mais rapidamente porque parte do material que impedia sua coalescência na FB foi removido na diálise: íons, compostos hidrofílicos, proteínas, polipeptídios e outras substâncias orgânicas.

Se a diferença elétrica no filme de FB é pronunciada, também há uma variação das propriedades viscoelásticas, como pode ser observado na imagem de contraste de fase apresentada na Figura 3.1.8.4.

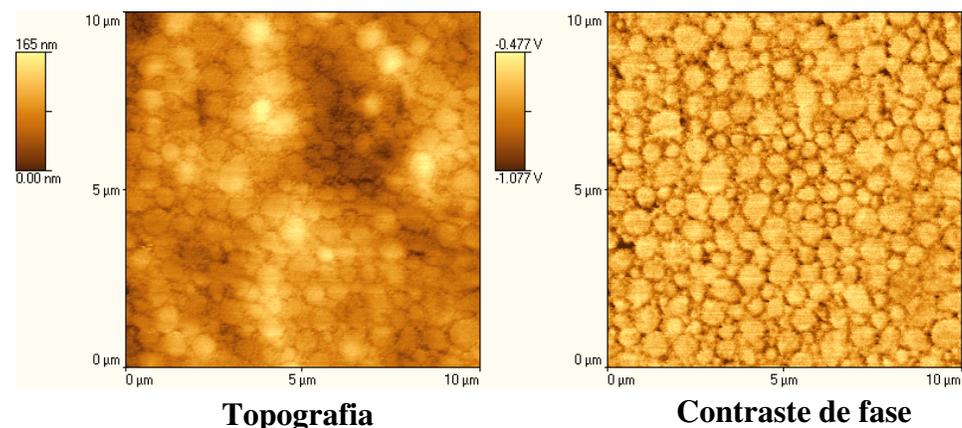


Figura 3.1.8.4. Imagem de AFM de contato periódico (topografia) e de contraste de fase de um filme de FB. As regiões escuras e claras na imagem de contraste de fase correspondem a domínios mais duros e moles, respectivamente.

A imagem de contraste de fase, obtida em modo contato periódico na AFM, permite observar variações de viscoelasticidade em materiais, mesmo que sejam diferenças muito pequenas.⁹⁷ Nesta imagem as partículas aparecem brilhantes, representando as regiões mais moles ou de menor módulo elástico, enquanto o material dos interstícios é mais escuro caracterizando se tratar de material mais duro. A formação de filmes não coalescidos de látex de poli(acetato de vinila) (PVAc) contendo poli(álcool vinílico) (PVA) mostra o mesmo perfil, também utilizando técnica de contraste de fase: partículas mais moles de PVAc embebidas em uma matriz mais dura de PVA, que impede a coalescência das

partículas, devido à cristalização das cadeias de PVA. Diminuindo a quantidade de PVA diminui a rugosidade e o contraste de fase dos filmes, sendo menos perceptíveis as variações viscoelásticas e, portanto mais coalescidos.⁵⁹ Pode-se inferir que o material mais duro na interface das partículas de FB impede a completa interdifusão das cadeias poliméricas no intervalo de tempo observado.

O filme obtido de FBA também apresenta perfis topográfico e de distribuição de potencial elétrico muito distintos dos de FB, como mostram as Figuras 3.1.8.5 e 3.1.8.6.

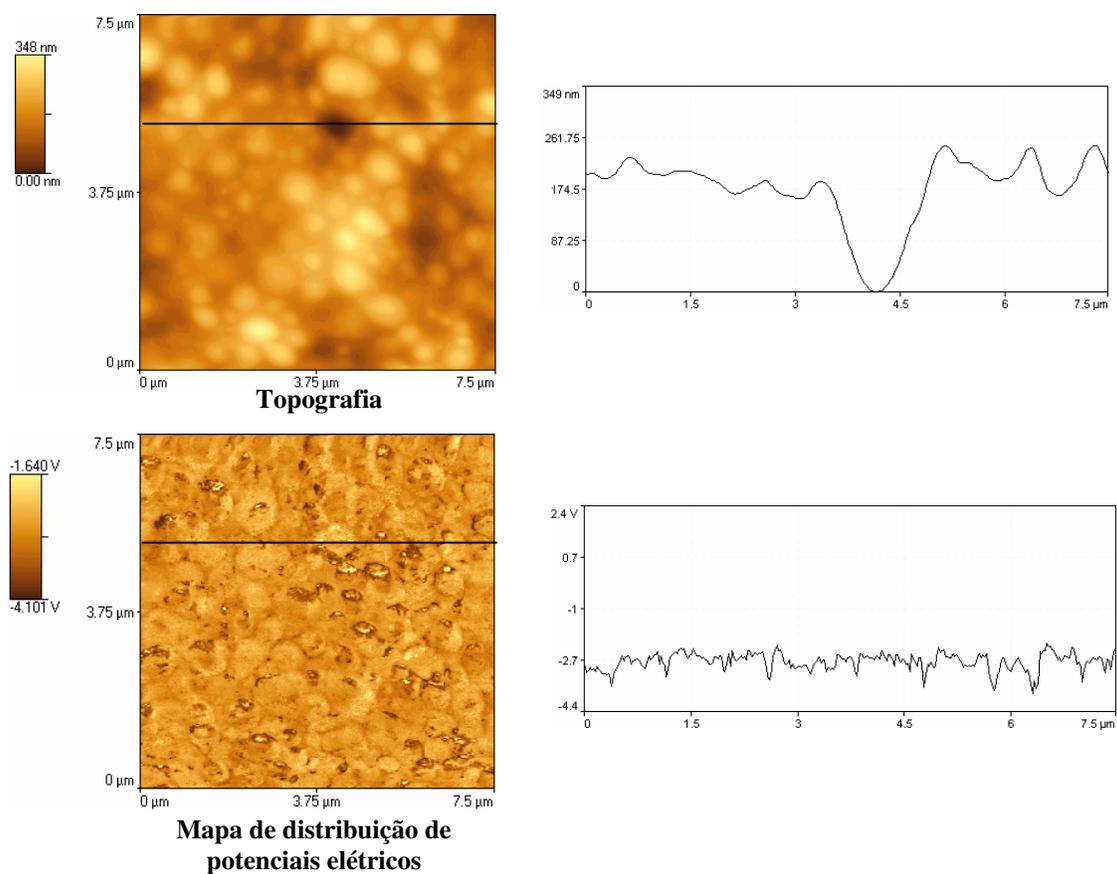


Figura 3.1.8.5. *Imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtidas por varredura no modo não-contato do mesmo campo, no centro do filme de FBA. A altura e o potencial elétricos, determinados ao longo das linhas traçadas sobre as imagens estão plotados nos gráficos à direita.*

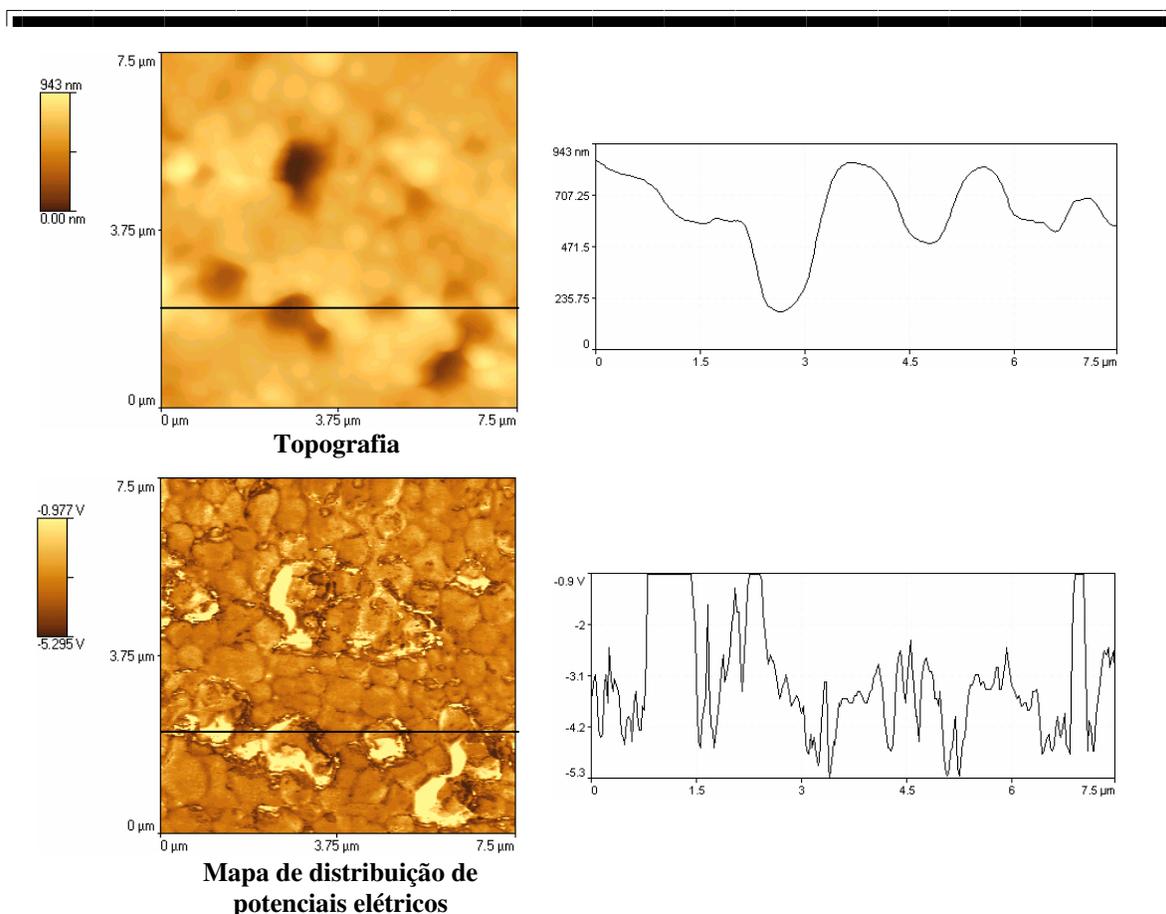


Figura 3.1.8.6. *Imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtidas por varredura no modo não-contato na borda do filme de FBA. A altura e o potencial elétrico determinados ao longo das linhas traçadas sobre as imagens estão plotados nos gráficos à direita.*

As imagens da Figura 3.1.8.5 foram obtidas em uma região mais ao centro do filme, enquanto as imagens da Figura 3.1.8.6 foram obtidas para a área mais próxima à borda do filme.

No centro do filme a topografia é semelhante àquela observada para o filme da FB, na qual as fronteiras das partículas de borracha são visíveis. O filme apresenta elevações com um desnível máximo que atingem 348 nm. Verifica-se que não há correspondência entre o perfil topográfico e o perfil de potencial elétrico, cuja variação máxima é menor do que 2,5 V.

Diferentemente da região central, a borda do filme apresenta uma topografia com variações suaves, mas com desnível máximo elevado, de 943 nm. A coalescência das

partículas é acentuada e não permite distinguir facilmente as fronteiras das partículas. Os perfis de variação topográfica e de variação de potencial elétrico são muito diferentes.

As imagens elétricas mostram ainda aspectos bastante interessantes: as fronteiras entre partículas são menos perceptíveis que na ausência de amônia e as variações máximas de tensão são menores. Na região próxima à borda a variação máxima de potencial elétrico chega a 4,3 V, onde as depressões bastante pronunciadas acumulam cargas positivas, enquanto que na região mais ao centro não ultrapassa 2,5 V.

A diferença topográfica dos filmes na região central e periférica pode ser mais bem visualizada através da simulação de iluminação de imagens por software, a 90° da esquerda para a direita, que permite observar algumas características do filme de FBA nas duas regiões. A Figura 3.1.8.7 mostra as imagens topográficas das Figuras 3.1.8.5 e 3.1.8.6 iluminadas a 90° da esquerda para a direita.

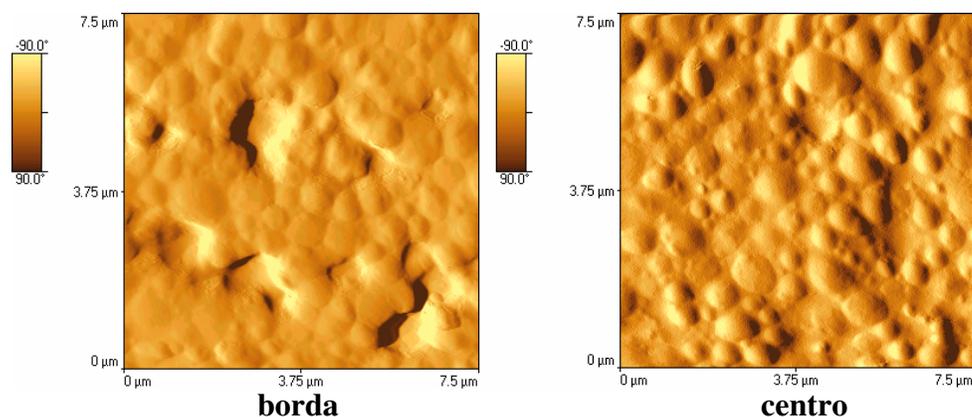


Figura 3.1.8.7. *Imagens de AFM (topografia) com simulação de iluminação da região da borda e do centro do filme de FBA.*

Observa-se na imagem da borda do filme alguns detalhes que não são vistos na imagem do centro do filme: 1.) as partículas estão mais coalescidas, pois é mais difícil observar suas fronteiras; 2.) há depressões, nesta região do filme.

Na imagem do centro do filme, as fronteiras das partículas são mais visíveis, indicando que esta região está menos coalescida que a região da borda. A coalescência menos acentuada no centro do filme decorre da observação de que um filme de látex seca das bordas para o centro, como descrito por Keddie³⁹ e Hwa¹⁹³.

As imagens de AFM e SEPM obtidas para o filme da FBAD estão na Figura 3.1.8.8.

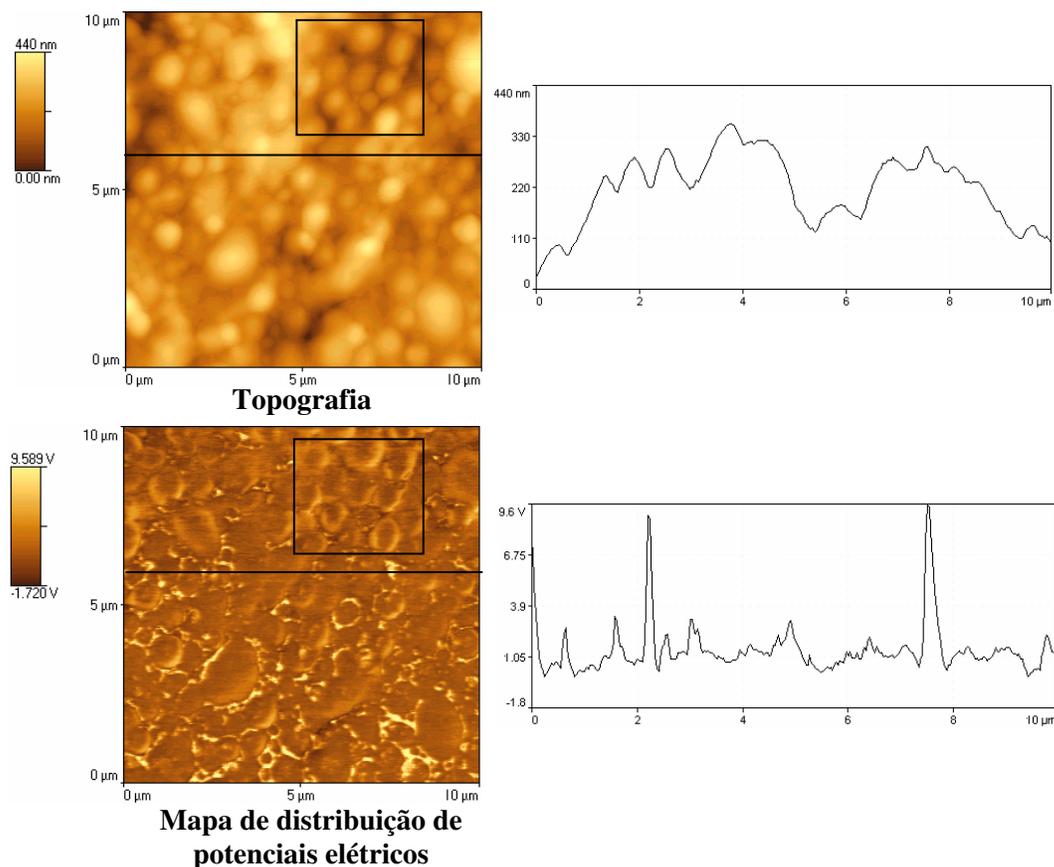


Figura 3.1.8.8. *Imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtidas por varredura no modo não-contato da região central do filme da FBAD. A altura e o potencial elétrico determinados ao longo das linhas traçadas sobre as imagens estão plotados nos gráficos à direita.*

O filme de FBAD não apresenta topografia semelhante a do filme de FBA (Figura 3.1.8.5), e apresenta um desnível máximo de 440 nm.

As partículas na imagem de SEPM têm, na sua maioria, potencial elétrico mais negativo do que o material que compõe a interface. Algumas partículas apresentam um padrão de distribuição de potenciais elétricos diferente do que foi até então observado. O conjunto delimitado pelo quadrado nas imagens de AFM e SEPM são apresentadas em maior aumento na Figura 3.1.8.9.

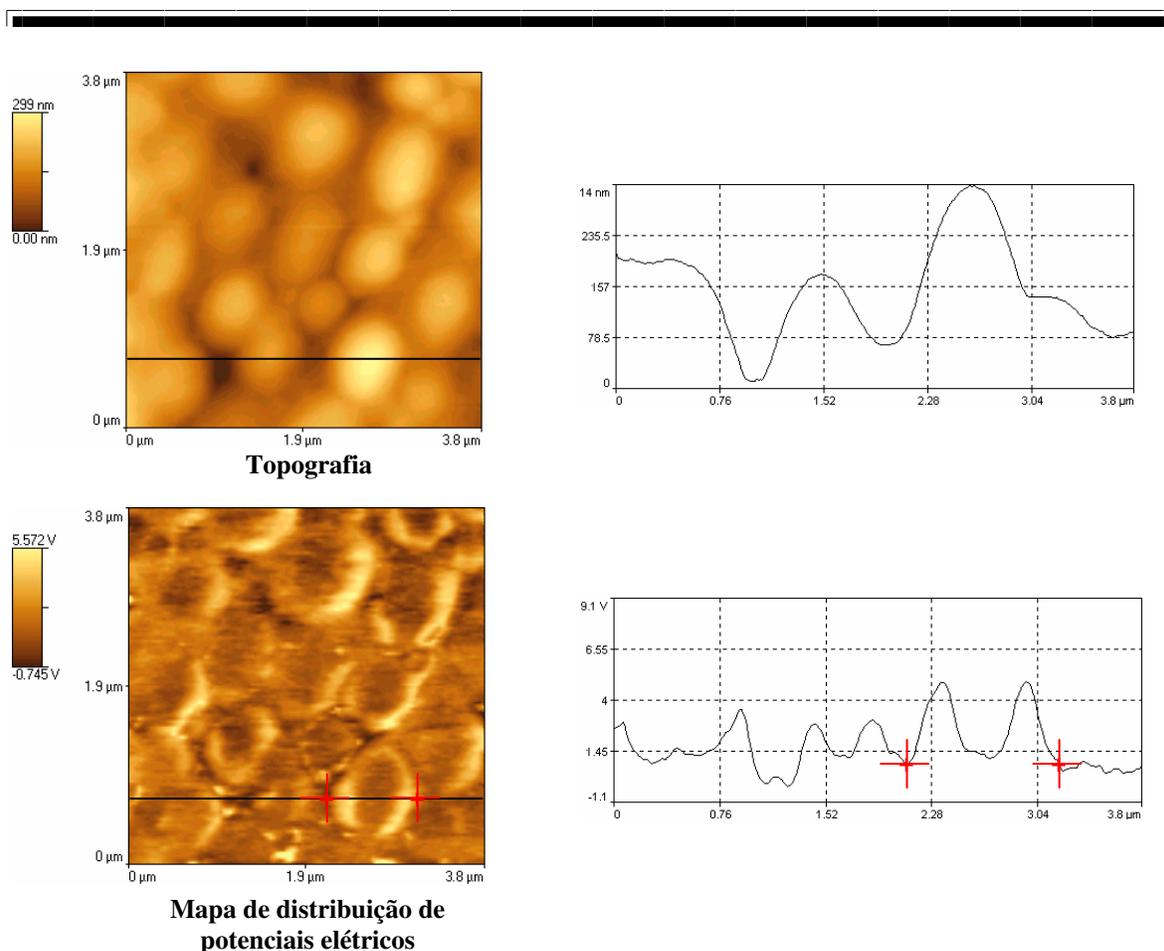


Figura 3.1.8.9. *Imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) em maior aumento da região delimitada pelo quadrado preto na Fig. 3.1.8.8, no filme da FBAD. A altura e o potencial elétrico determinados ao longo das linhas traçadas sobre as imagens estão plotados nos gráficos à direita.*

Nestas imagens é possível observar que os centros das partículas têm um potencial mais negativo do que as bordas. A diferença de potencial elétrico entre a borda e o centro na partícula marcada com cruzes vermelhas é de 3,7 V, enquanto a diferença entre máximo e mínimo medido na imagem original (Figura 3.1.8.8) é de 11,3 V, superior à variação de potencial no filme da FBA.

As superfícies dos filmes de FBA e FBAD podem ser mais bem visualizadas em imagens tridimensionais conforme mostra a Figura 3.1.8.10.

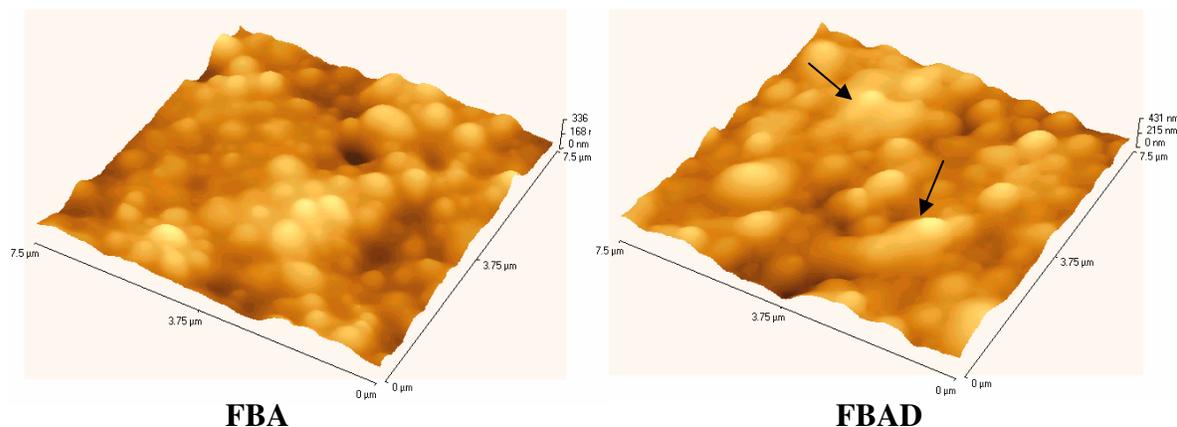


Figura 3.1.8.10. *Imagens tridimensionais de AFM (topografia) obtida por varredura no modo não-contato para o filme de FBA e FBAD.*

Comparando as imagens verifica-se que o filme de FBAD apresenta regiões onde alguns aglomerados de partículas estão parcialmente coalescidos (veja setas indicativas pretas na imagem), enquanto o filme de FBA apresenta regiões com partículas menos coalescidas. As fronteiras das partículas são mais nítidas no filme de FBA do que no filme de FBAD onde é mais difícil distingui-las.

Os filmes de FB e FBA podem ser também comparados e as superfícies dos filmes podem ser mais bem visualizadas em escala menor, como mostra a Figura 3.1.8.11.

Os filmes foram analisados duas horas após a secagem e como se observa não estão totalmente coalescidos. Em um polímero com temperatura de transição vítrea, T_g , muito baixa (cerca de -63°C), não se espera que seja possível observar o contorno das partículas, no equilíbrio, uma vez que o filme é nivelado sob a ação de tensão superficial.

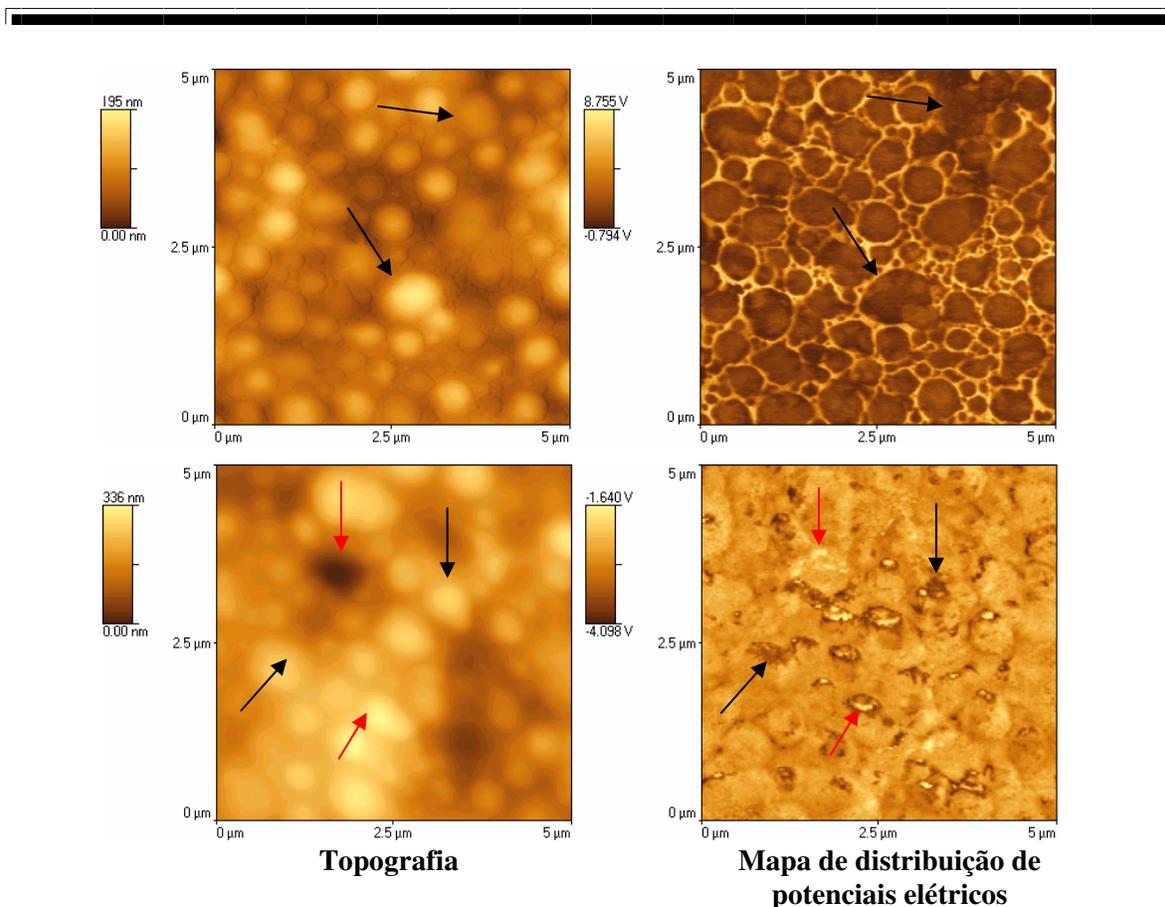


Figura 3.1.8.11. *Imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtidas por varredura no modo não-contato da região central dos filmes de FB (acima) e FBA (abaixo).*

Os mapas de distribuição de potenciais elétricos são bastante distintos, pois o filme de FB apresenta partículas de potencial elétrico negativo com relação ao potencial da matriz, enquanto o filme de FBA apresenta uma superfície formada por uma matriz uniforme com pequenos domínios dispersos negativos. No entanto observa-se que tanto no filme de FB quanto em FBA há pontos de acúmulo de material com potencial muito negativo, como indicam as setas pretas. Mas também se observa o acúmulo de material com potencial elétrico bastante positivo, tanto em pontos mais elevados na superfície quanto em regiões de depressão no filme de FBA, como indicam as setas vermelhas.

A superfície dos filmes da FBD e FBAD também podem ser melhor visualizadas em escala menor, como mostra a Figura 3.1.8.12.

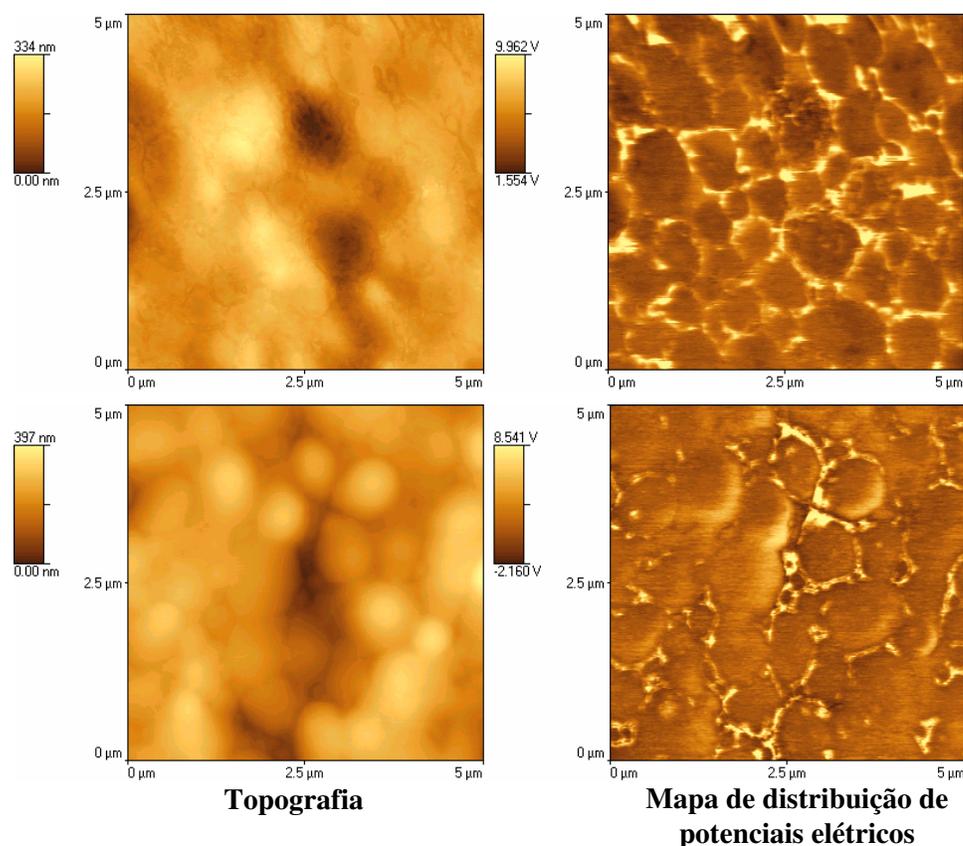


Figura 3.1.8.12. *Imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtidas por varredura no modo não-contato da região central dos filmes da FBD (acima) e FBAD (abaixo).*

Os filmes das amostras dialisadas FBD e FBAD mostram topografias bastante distintas. As fronteiras das partículas no filme de FBD não são muito perceptíveis, sugerindo uma maior interdifusão do material polimérico.

No filme de FBAD é possível observar as fronteiras das partículas, indicando que o processo de coalescência é menos acentuado nesta amostra do que em FBD.

Para facilitar a interpretação das imagens topográficas foram determinados os parâmetros de rugosidade dos filmes da FB, FBA, FBD e FBAD, utilizando-se sempre as varreduras de 5 x 5 μm (Figuras 3.1.8.11 e 3.1.8.12) e seguindo procedimento descrito na seção 2.15.1.1. A Tabela 3.1.8.1 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 3.1.8.1. Parâmetros de rugosidade dos filmes da FB, FBA, FBD e FBAD obtidos a partir das imagens topográficas do centro do filme.

Parâmetro	FB	FBA	FBD	FBAD
$Z_{máx}/nm$	195	336	333	397
Z_n/nm	79	178	187	212
R_a/nm	21	48	38	49
R_{rms}/nm	27	59	51	63
A_s/A_p	1,052	1,036	1,124	1,080
D_S	2,21	2,35	2,23	2,33
D_L	1,43	1,33	1,38	1,30

$Z_{máx}$: Variação máxima entre a base e o topo da imagem; Z_n : é altura média; R_a : rugosidade média; R_{rms} : é definido como a raiz quadrada do valor médio dos quadrados da distância vertical dos pontos do valor médio da altura da imagem; A_s/A_p : relação entre a área superficial e a área projetada; D_S : dimensão fractal de superfície, D_L : dimensão fractal de linha.

Os filmes apresentam uma altura máxima que varia de 195 a 397 nm, sendo que o filme de FB apresenta a superfície mais plana, enquanto o filme da FBAD apresenta a superfície mais rugosa de acordo com os parâmetros de $Z_{máx}$, Z_n , R_a e R_{rms} .

A relação A_s/A_p apresentou os maiores valores para os filmes das amostras dialisadas, chegando a 1,124.

As dimensões fractais de linha (D_L) e de superfície (D_S) foram calculadas segundo o método de “contagem de caixas” e “o método do lagos”, respectivamente, e os gráficos gerados estão na Figura 3.1.8.13.

Na análise da dimensão fractal de superfície, a inclinação da curva varia conforme o perímetro das ilhas resultantes da formação dos lagos. Os valores de D_S calculados estão apresentados na Tabela 3.1.8.1 e observa-se que por este parâmetro os filmes de FB e FBD têm uma superfície mais plana que os filmes de FBA e FBAD, mostrando uma boa concordância com os valores dos parâmetros R_a e R_{rms} .

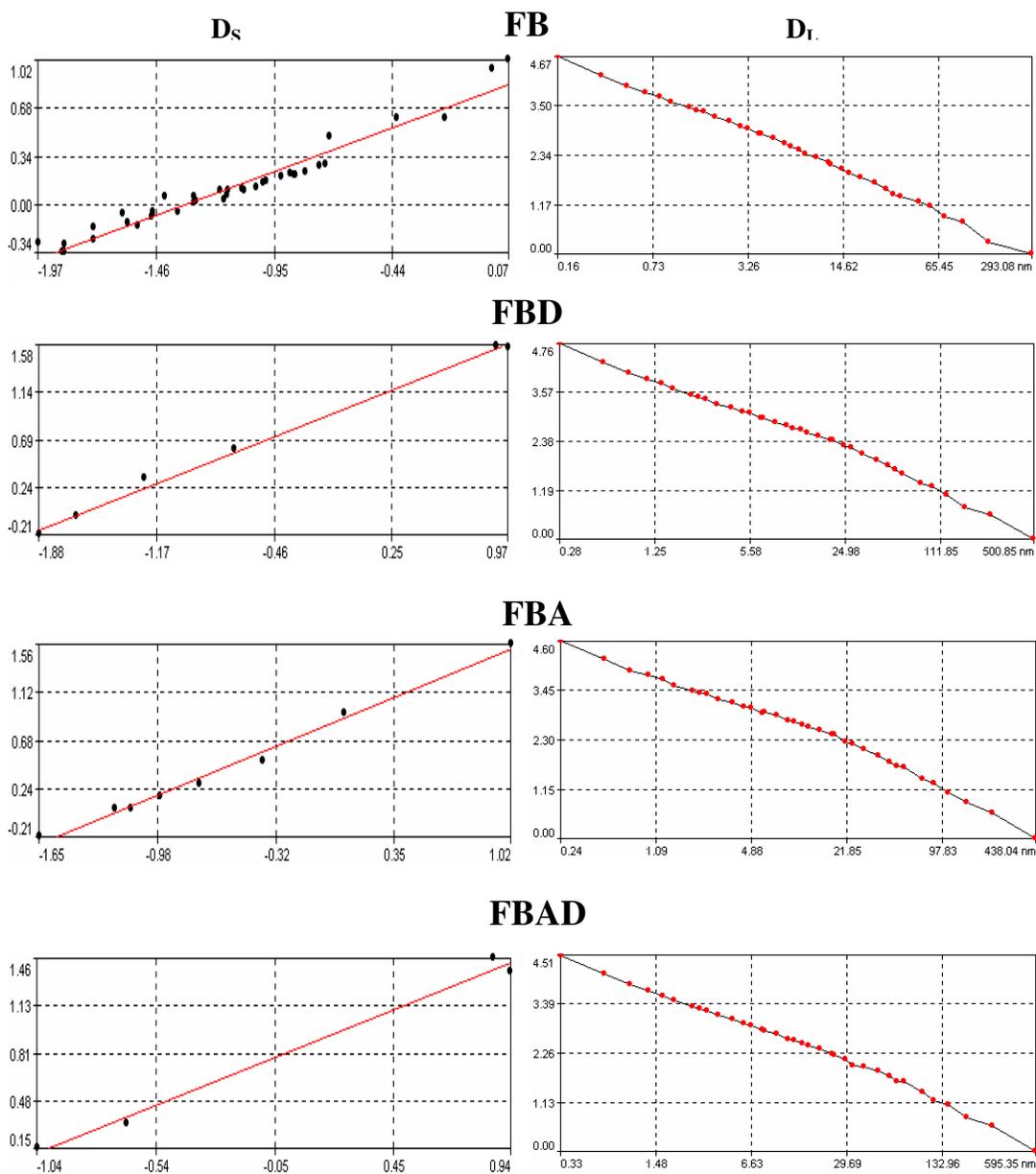


Figura 3.1.8.13. Dimensão fractal de superfície (D_S) à esquerda, sendo Log do perímetro (μm) (eixo Y) em função de Log da área (μm^2) (eixo X). Dimensão fractal do perfil de linha (D_L) à direita, sendo Log da contagem das caixas (eixo Y) em função de Log do tamanho das caixas (nm) (eixo X).

Na análise de D_L a inclinação das curvas varia conforme o tamanho e a quantidade de “caixas” preenchidas. Os valores de D_L calculados estão na Tabela 3.1.8.1. Os gráficos

gerados pela determinação de D_L apresentados na Figura 3.1.8.13 mostram quebras e, portanto D_L não é constante.

Os resultados dos parâmetros de rugosidade apresentados na Tabela 3.1.8.1 indicam que os filmes de FBA e FBAD são mais rugosos do que os filmes de FB e FBD, de acordo com os parâmetros $Z_{máx}$, Z_n , R_a , R_{rms} e D_s . Observando as imagens topográficas tridimensionais apresentadas nas Figuras 3.1.8.3 e 3.1.8.10, é visível que nos filmes da FBA e FBAD, as fronteiras das partículas são menos perceptíveis do que no filme de FB, indicando um estágio mais avançado de coalescência das partículas nos filmes das amostras estabilizadas com amônia. O filme da FBD é o que apresenta as partículas bastante coalescidas, mais do que nos filmes da FB, FBA e FBAD. No entanto essa coalescência vem acompanhada do aparecimento de defeitos pronunciados nos filmes, que são as depressões, e que contribuem para o aumento da rugosidade calculada de acordo com os parâmetros $Z_{máx}$, Z_n , R_a , R_{rms} e A_s/A_p .

Um parâmetro que pode ser adequadamente relacionado com a menor coalescência das partículas no filme de FB é D_L , que apresenta o maior valor comparado aos demais filmes. O valor de D_L reflete a irregularidade na superfície do filme: quanto mais recortada for a superfície rugosa, maior será o valor de D_L . Portanto a dimensão fractal do perfil de linha fornece informações sobre a textura da superfície, enquanto os demais parâmetros de rugosidade, como R_a e R_{rms} , fornecem um número médio que é muito afetado por grandes defeitos do filme, mas não reflete a complexidade da superfície.^{194,195}

Os resultados obtidos sugerem que os constituintes do soro, portadores de carga positiva (cátions, proteínas etc), não permitem a coalescência das partículas no filme da FB. Quando o látex é dialisado, caso da FBD, o conteúdo destes constituintes diminui bastante produzindo filmes com partículas coalescidas, mas também com muitos defeitos. Os casos intermediários são os filmes da FBA e FBAD: as partículas são ainda perceptíveis, indicando a sua incompleta coalescência, mas mesmo a diálise não modifica a topologia das partículas. Esta diferença entre os filmes da FBA e FBAD em relação aos filmes da FB e FBD pode ser explicada na composição do material que constitui a membrana que envolve as partículas e que é modificada pela adição de amônia. A amônia torna a membrana menos fluida, mas contribui para diminuir a quantidade de espécies catiônicas no látex. A diálise

do látex amoniacal, produzindo FBAD, não modifica a topologia das partículas e a formação do filme.

O conjunto destes resultados indica que:

- i) O filme da FB é o menos uniforme em termos de distribuição de carga, com a menor variação topográfica, de acordo com $Z_{máx}$, Z_n , R_a , R_{rms} e D_s , em consequência da incompleta coalescência das partículas de borracha, causada pelo intumescimento das partículas e a grande quantidade de constituintes catiônicos no soro, retardando o nivelamento do filme.
- ii) Os filmes da FBA e FBAD apresentam perfis mais complexos de distribuição de potencial elétrico. A rugosidade determinada por $Z_{máx}$, Z_n , R_a , R_{rms} e D_s juntamente com a observação das imagens de AFM demonstram o baixo nivelamento dos filmes pela presença da amônia, que modifica a membrana das partículas e remove muitos constituintes hidrofílicos na centrifugação. Portanto a modificação dos constituintes da membrana não contribui para a coalescência das partículas.
- iii) A rugosidade de um filme pode apresentar diferentes resultados dependendo dos parâmetros utilizados. No caso dos filmes de látex natural os parâmetros mais importantes para avaliar o nivelamento dos filmes foram $Z_{máx}$, Z_n , R_a , R_{rms} e D_s . Por estes parâmetros os filmes dos látices com adição de amônia demoram mais a nivelar que comparado ao filme da FBD, que apresentou maior grau de coalescência das partículas.

3.2 Caracterização da fração solúvel e do gel de borracha natural

Como foi descrito na introdução desta tese o látex de borracha natural contém uma fração insolúvel denominada de gel. Conforme foi verificado na seção 3.1, as partículas de borracha apresentam regiões densas formadas por microgéis. Nesta segunda parte serão descritos os resultados obtidos na caracterização das frações Sol e Gel produzidas por dissolução de filmes secos dos látices de FB e FBA secos em solventes orgânicos. Isto permitiu verificar se há diferenças de composição química entre as duas frações e principalmente, identificar quais substâncias contribuem para a formação do gel.

3.2.1 Obtenção das frações Sol e Gel

Filmes secos foram obtidos a partir da secagem de 1 mL dos látices FB e FBA e colocados em tetracloreto de carbono ou em tolueno por 48 h, em tubos de ensaio. Após este período os tubos foram centrifugados a 3000 rpm, 20°C por 1 hora, em uma centrífuga Sorvall RC 3B (Du Pont).

Duas frações foram obtidas, sendo que uma é uma solução que flui livremente e a outra é um gel. Imagens dos tubos são mostradas na Figura 3.2.1.1.

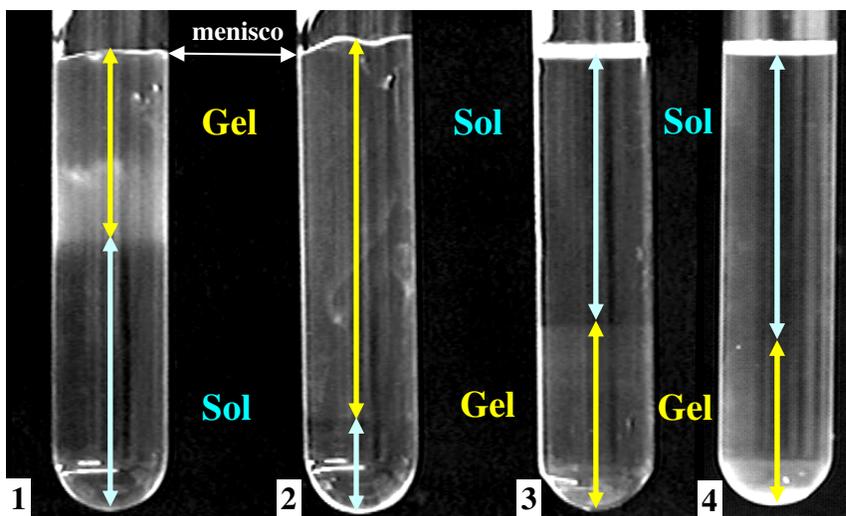


Figura 3.2.1.1. Imagens dos tubos contendo as frações Sol e Gel após a centrifugação: (1) sol e gel resultantes da dissolução de filme de FB em CCl_4 (SolCCl_4 e GelCCl_4); (2) SolACCl_4 e GelACCl_4 ; (3) SolTol e GelTol e (4) SolATol e GelATol .

A densidade do tetracloreto de carbono é $1,5940\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (20°C)¹⁹⁶ e sendo a densidade da borracha de $0,913\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, o gel flutua sobre a solução. A densidade do tolueno é $0,8669\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (20°C)¹⁹⁶ menos denso que a borracha, portanto o gel sedimenta.

Observa-se que a quantidade de gel é significativa em todos os casos, mas as frações de massa de gel apresentadas na Tabela 3.2.1.1 mostram que a fração de gel depende do solvente e da exposição do látex à amônia.

Tabela 3.2.1.1. Porcentagem (em massa) de gel em borracha seca.

Amostra	Tetracloreto de carbono	Tolueno
<i>FB</i>	66%	53%
<i>FBA</i>	42%	41%

O teor de gel na FB é superior ao valor determinado para a FBA. A diferença no conteúdo de gel nos dois solventes chama a atenção: na FBA a diferença é muito pequena, sugerindo que as mesmas espécies contribuem para a formação do gel nos dois solventes. A variação pouco significativa no teor de gel de borracha estabilizada com amônia em diferentes solventes também foi observada por Bac e colaboradores.¹⁹⁷ No entanto, a amostra FB apresenta uma diferença grande nos dois solventes, de mais de 10%, o que sugere neste caso, que há uma forma de associação entre as cadeias do polímero que é sensível ao solvente, portanto não depende de reticulação por ligações covalentes e é eliminada na presença de amônia.

O grau de intumescimento dos géis (mL do solvente por grama de borracha) foi determinado para os quatro géis e os resultados estão na Tabela 3.2.1.2.

Tabela 3.2.1.2. Grau de intumescimento, em $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ dos géis em tetracloreto de carbono e tolueno.

Amostra	Tetracloreto de carbono	Tolueno
Gel/FB	98	126
GelA/FBA	285	139

O grau de intumescimento dos géis da borracha estabilizada com amônia, em tetracloreto de carbono, é superior ao da borracha que não foi estabilizada. Em tolueno a diferença no grau de intumescimento é menor, mas ainda superior para o gel com amônia. Em látex natural amoniacal, vulcanizado com baixa dose de radiação (5kGy), o conteúdo de gel chega a 50% e o grau de intumescimento é de 113 mL de tolueno por grama de borracha.¹⁹⁸ Este resultado indica que a amônia remove algum constituinte do látex responsável por manter ligações entre as cadeias de borracha.

3.2.2 Análise térmica

3.2.2.1 Determinação da temperatura de transição vítrea - T_g

As temperaturas de transição vítrea da borracha recuperada das frações SolACCl₄ e GelACCl₄ foram obtidas por calorimetria diferencial de varredura e as curvas referentes ao primeiro e segundo aquecimentos como também ao segundo resfriamento são apresentadas na Figura 3.2.2.1.1.

Cada temperatura de transição vítrea foi determinada tomando o valor do ponto de inflexão na curva do segundo aquecimento, como mostram as ampliações das curvas na Figura 3.2.2.1.1. A Tabela 3.2.2.1.1 mostra os resultados.

Tabela 3.2.2.1.1. Valores de T_g determinados para as amostras no segundo aquecimento.

Amostra	$T_g/^\circ\text{C}$
SolACCl ₄	$-63,1 \pm 0,1$
GelACCl ₄	$-63,4 \pm 0,1$

As curvas do primeiro e segundo aquecimentos não apresentam diferenças significativas e os valores de T_g são os mesmos para SolACCl₄ e GelACCl₄. A pequena diferença (0,3°C) não permite determinar diferenças estruturais entre as duas amostras e os valores de T_g estão dentro da faixa de valores observada para as amostras FB e FBA na seção 3.1.3.1.

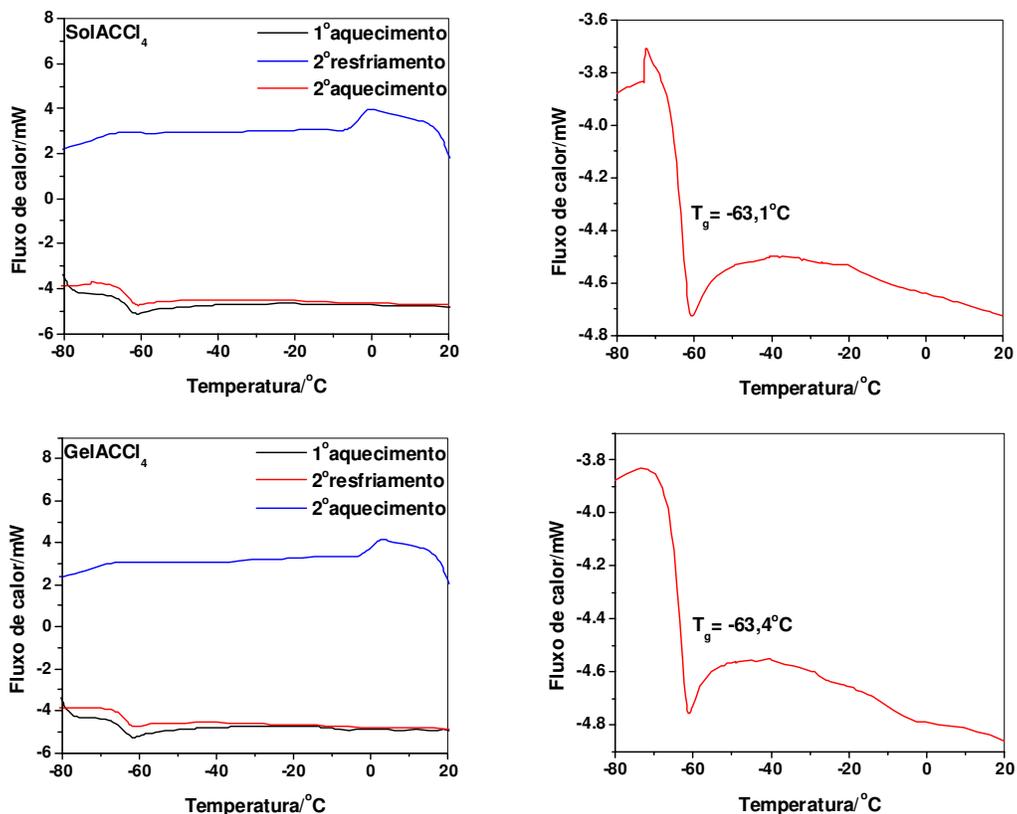


Figura 3.2.2.1.1. *Curvas de DSC do SolACCl₄ e GelACCl₄. À direita, ampliações das curvas do segundo aquecimento. Velocidade de aquecimento e resfriamento 10 °C.min⁻¹ sob fluxo de 50 mL.min⁻¹ de argônio.*

Os resultados obtidos mostram que o grau de reticulação no gel é muito baixo, de acordo com os experimentos de sorção.

3.2.2.2 Análise termogravimétrica (TG)

A Figura 3.2.2.2.1 mostra os termogramas da SolACCl₄ e GelACCl₄ obtidos em atmosfera inerte e oxidante.

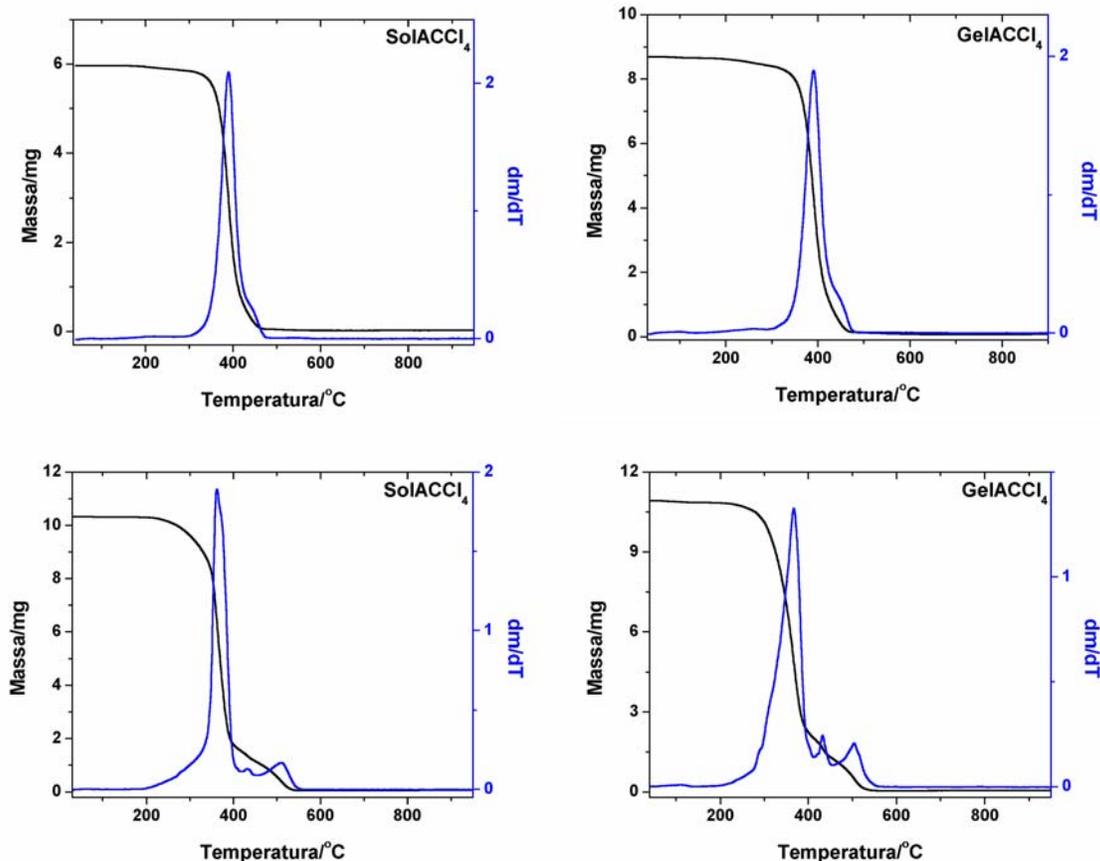


Figura 3.2.2.2.1. Curvas de TG da SolACCl₄ e GelACCl₄ em atmosfera inerte (topo) e em atmosfera oxidante (abaixo). Velocidade de aquecimento 10°C.min⁻¹ sob fluxo de 100 mL.min⁻¹ de argônio e de ar sintético.

A Tabela 3.2.2.2.1 traz as faixas de temperatura de perda de massa e as percentagens de perda de massa determinados a partir dos TGs das amostras.

Em atmosfera inerte observa-se que o polímero se decompõe em uma única etapa. O ombro observado na curva de dm/dT é mais pronunciado para o GelACCl₄. Este ombro é associado à decomposição mais lenta de cadeias poliméricas ou resíduos poliméricos altamente reticulados, e também foi observado nas curvas da FB e FBA, seção 3.1.3.2.

A massa residual após a completa degradação do polímero é superior para o GelACCl₄ e pode-se indicar que no gel há um maior teor de material inorgânico, provavelmente carbonatos e óxidos, do que na fração solúvel.

Tabela 3.2.2.2.1. Faixa de temperatura de perda de massa, temperatura máxima, percentagem de perda de massa e de resíduo da SolACCl₄ e GelACCl₄ em atmosfera inerte e oxidante.

Atmosfera	Parâmetro	SolACCl ₄	GelACCl ₄
<i>Inerte</i>	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	305-371	304-371
	$T_{\text{máx}}/^{\circ}\text{C}$	389	390
	Perda/%	$99,4 \pm 0,1$	$99,0 \pm 0,1$
	Resíduo/%	$0,6 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$
<i>Oxidante</i>	1 ^a $\Delta T/^{\circ}\text{C}$	202-416	200-412
	$T_{\text{máx}}/^{\circ}\text{C}$	363	366
	Perda/%	$84,9 \pm 0,1$	$81,5 \pm 0,1$
	2 ^a $\Delta T/^{\circ}\text{C}$	416-550	412-555
	Perda/%	$14,4 \pm 0,1$	$17,9 \pm 0,1$
	Resíduo/%	$0,7 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$

Em atmosfera oxidante são observadas duas faixas de perda de massa nos termogramas das amostras analisadas e os perfis de perda não são semelhantes. Observa-se que a degradação das amostras não ocorre em uma única etapa, como no caso das amostras analisadas sob atmosfera inerte. A Tabela 3.1.3.2.1 traz as faixas de temperatura de perda de massa e as porcentagens de perda de massa e resíduo, determinados a partir dos termogramas do SolACCl₄ e GelACCl₄ adquiridos em atmosfera oxidante.

A SolACCl₄ começa a degradar em uma temperatura um pouco maior que a temperatura observada para o GelACCl₄, sendo que a temperatura máxima de perda de massa é um pouco superior para o GelACCl₄. O percentual de perda de massa na primeira faixa de temperatura é menor para o GelACCl₄, enquanto que na segunda faixa é maior. O percentual de resíduo no GelACCl₄ é praticamente o mesmo daquele observado para a SolACCl₄, mas menor do que o valor obtido em atmosfera inerte.

No processo de degradação do GelACCl₄ duas observações são importantes: 1) produtos de oxidação mais estáveis estão presentes nesta amostra como observado na

segunda faixa de perda de massa que ocorre acima de 412°C; 2) em atmosfera inerte a quantidade de resíduo é maior do que em atmosfera oxidante.

As reações de cisão de cadeia envolvidas na degradação térmica do poli-isopreno levam a formação de fragmentos voláteis, principalmente dipenteno.^{199,200} No entanto, podem ocorrer reações laterais entre diferentes radicais poliméricos, produzindo frações de maior massa molar, freqüentemente reticuladas, e que são encontradas no resíduo.¹¹⁹ Na degradação oxidativa, além das reações de cisão de cadeia e reticulação das cadeias do polímero que ocorrem abaixo de 300°C, podem ocorrer reações de oxidação. Acima de 300°C, a reação que ocorre é a degradação oxidativa com formação de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos como produtos da oxidação.¹⁰⁹

O gel apresenta uma maior quantidade de resíduo em atmosfera inerte, que pode ser devido à matéria inorgânica contida no látex ou também frações do polímero de alta massa molar produzidas através da reticulação das cadeias poliméricas durante o aquecimento da amostra.

Os resultados obtidos indicam que as amostras apresentam a mesma estabilidade térmica e a formação do gel na borracha não envolve ligações covalentes entre as cadeias do polímero, mas no gel uma fração de cadeias exibe maior estabilidade térmica acima de 400°C.

3.2.3 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A Figura 3.2.3.1 mostra os espectros de FTIR obtidos das frações SolCCl₄, SolTol, SolACCl₄ e SolATol, bem como de GelCCl₄, GelTol, GelACCl₄ e GelATol, na região de 4000-470 cm⁻¹. Os espectros foram normalizados em relação à absorção de 1375 cm⁻¹.

As bandas de absorção relativas aos principais modos vibracionais do *cis* 1,4-poli-isopreno e dos grupos funcionais das substâncias não-borracha estão nas Tabelas 3.1.5.1 e 3.1.5.2, respectivamente, na seção 3.1.5 desta tese.

Os espectros de FTIR de todas as frações Sol e Gel apresentam as absorções características do *cis* 1,4-poli-isopreno, sendo as mais significativas em 835, 1092, 1127, 1375, 1448, 1663, 2912, 2926 e 2961 cm⁻¹.

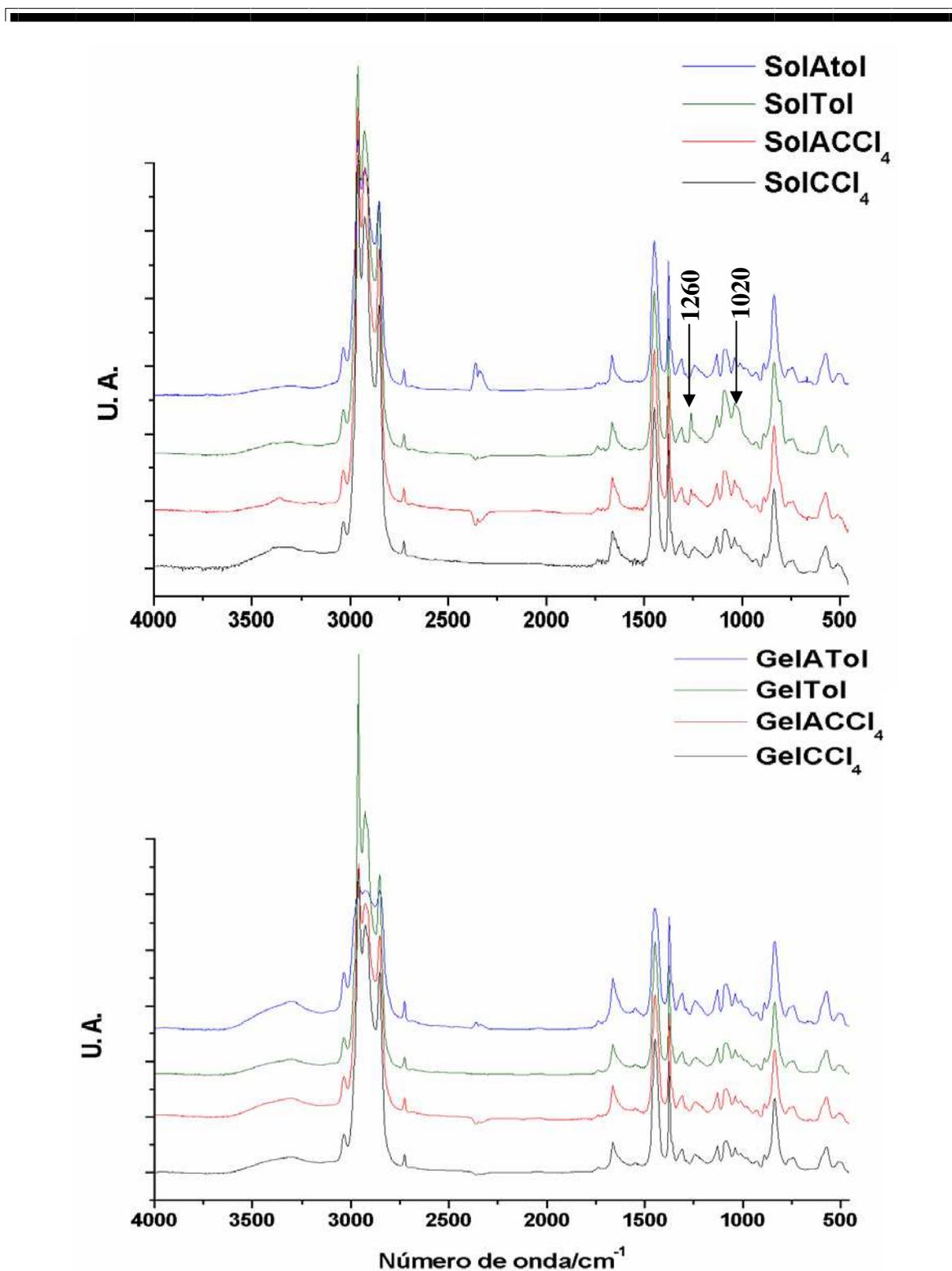


Figura 3.2.3.1. Espectros de FTIR das amostras: SolCCl₄, SolTol, SolACCl₄ e SolATol acima, e GelCCl₄, GelTol, GelACCl₄ e GelATol abaixo. Os espectros foram normalizados pela absorção em 1375 cm⁻¹.

As integrais das bandas relativas a pontes de hidrogênio em 3200-3600 cm^{-1} , compostos carbonílicos em 1760-1720 cm^{-1} , ácidos carboxílicos em 1720-1700 cm^{-1} e proteínas em 1560-1540 cm^{-1} são apresentados na Tabela 3.2.3.1.

Tabela 3.2.3.1. Valores de integração das bandas relativas a grupos não-borracha dos espectros de FTIR dos filmes de Sol, Gel, SolA e GelA em tetracloreto de carbono e tolueno, normalizados pela banda em 1375 cm^{-1} .

<i>Solvente</i>		CCl_4				Tol			
Região integrada (cm^{-1})	Atribuição	Sol	Gel	SolA	GelA	Sol	Gel	SolA	GelA
3600-3200	Pontes de hidrogênio	13,8±0,6	16,2±0,5	7,0±0,2	17,6±0,2	10,1±0,3	14,7±0,4	5,5±0,2	29,3±0,5
1760-1720	Compostos carbonílicos	0,8±0,0	0,4±0,0	0,4±0,3	0,3±0,0	0,6±0,0	0,3±0,0	0,3±0,0	0,6±0,0
1720-1700	Ácidos carboxílicos	0,3±0,0	-	0,2±0,0	0,1±0,0	0,1±0,0	-	0,1±0,0	0,1±0,0
1560-1540	Amida II	0,5±0,0	0,2±0,0	0,2±0,0	0,2±0,0	0,1±0,0	0,4±0,2	0,1±0,0	0,3±0,1

As seguintes características são observadas nos géis:

- Observam-se bandas largas na região de 3200-3600 cm^{-1} , com máximo em 3295 cm^{-1} que são características da formação de pontes de hidrogênio. Nos géis contendo amônia os conteúdos de pontes de hidrogênio são maiores do que nos outros géis.
- Bandas na região de 1760-1720 cm^{-1} características de estiramento de C=O de ésteres, cetonas e aldeídos estão presentes em todas as amostras, sendo que o conteúdo varia pouco entre os géis, mas é bastante significativa nas frações solúveis sem amônia.
- Banda na região de 1720-1700 cm^{-1} , característica de estiramento de C=O de ácidos carboxílicos diméricos (-COOH), está presente somente nos géis com amônia.
- A banda na região de 1560-1540 cm^{-1} , atribuída a amida II de proteínas, está presente em todas as amostras e o seu conteúdo não varia significativamente de um gel para outro.

Os géis apresentam maiores conteúdos de pontes de hidrogênio que as frações solúveis. No entanto as frações solúveis sem amônia têm um conteúdo de pontes de hidrogênio bastante superior em relação às amostras com amônia. Também se observa que estas frações apresentam maiores conteúdos de compostos carbonílicos e ácidos carboxílicos.

Nos espectros da SolTol e SolACCl₄ observa-se a presença de bandas de absorção em 1260 e um ombro em 1020 cm⁻¹. Estas bandas correspondem a estiramento C-O (1260 cm⁻¹) e hidroperóxido (1020 cm⁻¹).^{109,201, 202,203}

Nos espectros dos géis não se observa a presença dessas bandas, mas é possível verificar a presença de pequenas bandas de absorção relativas à formação de carboxilatos metálicos, em 1537 cm⁻¹, especialmente na GelATol. Os géis também apresentam conteúdos significativos de compostos carbonílicos e ácidos carboxílicos.

A grande quantidade de pontes de hidrogênio nas amostras está relacionada com a presença de água e a formação de produtos de oxidação da borracha, que pode produzir compostos como cetonas, aldeídos, álcoois, ácidos carboxílicos, epóxidos, éteres e hidroperóxidos.¹⁴⁸ A formação destas espécies nas frações solúveis da borracha indica uma maior susceptibilidade das cadeias à oxidação, como também é o caso dos géis produzidos a partir do látex da FBA.

Todos estes resultados juntos indicam que há contribuição de ligações envolvendo pontes de hidrogênio para a formação dos géis, especialmente nos géis com amônia. O que contribui para a formação deste tipo de ligação não é apenas o conteúdo de proteínas, mas também de compostos carbonílicos e de ácidos carboxílicos. Entre estes compostos, alguns são associados às cadeias de poli-isopreno ou outros são produzidos a partir da oxidação da borracha. Como a amônia reduz o conteúdo de substâncias anti-oxidantes no látex torna-a mais susceptível à oxidação. Mas não somente as pontes de hidrogênio são responsáveis pela formação do gel, uma vez que a relação entre o conteúdo de pontes de hidrogênio e o conteúdo de gel (seção 3.2.1) indica que há uma contribuição muito importante também dos componentes inorgânicos na formação do *gel*, já que o látex FB apresenta maior conteúdo de gel com menores conteúdos de pontes de hidrogênio.

3.2.4 Fluorescência de raios-X

Mapas de distribuição elementar e valores de concentração média foram obtidos por fluorescência de raios-X em filmes das amostras SolTol, GelTol, SolATol e GelATol. Os filmes foram produzidos a partir da obtenção das frações solúvel e gel da FB e FBA em tolueno, como descrito na seção 2.15.2, do capítulo 2. Em seguida o gel e a solução foram espalhados sobre filmes de Mylar de 2,5 μm de espessura, deixando-os secar a temperatura ambiente. Os filmes preparados a partir das soluções eram uniformes e a espessura média era de 20 μm para SolTol e 22 μm para SolATol. Os filmes preparados a partir dos géis não se apresentaram uniformes, com regiões com pequenos acúmulos do polímero. A espessura média desses filmes foi de 15 μm para GelTol e 12,5 μm para GelATol. Em cada filme foram amostrados vinte e nove pontos distintos, com as coordenadas x e y no plano bidimensional definidos como mostra a representação na Figura 3.2.4.1, e os resultados obtidos serão descritos a seguir.

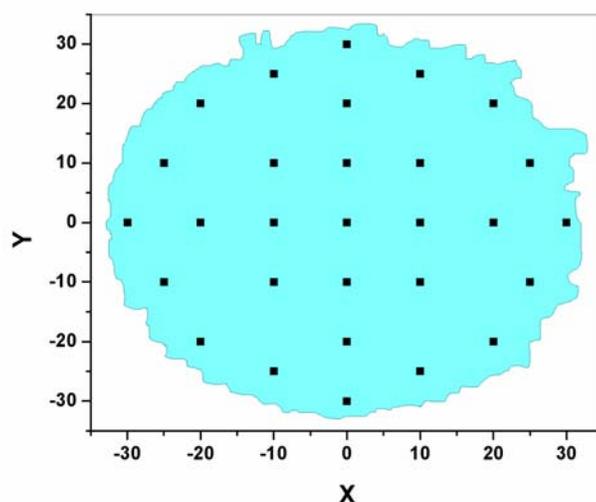


Figura 3.2.4.1. Representação esquemática dos pontos mapeados em cada filme das amostras Sol e Gel, de acordo com as coordenadas X e Y no plano.

3.2.4.1 SolTol e GelTol

A Tabela 3.2.4.1.1 apresenta os resultados de concentração média e o desvio padrão, em ppm, dos elementos detectados nos 29 pontos amostrados nos filmes de SolTol e GelTol.

Tabela 3.2.4.1.1. Concentração média e o desvio padrão das medidas, em ppm, dos elementos encontrados nos filmes de SolTol e GelTol, determinada por FRX.

<i>Elemento</i>	<i>SolTol</i>	<i>GelTol</i>
S	528,9 ± 91,2	469,9 ± 109,5
P	205,4 ± 29,9	231,4 ± 82,3
Ca	89,0 ± 4,7	92,3 ± 19,1
K	24,0 ± 25,7	174,0 ± 293,0
Na	- ^a	476,7 ± 822,6
Fe	0,2 ± 0,6	0,4 ± 1,3
Al	6,3 ± 33,3	- ^a
Si	29,0 ± 29,3	20,7 ± 30,3
Br	- ^a	0,2 ± 0,4

^aelemento não detectado nos pontos amostrados

Os valores de concentração média estão sempre dentro do erro experimental e a variabilidade da concentração, ponto a ponto, fica bastante evidente através dos mapas de distribuição elementar mostrados nas Figuras 3.2.4.1.1, 3.2.4.1.2 , 3.2.4.1.3 e 3.2.4.1.4.

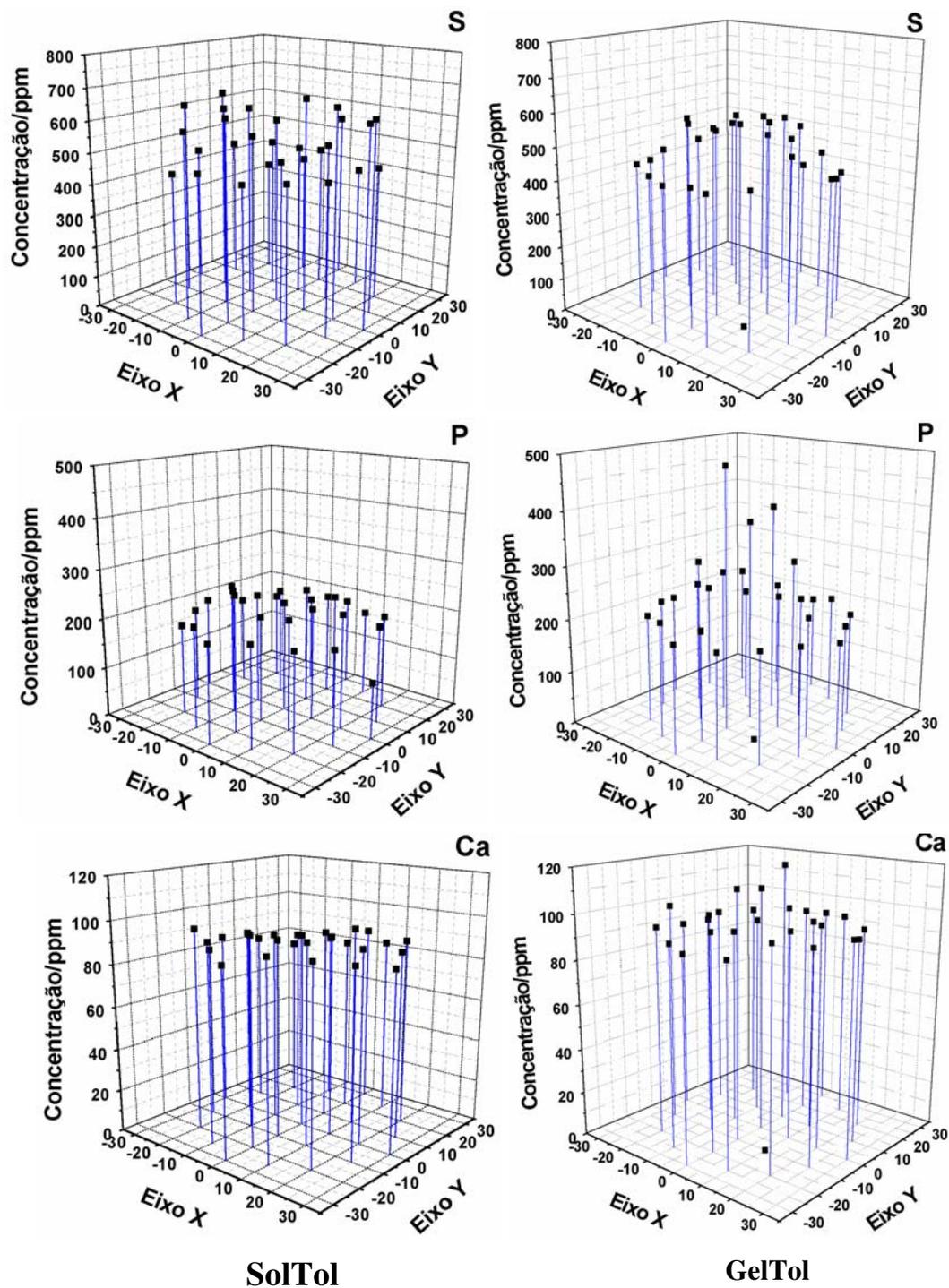


Figura 3.2.4.1.1. Mapas de distribuição elementar de enxofre (S), fósforo (P) e cálcio (Ca) obtidos para as amostras SolTol e GelTol.

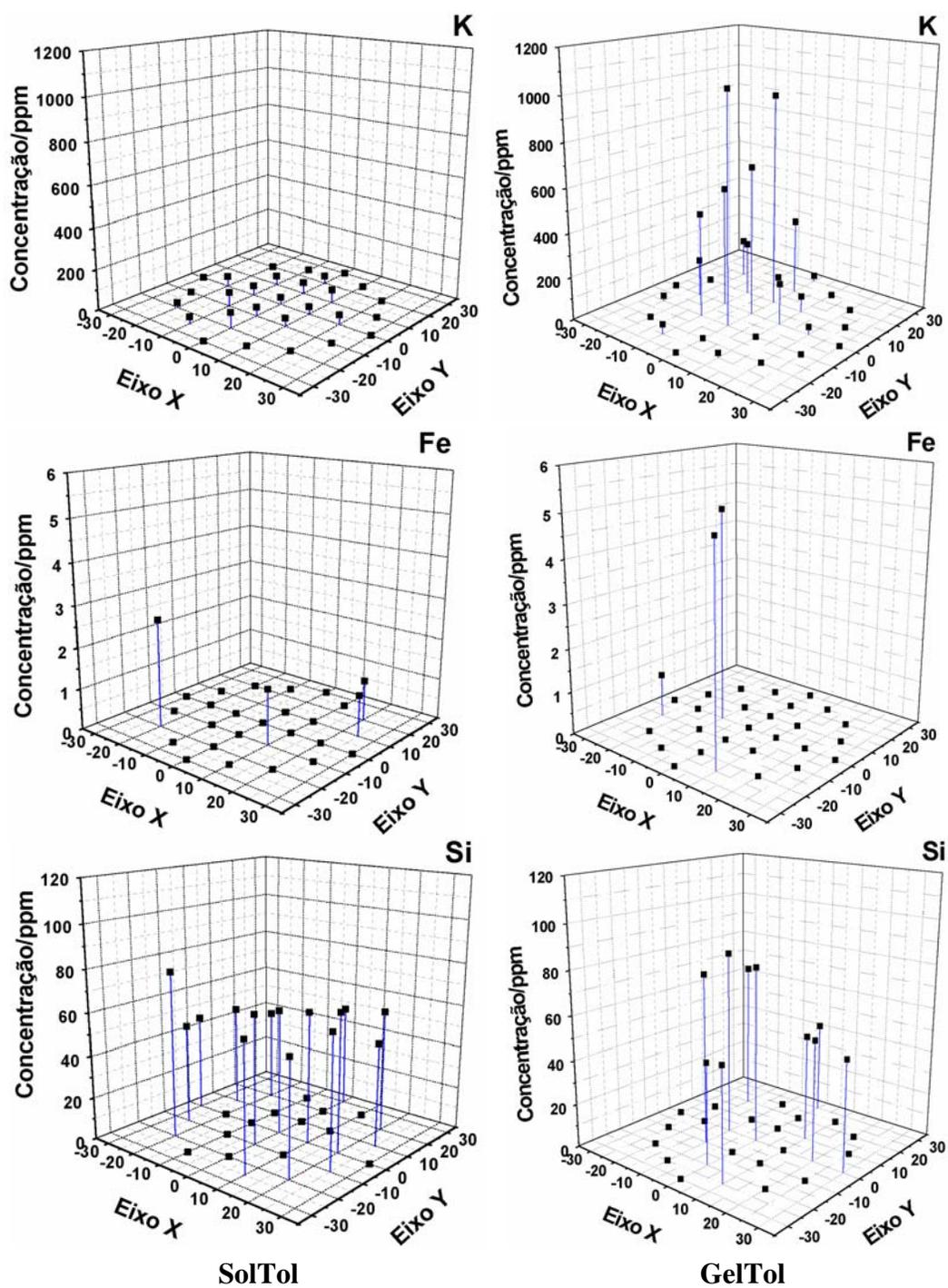


Figura 3.2.4.1.2. Mapas de distribuição elemental de potássio (K), ferro (Fe) e silício (Si) obtidos para as amostras SolTol e GelTol.

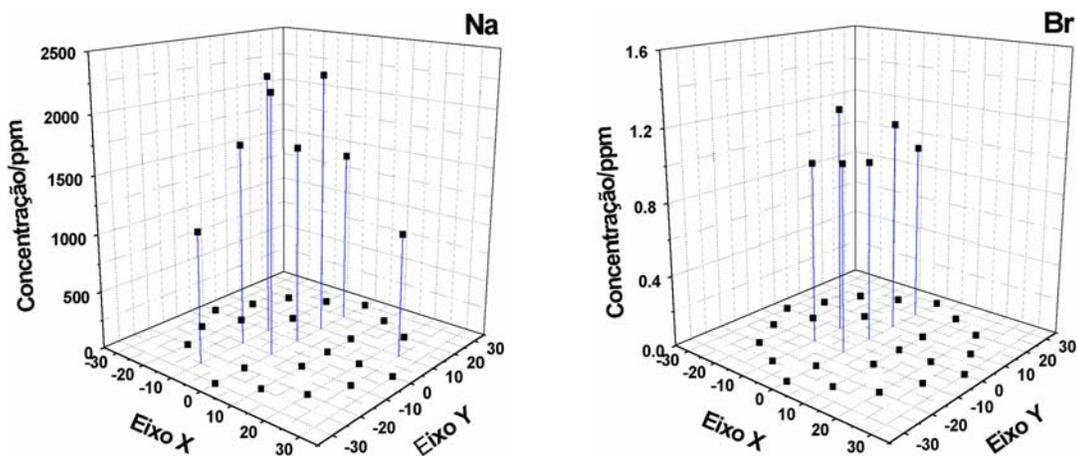


Figura 3.2.4.1.3. Mapas de distribuição elemental de sódio (Na) e bromo (Br) obtidos da amostra GelTol.

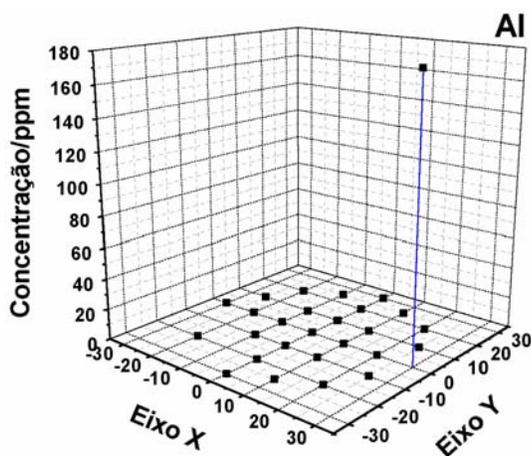


Figura 3.2.4.1.4. Mapa de distribuição elemental de alumínio (Al) obtido da amostra SolTol.

A grande variação da concentração nos pontos amostrados em SolTol e GelTol pode ser observada nas Tabelas 1 e 2 constantes do Anexo VII.

Os mapas mostram que os padrões de distribuição são distintos e no caso de GelTol há um aumento significativo na concentração de S, P e Ca nos pontos no centro do filme.

A distribuição de P e Ca no filme de SolTol é mais uniforme e S apresenta acúmulo em diferentes pontos do filme.

A Figura 3.2.4.1.2 apresenta os mapas de K, Fe e Si de SolTol e GelTol. O padrão de distribuição de K no filme de GelTol é semelhante ao observado para S, P e Ca, ou seja, tem pontos com grande acúmulo do elemento, no centro do filme.

Os mapas de Fe não apresentam padrões definidos de distribuição nas duas amostras, e sim alguns poucos pontos com a presença deste elemento. Já o Si apresenta o mesmo padrão de distribuição que o P no filme de SolTol, enquanto que no GelTol há acúmulo deste elemento em alguns pontos, predominantemente no centro do filme.

A Figura 3.2.4.1.3 apresenta os mapas de Na e Br determinados no filme de GelTol. Os perfis de distribuição destes elementos seguem o padrão descrito para S, P, Ca e K, mostrando pontos de acúmulo destes elementos no centro do filme.

O mapa de Al, elemento que só foi detectado em um único ponto do filme de SolTol está apresentado na Figura 3.2.4.1.4. Neste mesmo ponto Si também foi detectado.

Os resultados da Tabela 3.2.4.1.1 e os mapas de distribuição elementar permitem identificar diferenças entre as amostras SolTol e GelTol:

- i) a diferença nos perfis de distribuição e a grande variabilidade na concentração dos elementos, ponto a ponto, indicam que o gel é mais heterogêneo.
- ii) o padrão de distribuição de P, Ca, K e Si no filme de SolTol demonstra a uniformidade da disposição dos elementos no filme e que cátions também estão associados com a fração solúvel, assim como componentes não borracha.
- iii) a concentração de Ca é pouco maior no filme de GelTol, o que por um lado era esperado em virtude do que se sabe a respeito da presença deste elemento na formação dos microgéis nas partículas de borracha, como descrito na seção 3.1.7.2.1. Por outro lado este resultado também sugere a seguinte possibilidade: a disponibilidade destes íons para a formação de novos microgéis através da difusão para o interior das partículas de borracha.
- iv) K e Na também contribuem para a formação do gel.

3.2.4.2 SolATol e GelATol

A Tabela 3.2.4.2.1 apresenta os resultados de concentração média e o desvio padrão, em ppm, dos elementos encontrados nos filmes da SolATol e GelATol.

Tabela 3.2.4.2.1. Concentração média e desvio padrão, em ppm, dos elementos encontrados nos filmes da SolATol e GelATol, determinado por XRF.

<i>Elemento</i>	<i>SolATol</i>	<i>GelATol</i>
S	525,0 ± 114,1	479,4 ± 117,1
P	180,0 ± 23,3	210,3 ± 71,4
Ca	89,2 ± 4,2	89,2 ± 7,7
K	9,3 ± 32,4	119,2 ± 265,3
Na	247,3 ± 647,3	- ^a
Fe	0,3 ± 0,8	0,3 ± 1,2
Al	5,5 ± 28,0	- ^a
Si	27,2 ± 29,3	47,6 ± 26,2
Br	- ^a	- ^a

^aelemento não detectado nos pontos amostrados

De acordo com os resultados da Tabela 3.2.4.2.1 é possível verificar que alguns valores de desvio padrão são altos e indicam a grande variação de concentração em cada ponto, o que também neste caso indica heterogeneidade na distribuição dos elementos nos filmes de SolATol e GelATol. A Figura 3.2.4.2.1 apresenta os mapas de distribuição de S, P e Ca das amostras SolATol e GelATol.

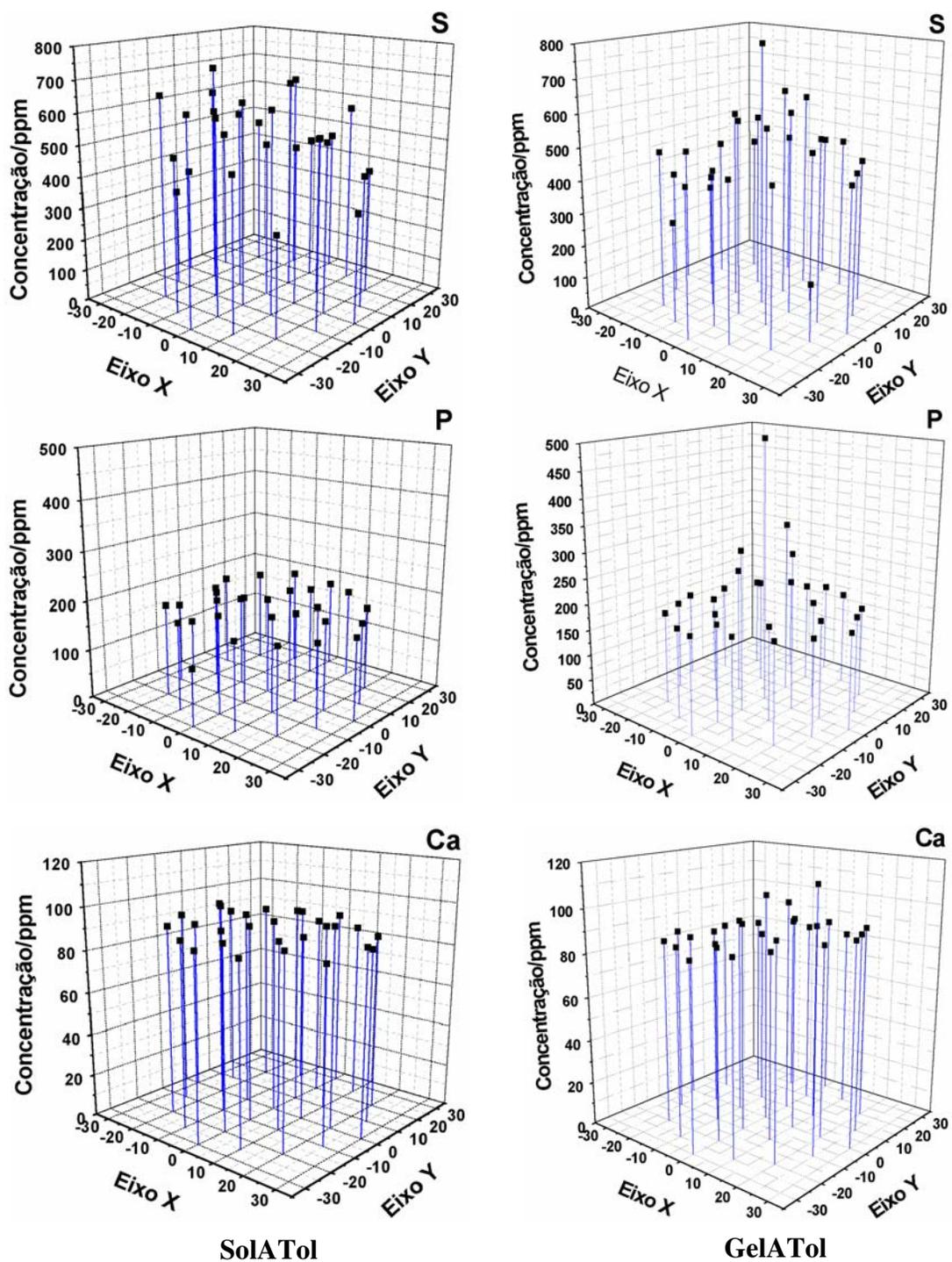


Figura 3.2.4.2.1. Mapas de distribuição elemental de enxofre (S), fósforo (P) e cálcio (Ca) obtidos para as amostras SolATol e GelATol.

Os perfis de distribuição de S, P e Ca no filme de SolATol são muito semelhantes àqueles descritos para SolTol, ou seja, distribuição uniforme de P e Ca e heterogênea no caso de S. Para o filme de GelATol os perfis de distribuição destes elementos são também semelhantes com aqueles observados para GelTol, apresentando em ambos os casos, pontos com acúmulo destes elementos no centro do filme, embora no caso de Ca este perfil seja pouco acentuado.

Os mapas de distribuição de potássio, ferro e silício estão apresentados na Figura 3.2.4.2.2. Também nestes mapas há grande semelhança entre os perfis de distribuição apresentados por estes elementos nestas amostras com os perfis das amostras SolTol e GelTol, ou seja, pontos de acúmulo de K e de Si no filme do gel.

A Figura 3.2.4.2.3 apresenta os mapas de alumínio e sódio encontrados somente na amostra SolATol. O mapa de distribuição de Al também tem um único ponto com grande acúmulo do elemento e que neste caso não coincide com Si. O Na também está presente em alguns poucos pontos do filme, mas com grandes valores de concentração local.

A presença de sódio apenas em alguns poucos pontos em SolATol e GelTol sugere que a adição da amônia pode modificar a composição do látex, solubilizando possíveis espécies que podem se ligar a este elemento no gel sem amônia.

As Tabelas 3 e 4, do Anexo VII, apresentam os valores de concentração dos elementos ponto a ponto, detectados por XRF para as amostras SolATol e GelATol .

Comparando os resultados das Tabelas 3.2.4.1.1 e 3.2.4.2.1 é possível verificar que houve diminuição nas concentrações médias de P, K e Na, enquanto Br não foi detectado nas amostras SolATol e GelATol. Os demais elementos não apresentaram redução significativa, sendo que no caso de Si houve aumento da concentração em GelATol. Portanto a adição da amônia como estabilizante contribui para a eliminação de alguns elementos, como no caso, de P, K e Na.

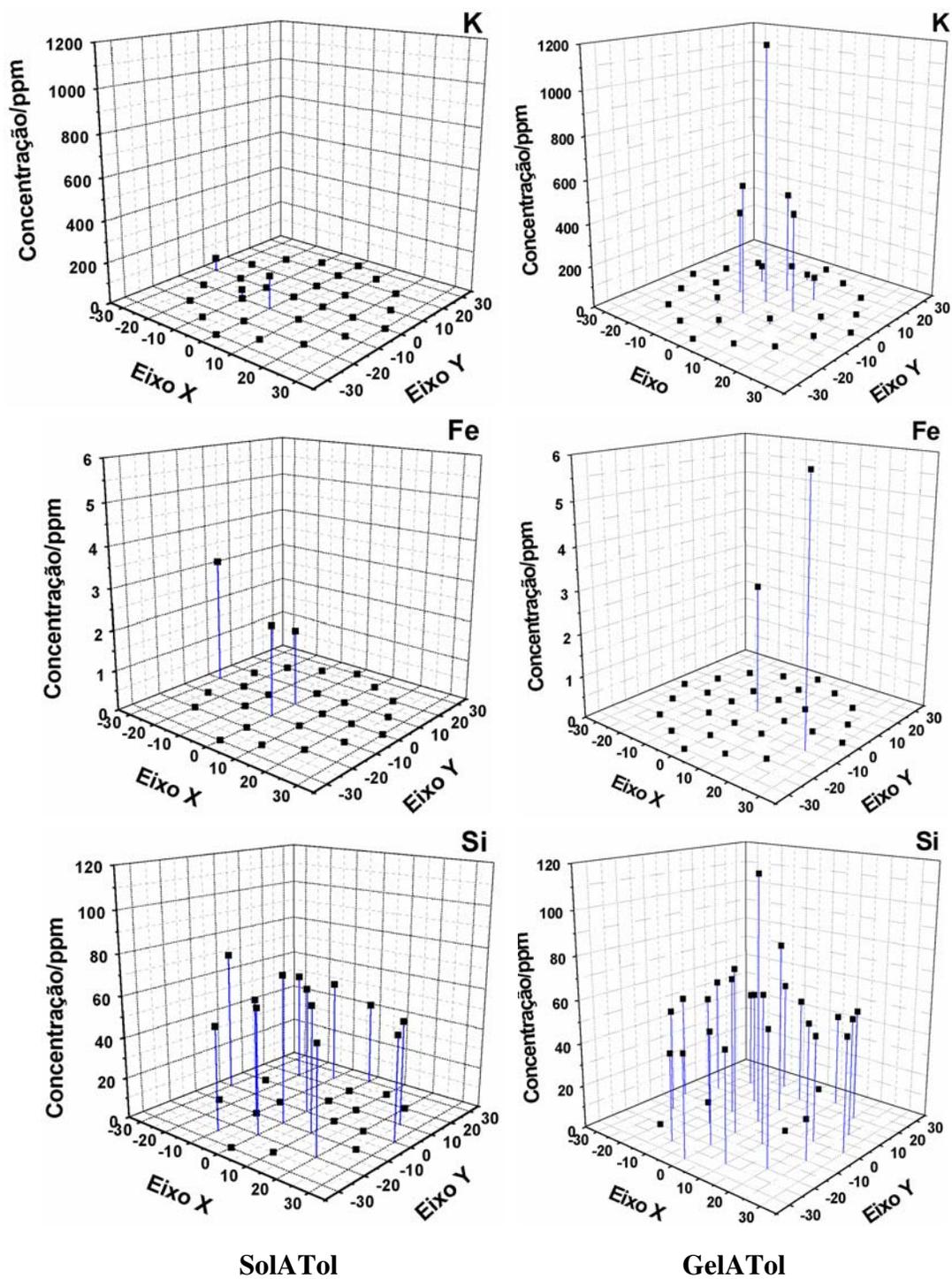


Figura 3.2.4.2.2. Mapas de distribuição elemental de potássio (K), ferro (Fe) e silício (Si) obtidos para as amostras SolATol e GelATol.

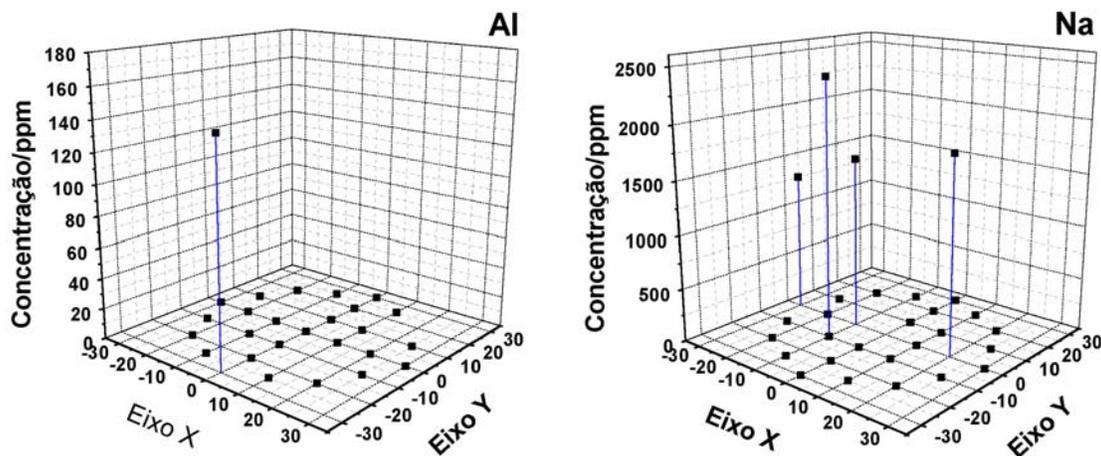


Figura 3.2.4.2.3. Mapas de distribuição elemental de alumínio (Al) e sódio (Na) obtidos para a amostra SolATol.

A redução na quantidade de P está relacionada com a hidrólise parcial dos fosfolipídios pela amônia. A presença de enxofre em concentrações bastante semelhantes nas amostras SolTol, GelTol, SolATol e GelATol indica que a estabilização com amônia não elimina este elemento, associado com as proteínas.

Juntos estes resultados indicam que:

- i) O gel é heterogêneo em termos de distribuição elemental;
- ii) Proteínas, fosfolipídios e fosfatos estão presentes no sol e no gel;
- iii) O Ca é encontrado tanto na fração solúvel quanto no gel e pode-se concluir que ele está presente tanto nos microgéis quanto em componentes inorgânicos;
- iv) A adição de amônia como estabilizante contribui para a eliminação de alguns elementos: P, K, Na e Br.

3.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão associada à espectroscopia de perda de energia de elétrons (TEM-ESI)

A morfologia dos filmes das frações Sol e Gel foi examinada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e a distribuição elementar nos filmes foi examinada pelas imagens de perda de energia (ESI).

3.2.5.1 $SolCCl_4$ e $GelCCl_4$

A Figura 3.2.5.1.1 apresenta imagens de campo claro (CC) e de elétrons espalhados inelasticamente (20 eV) obtidas de um filme da $SolCCl_4$ obtido por secagem da solução polimérica sobre o filme de carbono.

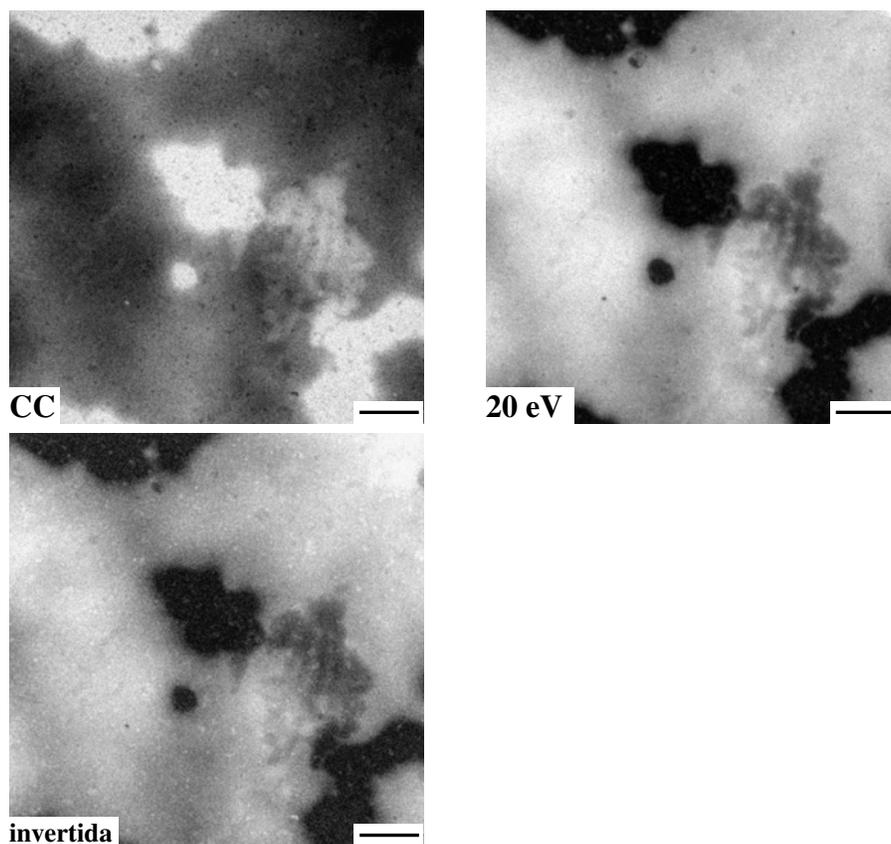


Figura 3.2.5.1.1. Imagem de campo claro ($\Delta E=0$ eV), a mesma imagem invertida e imagem de energia filtrada ($\Delta E=20$ eV) de um filme da $SolCCl_4$. Barra de escala: 500 nm.

A imagem de campo claro mostra que o filme obtido a partir da $SolCCl_4$ é descontínuo e pouco uniforme, com algumas regiões muito mais espessas que outras.

Pequenos pontos mais densos escuros também são observados distribuídos por todo o filme, tanto nas regiões espessas como nas mais finas.

A imagem de baixa energia (20 eV) tem contraste invertido com relação à imagem de campo claro, indicando que um número significativo de elétrons inelasticamente espalhados atravessa o filme e portanto, a amostra tem espessura adequada para ser analisada por ESI.

Na imagem invertida de campo claro é possível observar com maior nitidez que os pontos escuros na imagem de campo claro original distribuem-se por todo o filme de borracha e também sobre o filme de suporte no porta-amostras. A grande semelhança entre a imagem de campo claro invertida e a imagem de EFTEM evidencia que não há variações locais importantes na composição química do filme.

Na Figura 3.2.5.1.2 são apresentados os mapas elementares de carbono (C), nitrogênio (N), oxigênio (O), fósforo (P) e enxofre (S) no mesmo campo apresentado na imagem de campo claro da Figura 3.2.5.1.1.

Analisando-se o mapa de carbono é possível verificar que as regiões mais brilhantes na imagem correspondem às regiões mais espessas na imagem de campo claro, o que é esperado tratando-se do componente majoritário da amostra. Nos mapas de nitrogênio, oxigênio e fósforo verifica-se que estes elementos estão amplamente distribuídos pela borracha sem apresentar pontos de acúmulo. O mesmo não é verificado no mapa de enxofre, que apresenta sinal intenso em algumas regiões do filme, muito semelhante ao perfil de distribuição do carbono. O contraste entre o filme e o substrato é menor que no mapa de C, principalmente nos mapas de O e S. A presença de O e S no substrato indica que compostos de baixa massa molar, ricos nestes elementos, estão absorvidos ou ligados à borracha, mas também permanecem livres em solução, depositando-se sobre o filme de suporte do porta-amostra quando este seca, como pode se observar na imagem codificada em RGB (vermelho, verde e azul) onde há uma boa correlação dos mapas de S (em vermelho) e oxigênio (em azul).

Pequenos pontos brilhantes são observados no mapa de S e tomando os dois pontos marcados com setas pretas como referência e observando a imagem invertida de campo claro, verifica-se que estes pontos são ricos em enxofre. Na imagem codificada em RGB observa-se que além de S estes pontos também acumulam C pela cor amarela dos pontos

indicados pelas setas pretas. Além da boa sobreposição destes elementos nestes pontos é possível verificar que em regiões espessas do filme também há uma boa correlação entre o sinal de S e C.

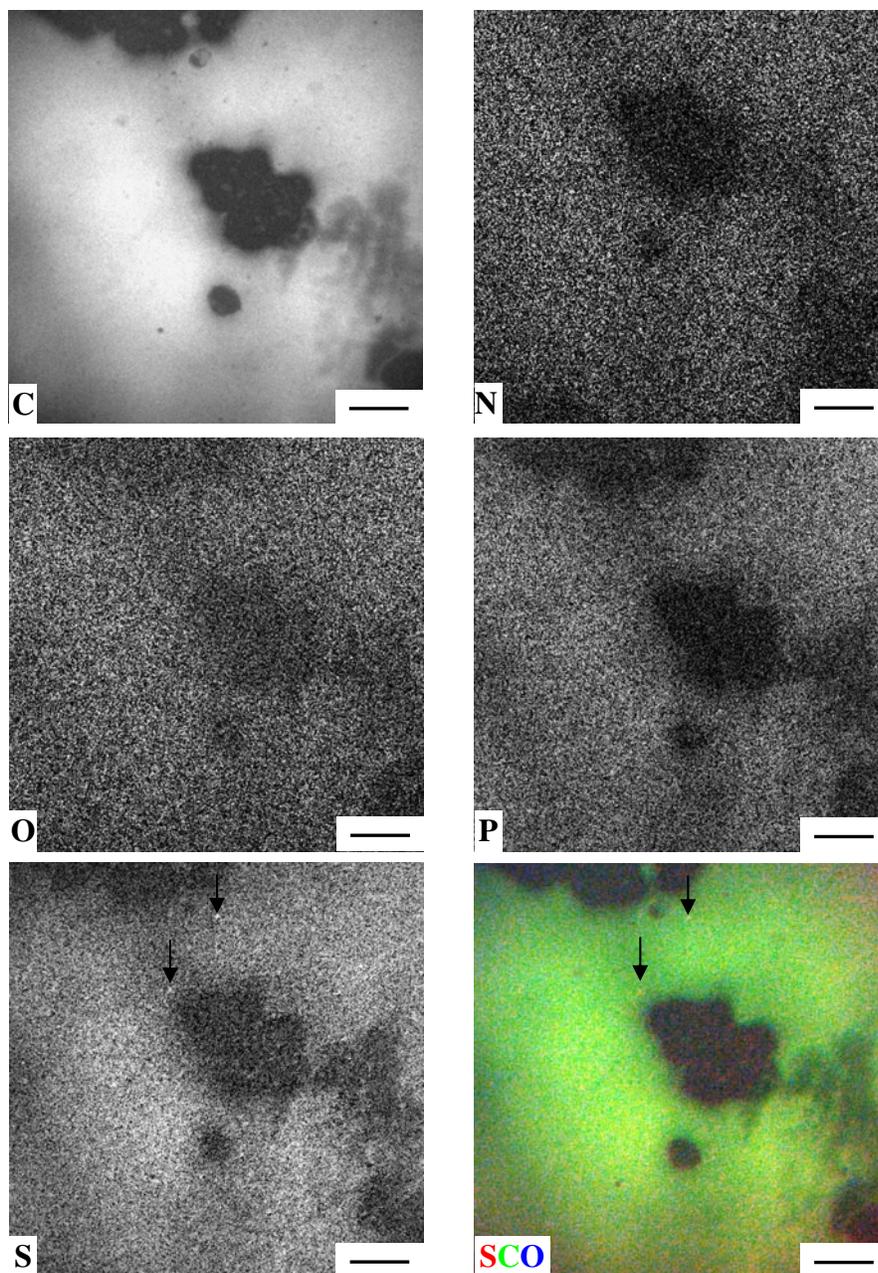


Figura 3.2.5.1.2. Mapas elementares de carbono (C), nitrogênio (N), oxigênio (O), fósforo (P) e enxofre (S) obtidas do filme da SolCCl_4 e imagem codificada em RGB (vermelho, verde e azul) dos mapas de S, C e O. Barra de escala: 500 nm.

A Figura 3.2.5.1.3 apresenta imagem de campo claro (CC) e mapas elementares de carbono (C), oxigênio (O), nitrogênio (N), enxofre(S) e cálcio (Ca) adquiridas de outra amostra da SolCCl₄.

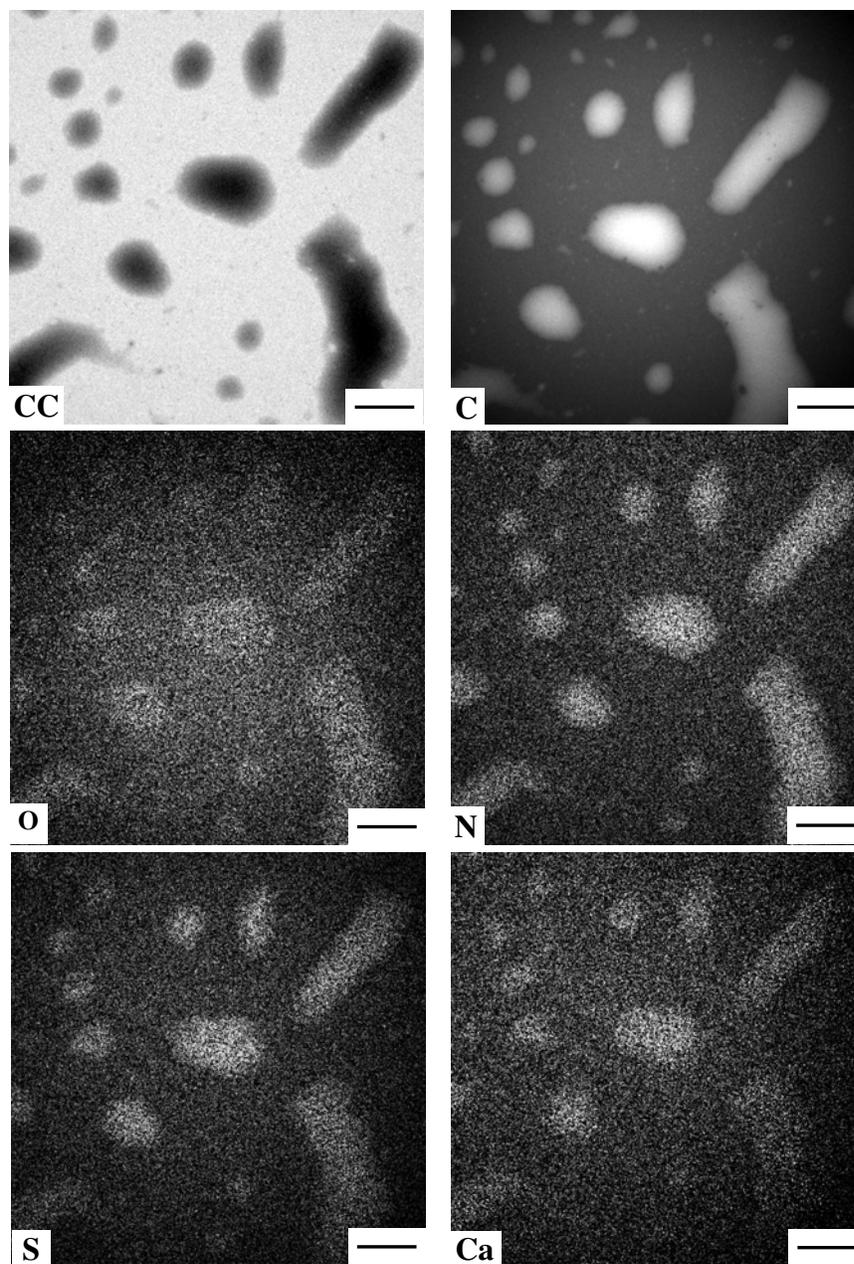


Figura 3.2.5.1.3. Imagem de campo claro (CC) e mapas elementares de carbono (C), oxigênio (O), nitrogênio (N), fósforo (P), enxofre (S) e cálcio (Ca) obtidas de uma submonocamada da SolCCl₄. Barra de escala: 500 nm.

Os filmes da SolCCl_4 mostram que além de C, O, N e S há, neste campo, a presença de Ca associado com a borracha.

O contraste entre os pequenos aglomerados de borracha e o substrato nos mapas de O e Ca são menores que o verificado no mapa de C, N e S, o que indica a presença de compostos oxigenados de baixa massa molar associados com íons Ca^{2+} solubilizados pelo solvente.

A presença de cátions na borracha também foi observada em outro campo desta amostra como mostram a imagem de campo claro (CC) e o mapa elementar de sódio (Na) apresentados na Figura 3.2.5.1.4.

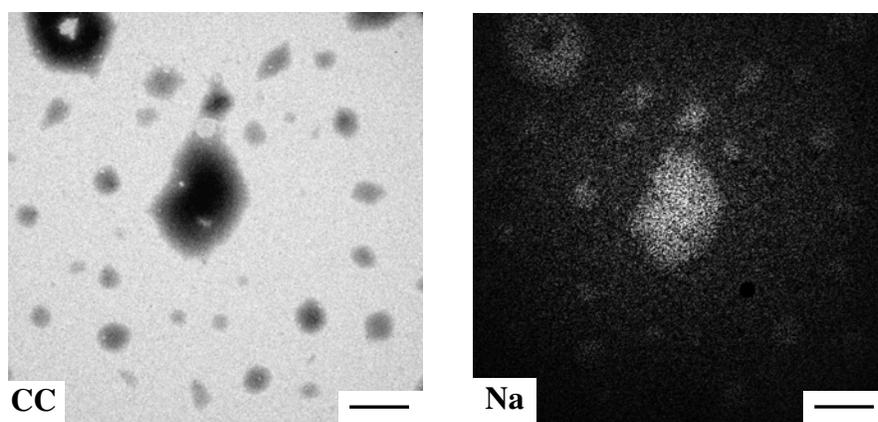


Figura 3.2.5.1.4. Imagem de campo claro (CC) e mapa elementar de sódio (Na) de outra região da submonocamada da SolCCl_4 . Barra de escala: 500 nm.

O fragmento no centro da imagem de campo claro mostra um sinal intenso de sódio e a distribuição é bastante uniforme.

A Figura 3.2.5.1.5 apresenta uma imagem de campo claro (CC) e de elétrons inelasticamente espalhados (20 eV) de um filme preparado a partir da secagem do GelCCl_4 sobre filme de carbono.

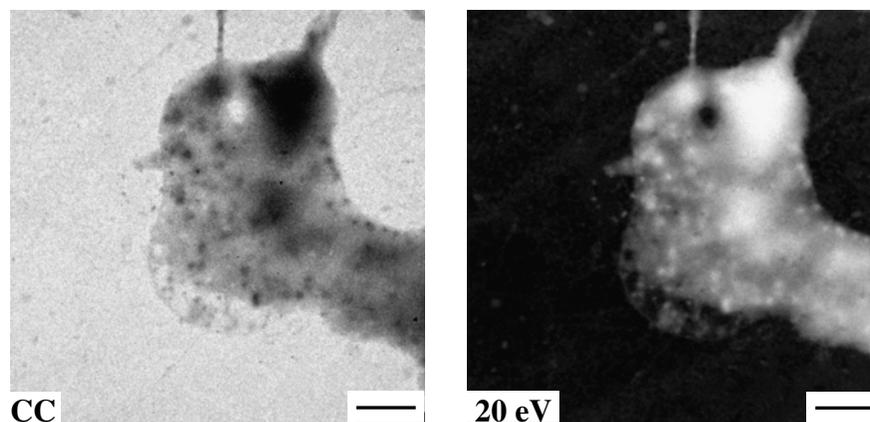


Figura 3.2.5.1.5. Imagem de campo claro ($\Delta E=0$ eV) e de energia filtrada ($\Delta E=20$ eV) de um filme da GelCCl₄. Barra de escala: 500 nm.

O filme obtido a partir do gel não é contínuo e nem uniforme, com regiões bastante densas e outras com pouco acúmulo do polímero. Grandes pontos densos escuros são observados por toda a extensão do filme. Por outro lado, o material parece ser bastante coeso formando um grande bloco com perímetro liso.

Na imagem de baixa energia (20 eV) os pontos densos e escuros na imagem de campo claro apresentam reversão do contraste permitindo a análise da amostra por ESI.

A Figura 3.2.5.1.6 apresenta uma imagem de campo claro (CC) e mapas elementares de carbono (C), oxigênio (O) e nitrogênio (N) adquiridas para uma submonocamda de outra fração deste gel, como também uma imagem codificada em verde e azul correspondente à sobreposição dos mapas de N e O.

Nestes fragmentos verifica-se a não homogeneidade do gel. A região mais espessa no centro da imagem de campo claro, como a região dentro do retângulo preto, apresenta um sinal intenso de carbono, mas que diminui bastante na periferia do aglomerado, que é mais fino. Nas outras regiões espessas do filme, localizadas nas bordas da imagem, não é possível fazer a mesma verificação em virtude da utilização de um feixe com pouca abertura na aquisição do mapa de C.

Aproveitando esta mesma região no centro da imagem verifica-se que a distribuição do sinal de O é mais uniforme, enquanto no mapa de nitrogênio o sinal é intenso somente em alguns pontos na região espessa, enquanto em outras regiões o sinal é pouco intenso.

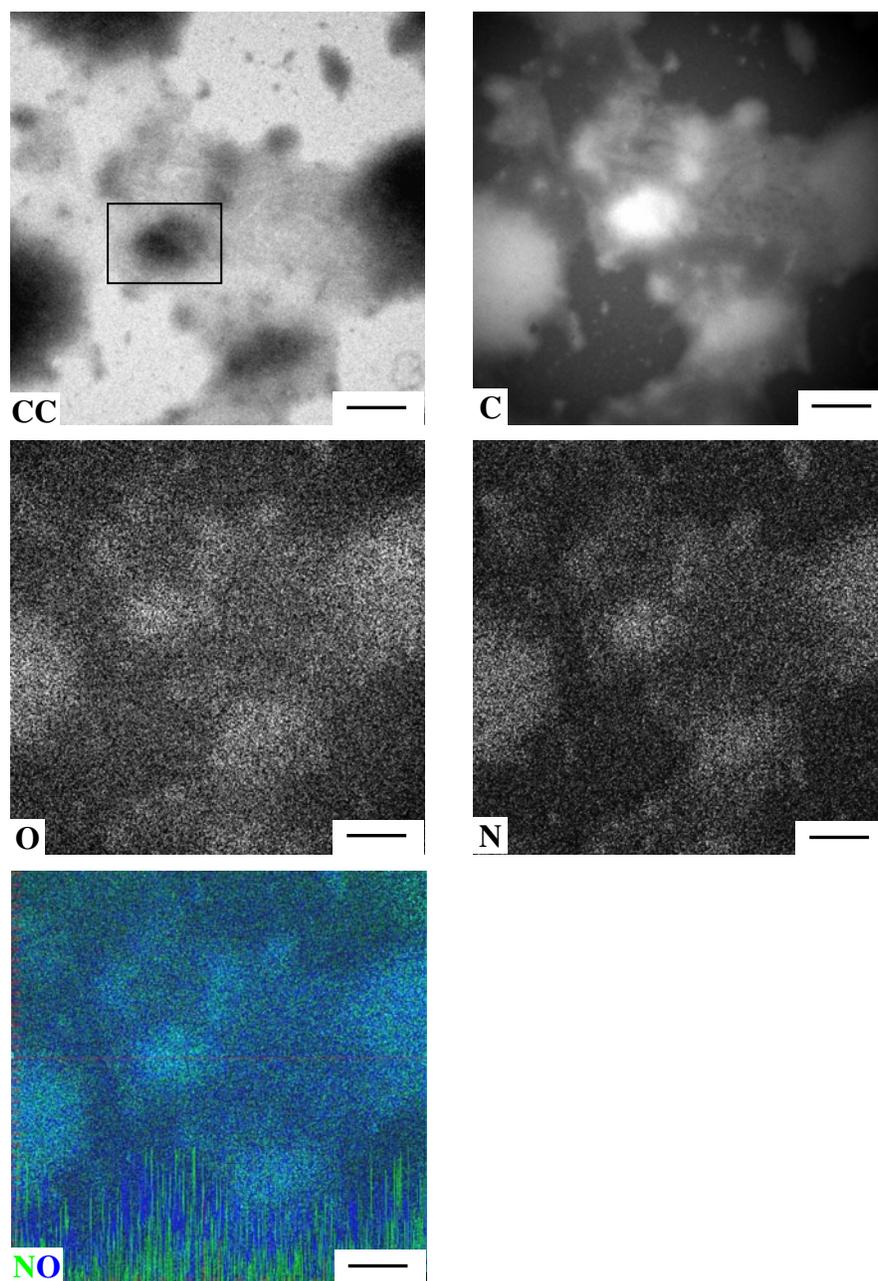


Figura 3.2.5.1.6. Imagem de campo claro (CC) e mapas elementares de carbono (C), oxigênio (O) e nitrogênio (N) obtidas para uma submonocamada de outra amostra da GelCCl_4 . Abaixo a imagem codificada em verde (N) e azul (O). Barra de escala: 500 nm.

Estendendo estas observações para outras partes nas imagens verifica-se o mesmo padrão, com regiões com mais C e O e variação no sinal de N, o que define o gel como heterogêneo na distribuição das espécies na borracha. Esta afirmação fica mais evidente na

imagem codificada em verde (mapa de nitrogênio) e azul (mapa de oxigênio), onde os perfis de linha correspondentes aos sinais dos elementos mostra que não há sobreposição perfeita dos sinais de N e O. Certas regiões do filme, como a região mais espessa no centro da imagem, apresentam pontos com mais O ou N, ou seja, uma distribuição não uniforme dos elementos, caracterizando pontos com diferentes composições químicas.

Outro elemento mapeado no GelCCl₄ foi o silício, como determinado por FRX, e a sua presença foi observada em outro campo da amostra apresentada na Figura 3.2.5.1.5, como mostram a imagem de campo claro (CC) e o mapa elementar de silício (Si) apresentadas na Figura 3.2.5.1.7.

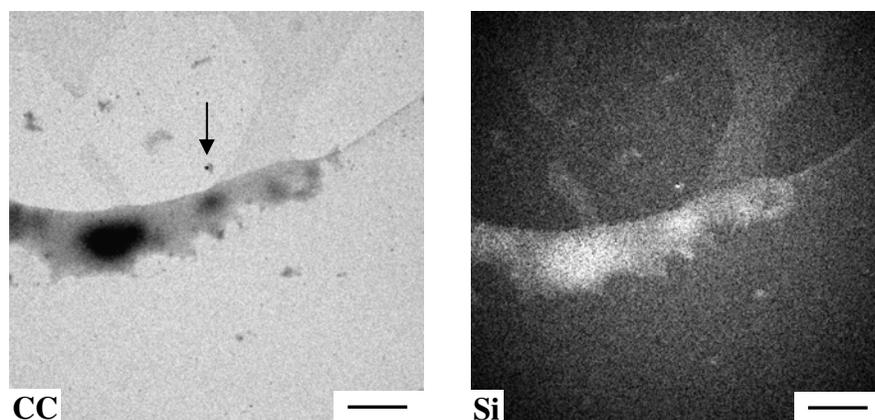


Figura 3.2.5.1.7. Imagem de campo claro (CC) e mapa elementar de silício (Si) de outra região da mesma amostra da GelCCl₄ da Figura 3.2.6.1.5. Barra de escala: 500 nm.

No mapa de Si observam-se dois tipos de distribuição: nas regiões densas em borracha ou em partículas isoladas e com pouca borracha, como indicado pela seta preta na imagem de campo claro. A presença de silício no filme do gel demonstra a compatibilidade deste elemento com a borracha.

3.2.5.2 GelACCl₄

A Figura 3.2.5.2.1 apresenta uma imagem de campo claro (CC), de elétrons inelasticamente espalhados (20 eV) e os mapas elementares de carbono (C), oxigênio (O) e enxofre (S) obtidas de uma submonocamada do GelACCl₄.

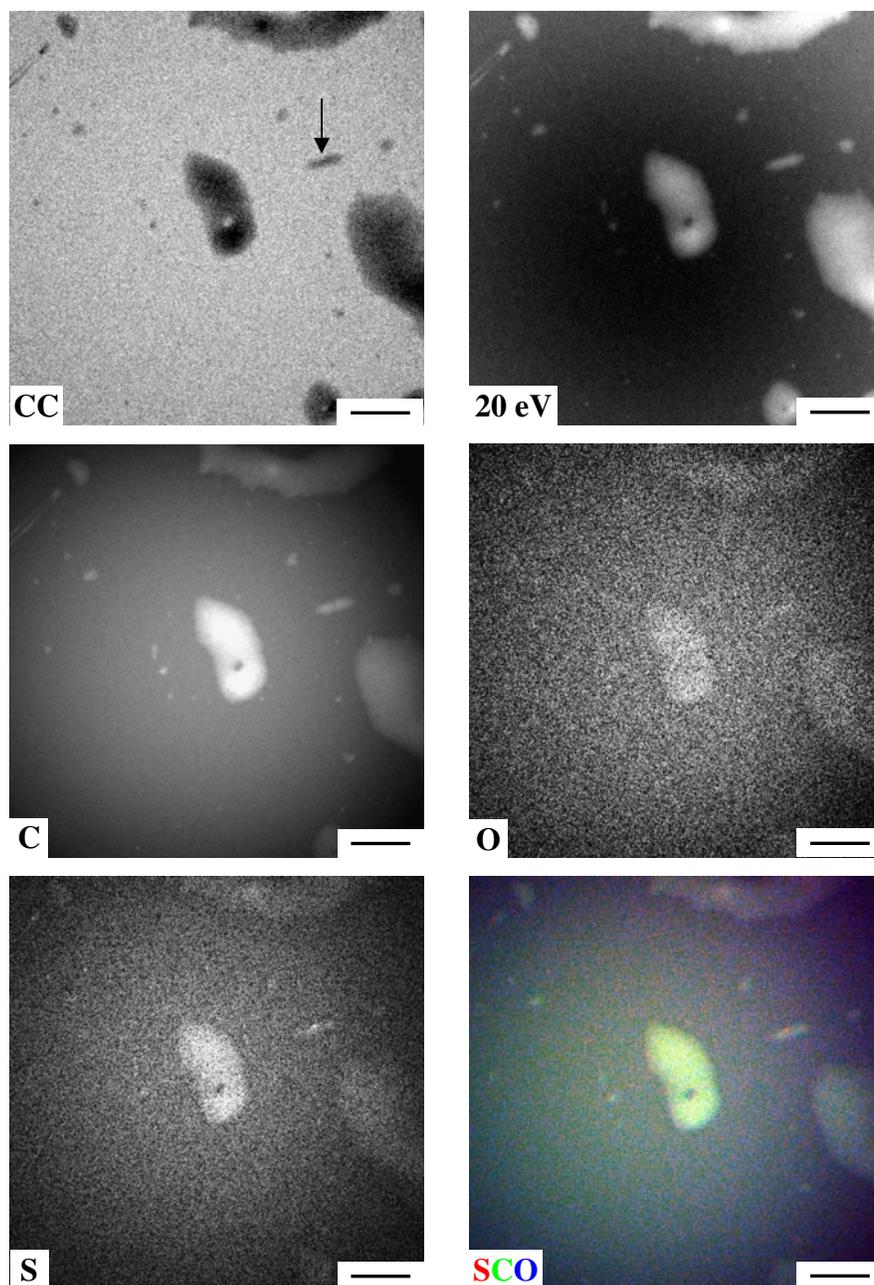


Figura 3.2.5.2.1. Imagem de campo claro (CC), de energia filtrada (20 eV) e mapas elementares de carbono (C), oxigênio (O) e enxofre (S) obtidos para uma submonocamada da GelACCl₄. A imagem SCO corresponde à imagem codificada em vermelho (S), verde (C) e azul (O). Barra de escala: 500 nm.

A imagem de campo claro apresenta um pequeno aglomerado de gel denso no centro da imagem, sendo que na imagem de 20 eV observa-se nitidamente duas regiões, no aglomerado, mais brilhantes, e que são portanto mais espessas que o restante do fragmento.

No mapa de carbono é possível verificar a distribuição do elemento por todo o fragmento que, no entanto tem sinal mais intenso nas regiões densas. O mesmo padrão é verificado no mapa de enxofre. Já no mapa de oxigênio, verifica-se uma distribuição homogênea de brilho pelo aglomerado, ou seja, sem pontos de acúmulo do elemento. Também o buraco no fragmento tem pouco sinal de C e S, mas com O.

A partícula indicada pela seta preta na imagem de CC acumula S de uma forma que não tem correspondência nos mapas de C e O, e que é perfeitamente observada na imagem codificada em RGB apresentada na Figura 3.2.5.2.1. É possível verificar também que outros pontos densos e escuros na imagem de CC acumulam enxofre de acordo com os pontos avermelhados na imagem codificada.

Na Figura 3.2.5.2.2 são apresentadas imagens de campo claro (CC), de energia filtrada (20 eV) e mapas elementares de oxigênio (O) e cálcio (Ca) obtidos para outro campo da mesma amostra da GelACCl₄ apresentada na Figura 3.2.5.2.1.

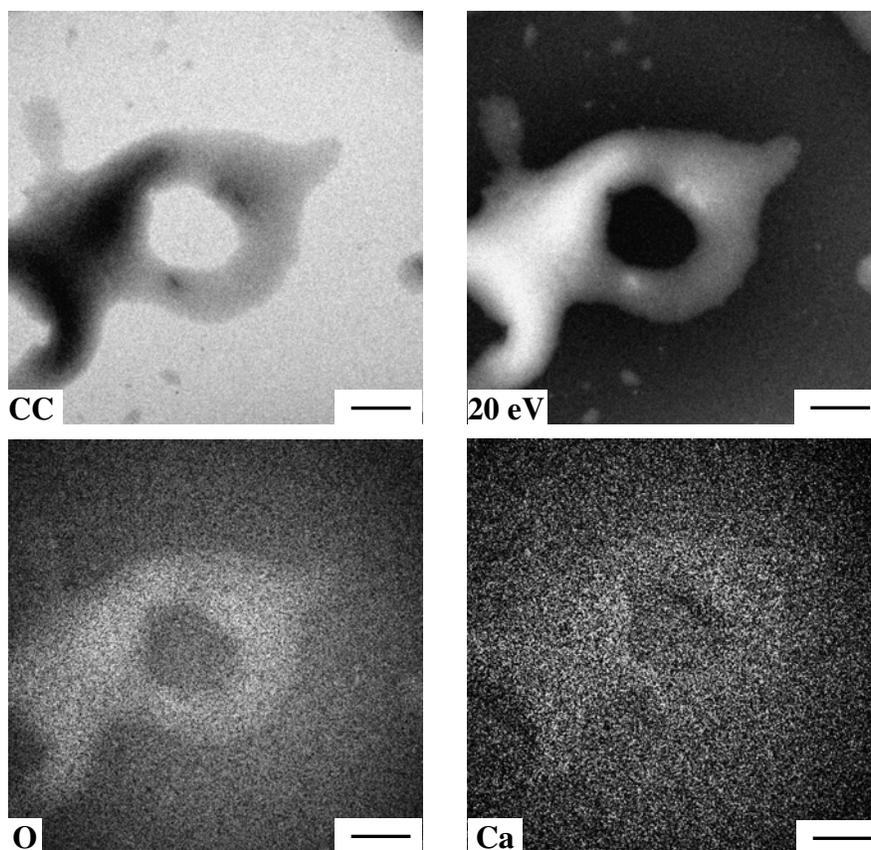


Figura 3.2.5.2.2. Imagem de campo claro (CC), de energia filtrada (20 eV) e mapas elementares de oxigênio (O) e cálcio (Ca) obtidas para outro campo da mesma amostra da GelACCl₄. Barra de escala: 500 nm.

O filme tem grande variação de espessura e nos mapas de oxigênio e cálcio observa-se a boa sobreposição das imagens. O sinal de O é intenso e aproximadamente uniforme, com acúmulo muito discreto nas regiões mais densas do filme. O mesmo perfil é observado no mapa de Ca.

Outro conjunto de imagens de campo claro (CC), de baixa energia (20 eV) e mapas elementares de oxigênio, cálcio (Ca) e nitrogênio (N) foi obtido para outra fração da GelACCl_4 e estão apresentadas na Figura 3.2.5.2.3.

A imagem de campo claro (CC) mostra que o filme do gel é pouco uniforme, uma vez que se observa regiões de diferentes espessuras com completa inversão do contraste na imagem de baixa energia.

No mapa de oxigênio verifica-se a distribuição bastante homogênea do brilho no filme, acumulando-se nas regiões mais espessas do filme.

O cálcio, por outro lado, tem sinal pouco intenso no filme, mas acumula-se nas regiões espessas mostrando uma boa correlação com a distribuição de oxigênio.

O nitrogênio apresenta um perfil de distribuição semelhante ao de Ca e O, mas o sinal é pouco intenso.

Portanto nesta fração do gel o cálcio tem uma contribuição para a formação do gel, mais importante que na fração examinada na Figura 3.2.5.2.2.

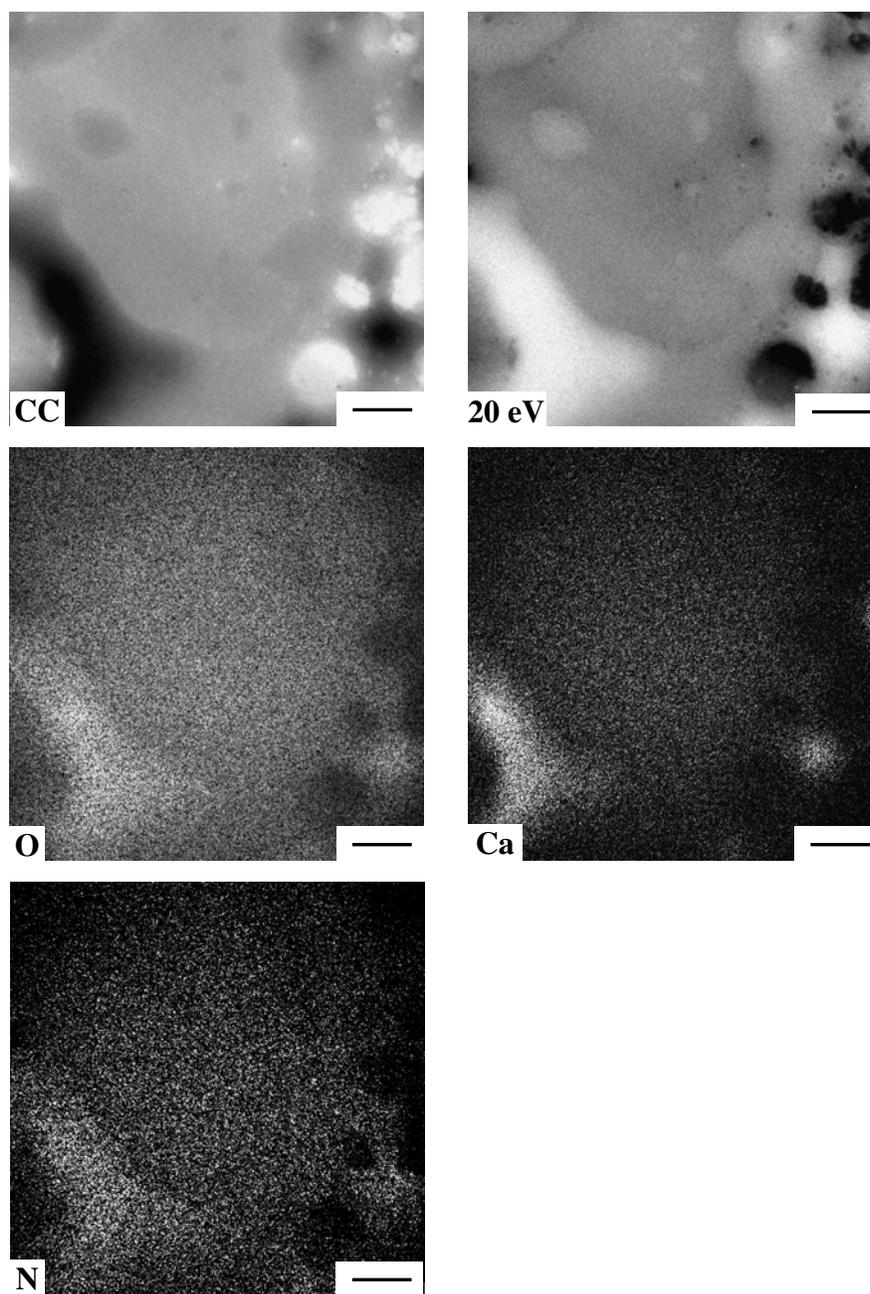


Figura 3.2.5.2.3. Imagem de campo claro (CC), de energia filtrada (20 eV) e mapas elementares de oxigênio (O), cálcio (Ca) e nitrogênio (N) obtidas para outra fração de GelACCl₄. Barra de escala: 500 nm.

3.2.5.3 SolATol e GelATol

A Figura 3.2.5.3.1 apresenta uma imagem de campo claro (CC) e de elétrons inelasticamente espalhados (20 eV) obtidas de um filme da SolATol.

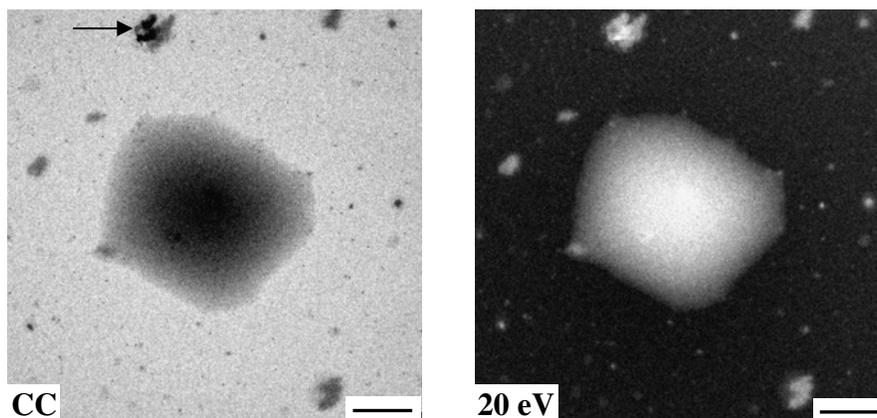


Figura 3.2.5.3.1. Imagem de campo claro ($\Delta E=0$ eV) e de energia filtrada ($\Delta E=20$ eV) de um filme da SolATol. Barra de escala: 500 nm.

A imagem de campo claro mostra um filme contínuo e pouco uniforme, em termos de espessura, e pontos densos escuros sobre o substrato, que na imagem de 20 eV tem o contraste invertido.

A Figura 3.2.5.3.2 apresenta os mapas elementares de carbono (C), nitrogênio (N), oxigênio (O), cálcio (Ca) e enxofre (S) obtidas do filme apresentado na Figura 3.2.5.3.1.

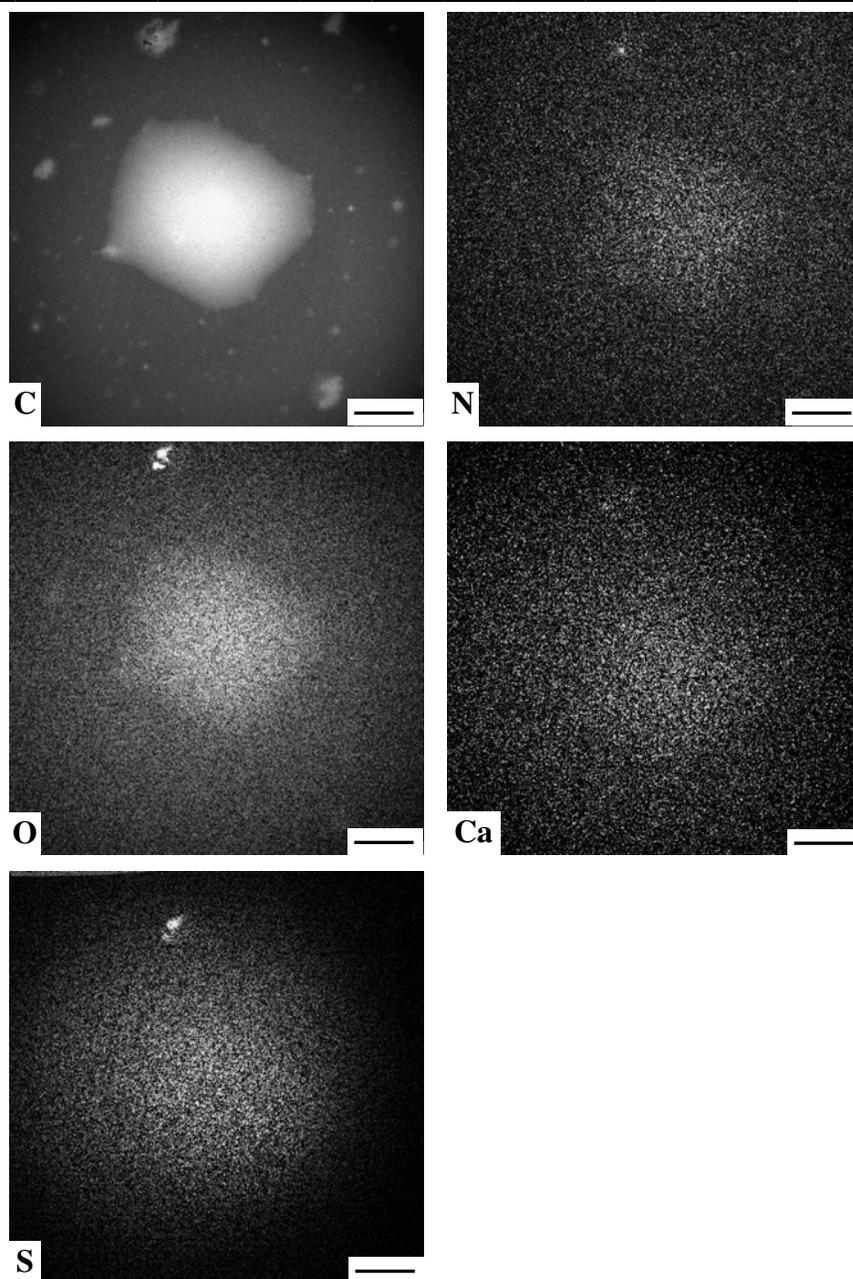


Figura 3.2.5.3.2. Mapas elementares de carbono (C), nitrogênio (N), oxigênio (O), cálcio (Ca) e enxofre (S) obtidas do filme da SolATol. Barra de escala: 500 nm.

O carbono se distribui de maneira não uniforme no filme apresentando um acúmulo na parte mais espessa. Os pontos densos e escuros observados na imagem de CC são brilhantes no mapa de carbono.

No mapa de nitrogênio observa-se que há apenas alguns pontos brilhantes, que acumulam este elemento, na região mais densa do filme. O oxigênio apresenta uma distribuição de sinal semelhante a do carbono no filme de borracha solúvel.

O perfil de distribuição do cálcio é muito semelhante ao do nitrogênio, confirmando a presença deste elemento na fração solúvel como verificado por FRX. No mapa de S verifica-se o mesmo perfil de distribuição descrito para N e Ca.

O pequeno aglomerado denso escuro indicado por uma seta na imagem de campo claro da Figura 3.2.5.3.1 mostra duas partículas em meio ao polímero, com uma constituição interessante: são partículas inorgânicas misturadas com polímero, com pouco cálcio, muito oxigênio e enxofre (em uma delas), como se observa nos mapas elementares.

No mapa de N observa-se um pequeno ponto brilhante entre as duas partículas. Sendo o nitrogênio atribuído às proteínas pode-se indicar que há um acúmulo de proteína neste aglomerado. O carácter de compatibilizante das proteínas já foi observado na análise de imagens FB e FBA, na primeira parte deste capítulo.

A Figura 3.2.5.3.3 apresenta uma imagem de campo claro (CC) e de elétrons inelasticamente espalhados (20 eV) obtidas de um filme de GelATol.

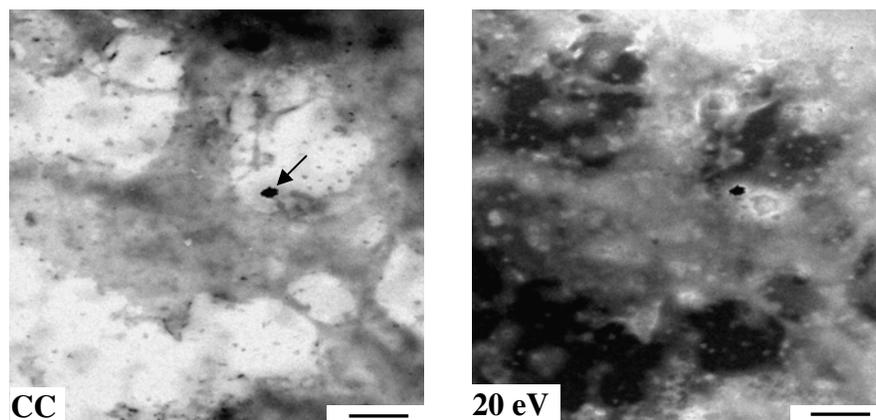


Figura 3.2.5.3.3. Imagem de campo claro ($\Delta E=0$ eV) e de energia filtrada ($\Delta E=20$ eV) de um filme de GelATol. Barra de escala: 500 nm.

A imagem de campo claro mostra que o filme do gel é bastante heterogêneo, com variação de espessura e densidade. São também observados pontos densos escuros não só no filme como também no substrato, sendo que a inversão no contraste na imagem de baixa

energia não é total. O ponto bastante escuro indicado com a seta na imagem de CC não apresentou inversão de contraste, o que pode ser devido ao espalhamento múltiplo dos elétrons ou a uma diferença muito grande entre o espectro de EELS desta região e o resto da amostra.

A Figura 3.2.5.3.4 apresenta os mapas elementares de carbono (C), nitrogênio (N), oxigênio (O), cálcio (Ca) e silício (Si) obtidos para a imagem apresentada na Figura 3.2.5.3.3.

O mapa de carbono apresenta um sinal intenso, mas não uniforme pelo filme, com acúmulo nas regiões mais densas. Alguns pontos escuros na imagem de CC são brilhantes no mapa de C, como o ponto indicado pela seta preta no mapa de carbono, indicando tratar-se de uma partícula de carbonato.

A distribuição de nitrogênio é uniforme no filme, enquanto o oxigênio apresenta acúmulo nas regiões mais espessas de acordo com a imagem de campo claro. Conforme pode se verificar os mapas de N e O apresentam uma correlação parcial entre si, mas não com o mapa de C.

O cálcio está distribuído no gel acumulando-se nas regiões mais espessas. O perfil de distribuição do Ca tem algumas semelhanças com o perfil de O. Pontos escuros na imagem de CC aparecem brilhantes no mapa de Ca com uma boa sobreposição com o mapa de O.

O mapa de silício tem um perfil de distribuição semelhante ao verificado para o nitrogênio, com sinal pouco intenso mas uniforme no filme.

A partícula densa indicada pela seta na imagem de campo claro é rica em O e Si, com pouco Ca e nenhum C ou N. Outras partículas com sinal intenso no mapa de O não aparecem brilhantes no mapa de Si.

Estes resultados permitem concluir que o gel tem uma composição bastante complexa com uma grande área, mais ao centro, que apresenta acúmulo de O e Ca, mas que também estão presentes em pequenos aglomerados dispersos por toda a matriz de borracha.

A Figura 3.2.5.3.5 apresenta imagens codificadas em RGB, onde a sobreposição dos mapas elementares de C, Ca, O e N obtidas do filme de GelATol, permitem identificar de forma mais nítida diferentes domínios químicos no gel, juntamente com perfis de linha traçados nas imagens.

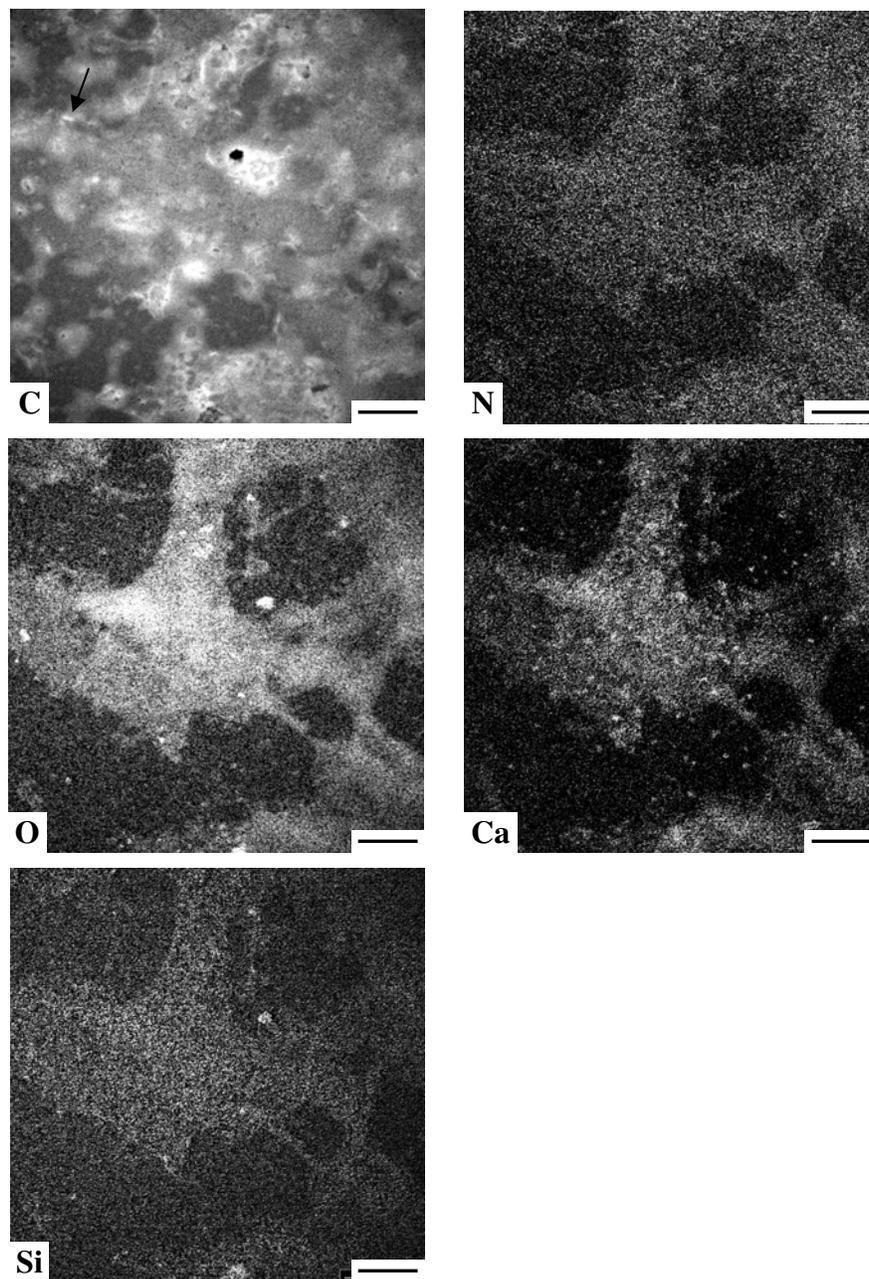


Figura 3.2.5.3.4. Mapas elementares de carbono (C), nitrogênio (N), oxigênio (O), cálcio (Ca) e silício (Si) obtidos do filme da GelATol. Barra de escala: 500 nm.

As regiões avermelhadas, na imagem CCaO, são ricas em carbono e não acumulam oxigênio ou cálcio, enquanto as regiões em rosa apresentam maior intensidade nos sinais de C e O e pouca ou nenhuma contribuição de Ca.

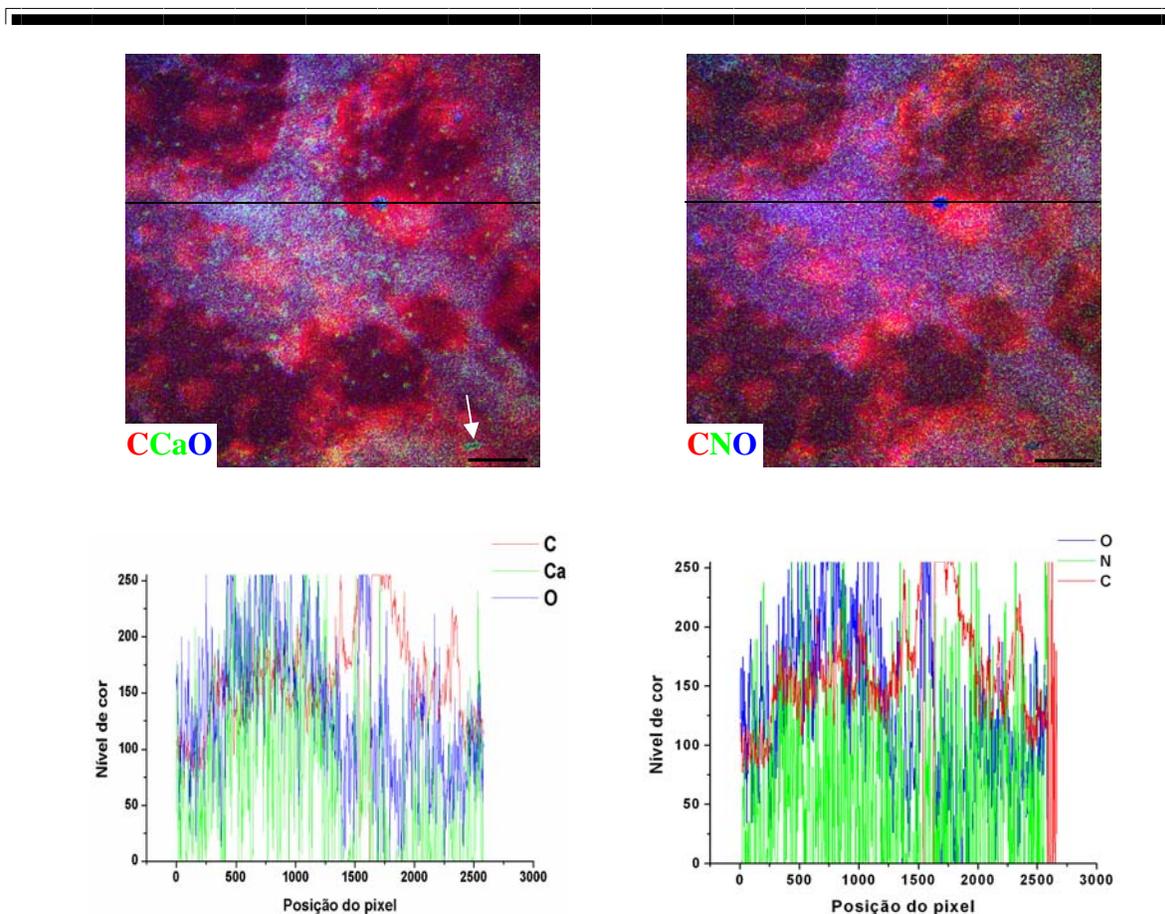


Figura 3.2.5.3.5. *Acima, imagens obtidas da sobreposição dos mapas elementares de C, Ca, O e N do filme da GelATol no sistema RGB onde carbono é vermelho, oxigênio é azul, cálcio e nitrogênio são verdes. Em baixo, os níveis de cor determinados ao longo das linhas traçadas sobre as imagens e plotados nos gráficos. Barra de escala: 500 nm.*

Ca e O se acumulam nas regiões que tem cor azul clara, mas outros pontos na imagem são ricos em cálcio e têm pouco oxigênio e por isso são esverdeados. Alguns poucos pontos ou regiões apresentam cor amarela devido à boa sobreposição dos sinais de C e Ca, com muito pouco O.

Alguns pontos e regiões azuladas acumulam O com sinal pouco intenso de C e Ca.

No caso das partículas densas há dois exemplos bastante distintos. O primeiro é a partícula no centro da imagem, sob a linha preta, que é muito azul juntamente com um pouco de azul claro. Esta partícula acumula muito O e um pouco de Ca, mas nenhum C. A

outra partícula, indicada com a seta branca, é rica em Ca, mas não acumula O e não tem sinal de C.

Na outra imagem codificada, CNO, também há regiões avermelhadas que acumulam muito carbono, com pouco nitrogênio e oxigênio. Regiões em rosa acumulam O e C, com pouco N. Pontos ou regiões amarelas no filme são ricos em C e N e não acumulam O. Os pontos em azul claro têm sinal mais intenso de N e O e muito pouco C, enquanto as regiões esverdeadas acumulam N, com pouco O e C.

Nos perfis de linha apresentados na Figura 3.2.5.3.5, é possível observar que Ca e O apresentam perfis de distribuição semelhantes. A correlação destes dois elementos com carbono é apenas parcial.

No perfil de distribuição de CNO, a sobreposição também é apenas parcial, sendo que na região onde predomina o sinal de carbono há também sinal proeminente de nitrogênio, mas com pouco oxigênio.

Todos os resultados juntos permitem fazer uma descrição precisa das frações solúvel e gel obtidas a partir da borracha natural:

- i) o filme obtido da fração solúvel do poli-isopreno é liso e contém N, S, P e O, estando estes elementos uniformemente dispersos nos filmes da fração solúvel. Os mapas de Ca e Na também mostram a presença destes cátions nos filmes da fração solúvel.
- ii) o gel por outro lado é muito heterogêneo, pois os filmes preparados a partir dele apresentam regiões mais e menos densas. Como a complexidade do gel é grande não existe uma estreita correlação entre regiões densas e acúmulo de determinados elementos. Isto quer dizer que há regiões densas com acúmulo de C, O e N ou C e S e outras com acúmulo de C, O e Ca e pouco N. As regiões menos densas mostram a presença de N e O. Portanto pode-se concluir que o *gel* é formado por domínios mais densos e domínios menos densos. O gel mais denso tem a contribuição de diferentes espécies químicas: Ca, O e C. O gel menos denso contém proteínas.

3.2.6 Microscopia de força atômica e microscopia de varredura de potencial elétrico

Filmes das frações solúveis e dos géis foram obtidos pela secagem de 0,02 mL das amostras sobre mica recém clivada, à temperatura ambiente, e analisados por AFM/SEPM após a secagem.

3.2.6.1 Microscopia de força atômica

3.2.6.1.1 SolCCl_4 e GelCCl_4

As frações SolCCl_4 e GelCCl_4 foram analisadas por microscopia de força atômica de não-contato, sendo a espessura média dos filmes de 5,3 e 11,1 μm , respectivamente. A Figura 3.2.6.1.1 apresenta imagens topográficas das regiões centrais dos filmes destas amostras .

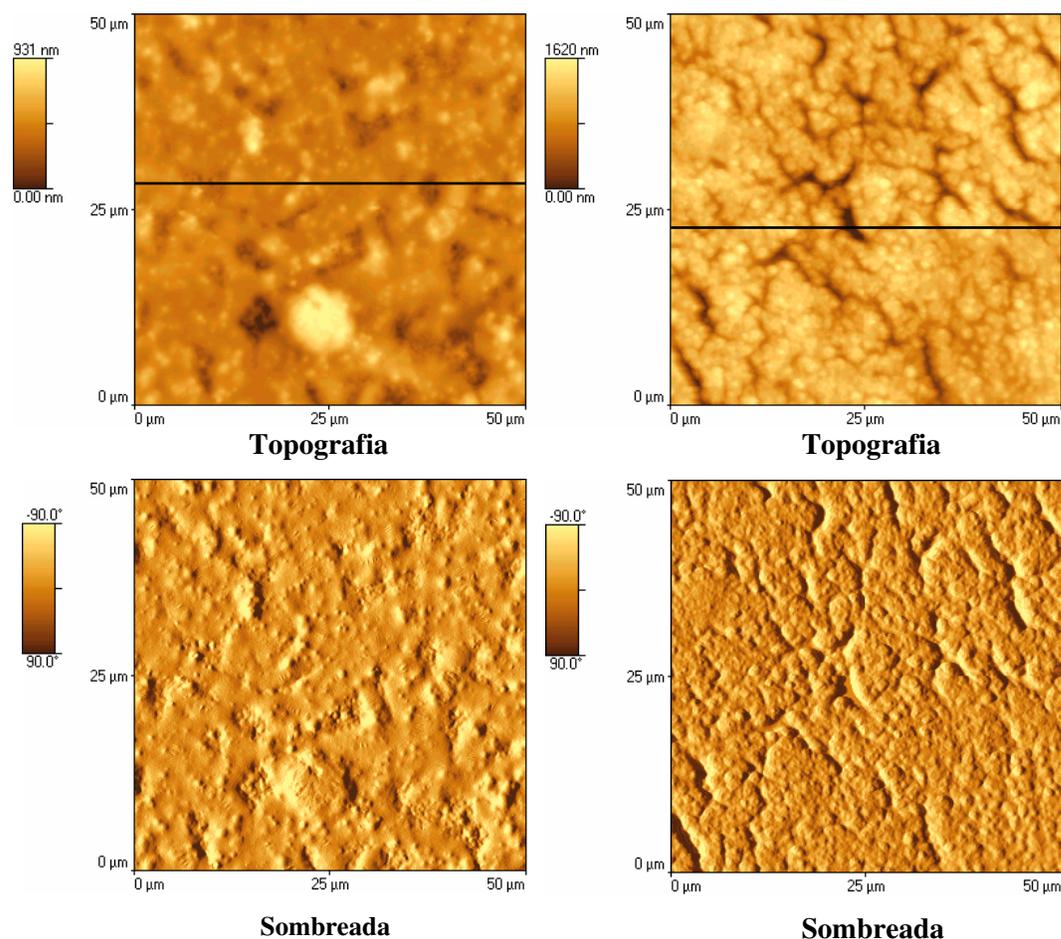


Figura 3.2.6.1.1. *Imagens de AFM não-contato (topo) e as mesmas imagens com simulação de iluminação (abaixo), da SolCCl_4 (esquerda) e GelCCl_4 (direita).*

Topograficamente as imagens da SolCCl₄ e do GelCCl₄ são bastante distintos. A imagem da SolCCl₄ mostra que o filme é mais liso, com um desnível máximo de 931 nm, mas ainda apresenta elevações e depressões pronunciadas. O filme obtido a partir do GelCCl₄ apresenta uma morfologia onde pequenos aglomerados, com dimensão média de 2000 nm, formam agregados maiores e não nivelados. O maior desnível atinge 1620 nm e há defeitos separando esses agregados.

3.2.6.1.2 SolACCl₄ e GelACCl₄

A Figura 3.2.6.1.2.1 apresenta as imagens topográficas e sombreadas das regiões centrais de filmes obtidos pela secagem das amostras SolACCl₄ e GelACCl₄, cuja espessura média é de 26,5 e 4,2 μm, respectivamente.

A imagem topográfica do filme da SolACCl₄ mostra regiões bem niveladas e lisas, coexistindo com regiões mais acidentadas. Na imagem obtida do filme do GelACCl₄ observa-se que o filme é rugoso, com desníveis máximos de até 852 nm. Pequenos aglomerados, com cerca de 2000 nm, estão dispersos em uma matriz contínua e bem coalescida.

A Figura 3.2.6.1.2.2 apresenta as imagens, topográfica e sombreada, da região da borda do filme do GelACCl₄. As duas imagens mostram várias semelhanças com imagens obtidas da região central do filme, como a presença dos pequenos aglomerados em uma matriz bem coalescida. O filme está mais nivelado, comparando as diferenças nos desníveis máximos que nesta imagem atingem 634 nm. É possível observar com bastante nitidez a presença de regiões estriadas, como a indicada pela seta preta, em diferentes pontos do filme. A formação destas estruturas lembra aquelas formadas por “crazing”^{204,205} e pode ser consequência do surgimento de tensões durante a secagem do filme, como no caso da separação de regiões imiscíveis em filmes poliméricos preparados a partir de blendas.²⁰⁶

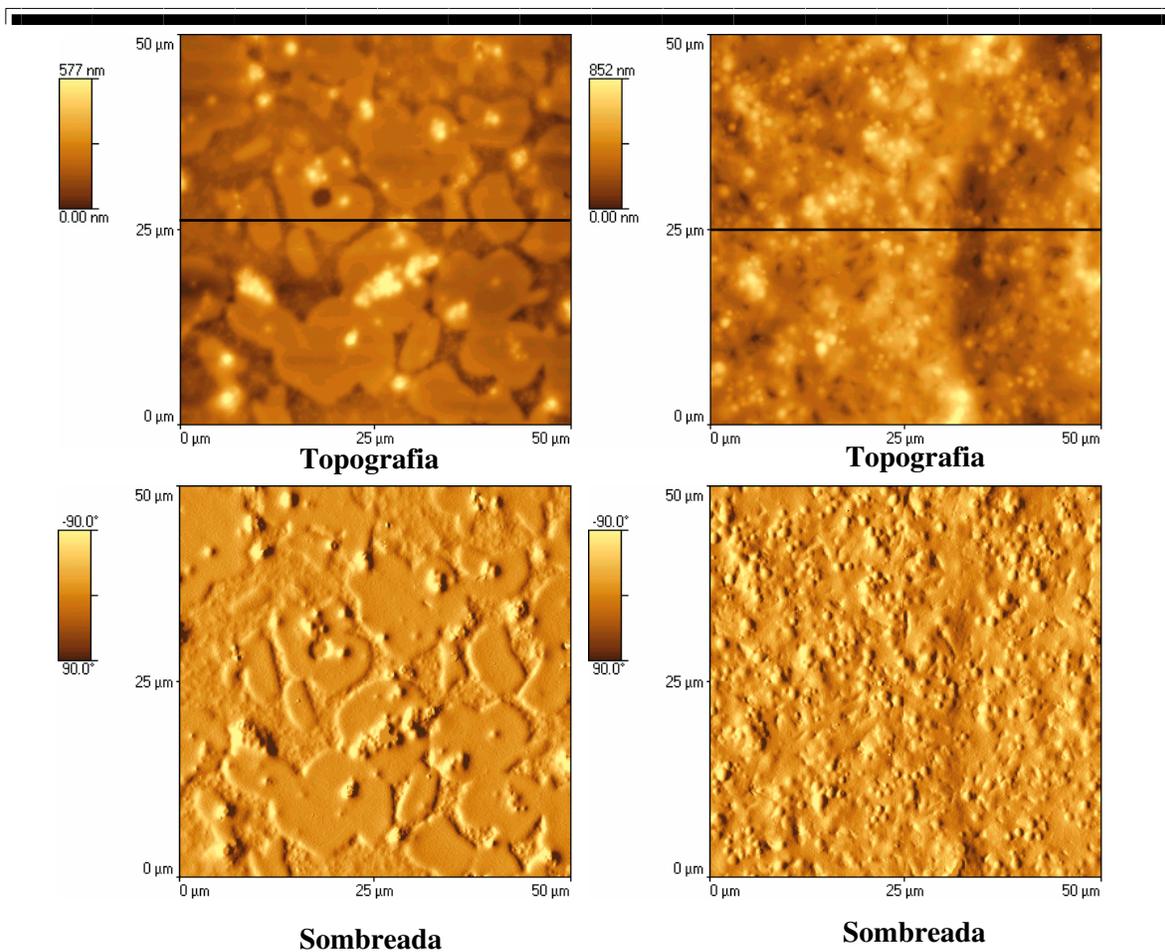


Figura 3.2.6.1.2.1. *Imagens de AFM não-contato (topo) da região central dos filmes da SolACCl₄ (esquerda) e GelACCl₄ (direita), e as mesmas imagens com simulação de iluminação (abaixo).*

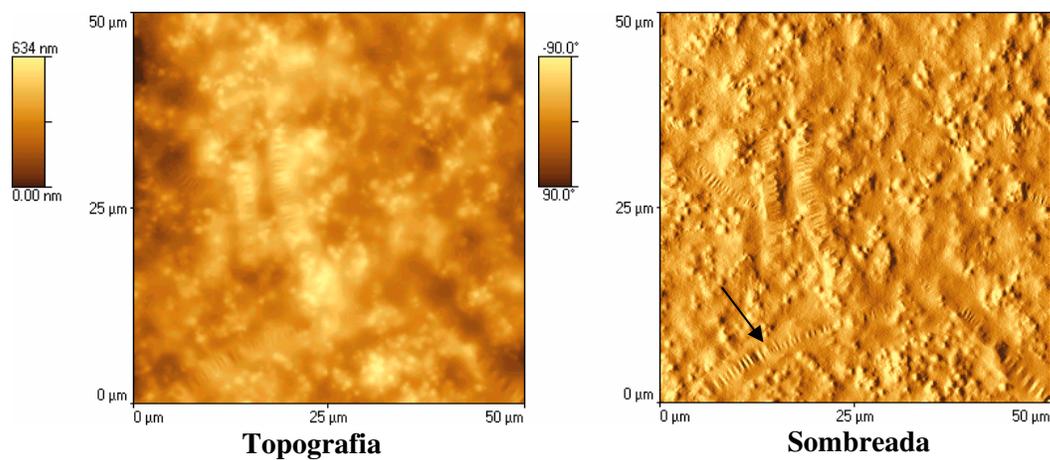


Figura 3.2.6.1.2.2. *Imagem de AFM não-contato da borda do filme do GelACCl₄ e a mesma região com simulação de iluminação .*

3.2.6.1.3 SolTol e GelTol

A Figura 3.2.6.1.3.1 apresenta as imagens topográficas e sombreadas obtidas de filmes preparados a partir das frações SolTol e GelTol, cujas espessuras médias são 6,3 e 9,1 μm respectivamente, nas regiões centrais dos filmes.

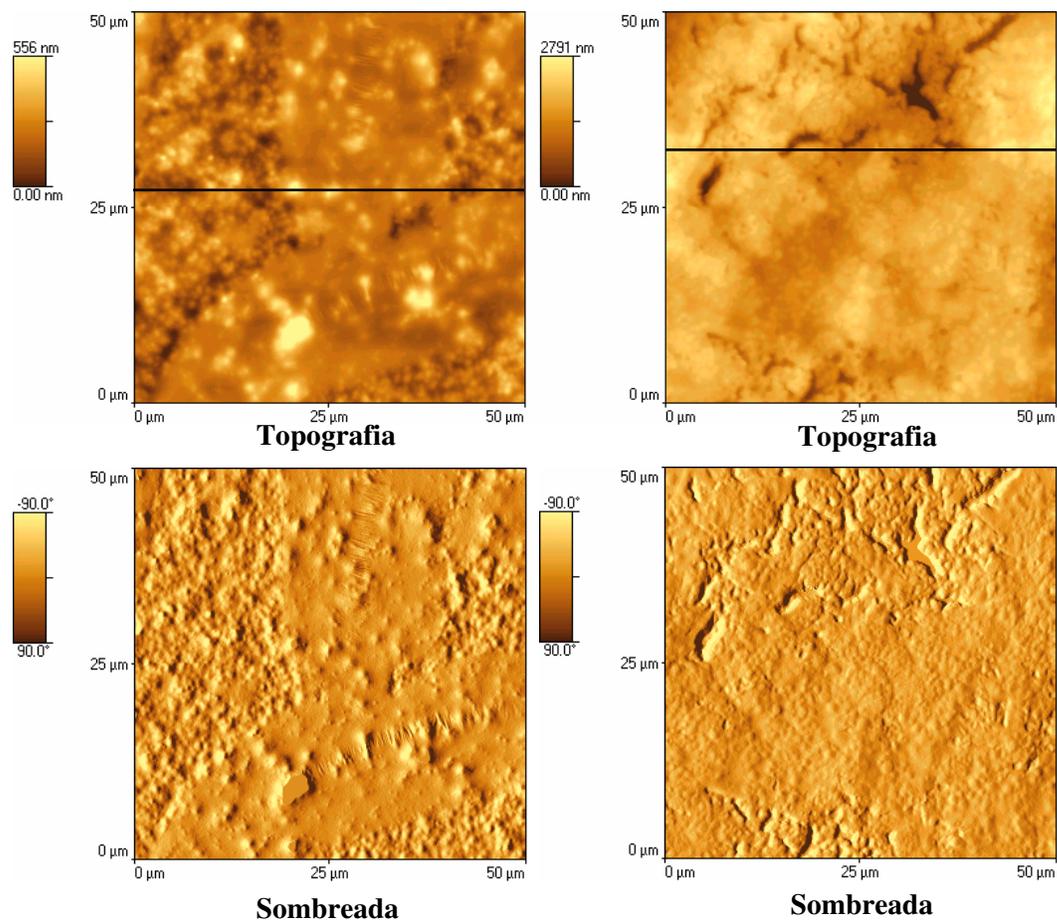


Figura 3.2.6.1.3.1. *Imagens de AFM não-contato (topo) e as mesmas imagens com simulação de iluminação (abaixo), da SolTol (esquerda) e GelTol (direita).*

O filme obtido a partir da solução do polímero apresenta duas morfologias bastante distintas: uma região contínua e pouca lisa de polímero bem coalescido e outra região não nivelada, formada por pequenas partículas. No filme do GelTol observa-se que este é rugoso, com desníveis máximos que atingem até 2791 nm, contendo pequenos aglomerados

justapostos. Há defeitos no filme que são as fissuras observadas na parte superior da imagem.

A imagem sombreada mostra que no filme da SolTol regiões com pontos elevados e formação das estruturas estriadas, do tipo “crazing”, no centro e outra contendo muitos grãos.

3.2.6.1.4 SolATol e GelATol

A Figura 3.2.6.1.4.1 apresenta as imagens topográficas e sombreadas obtidas para filmes preparados a partir das frações SolATol e GelATol, com espessura média de 6,7 e 9,1 μm respectivamente, nas regiões centrais dos filmes.

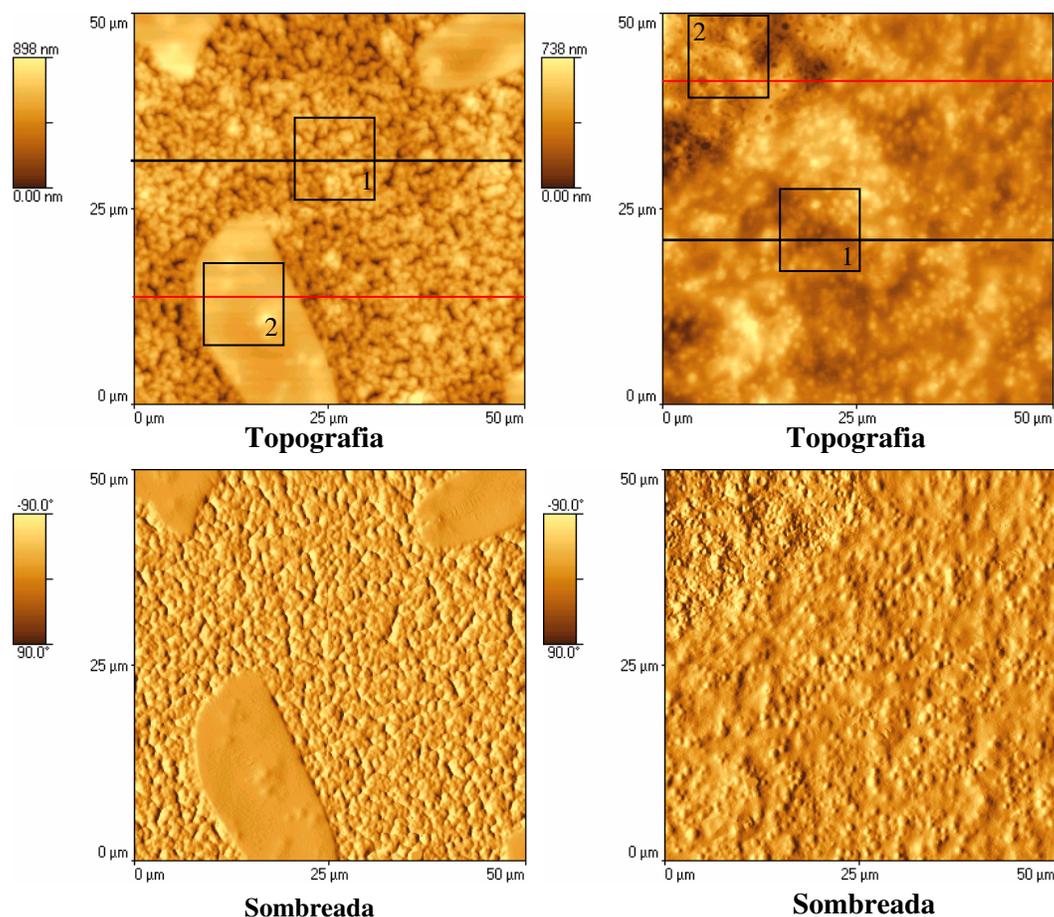


Figura 3.2.6.1.4.1. *Imagens de AFM não-contato (topo) e as mesmas imagens com simulação de iluminação (abaixo), da SolATol (esquerda) e GelATol (direita).*

As imagens mostram que o filme obtido a partir da SolATol apresenta regiões niveladas e outra região formada por pequenos aglomerados de polímero, que são bem visualizadas no perfil de linha mostrado na Figura 3.2.6.1.4.2.

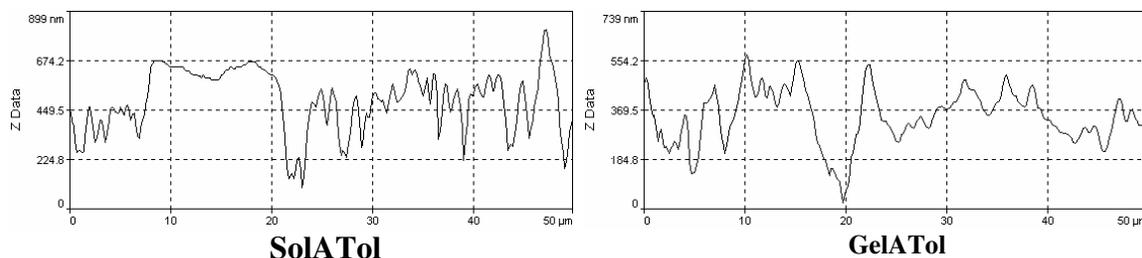


Figura 3.2.6.1.4.2. Perfis de linha obtidos a partir da linha vermelha desenhada nas imagens de AFM não-contato, da SolATol e GelATol na Figura 3.2.6.1.4.1.

O filme do GelATol mostra também duas morfologias distintas: uma que ocupa a maior parte da imagem e apresenta pontos bastante elevados, e a outra no canto superior esquerdo onde é possível identificar pequenas depressões circulares. A diferença entre os dois domínios no filme da GelATol é observada na imagem sombreada e no perfil de linha apresentado na Figura 3.2.6.1.4.2.

Os grãos observados no filme da GelATol têm as dimensões da ordem das partículas de borracha contendo microgel (cerca de 2000 nm), sugerindo-se assim que estes grãos sejam formados por polímero reticulado.

3.2.6.1.5 Parâmetros de rugosidade dos filmes da SolCCl₄, GelCCl₄, SolACCl₄, GelACCl₄, SolTol, GelTol, SolaTol e GelATol

Foram determinados os parâmetros de rugosidade dos filmes da SolCCl₄, GelCCl₄, SolACCl₄, GelACCl₄, SolTol, GelTol, SolaTol e GelATol, utilizando-se sempre as varreduras de 50 x 50 μm (Figuras 3.2.6.1.1.1, 3.2.6.1.2.1, 3.2.6.1.3.1 e 3.2.6.1.4.1), seguindo procedimento descrito na seção 2.13.1.1. A Tabela 3.2.6.1.5.1 apresenta os resultados obtidos.

Os filmes apresentam uma altura máxima que varia de 556 a 2791 nm, sendo que o filme preparado a partir dos GelTol apresenta a superfície mais rugosa, enquanto o filme da SolTol apresenta a superfície mais plana.

Tabela 3.2.6.1.5.1. Parâmetros de rugosidade dos filmes da SolCCl₄, GelCCl₄, SolACCl₄, GelACCl₄, SolTol, GelTol, SolaTol e GelATol obtidos a partir das imagens topográficas do centro do filme.

Parâmetro	CCl ₄				Tol			
	<i>Sol</i>	<i>Gel</i>	<i>SolA</i>	<i>GelA</i>	<i>Sol</i>	<i>Gel</i>	<i>SolA</i>	<i>GelA</i>
$Z_{m\acute{a}x}/nm$	930	1620	577	852	556	2791	898	737
Z_n/nm	436	1018	190	356	231	1682	496	347
R_a/nm	77	195	53	104	60	315	113	89
R_{rms}/nm	112	253	77	132	81	406	142	112
A_s/A_p	1,016	1,116	1,014	1,021	1,015	1,122	1,077	1,019
D_s	2,40	2,53	2,24	2,41	2,36	2,38	2,53	2,48
D_L	1,46	1,54	1,46	1,50	1,50	1,48	1,64	1,48

$Z_{m\acute{a}x}$: Variação máxima entre a base e o topo da imagem; Z_n : é altura média; R_a : rugosidade média; R_{rms} : é definido como a raiz quadrada do valor médio dos quadrados da distância vertical dos pontos do valor médio da altura da imagem; A_s/A_p : relação entre a área superficial e a área projetada; D_s : dimensão fractal de superfície. D_L : dimensão fractal de linha, determinado ao longo da linha preta desenhada nas imagens topográficas.

Os valores dos parâmetros utilizados indicam que os filmes dos géis são mais rugosos que os filmes das frações solúveis, especialmente os géis sem adição de amônia, apresentando uma boa concordância entre os valores obtidos para os diferentes parâmetros. Os gráficos gerados a partir do cálculo de D_s e D_L estão nas Figuras 3.2.6.1.5.1 e 3.2.6.1.5.2.

Uma exceção ao que foi observado é o filme de GelATol que, de acordo com os parâmetros utilizados, é mais nivelado que o filme de SolATol. Como há dois domínios morfológicos bastante distintos nas imagens da SolATol e GelATol, novos valores de parâmetros de rugosidade foram obtidos em áreas de 10 x 10 μm , delimitadas pelos quadrados pretos nas imagens da Figura 3.2.6.1.4.1.

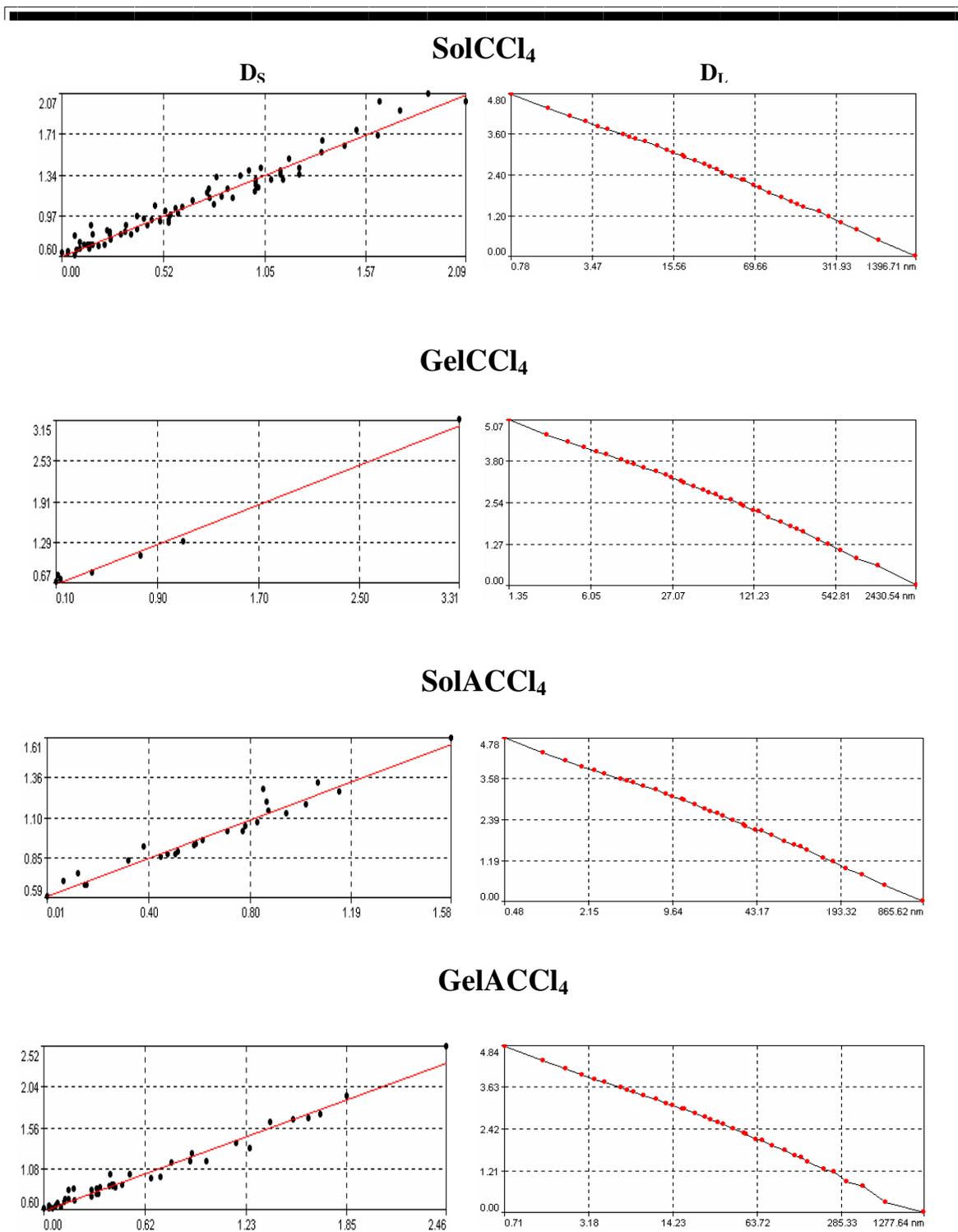


Figura 3.2.6.1.5.1. Dimensão fractal de superfície (D_s) à esquerda, sendo Log do perímetro (μm) (eixo Y) em função de Log da área (μm^2) (eixo X). Dimensão fractal do perfil de linha (D_L) à direita, sendo Log da contagem das caixas (eixo Y) em função de Log do tamanho das caixas (nm) (eixo X).

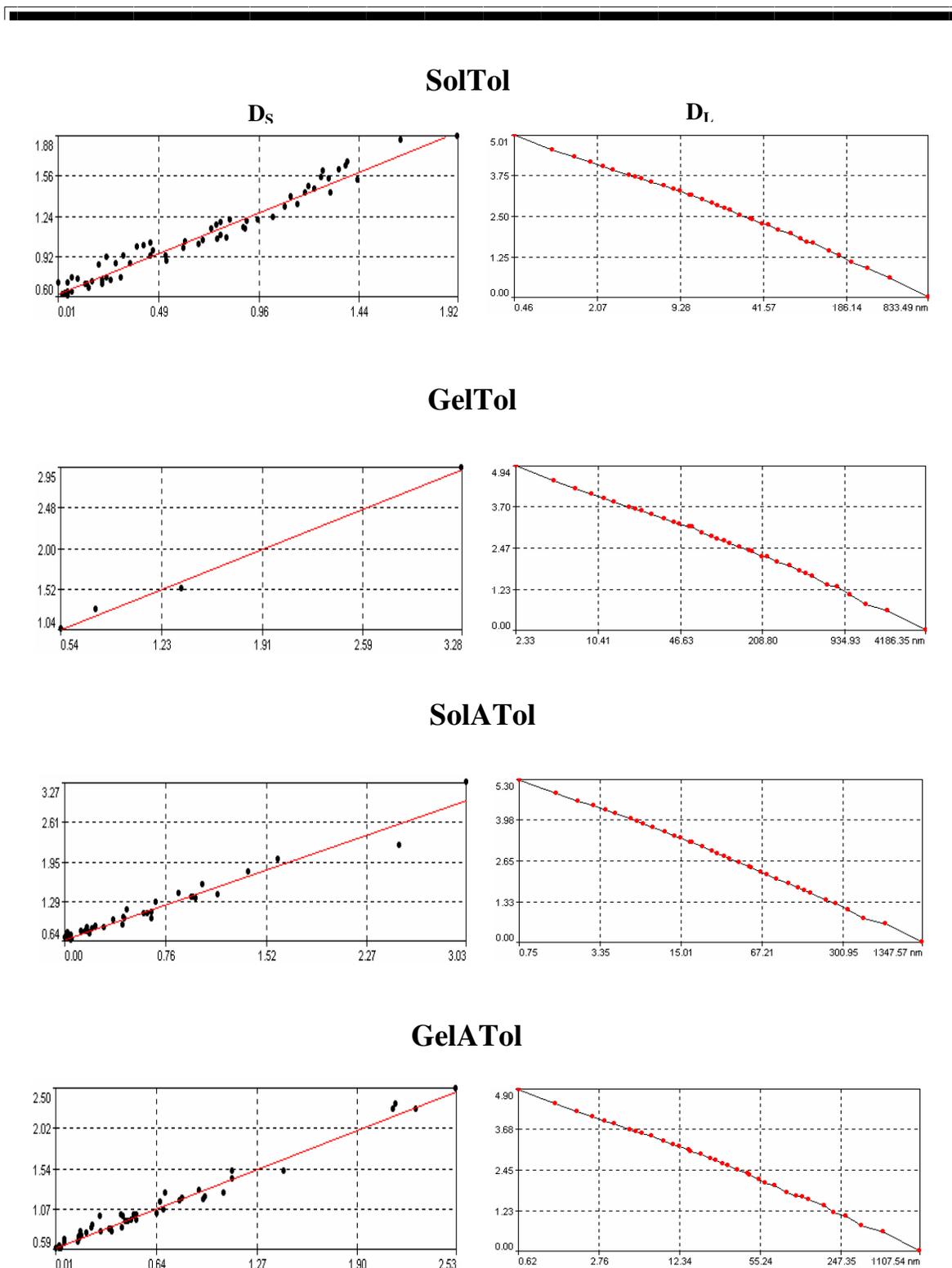


Figura 3.2.6.1.5.2. Dimensão fractal de superfície (D_s) à esquerda, sendo Log do perímetro (μm) (eixo Y) em função de Log da área (μm^2) (eixo X). Dimensão fractal do perfil de linha (D_f) à direita, sendo Log da contagem das caixas (eixo Y) em função de Log do tamanho das caixas (nm) (eixo X).

Na imagem topográfica do filme da SolATol o quadrado 1 corresponde à região não nivelada e o quadrado 2 à região nivelada. No filme da GelATol o quadrado 1 corresponde à região não nivelada e o quadrado 2 à região porosa. As imagens correspondentes a estas áreas são apresentadas na Figura 3.2.6.1.5.3.

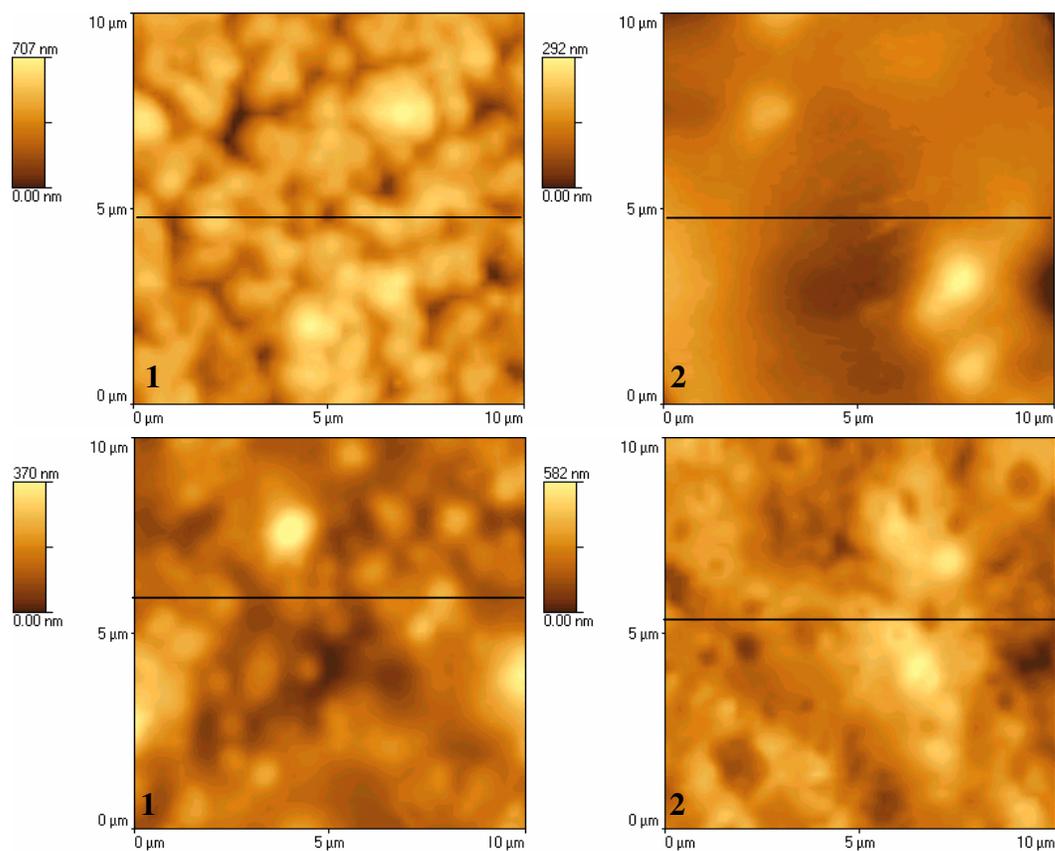


Figura 3.2.6.1.5.3. *Imagens de AFM não-contato em maior aumento das áreas 1 e 2 da SolATol (topo) e GelATol (abaixo) obtidas a partir das imagens na Figura 3.2.6.1.4.1.*

Os valores de parâmetros de rugosidade determinados nestas áreas estão apresentados na Tabela 3.2.6.1.5.2. Os gráficos gerados na determinação de D_S e D_L estão apresentados na Figura 3.2.6.1.5.4.

Tabela 3.2.6.1.5.2. Parâmetros de rugosidade das áreas 1 e 2 da SolaTol e GelATol obtidos a partir das imagens topográficas.

Parâmetro	Tol			
	<i>SolA1</i>	<i>SolA2</i>	<i>GelA1</i>	<i>GelA2</i>
$Z_{m\acute{a}x}/nm$	706	291	418	609
Z_n/nm	395	114	145	303
R_a/nm	85	32	43	72
R_{rms}/nm	108	42	57	91
A_s/A_p	1,114	1,029	1,018	1,050
D_S	2,43	2,08	2,09	2,35
D_L	1,43	1,26	1,36	1,38

$Z_{m\acute{a}x}$: Variação máxima entre a base e o topo da imagem; Z_n : é altura média; R_a : rugosidade média; R_{rms} : é definido como a raiz quadrada do valor médio dos quadrados da distância vertical dos pontos do valor médio da altura da imagem; A_s/A_p : relação entre a área superficial e a área projetada; D_S : dimensão fractal de superfície; D_L : dimensão fractal de linha, determinado ao longo da linha preta desenhada nas imagens topográficas.

Os valores de parâmetros de rugosidade obtidos para as áreas 1 e 2 no filme da SolATol mostram uma boa correlação entre si, uma vez que todos os parâmetros medidos indicam que a área não nivelada é a mais rugosa. No caso da GelATol, a área porosa apresenta valores de rugosidade maiores que a área não nivelada. Como as áreas 2 em ambas amostras, SolATol e GelATol, não são predominantes nas imagens, elas não contribuem efetivamente para os valores de rugosidade globais apresentados originalmente na Tabela 3.2.6.1.5.1.

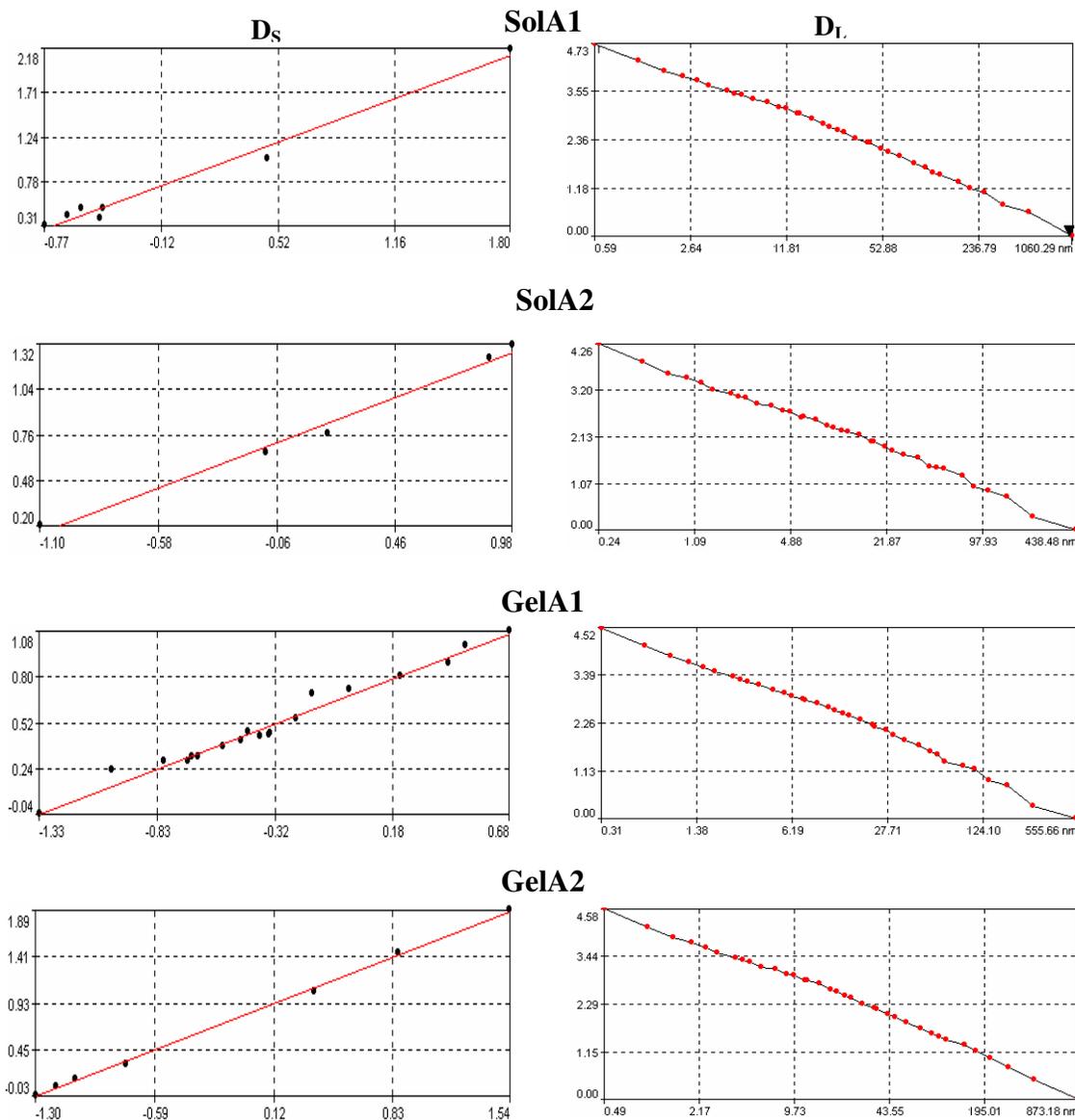


Figura 3.2.6.1.5.4. Dimensão fractal de superfície (D_s) à esquerda, sendo Log do perímetro (μm) (eixo Y) em função de Log da área (μm^2) (eixo X). Dimensão fractal do perfil de linha (D_L) à direita, sendo Log da contagem das caixas (eixo Y) em função de Log do tamanho das caixas (nm) (eixo X).

Portanto, os filmes preparados a partir dos géis são, predominantemente, mais rugosos que os filmes preparados a partir das suas respectivas soluções, com exceção do filme preparado a partir do GelATol que apresenta diferentes domínios morfológicos, os quais contribuem diferentemente para a rugosidade.

O uso da amônia como estabilizante contribui para o nivelamento dos filmes em tetracloreto de carbono, como indicam todos os parâmetros de rugosidade.

Um resultado importante é que os filmes preparados a partir das frações solúveis e dos géis da borracha não são totalmente lisos, mesmo sendo transparentes, o que indica que a interdifusão das cadeias poliméricas não ocorre de maneira completa nestas amostras.

3.2.6.2 Microscopia de força atômica e microscopia de varredura de potencial elétrico

3.2.6.2.1 SolATol e GelATol

A Figura 3.2.6.2.1.1 apresenta outras imagens, topográfica e sombreada, obtidas na região da borda do filme do SolATol.

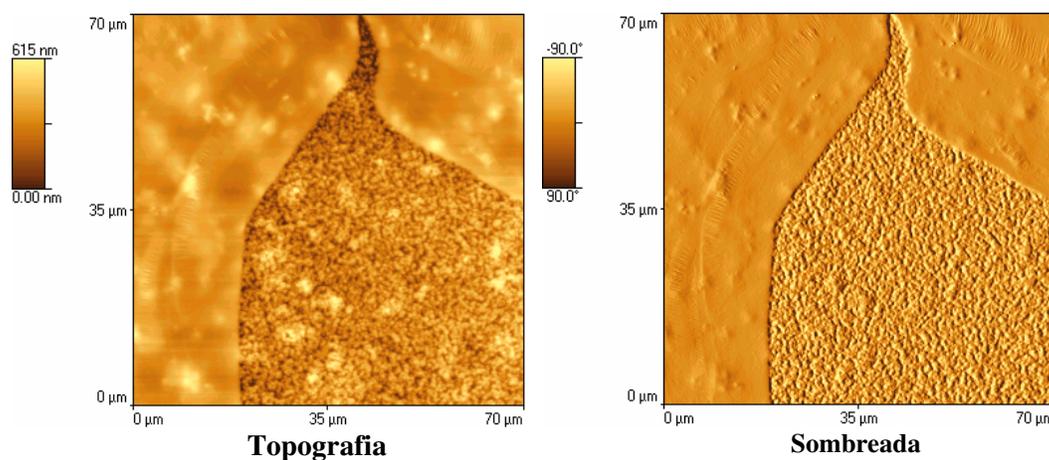


Figura 3.2.6.2.1.1. Imagem de AFM não-contato e a mesma imagem com simulação de iluminação da região da borda do filme da SolATol.

A imagem topográfica não mostra diferenças acentuadas com relação à imagem obtida na região central do filme, observada na Figura 3.2.6.1.4.1, exceto quanto ao fato de a região bem nivelada ser muito extensa. Nessas imagens observa-se o aparecimento das estruturas estriadas (*crazes*), que não são observadas nas imagens da Figura 3.2.6.1.4.1.

Simultaneamente com a imagem topográfica foram obtidas imagens de microscopia de varredura de potencial elétrico (SEPM). A Figura 3.2.6.2.1.2 apresenta as imagens de AFM e SEPM obtidas para a região da borda do filme da SolATol.

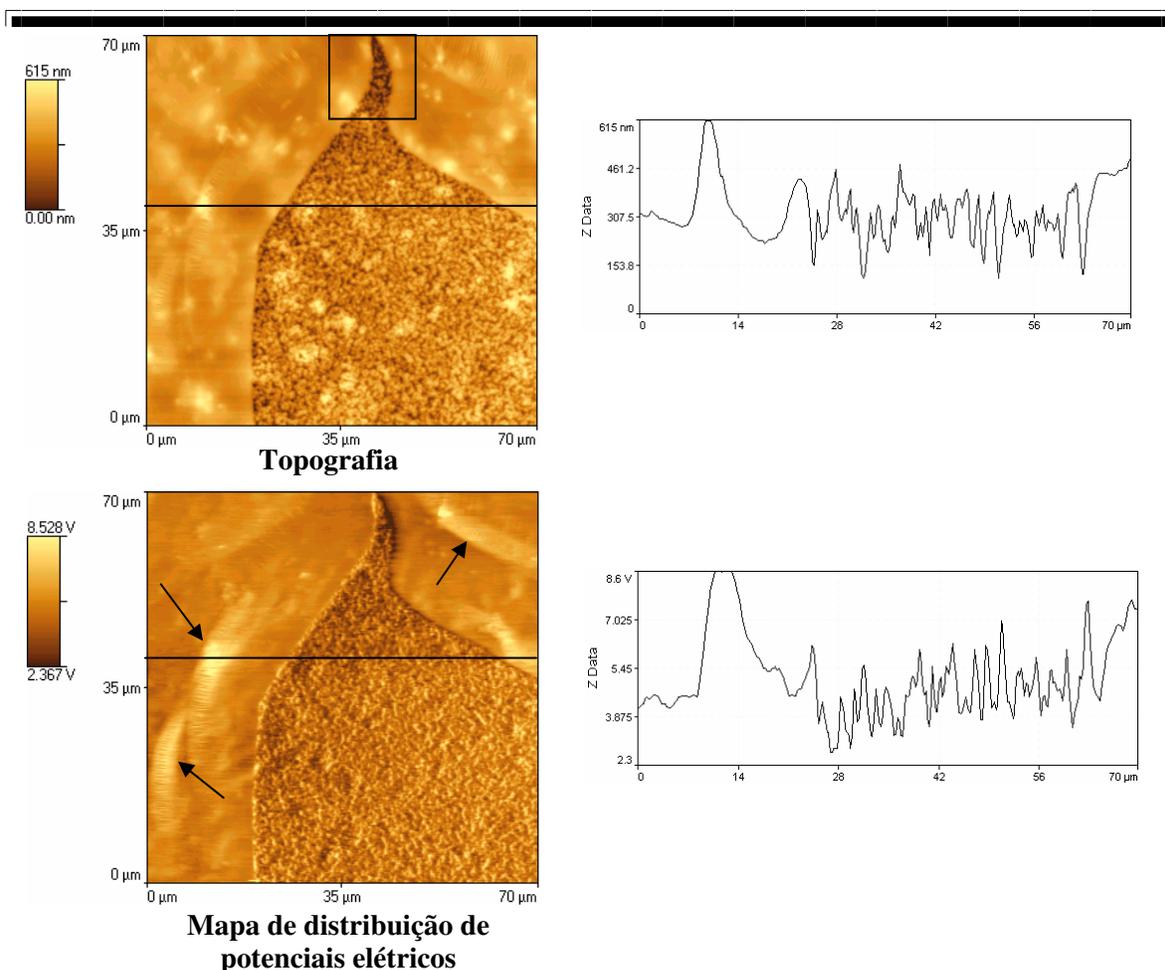


Figura 3.2.6.2.1.2. *Imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtidas por varredura no modo não-contato do filme da SolATol. A altura e o potencial elétrico foram determinados ao longo das linhas traçadas sobre as imagens e estão plotados nos gráficos à direita.*

Os pontos mais elevados na imagem topográfica não são necessariamente os que apresentam potencial elétrico mais positivo. O filme nivelado apresenta uma complexa distribuição de potenciais elétricos sendo que as regiões estriadas apresentam potencial bastante positivo como aquelas indicadas pelas setas pretas e pelo perfil de linha na imagem de SEPM.

Na região não nivelada observa-se elevados gradientes de potencial elétrico que chegam a 7,0 V. Os perfis de linha na Figura 3.2.6.2.1.2 mostram uma boa correlação em muitos pontos ao longo das linhas. No filme nivelado, a região estriada tem potencial elétrico mais positivo em relação ao restante do filme, enquanto na região não nivelada a

correlação é boa e mostra que pontos elevados têm potencial mais negativo e as depressões têm potencial mais positivo.

A variação de potencial elétrico na região entre o filme nivelado e o material granulado fica entre $1,1 \times 10^6$ e $2,5 \times 10^6$ V/m, o que sugere que durante a sua formação são criadas regiões com grandes diferenças na concentração de cargas elétricas.

A Figura 3.2.6.2.1.3 apresenta imagens de AFM e SEPM obtidas em uma nova varredura na região delimitada pelo quadrado preto na imagem topográfica da Figura 3.2.6.2.1.2.

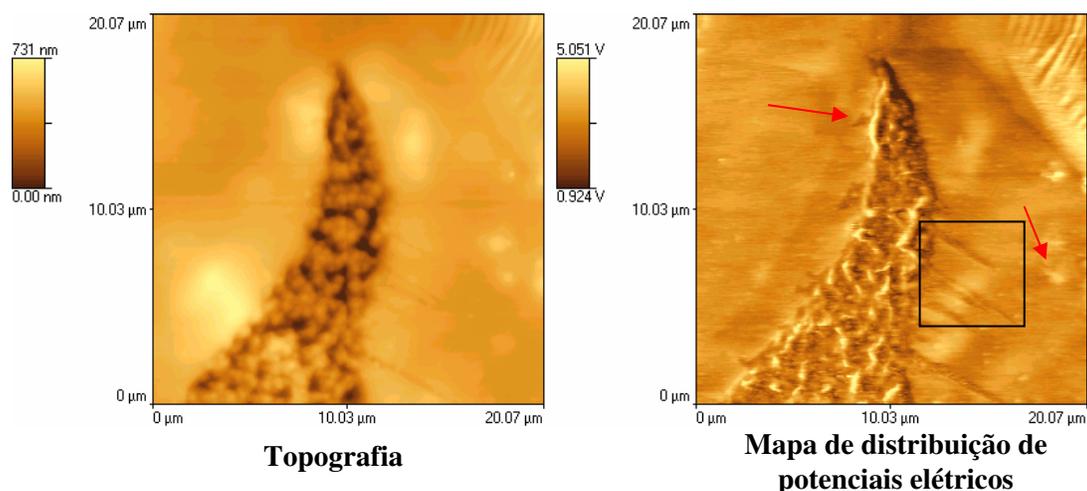


Figura 3.2.6.2.1.3. *Imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtidas por varredura no modo não-contato do filme delimitado pelo quadrado preto na imagem topográfica na Figura 3.2.6.2.1.2 do filme da SolATol.*

Nestas imagens é possível observar que há significativas variações de potencial elétrico tanto no filme nivelado quanto na região granulada. Há elevações no filme nivelado com potencial positivo e outras com potencial negativo (ver setas vermelhas indicativas).

Na região entre o filme nivelado e a região granulada, delimitada pelo quadrado preto na imagem de SEPM, há uma visível variação de potencial elétrico que não é nítida em termos de variação topográfica. Em uma nova varredura nesta região foram obtidas as imagens de AFM e SEPM apresentadas na Figura 3.2.6.2.1.4.

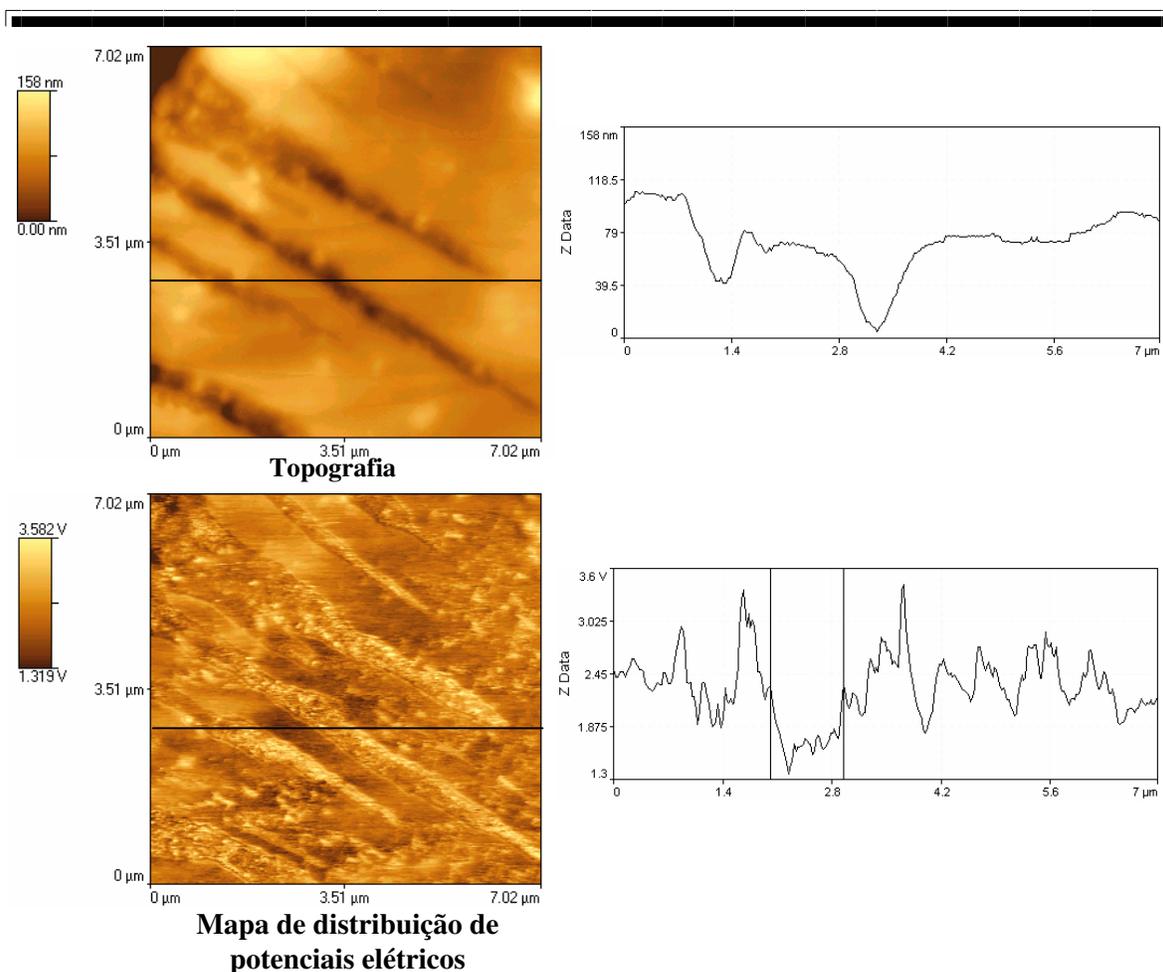


Figura 3.2.6.2.1.4. *Imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtidas por varredura no modo não-contato da região dentro do quadrado preto na imagem topográfica na Figura 3.2.6.2.1.2 do filme da SolATol. A altura e o potencial elétrico foram determinados ao longo das linhas traçadas sobre as imagens e estão plotados nos gráficos à direita.*

A observação destas fissuras sugere que elas são formadas da borda para o centro do filme liso, uma vez que as pontas das fissuras são mais finas nesta região. A distribuição de potenciais elétricos é bastante complexa, com as fissuras apresentando regiões de potencial predominantemente positivo como se observa nos perfis de linha. Também no filme liso as variações de potencial elétrico são mais acentuadas e, embora a topografia seja bastante suave, não tem correlação com a distribuição dos potenciais elétricos.

A formação destas fissuras pode dar origem às estruturas “crazing” já observadas anteriormente.

Quanto à região granulada, esta foi analisada adquirindo-se novas imagens de AFM e SEPM, mais ampliadas que estão apresentadas na Figura 3.2.6.2.1.5.

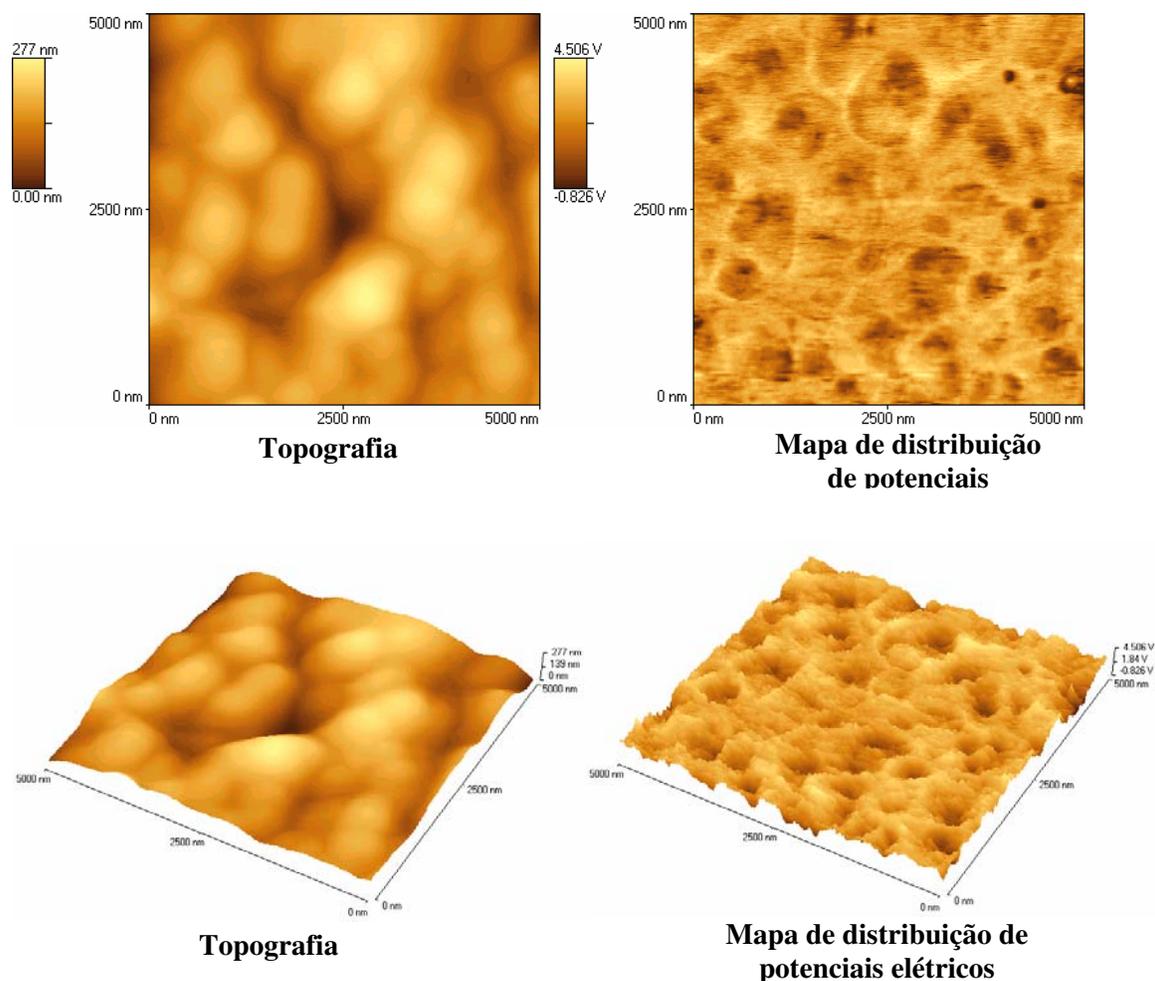


Figura 3.2.6.2.1.5. *Acima, imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtidas por varredura no modo não-contato da região não coalescida do filme da SolATol. Abaixo, as mesmas imagens em 3D.*

O material granulado na imagem de SEPM não é homogêneo em termos de distribuição de potenciais elétricos, com pontos de acúmulo de material com potencial negativo nos grãos. Na interface entre as partículas, o potencial é bastante positivo. Há ainda pequenos pontos bastante escuros, de potencial negativo, na imagem de SEPM. A distribuição dos potenciais elétricos pode ser demonstrada tridimensionalmente como mostram as imagens na Figura 3.2.6.2.1.5.

A presença de material granuloso em um filme preparado a partir da fração solúvel do polímero pode ser considerado como consequência de uma separação de fases (binodal).²⁰⁷ Com a evaporação do solvente há uma diminuição na solubilidade do polímero até alcançar a instabilidade termodinâmica. A solução separa fases originando núcleos que são os aglomerados de polímero. As imagens de AFM e SEPM desta região particulada lembram, e muito, as imagens dos filmes do látex (FB e FBA) apresentadas na primeira parte desta seção. E como naquelas imagens, também nestas observa-se regiões com potenciais bastante negativos e positivos, que podem ser associadas com as substâncias não-borracha.

Duas semanas após a secagem desta amostra, novas imagens de AFM e SEPM foram adquiridas do filme da SolATol e estão apresentadas na Figura 3.2.6.2.1.6.

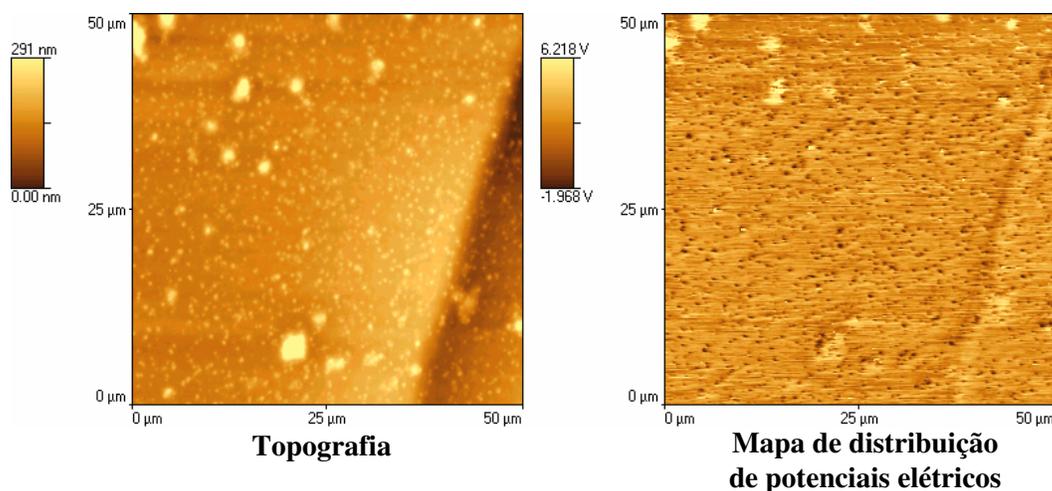


Figura 3.2.6.2.1.6 *Imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtida por varredura no modo não-contato do filme da SolATol após duas semanas da secagem da amostra.*

A imagem topográfica mostra que a superfície está mais lisa e verifica-se que o filme está totalmente nivelado. Na imagem de SEPM o filme tem potencial elétrico bastante uniforme, mas com pontos elevados na imagem topográfica que apresentam potencial elétrico negativo e outros, os maiores, apresentam potenciais bastante positivos. A variação no potencial elétrico atinge 8,2 V.

Na Figura 3.2.6.2.1.7 são apresentadas outras imagens de AFM e SEPM adquiridas em maior ampliação do filme da SolATol.

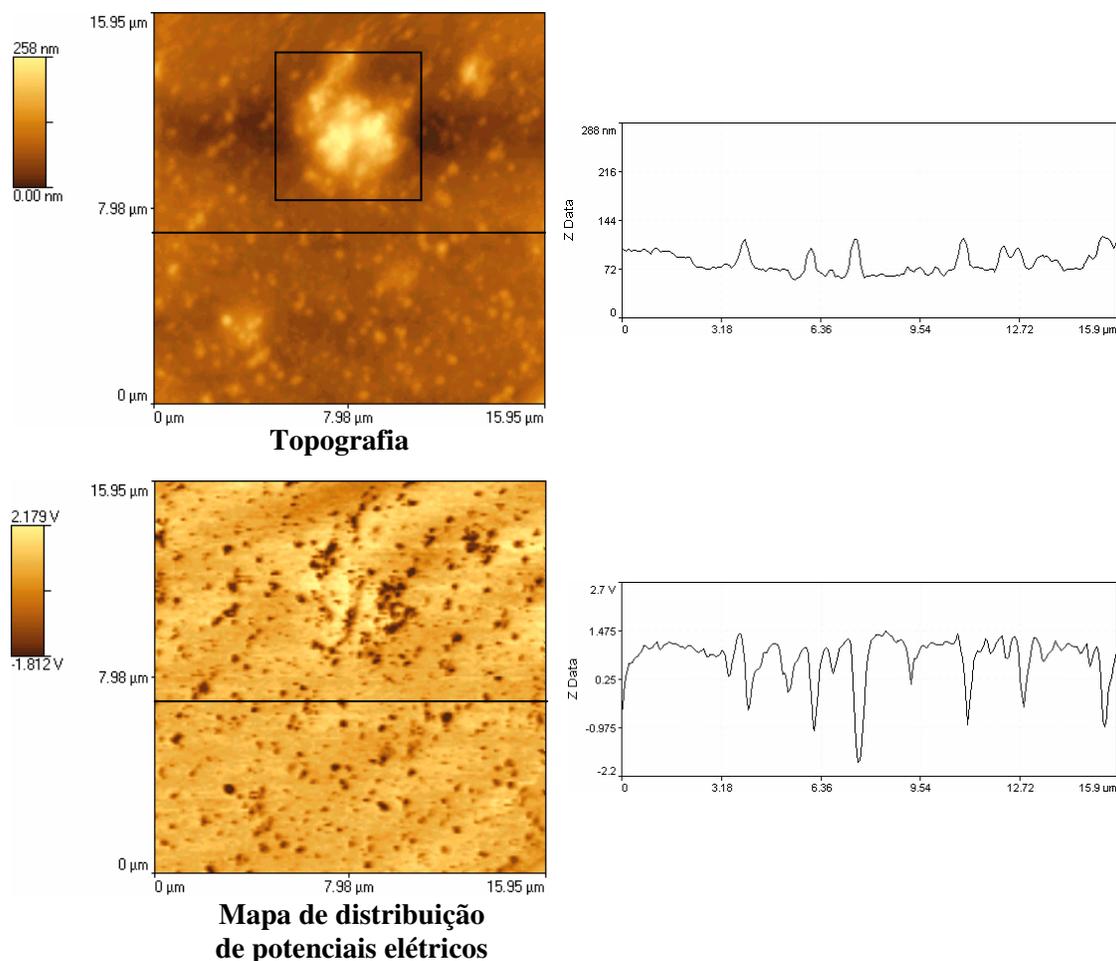


Figura 3.2.6.2.1.7. *Imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtidas por varredura no modo não-contato do filme da SolATol após duas semanas da secagem da amostra. A altura e o potencial elétrico foram determinados ao longo das linhas traçadas sobre as imagens e estão plotados nos gráficos à direita.*

Topograficamente, o filme constitui-se de uma matriz uniforme com pontos e regiões bastante elevadas. Eletricamente verifica-se que o potencial da matriz é bastante uniforme, sendo que os pequenos pontos elevados, na imagem topográfica, apresentam potenciais mais negativos. Os perfis de linha traçados ao longo das imagens de AFM e SEPM mostram que esta correlação é bastante boa.

A grande elevação dentro do quadrado preto na imagem topográfica apresenta pontos de potencial elétrico bastante negativo e outros de potencial positivo.

A Figura 3.2.6.2.1.8 apresenta imagens de AFM e SEPM adquiridas de um filme da GelATol. Observando as imagens verifica-se a presença de domínios topográficos e elétricos bastante distintos.

As imagens topográfica e sombreada do filme mostram a presença dos dois domínios morfológicos descritos anteriormente, pg. 203: um domínio formado por pequenos buracos e outro domínio formado por grãos. Na imagem de SEPM, a região com os pequenos buracos apresenta potencial elétrico mais positivo e bastante uniforme, enquanto no outro domínio o potencial elétrico é mais negativo.

A distribuição de potenciais elétricos pode ser demonstrada tridimensionalmente através das imagens apresentadas na Figura 3.2.6.2.1.9.

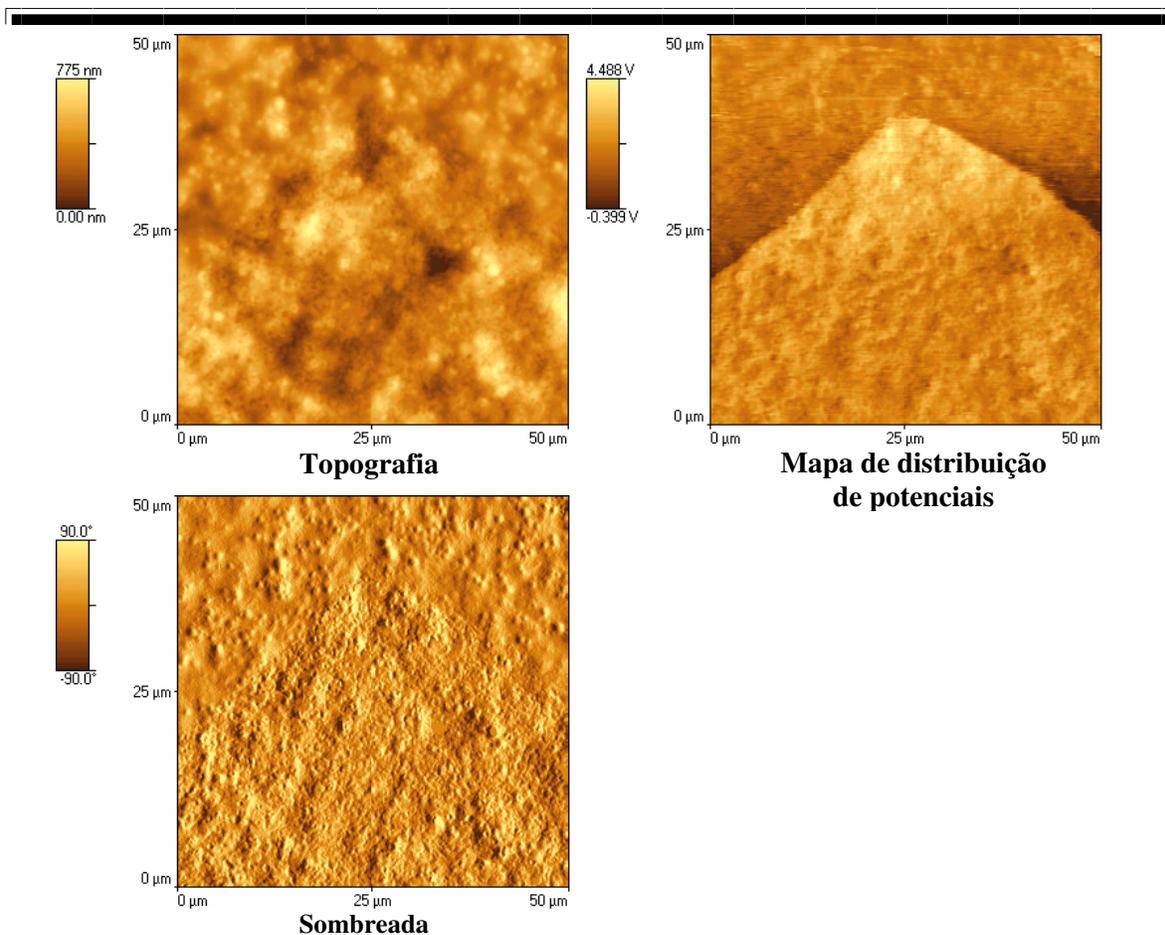


Figura 3.2.6.2.1.8. *Imagens de AFM (topografia), SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) e sombreada obtidas por varredura no modo não-contato da região não coalescida do filme da GelATol.*

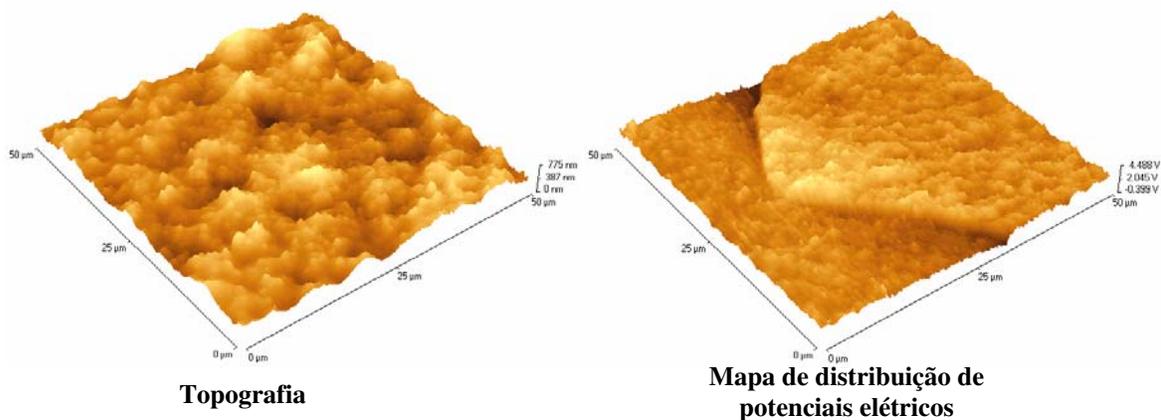


Figura 3.2.6.2.1.9. *Imagens tridimensionais de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtida por varredura no modo não-contato para o filme da GelATol.*

As imagens tridimensionais mostram claramente a diferença de potenciais elétricos nos dois domínios do filme, embora visualmente, a variação topográfica não seja rapidamente identificada. A variação máxima no potencial é de 4,9 V.

A Figura 3.2.6.2.1.10 apresenta novas imagens adquiridas do filme da GelATol duas semanas após a preparação da amostra.

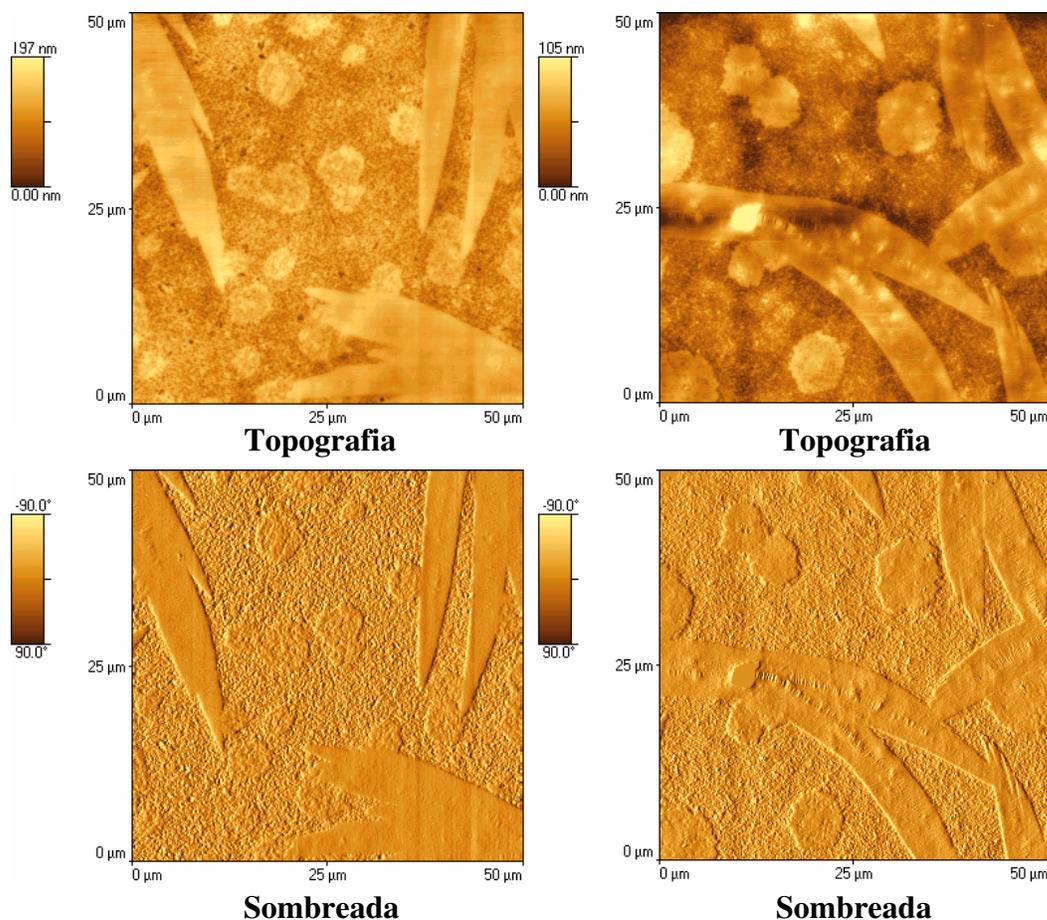


Figura 3.2.6.2.1.10. *Imagens de AFM (topografia) e as mesmas imagens sombreadas, obtidas por varredura no modo não-contato do filme da GelATol duas semanas após a preparação da amostra.*

O filme apresenta três regiões morfologicamente distintas: uma que constitui a maior parte da imagem e é formada por pequenos grãos; uma segunda região formada por pequenos filmes lisos e com formas geométricas e uma terceira região formada por

estruturas aproximadamente circulares. Estes dois últimos domínios são mais elevados que o restante do filme.

A presença do domínio formado por pequenos buracos observado no filme recém preparado não é mais verificada no filme envelhecido. Apesar do período de envelhecimento, o filme apresenta uma extensa região granulada.

Em uma nova varredura, com maior ampliação, foram adquiridas imagens de AFM e SEPM que são apresentadas na Figura 3.2.6.2.1.11.

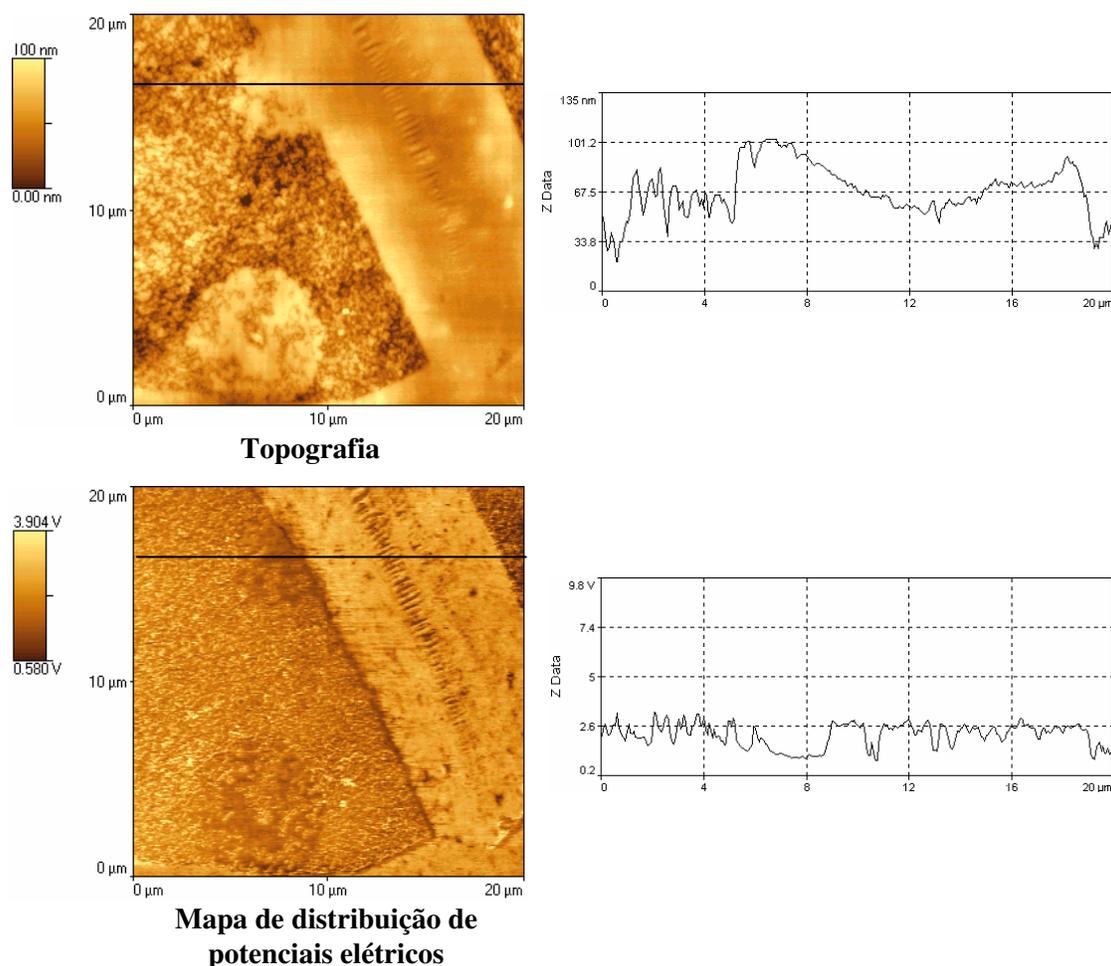


Figura 3.2.6.2.1.11. *Imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtidas por varredura no modo não-contato do filme da GelATol após duas semanas da secagem da amostra. A altura e o potencial elétrico foram determinados ao longo das linhas traçadas sobre as imagens e estão plotados nos gráficos à direita.*

A região granulada apresenta pontos com potenciais positivos e negativos e que não mostram uma perfeita correlação de acordo com os perfis de linha. Os domínios quasi-

circulares têm potencial negativo. O filme liso apresenta potencial elétrico mais positivo, mas não uniforme como se observa no perfil de linha, onde é possível verificar pontos negativos. A variação máxima de potencial diminui para 3,3 V, menor que o potencial registrado para o filme recém-preparado.

O filme preparado a partir do GelATol não é uniforme morfologicamente nem eletricamente.

Todos estes resultados juntos indicam que:

- 1) os filmes recém-preparados com os géis são mais rugosos do que os filmes das frações solúveis, de acordo com os parâmetros $Z_{máx}$, Z_n , R_a , R_{rms} , A_s/A_p e também são mais complexos conforme os parâmetros D_s e D_L , e a secagem de ambos não apresenta o mesmo nivelamento observado nos filmes de látex (FB ou FBA). O filme da GelATol foi o único que apresentou menor rugosidade do que o filme da SolATol, segundo os mesmos parâmetros, em consequência da menor contribuição do domínio formado por pequenos buracos, mais rugoso, para o valor global dos parâmetros de rugosidade.
- 2) os filmes dos géis não estabilizados com amônia apresentam uma morfologia caracterizada pela presença da região granulada e pela presença de defeitos nos filmes. Os filmes das soluções não são absolutamente lisos e também apresentam grãos.
- 3) os filmes preparados a partir das frações solúveis e géis da borracha estabilizada com amônia apresentam regiões bastante lisas acompanhadas por outras contendo grãos. Somente no caso da GelATol uma nova morfologia foi observada e consiste na presença de uma região formada por pequenas depressões circulares.
- 4) o solvente também tem seu papel na formação dos filmes: o tolueno induz a separação de fases (binodal) no filme da SolATol e o aparecimento do domínio de pequenas depressões circulares no filme da GelATol.
- 5) os filmes da fração solúvel e do gel analisados por SEPM apresentam diferentes domínios morfológicos e elétricos que, com o envelhecimento, apresentam regiões completamente lisas juntamente com domínios complexos, com acúmulo de material com carga positiva ou negativa, distribuídos na sua superfície.

3.2.7 Incorporação do corante azul de metileno ao látex natural

Nos experimentos descritos nesta tese foi empregado o corante azul de metileno, cuja fórmula estrutural é apresentada na Figura 3.2.7.1.

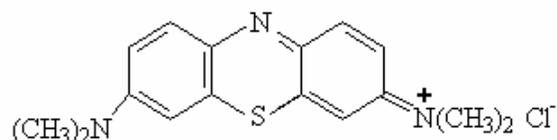


Figura 3.2.7.1. Fórmula estrutural do azul de metileno.

O coramento do látex foi realizado de acordo com as etapas descritas na parte experimental desta tese, seção 2.5. A 5 mL dos látices FB e FBA, com teor de sólidos de 6,5% em massa, sob agitação magnética, foram adicionados 2,0 mg de azul de metileno (AM) sólido.

A adição do azul de metileno ao látex produziu dois efeitos distintos, como pode ser observado nas imagens da Figura 3.2.7.2. A adição do corante à FBA produz uma dispersão estável e uniformemente corada como pode ser observado nas imagens FBA+AM. Na FB a adição do corante provocou a coagulação, sendo que a fase aquosa permanece fortemente corada.

O filme seco da FBA+AM apresenta regiões com diferentes tonalidades de azul, sendo que algumas apresentam tom avermelhado e alguns pequenos coágulos muito escuros, indicando que diferentes quantidades de corante foram incorporadas a diferentes regiões do látex ou que a natureza dos sítios de ligação do corante varia muito de uma para outra região do látex. O grande coágulo formado por FB+AM tem um forte tom de azul e ao fazer um corte neste, se observa na superfície de corte um tom de azul mais suave internamente.

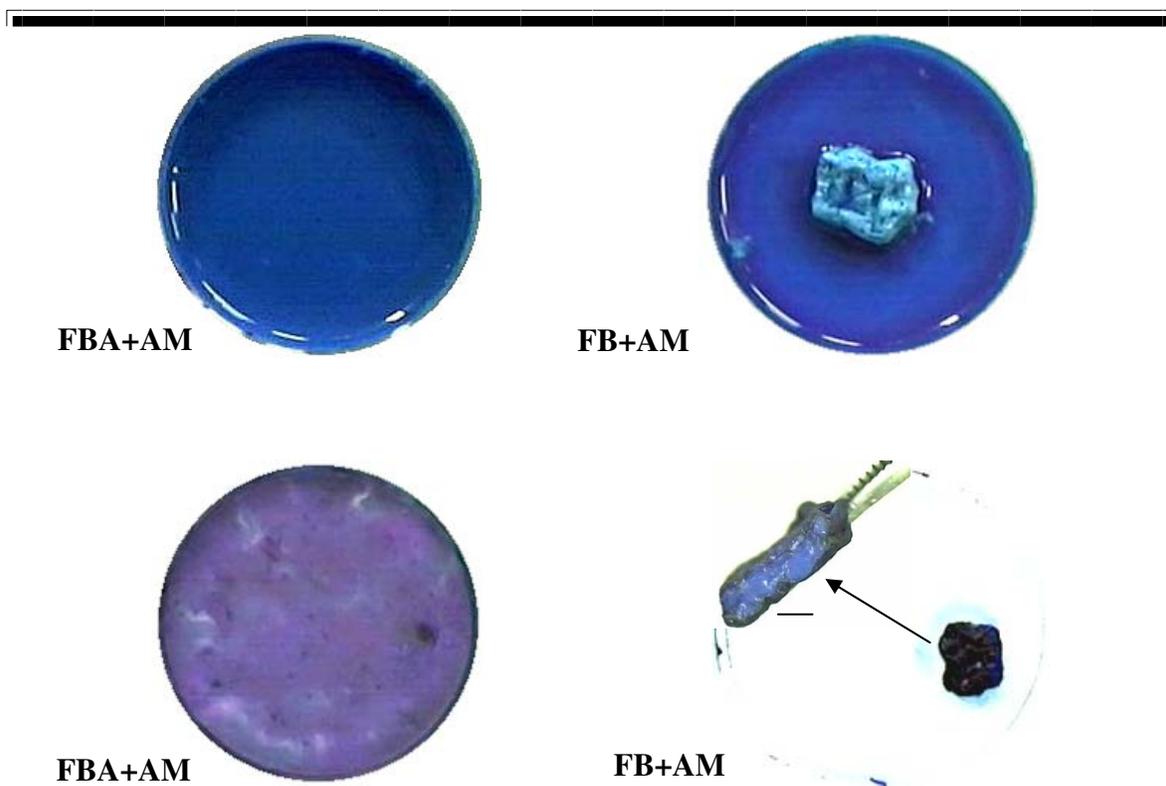


Figura 3.2.7.2. Macrografias do látex corado com azul de metileno em placas de Petri: no topo, fotos dos látices imediatamente após a adição do corante e homogeneização. Obteve-se a formação de coágulo, em FB + AM. Abaixo, filme seco da FBA + AM e o coágulo seco da FB+AM. O coágulo foi cortado transversalmente e a imagem inserida no canto esquerdo superior mostra a parte interna do coágulo, onde a barra de escala é 1 cm. Diâmetro das placas de Petri: 5,4 cm.

O coramento dos látices FBA e FB é explicado pela presença de cargas nas partículas. Ambos os látices têm cargas negativas tanto na superfície como no interior das partículas de borracha, e o corante catiônico se liga a estas cargas levando à coagulação em consequência da diminuição do potencial zeta das partículas.^{60,64}

Após a obtenção do filme e coágulo corados e secos, massas conhecidas (112 mg) destes materiais foram dissolvidas em 7 mL de tetracloreto de carbono ou tolueno. Após 48 h de equilíbrio, os tubos foram centrifugados para separar a fração solúvel e o gel. A Figura 3.2.7.3 mostra os tubos contendo as amostras centrifugadas.

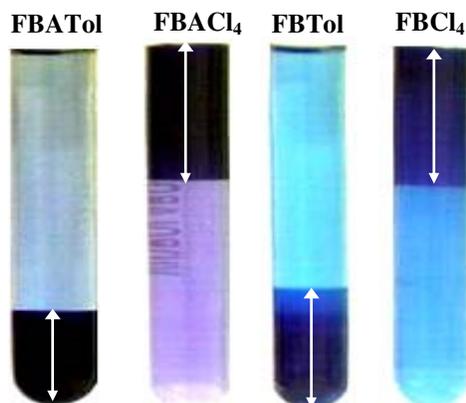


Figura 3.2.7.3. Tubos contendo o sol e o gel obtidos da dissolução do filme (FBA) e do coágulo (FB) em tetracloreto de carbono (CCl_4) ou tolueno (Tol). A seta branca indica o gel, que é identificado pela sua resistência ao escoamento.

As soluções preparadas a partir da FBA em tolueno e tetracloreto apresentam diferenças na cor: um azul pouco intenso na FBATol e um tom avermelhado na FBACCl₄. Os géis têm uma forte coloração avermelhada. As soluções da FB em tetracloreto de carbono e tolueno apresentam diferentes tonalidades de azul. Os géis apresentam diferentes tonalidades de azul, do mais escuro ao mais claro, percebendo-se a existência de gradientes.

Os resultados mostram que há uma clara diferença entre os géis e as soluções da borracha estabilizada ou não com a adição de amônia quanto à partição do corante.

As diferenças de cor e tonalidade entre as soluções podem ser mais bem observadas através de espectros de absorção no visível, que estão apresentados na Figura 3.2.7.4, juntamente com o espectro da solução do azul de metileno. Os espectros foram obtidos para as soluções recém-preparadas e para as mesmas após duas semanas guardadas no armário.

Os espectros das soluções SolACCl₄ e SolCCl₄, recém-preparadas, apresentam máximos de absorção em comprimentos de onda menores que os espectros da SolATol e da SolTol. A Tabela 3.2.7.1 apresenta os comprimentos de onda máximos referentes a estes espectros, como também outros picos de absorção que aparecem com menor intensidade.

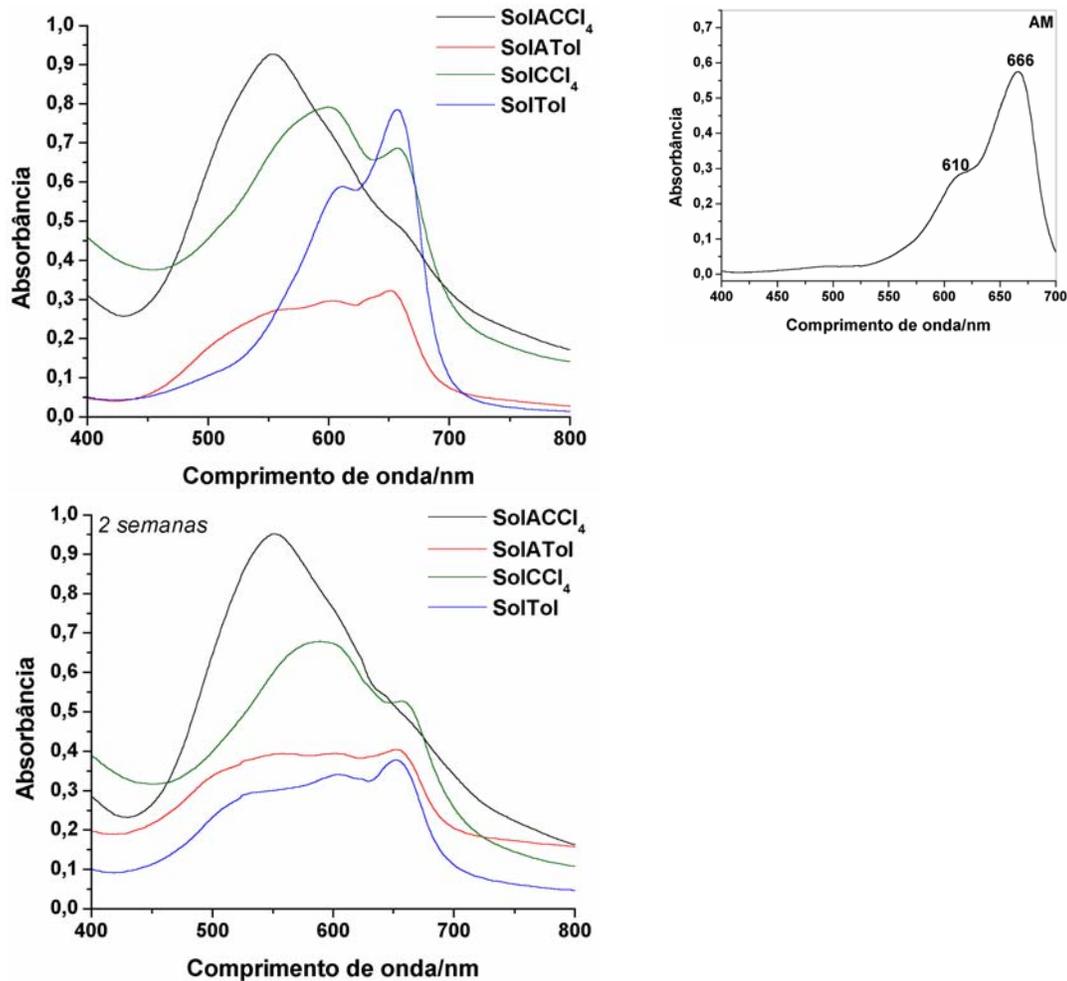


Figura 3.2.7.4. Espectros de absorção no UV-Vis da SolACCl₄, SolATol, SolCCl₄ e SolTol, separadas por centrifugação dos respectivos géis. As medidas foram realizadas logo após a separação do gel e após duas semanas, mantidas as soluções no escuro. No detalhe, à direita, o espectro do corante azul de metileno em solução aquosa (concentração: $1,0 \times 10^5 \text{ mol.L}^{-1}$).

Após duas semanas de envelhecimento, os espectros das soluções não apresentam diferenças importantes comparadas aos espectros das soluções recém-preparadas, com exceção do espectro da SolTol que apresentou um novo pico de absorção em 527 nm. Nos espectros das demais soluções as mudanças na intensidade e nos máximos de absorção são bastante evidentes, como se observa nos resultados da Tabela 3.2.7.1.

Tabela 3.2.7.1. Comprimentos de onda máximo e adicionais observados nos espectros das soluções de borracha corada com azul de metileno da Figura 3.2.7.4.

Amostra	$\lambda_{M\acute{a}x}$		Absorções adicionais	
	<i>Recém preparado</i>	<i>Doas semanas</i>	<i>Recém preparado</i>	<i>Doas semanas</i>
SolACCl ₄	554	552	664	-
SolATol	651	652	603,559	602,525
SolCCl ₄	600	589	658	658
SolTol	657	652	610	605,527

A Figura 3.2.7.5 mostra imagens obtidas dos géis separados por centrifugação e secos sobre lâmina de vidro.

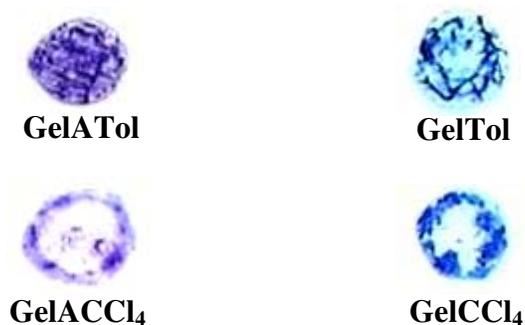


Figura 3.2.7.5. Macrografias dos géis separados por centrifugação e secos sobre lâmina de vidro. Escala: — 1 cm.

Os géis são diferentes quanto à cor como também quanto à textura. Os géis GelATol e GelACCl₄ são mais avermelhados que os géis GelTol e GelCCl₄, que são predominantemente azuis. Em tolueno os géis, tanto com amônia quanto sem adição dos estabilizante, são mais particulados, mas formam filmes. Já os géis em tetracloreto de carbono, ao secarem, contraem deixando vazios no interior dos filmes.

A Figura 3.2.7.6 apresenta os espectros de absorção no visível dos géis, na forma de filmes sobre lâminas de vidro, juntamente com o espectro da solução de azul de metileno em solução.

Os espectros dos géis apresentam bandas de absorção bastante largas, sendo bastante semelhantes para GelACCl₄ e GelATol. Os valores de comprimento de onda máximo de absorção para os géis estão na Tabela 3.2.7.2.

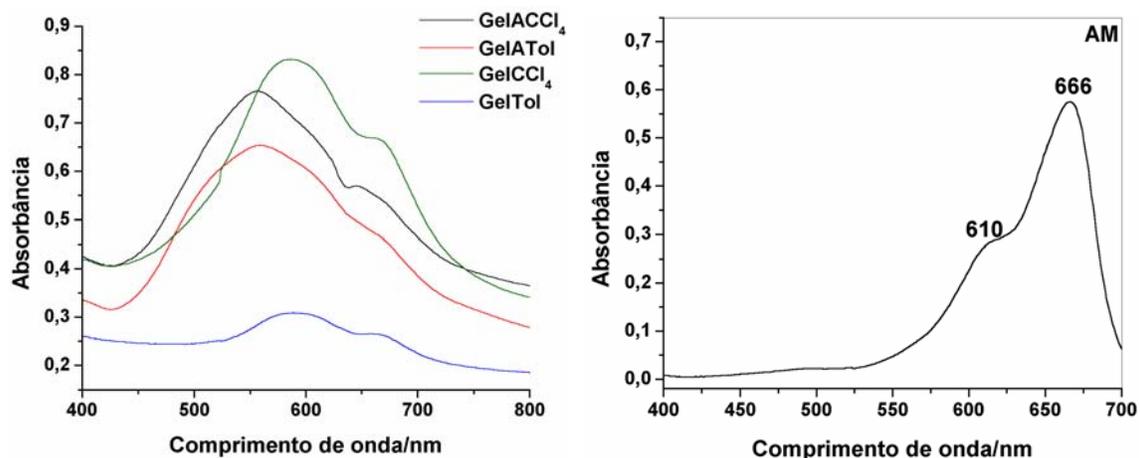


Figura 3.2.7.6. Espectros de absorção no UV-Vis dos géis secos sobre lâmina de vidro e da solução aquosa de azul de metileno (concentração: $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$).

Tabela 3.2.7.2. Picos de absorção máximos e adicionais observados nos espectros dos géis de borracha corada com azul de metileno da Figura 3.2.7.6.

Amostra	$\lambda_{\text{Máx}}$	Absorções adicionais
GelACCl ₄	556	-
GelATol	559	-
GelCCl ₄	590	667
GelTol	590	668

Os picos de absorção máxima, observados nos espectros dos géis obtidos com a adição de amônia, estão deslocados para menores comprimentos de onda comparado aos géis sem adição do estabilizante.

As diferenças espectrais e de cor observados nas soluções e géis de borracha natural podem ser explicadas baseadas no espectro de soluções de azul de metileno, que pode apresentar picos de absorção em 670, 605 e 580 nm correspondentes ao monômero, dímeros e trímeros ou agregados maiores das moléculas do corante, respectivamente.²⁰⁸ O deslocamento no pico máximo de absorção para menores comprimentos de onda se deve ao

efeito de metacromasia apresentado por muitos corantes.^{209,210} A metacromasia pode ocorrer por efeito do substrato, ou seja, em consequência da interação das moléculas do corante com os sítios negativos presentes na amostra.²¹¹ Quanto maior o número destes sítios maior o número cátions do corante que se associam a eles, permitindo a aproximação das moléculas do corante e consequentemente sua agregação. Além do efeito do substrato, a metacromasia pode ser induzida pelo aumento na concentração do corante, pela adição de sais e pela redução da constante dielétrica do solvente.²¹²

Diferentes tipos de forças contribuem para a formação dos agregados, como forças de van der Waals,²¹³ pontes de hidrogênio e interações de elétrons π .^{210,213} A somatória destas forças pode superar a repulsão eletrostática entre as cargas positivas dos íons moleculares do corante.

A concentração mínima para formação de agregados deste corante em soluções aquosas é $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, mas mesmo em concentrações menores que esta pode ocorrer a formação de agregados.²¹⁴ O valor da constante de dissociação dímero-monômero está na faixa de $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ a $1,7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$,^{215,216} enquanto a constante de dissociação trímero-monômero é de $3,2 \times 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$.²¹⁷

Há dois efeitos distintos responsáveis pela diferença nos espectros da borracha corada em solução: 1) é o efeito da adição da amônia e 2) o efeito do solvente.

O espectro de SolACCl₄ apresenta um pico de absorção largo em menor comprimento de onda, em 554 nm, correspondente à formação de trímeros ou agregados maiores do corante. Em SolCCl₄ há dois picos de absorção, em 600 e 658 nm, correspondentes a dímeros e monômeros do corante absorvido. A maior agregação do corante na amostra com adição de amônia poderia, a princípio, sugerir que nesta amostra há maior densidade de carga negativa comparada com SolCCl₄.

Liu e Jiao,²¹⁸ estudando a associação deste corante com heparina observaram que os cátions de azul de metileno se associam preferencialmente aos grupos sulfatos do que as carboxilas existentes na molécula, e que mantendo a concentração do corante constante e aumentando a concentração de heparina, há um aumento no grau de auto-associação das moléculas de azul de metileno formando trímeros. Os autores também observaram que a adição de NaOH a uma solução de azul de metileno desloca a posição da banda de absorção de 570 nm para 545 nm, sendo que a banda torna-se bastante larga. Segundo os autores, a

explicação neste caso é que em um pH alto, muitos cátions do corante são neutralizados por íons OH^- , o que diminui sua capacidade de se ligar ao ânions.

A diferença na agregação do corante nas soluções também é explicada pela diferença do solvente. A formação de agregados de corante também é favorecida pela baixa constante dielétrica dos solventes. Lewis e colaboradores²¹⁹ observaram que a adição de hexano a uma solução etanólica de azul de metileno, em que predominam espécies monoméricas e diméricas, induz à formação de agregados maiores do corante, atribuindo este fato à baixa constante dielétrica do hexano. Para o tetracloreto de carbono é $\epsilon = 2,228$ e para tolueno é $\epsilon = 2,379$, ambos a 25°C , enquanto para água $\epsilon = 78,54$ nesta temperatura.¹⁹⁶ Portanto a agregação é mais favorecida em tetracloreto de carbono.

A diminuição na absorbância e o aparecimento de nova banda em 527 nm no espectro de SolTol envelhecida é descrito como sendo um resultado do rearranjo dos cátions do azul de metileno: inicialmente podem ter sido formadas ilhas de aglomerados do corante, que com o tempo se redistribuem pelos outros sítios aniônicos das partículas de borracha, ou ainda que possa ter havido oxidação da borracha gerando ânions como novos sítios de ligação.

Como na FB a proteína está na interface das partículas estabilizando-as, quando se adiciona o corante, suas moléculas se associam inicialmente aos grupos COO^- dos terminais de cadeia da proteína, bem como aqueles de aspartato ou glutamato, levando a desnaturação da proteína que coagula facilmente. Este fenômeno foi chamado por Lewis de coagulação de superfície e é facilmente observado em sistemas coloidais estabilizados por proteínas.²²⁰

Portanto a reorganização e redistribuição de espécies hidrofílicas e hidrofóbicas em FB são esperadas à vista do que se sabe sobre proteínas.

Nos géis produzidos a partir do látex estabilizado com amônia predominam agregados como trimeros de moléculas do corante conferindo a cor mais avermelhada dos filmes. Nos géis sem adição do estabilizante predominam agregados menores. Embora as colorações dos géis sejam bastante definidas macroscopicamente, observa-se microscopicamente que eles não são homogêneos. A Figura 3.2.7.7 apresenta micrografias ópticas características dos géis secos obtidos a partir da borracha natural corada e dissolvida em solventes orgânicos.

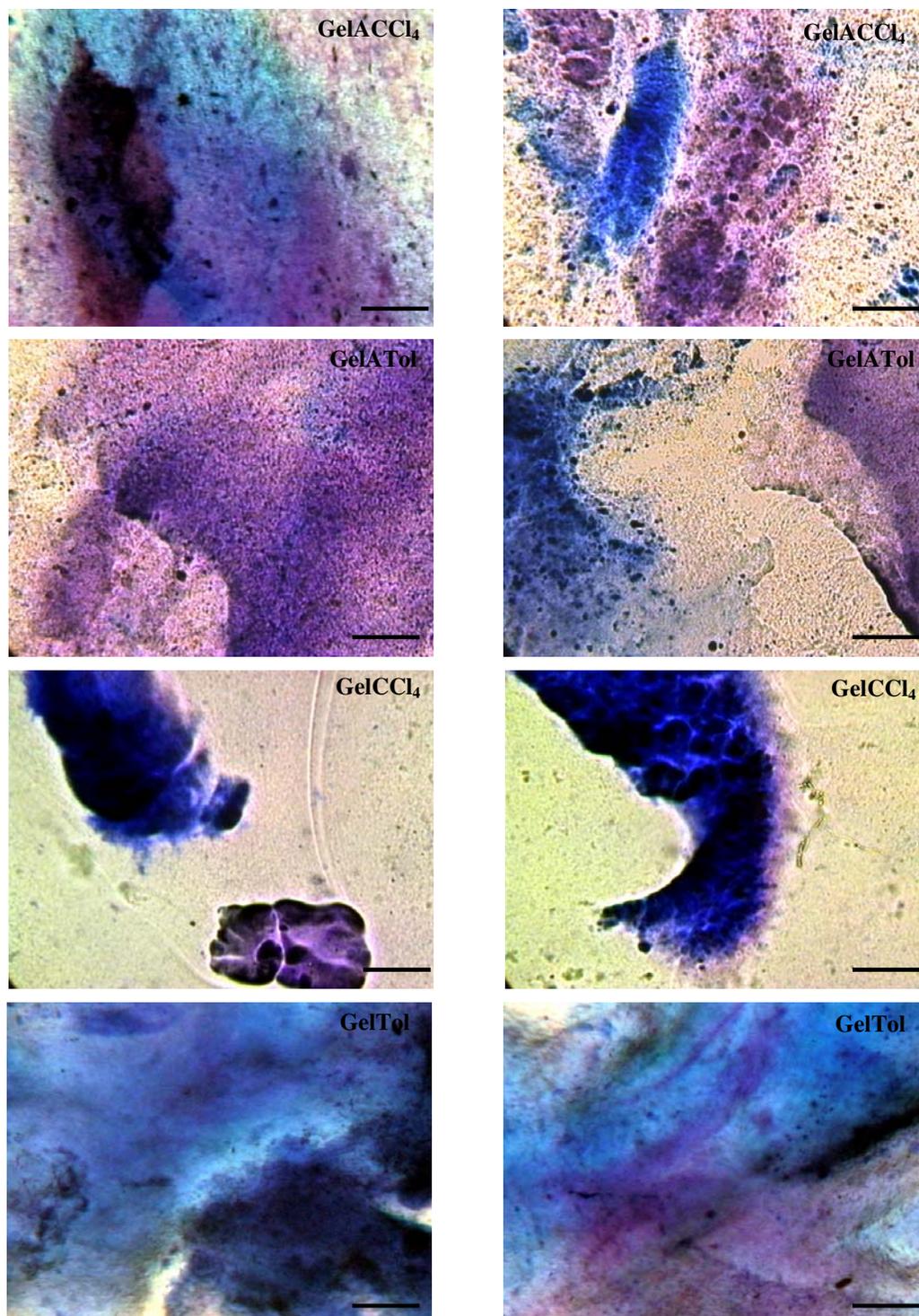


Figura 3.2.7.7. Micrografias ópticas dos géis de borracha natural corados com azul de metileno. Escala: 200 μm .

O que se observa é que a coloração é bastante heterogênea, ou seja, cátions do corante se associam a diferentes sítios aniônicos no gel.

Nas imagens dos géis GelACCl₄ e GelATol é possível verificar que há extensas áreas de polímero corado com tonalidade avermelhada que conferem a cor do gel vista macroscopicamente. No entanto outras áreas do polímero corado apresentam as mais variadas tonalidades de azul: muitas destas encontram-se no mesmo campo visual enquanto outros aparecem completamente segregados em aglomerados azuis e avermelhados.

Nos filmes dos géis GelCCl₄ e GelTol observa-se que predominam aglomerados de borracha de cor azul, o que explica a tonalidade do filme macroscopicamente. Entretanto, nas micrografias também são observados aglomerados de borracha corada, avermelhados. A tonalidade avermelhada também é vista ao redor dos aglomerados de borracha corada nas imagens do GelCCl₄. Pontos bastante escuros são observados em todas as imagens da Figura 3.2.7.7 e podem ser descritos como regiões de grande acúmulo do corante.

Estas observações permitem concluir que diferentes espécies aniônicas contribuem na formação de pares iônicos com cátions do azul de metileno: ambos os látices, FB e FBA, contêm principalmente ânions carboxilatos e fosfatos, e a adição de hidróxido de amônio introduz ânions OH⁻ no látex, aumentando o número de sítios de ligação aos quais o corante pode se associar levando a agregação das moléculas do corante. Portanto é possível diferenciar os látices em função da natureza e da quantidade dos sítios aniônicos presentes na amostra. A microheterogeneidade observada nos géis permite concluir que há domínios com maior densidade de carga, caracterizados pela cor avermelhada, enquanto outros têm menor número de sítios negativos ou ainda que permitam a aproximação das moléculas de corante permitindo a formação de agregados.

Observação dos géis por microscopia com luz polarizada

A Figura 3.2.7.8 apresenta micrografias obtidas com luz polarizada dos géis GelACCl₄ e GelATol juntamente com as micrografias ópticas. Nestes géis observou-se que as regiões avermelhadas, ou seja, com muitas moléculas do corante associadas, são birrefringentes. A Figura 3.2.7.9 apresenta micrografias de GelATol sem corante também sob luz polarizada.

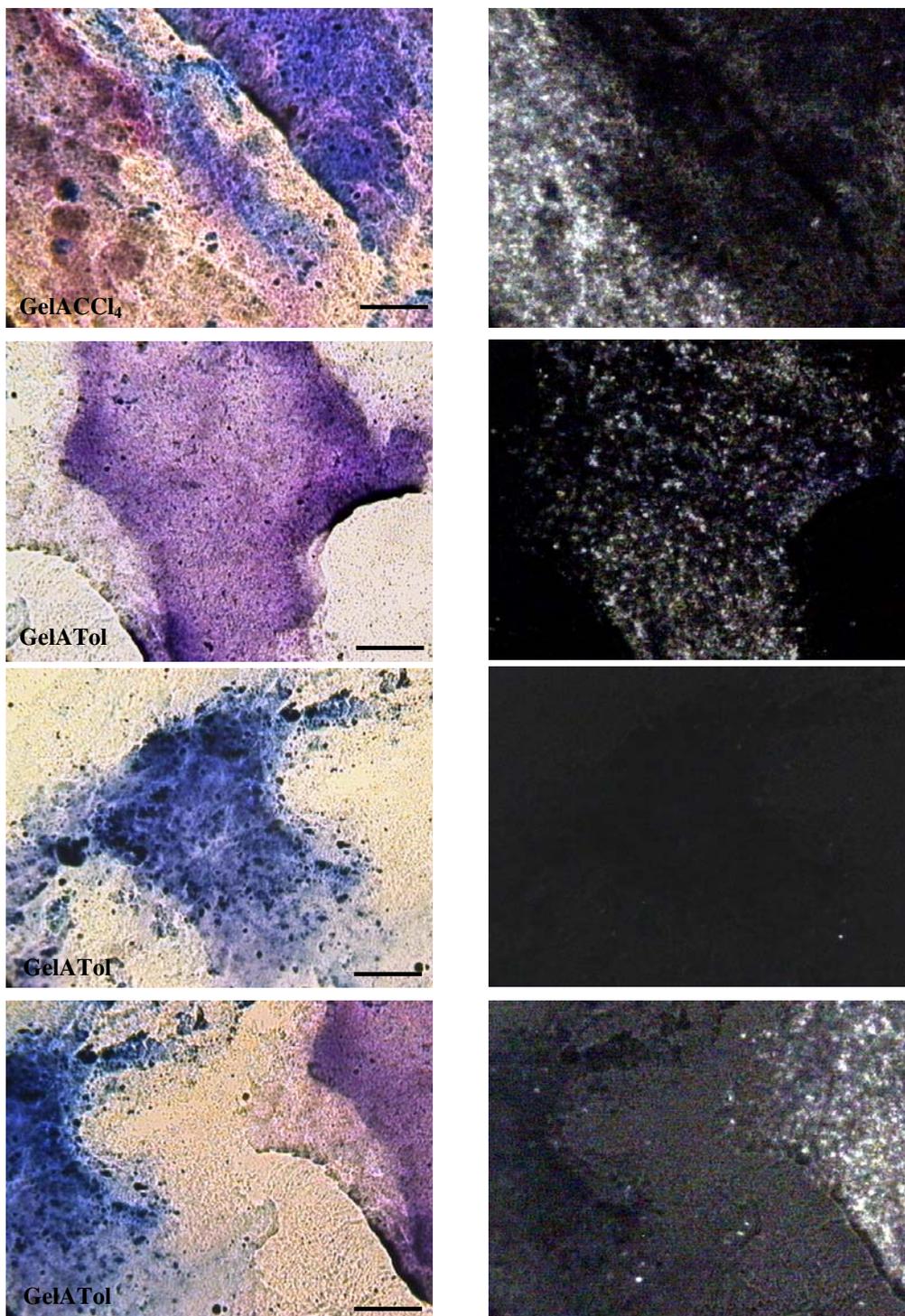


Figura 3.2.7.8. Micrografias ópticas (à esquerda) e a mesma imagem, sob luz polarizada (à direita) do GelACCl₄ e do GelATol corados com azul de metileno. Escala: 200 μm.

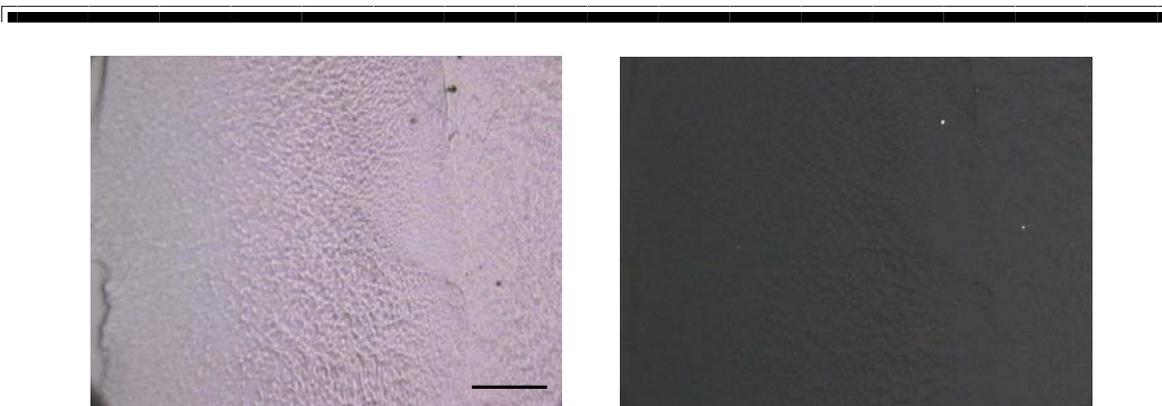


Figura 3.2.7.9. *Micrografia óptica a esquerda e a mesma imagem, sob luz polarizada à direita, de GelATol sem coramento com azul de metileno. Escala: 200 μm .*

O gel de borracha não-corada não apresenta a formação de estruturas birrefringentes. Portanto, esta borracha não apresenta domínios ordenados nas mesmas condições de preparação do gel corado.

As informações acima permitem sugerir que as estruturas birrefringentes, formadas nos géis estabilizados com amônia, são domínios cristalinos do corante agregado e associado com ânions OH^- , uma vez que os domínios avermelhados nos géis sem amônia não são birrefringentes.

A decomposição da micrografia óptica de GelATol apresentada na Figura 3.2.7.10 em RGB (red, green, blue) permite determinar diferença de textura entre os domínios corados na borracha. A Figura 3.2.7.10 apresenta as imagens decompostas.

As imagens RBG de GelATol permitem identificar que mesmo nos domínios avermelhados há uma contribuição importante de azul, permitindo sugerir que diferentes grupos aniônicos estão associados com o corante nestes domínios: muito provavelmente domínios com menor densidade de carga são os azuis e os com maior densidade de carga os avermelhados. Outra observação importante é que os domínios azuis são mais compactos e os domínios violetas são mais difusos.

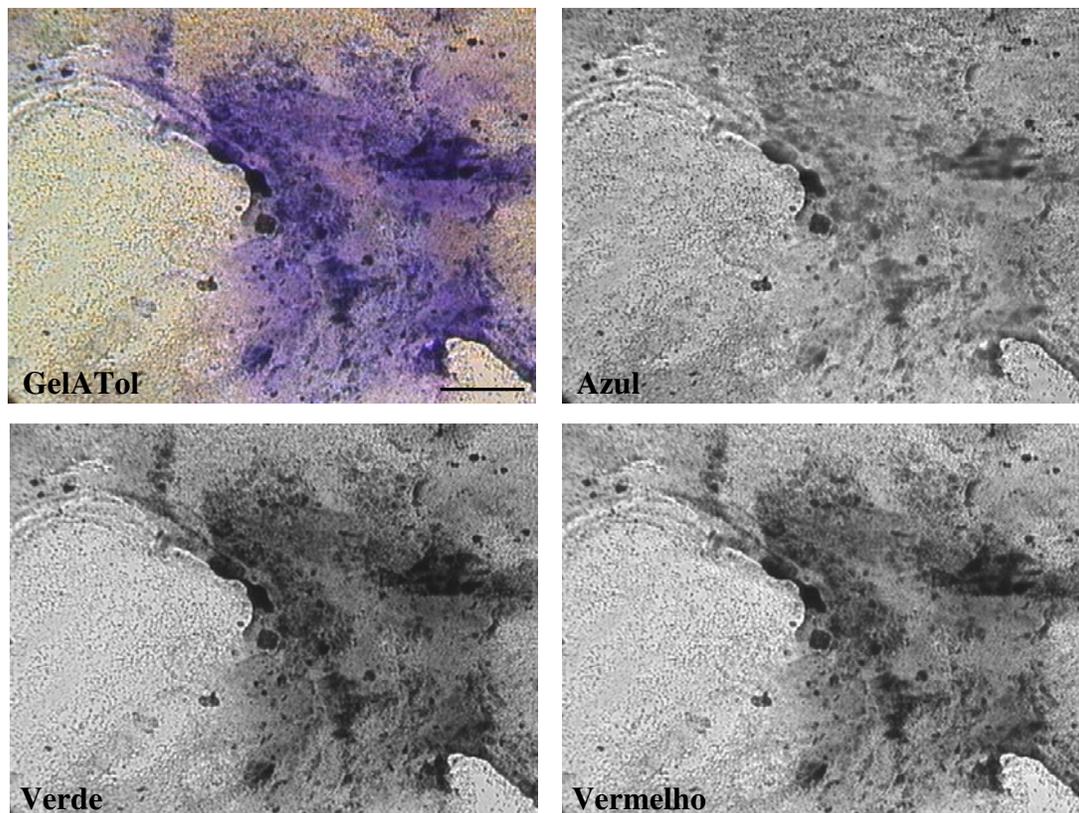


Figura 3.2.7.10. *Micrografia óptica de GelATol corada com azul de metileno e as respectivas imagens decompostas em RGB (vermelho, verde e azul). Escala 200 μm .*

As micrografias ópticas e com luz polarizada dos géis ilustram bem a heterogeneidade dos microambientes existentes na borracha e suas associações com os cátions do corante, sendo que os domínios diferentemente corados constituem espécies aniônicas distintas: as espécies que formam os domínios azuis não são as mesmas que formam os domínios avermelhados. Ilustram ainda que as regiões não coradas podem ser formadas por reticulação de espécies iônicas e/ou por pontes de hidrogênio entre proteínas.

3.3 Modificação do látex de borracha natural pelo polifosfato de sódio

Nesta terceira parte são mostrados os resultados da caracterização do adesivo de borracha natural e polifosfato de sódio como também é proposto um modelo que explica sua adesão a vidros e polímeros.

3.3.1 Características da dispersão de látex e polifosfato de sódio (FBAPP)

A adição do polifosfato de sódio ao látex não provoca alterações visuais, mesmo nas concentrações estudadas que foram $m_{\text{NaPP}}/m_{\text{FBA}}$ 0,1 e 0,4. Após armazenamento em frascos guardados por dois meses na geladeira foi observada a migração das partículas de borracha para a superfície do líquido, mas as partículas são facilmente redispersadas por agitação manual.

3.3.2 Teste de adesão úmida e seca

Nesta seção serão descritos os resultados dos testes de adesão a que foram submetidos os filmes secos da FBA e FBAPP obtidos em duas razões distintas $m_{\text{NaPP}}/m_{\text{FBA}}$ 0,1 e 0,4 e também em dois tempos diferentes de homogeneização (20 min e 3 h) sob vidro. O primeiro teste para avaliar a adesão foi o teste de despelamento com fita adesiva. Este teste foi o ponto de partida para a definição de quais eram as melhores condições experimentais para a obtenção de filmes com boa adesividade, primeiramente a seco.

No caso dos filmes preparados com tempo de homogeneização de 20 min, nas razões $m_{\text{NaPP}}/m_{\text{FBA}}$ 0,1 e 0,4, o arrancamento da fita adesiva arrancou também pedaços do filme. Neste caso, o tempo de homogeneização é um fator importante. Já no caso de filmes preparados com 3 h de homogeneização, não houve arrancamento e, portanto a adesão obtida é muito boa, no filme preparado na razão $m_{\text{NaPP}}/m_{\text{FBA}}$ 0,4 conforme mostra a Figura 3.3.2.1 D.

A Figura 3.3.2.1 mostra que o filme de látex natural, sem adição de polifosfato, não tem adesão à superfície do vidro (B), sendo totalmente arrancado da superfície pela fita. Neste caso a adesão entre a fita e o filme é maior que entre o filme e o vidro. A adesão é parcialmente melhorada no filme preparado na razão $m_{\text{NaPP}}/m_{\text{FBA}}$ 0,1 (C), embora a fita adesiva tenha arrancado parte do filme de borracha. Já no filme preparado na razão

m_{NaPP}/m_{FBA} 0,4 a adesão foi muito superior (D), não havendo ruptura da junta adesiva borracha-vidro.

Estes testes foram também realizados nos filmes preparados sobre chapa acrílica, e os resultados foram semelhantes.

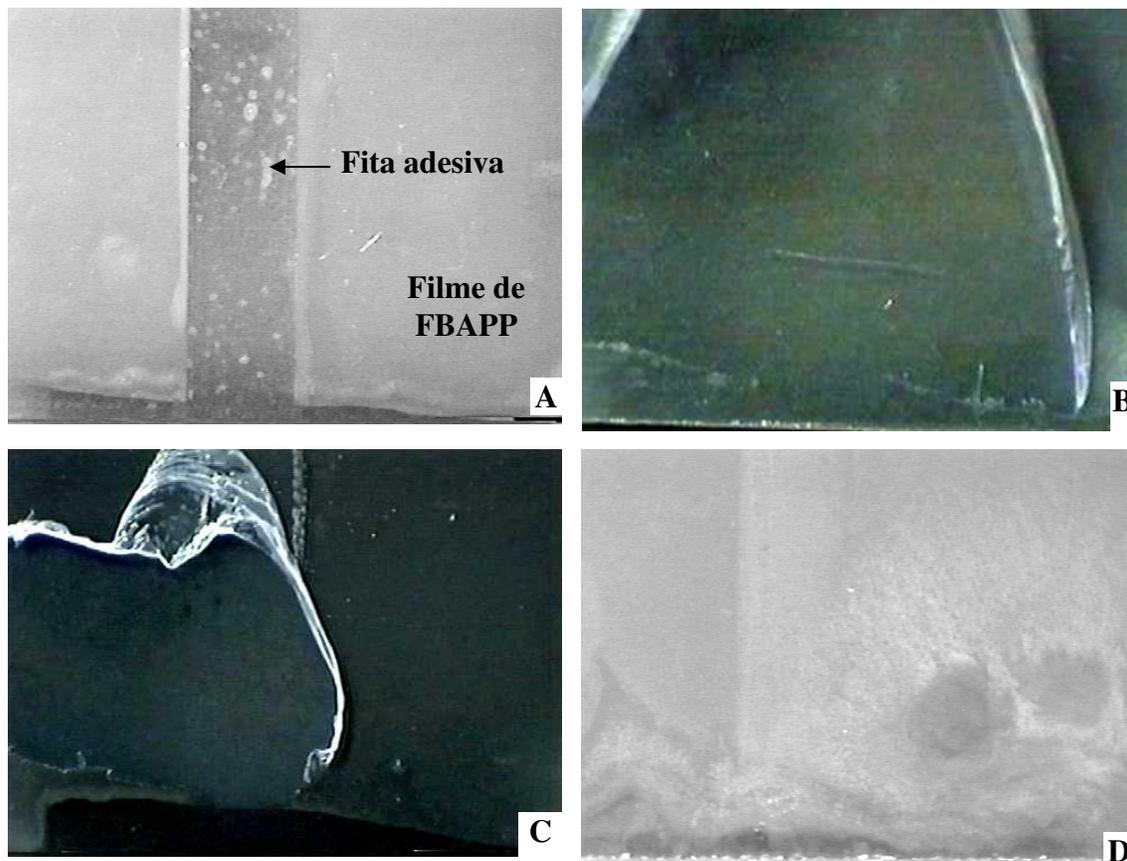


Figura 3.3.2.1. *Imagens da região de despelamento com fita adesiva dos filmes: A- região do filme a ser despelada. B- área do filme de látex de borracha natural rompida por despelamento. C- filme preparado na razão m_{NaPP}/m_{FBA} 0,1 (rompido por despelamento) e D- filme preparado na razão m_{NaPP}/m_{FBA} 0,4, ambos após 3 h de homogeneização, sobre vidro. A imagem D é de uma região submetida a três despelamentos sucessivos.*

A partir destes resultados, filmes de látex natural e FBAPP razão m_{NaPP}/m_{FBA} 0,4 e 3 h de homogeneização foram submetidos ao teste de gráticula para avaliar a força da junta adesiva em condições de alta umidade. Os resultados são mostrados na Figura 3.3.2.2.

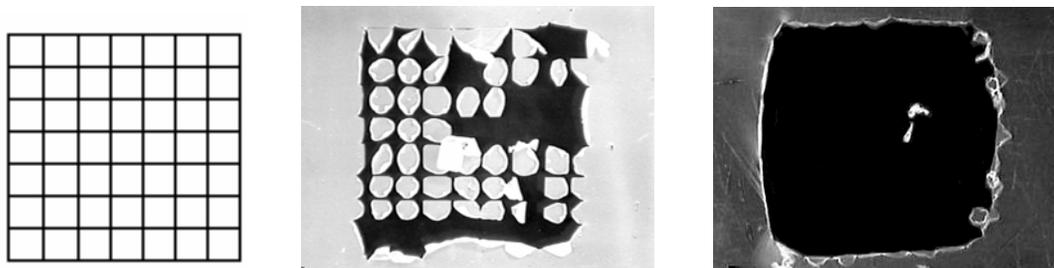


Figura 3.3.2.2. Filme de FBAPP razão $m_{\text{NaPP}}/m_{\text{FBA}}$ 0,4 (meio) e FBA (à direita), após a marcação da graticula (à esquerda) e imersão dos filmes em água destilada durante 24 horas.

Através desta figura fica evidente que o filme de látex natural não apresenta adesão ao vidro, sob imersão em água. Por outro lado o filme de FBAPP razão $m_{\text{NaPP}}/m_{\text{FBA}}$ 0,4 apresenta uma adesão satisfatória, embora se perceba algum despregamento do filme.

A Figura 3.3.2.3 mostra as imagens de filmes preparados com FBAPP razão $m_{\text{NaPP}}/m_{\text{FBA}}$ 0,4, mas imersos em solução ácida e alcalina.



Figura 3.3.2.3. Filmes de FBAPP razão $m_{\text{NaPP}}/m_{\text{FBA}}$ 0,4, após a marcação de uma graticula e imersão do filme em NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (A) e HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (B) durante 24 horas.

O filme de FBAPP $m_{\text{NaPP}}/m_{\text{FBA}}$ 0,4 imerso em solução de NaOH descolou-se totalmente do vidro, flutuando no banho, enquanto que o filme imerso em solução de HCl manteve-se aderido.

Assim o filme adesivo de FBAPP obtido com a razão $m_{\text{NaPP}}/m_{\text{FBA}}$ 0,4 apresenta boas propriedades adesivas e os ensaios posteriores foram realizados nesta condição.

3.3.3 Ensaio de espalhamento

Nesta seção serão mostrados os resultados de espalhamento das dispersões FBA e FBAPP sobre vidro. Imagens de filmes de FBA e FBAPP são mostradas na Figura 3.3.3.1.

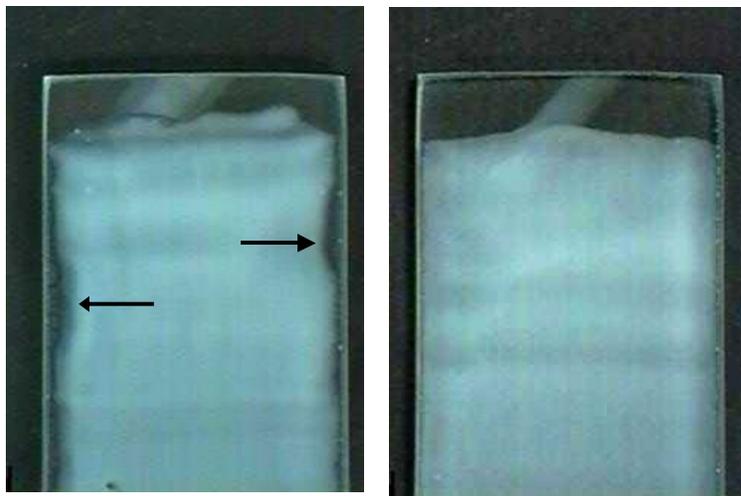


Figura 3.3.3.1. *Ensaio de espalhamento de látex natural FBA (à esquerda) e mistura de FBAPP sobre vidro (à direita).*

É evidente a diferença entre o espalhamento do látex e da dispersão FBAPP. O látex natural mostra regiões de contração do filme indicadas pelas setas, mostrando que a dispersão não molha totalmente a superfície.

O filme de FBAPP por outro lado, se espalha perfeitamente pelo vidro, não formando regiões arredondadas típicas de líquidos com alto ângulo de contato. Portanto, a adição do polifosfato reduz o ângulo de contato entre o látex e a superfície.

3.3.4 Medidas de absorvância em função do tempo e turbidimetria

Para avaliar a estabilidade do látex frente à adição de polifosfato de sódio foram realizados experimentos de turbidimetria. A Figura 3.3.4.1 mostra os gráficos de turbidez em função do tempo, de dispersões da FBA nas concentrações de 0,005% m/v, 0,014% m/v e 0,028% m/v, após a adição de solução de polifosfato de sódio 25% m/v.

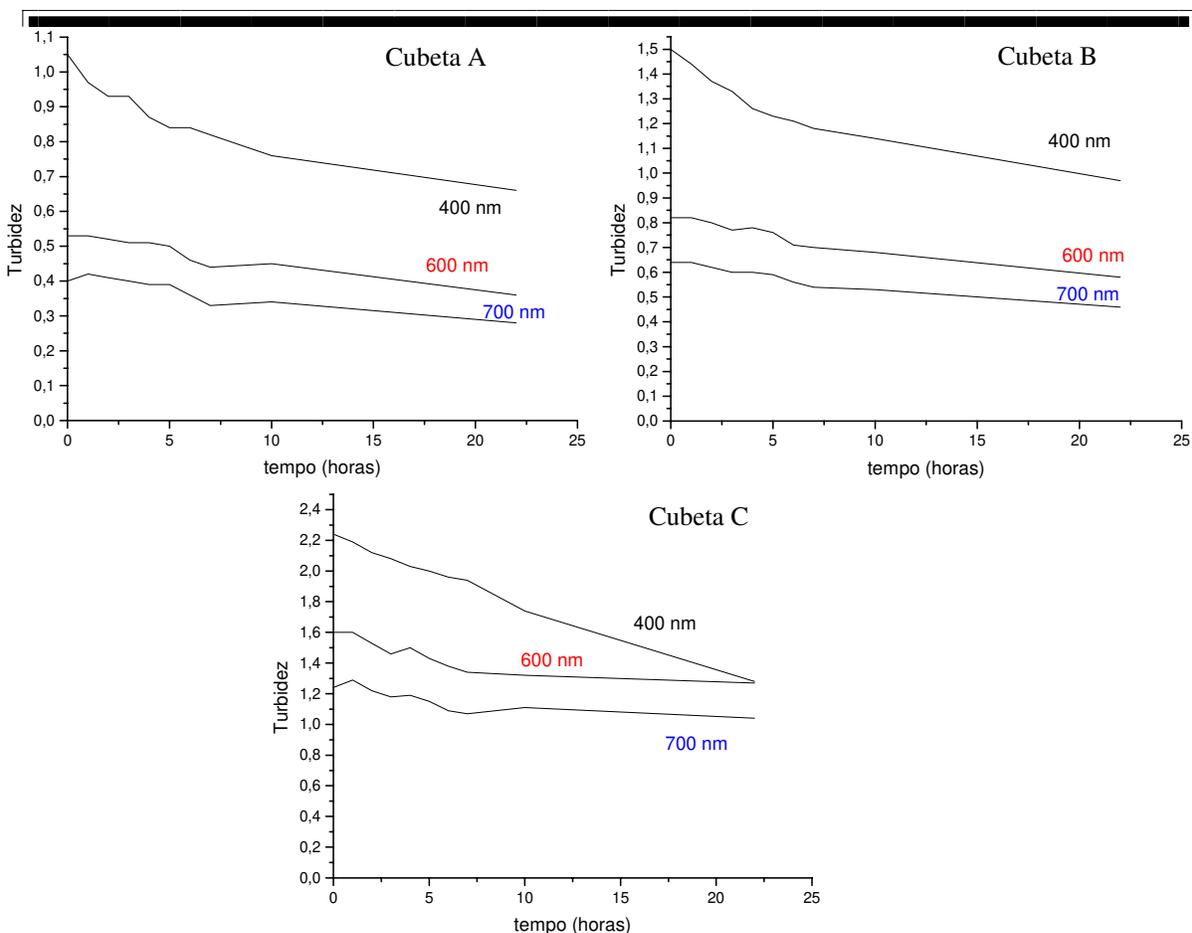


Figura 3.3.4.1. Gráficos de turbidez vs. tempo obtidos para FBA, preparadas nas seguintes concentrações de látex: cubeta A- 0,005%, B- 0,014% e C- 0,028% em massa, nas quais foram adicionados 500 μ L de solução de NaPP 25% m/v. As concentrações finais de látex nas cubetas foram 0,004%, 0,011% e 0,022% em massa, enquanto a concentração final de NaPP nas cubetas foi 5%. As medidas foram feitas em intervalo de tempo de 1h, em três comprimentos de onda (400, 600 e 700 nm).

O ensaio mostrou que a adição de polifosfato de sódio não produz efeitos de coagulação ou agregação no látex, uma vez que a turbidez caiu com o tempo. Se houvesse coagulação efetiva a turbidez teria aumentado.

Uma visualização do fenômeno está na Figura 3.3.4.2, que mostra cubetas que foram filmadas após a mistura inicial da solução de NaPP 25% m/v, bem como após 17 h de repouso e depois deste repouso agitadas novamente.

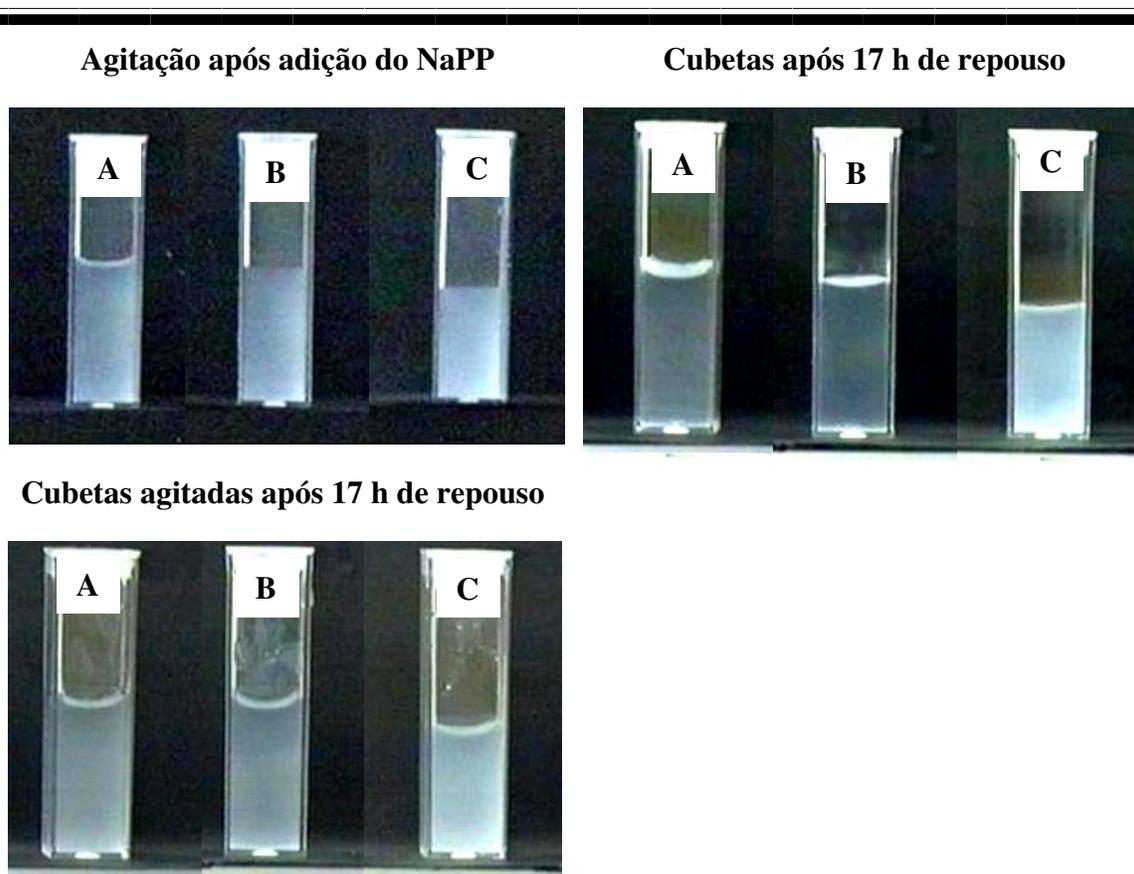


Figura 3.3.4.2. *Imagens das cubetas contendo as dispersões da FBA nas concentrações de 0,004% (A), 0,011% (B) e 0,022% (C) após adição da solução de NaPP, após 17 h de repouso e depois da agitação do material que estava em repouso.*

No início do experimento as três soluções são turvas, devido à presença das partículas de borracha coloidais. Com o repouso há a migração das partículas com o polifosfato para a superfície do líquido e a dispersão torna-se mais límpida nas cubetas A e B. Na cubeta C, que tem a maior concentração de NaPP a dispersão permanece turva, mas em nenhum caso se observa a formação de coágulos. Agitando as cubetas após o período de repouso verifica-se a completa redispersão das partículas.

Foi realizado um experimento de titulação turbidimétrica que teve o mesmo propósito de verificar a agregação ou coagulação das partículas de látex. A Figura 3.3.4.3 mostra o gráfico de titulação obtido para dispersão de látex natural 0,005% m/v.

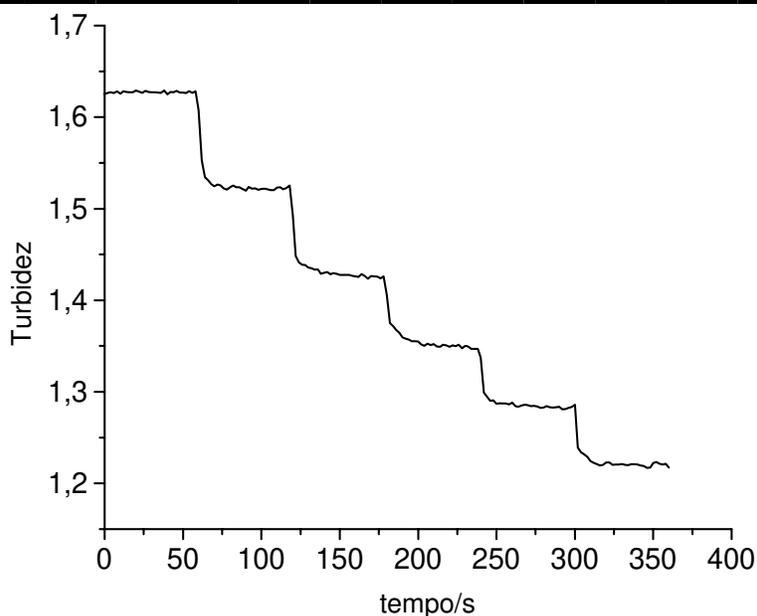


Figura 3.3.4.3. Gráfico de titulação da dispersão de FBA 0,005%. Alíquotas de 100 μL da solução de NaPP 25% m/v foram adicionadas em intervalos de tempo de 60 s.

O gráfico mostra que a adição de solução de NaPP provoca uma diminuição de turbidez devido à diluição da solução e ao aumento no índice de refração do meio, causado pelo NaPP.

Portanto, o látex natural apresenta boa estabilidade face à adição de polifosfato de sódio.

3.3.5 Secagem das dispersões

Com a finalidade de observar as características macroscópicas dos filmes de látex natural (FBA) e da dispersão de FBAPP, alíquotas de 2 mL de cada amostra foram deixadas secando ao ar, como mostra a Figura 3.3.5.1.

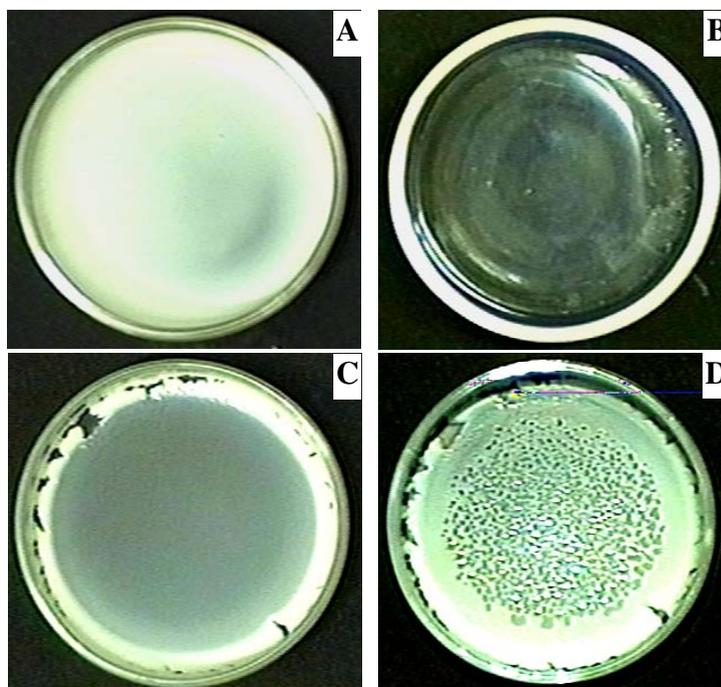


Figura 3.3.5.1. *Imagens da dispersão FBA antes da secagem (A), do filme da FBA seco (B), do filme de FBAPP seco após 4 h (C) e o mesmo filme depois de 24 h (D) com iluminação lateral. Diâmetro da placa: 5 cm.*

A imagem A mostra qual é a aparência do látex, que não muda quando se mistura o NaPP. A imagem B mostra o filme seco da FBA após 10 h de observação, sendo este um filme transparente e uniforme. Em C observa-se o filme de FBAPP após 4 h do início do experimento, quando não há mais líquido sobre o filme. Verifica-se a presença de trincas e rachaduras na borda do filme, o que indica contração do mesmo durante a secagem. A imagem D é do filme da FBAPP após 24 h da secagem do líquido. Foi utilizada iluminação lateral para realçar as gotículas de água na superfície do filme. Observa-se também o aparecimento de novas trincas e rachaduras na borda do filme, devido ao aumento na contração. Isto se deve à exudação da água do interior do filme para a superfície.

A formação de trincas e rachaduras é observada na secagem de géis, quando existe uma distribuição de tamanhos de poros. Se alguns “esvaziam” mais rapidamente que outros e, portanto sofrem encolhimento produzem tensões nos poros vizinhos que ainda não secaram ou estão encolhendo lentamente, dando origem às trincas e rachaduras.

Sabe-se que o polifosfato de sódio é bastante higroscópico. Isto sugere a presença de domínios no filme ricos em borracha que secam mais rapidamente do que aqueles que contêm polifosfato e, portanto contraem mais depressa criando tensões nas regiões mais intumescidas, que demoram mais a secar.

3.3.6 Caracterização da dispersão por espalhamento de luz dinâmico

Para se observar diferenças entre o comportamento da FBA e FBAPP, foram realizados experimentos de espalhamento de luz dinâmico (DLS) em função do tempo e a ângulo fixo da dispersão FBA e da mistura FBAPP. A Figura 3.3.6.1 mostra as funções de autocorrelação da intensidade de luz espalhada normalizadas das dispersões FBA 11% m/v e FBAPP. No caso da mistura FBAPP, as medidas de DLS só foram iniciadas após 20 min da adição do NaPP e homogeneização, para permitir a dispersão do sal.

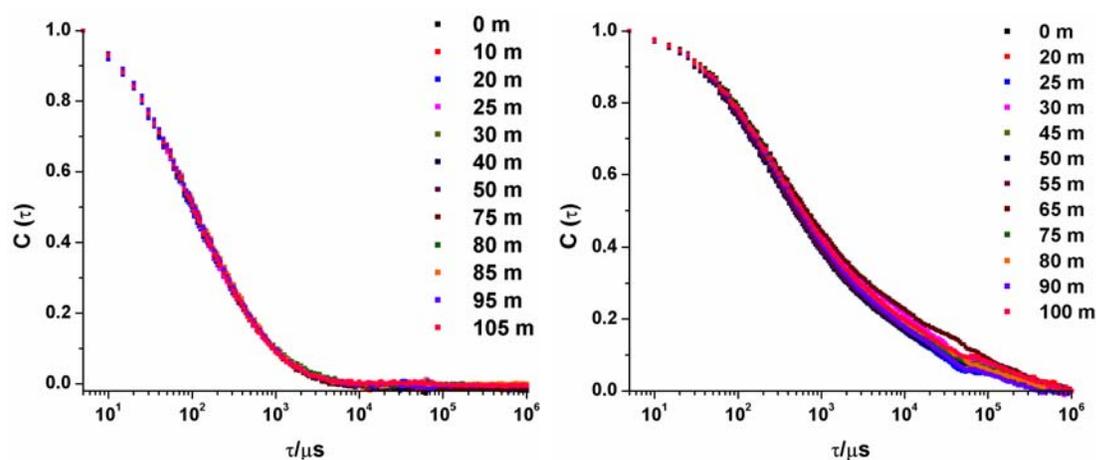


Figura 3.3.6.1. Gráficos das funções de autocorrelação em função do tempo de decaimento (τ) normalizadas das dispersões FBA 11% m/v (à esquerda) e FBAPP (à direita) medidas em função do tempo.

As curvas da função de autocorrelação obtidas para a FBA de 0 a 105 min mostram o mesmo comportamento de decaimento rápido na faixa de τ de 10^1 a 10^3 μs , enquanto que as funções de autocorrelação da FBAPP apresentam valores superiores a zero em toda a faixa de 10^1 - 10^6 μs . Observa-se ainda que a função de autocorrelação decai mais lentamente do que no caso da FBA, mas não há um efeito pronunciado do tempo de observação sobre as funções de autocorrelação.

A função de autocorrelação da intensidade de luz espalhada por partículas em movimento em função do tempo é dada pela seguinte equação:

$$C(\tau) = A e^{-2\Gamma\tau} + B$$

onde A é uma constante óptica e B é uma constante relativa à linha base do instrumento.

Conforme o tempo τ aumenta a correlação é perdida, ou seja, para tempos curtos a correlação é alta e decai exponencialmente conforme a equação anterior. O coeficiente Γ está relacionado à taxa de relaxação das flutuações da intensidade de luz espalhada, que está relacionada com o coeficiente de difusão translacional (D) das partículas pela seguinte equação:

$$\Gamma = Dq^2$$

onde q é o vetor espalhamento.

No caso de uma polidispersão, a função de autocorrelação é modificada, pois cada tamanho de partícula contribui com sua própria exponencial:

$$C(\tau) = \int G(\Gamma) e^{-\Gamma\tau} d\Gamma$$

Empregando-se o método dos cumulantes, que²²¹ consiste em aplicar o logaritmo natural à curva $C(\tau)$ versus τ , ajusta-se a curva a um polinômio de segunda ordem, permitindo observar com maior clareza a variação na taxa de decaimento médio das partículas.

Assim aplicando o logaritmo natural nas funções de autocorrelação das dispersões FBA e FBAPP, obtém-se as curvas mostradas na Figura 3.3.6.2.

As curvas da FBA, apesar de não serem exatamente superpostas, mostram um efeito muito pequeno do tempo de preparação das amostras se comparadas com as curvas da mistura FBAPP, que têm decaimento mais lento cobrindo toda a faixa de tempos do correlator. A diferença na inclinação das curvas mostra ainda que o coeficiente de difusão varia em função do tempo, diminuindo em relação ao coeficiente de difusão da FBA.

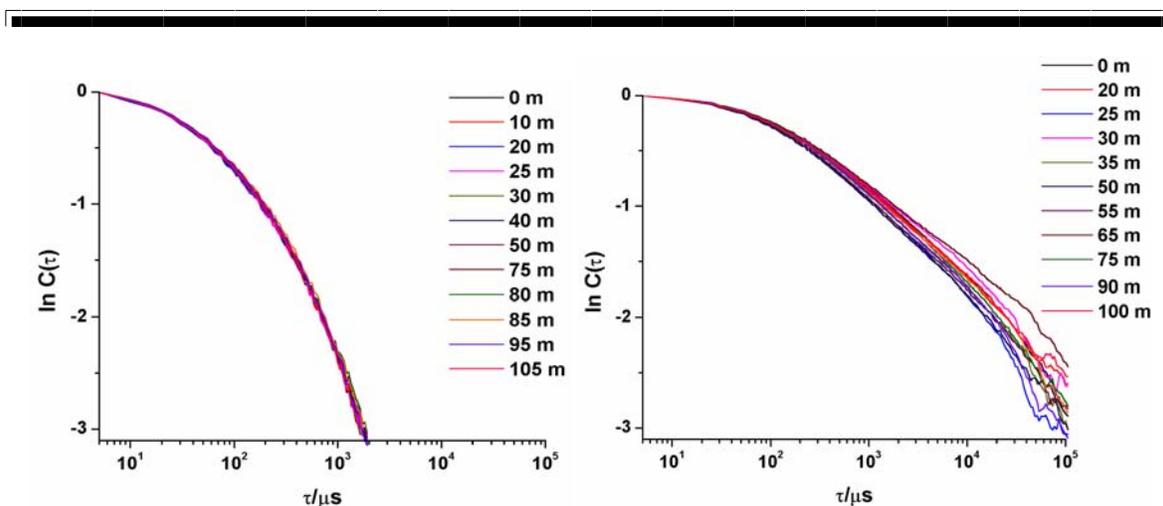


Figura 3.3.6.2. Gráficos de $\ln C(\tau)$ vs. τ das dispersões FBA 11% m/v (esquerda) e FBAPP (direita) medidas em intervalos de tempo de 5 a 10 min.

O comportamento de decaimento das curvas observado para a FBAPP, também foi observado em outros sistemas, como por exemplo no sistema gelatina-SDS, onde a concentração do surfactante induz transições de forma da cadeia do polieletrólito,²²² e em dispersões de poliestireno com polimetilmetacrilato solubilizado, que induz a formação de géis coloidais.²²³

Estas observações mostram que a heterogeneidade da dispersão é muito maior na presença de NaPP do que na sua ausência. A primeira hipótese para explicar esse comportamento é a coagulação da borracha, mas esta hipótese é eliminada pelos resultados de turbidimetria. Outra hipótese é a existência de domínios diferenciados na dispersão como se observa em uma separação de fases coloidal.

Após o experimento de DLS, a cubeta contendo a FBAPP foi deixada em repouso e verificou-se que após 12 h a dispersão FBAPP apresentava uma camada de sobrenadante. Ou seja, uma grande parte das partículas foi arrastada para a superfície, separando-se da fase aquosa que contém uma menor concentração de partículas, conforme mostra a Figura 3.3.6.3.

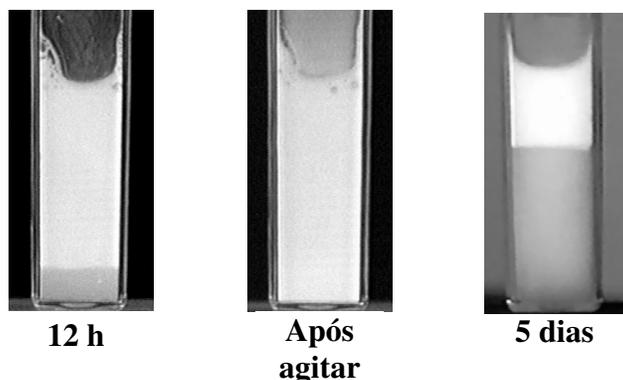


Figura 3.3.6.3. *Imagens da cubeta contendo a mistura FBAPP após 12 h de repouso, sendo em seguida agitada e depois de mais 5 dias de repouso.*

Em seguida agitou-se a cubeta e prontamente as partículas redispersaram, não se observando a formação de coágulos. Deixando novamente em repouso, agora de 5 dias, verificou-se novamente a separação de dois tipos de dispersões: uma forma a camada sobrenadante, mais opaca e que, portanto contém uma maior concentração de partículas, enquanto a camada de baixo tem uma menor concentração de partículas. Esta evidência macroscópica confirma a hipótese formulada para explicar o resultado do espalhamento de luz dinâmico, pois há uma fase com grande concentração de partículas que difundem mais lentamente e outra com menor concentração de partículas que difundem mais rapidamente. O comportamento apresentado pela FBAPP não é observado para a FBA.

3.3.7 Caracterização por ultramicroscopia

Outra técnica utilizada para caracterizar a presença de diferentes domínios na dispersão FBAPP foi a ultramicroscopia. Esta é uma técnica antiga⁷⁵ que permite obter informações sobre a dinâmica de partículas muito pequenas e sua agregação, bem como a formação de clusters em tempo real.

Nesta técnica, a amostra é observada em um microscópio óptico em campo escuro, enquanto um laser ilumina a amostra em um ângulo de 90° com relação ao eixo da lente objetiva. A luz espalhada é capturada através da objetiva com uma câmera de vídeo e gravada em fita.⁷⁶ O espalhamento da luz permite que partículas e agregados sejam vistos como pontos brilhantes em um campo escuro.⁶⁰ O movimento das partículas e a formação

de agregados podem ser acompanhados pelo deslocamento dos pontos brilhantes no plano xy ou pela desfocalização dos pontos brilhantes devido ao movimento no eixo z.

Clusters são percebidos como pontos adjacentes que se movem juntamente, enquanto a coalescência das partículas pode ser acompanhada pelo desaparecimento de pontos brilhantes. Agregados de partículas não coalescidas são percebidos como pontos brilhantes no filme seco.⁶⁰ Experimentos de ultramicroscopia foram realizados com as dispersões FBA a 11% m/v e FBAPP.

A Figura 3.3.7.1 mostra dois conjuntos de imagens obtidas durante a secagem das dispersões.

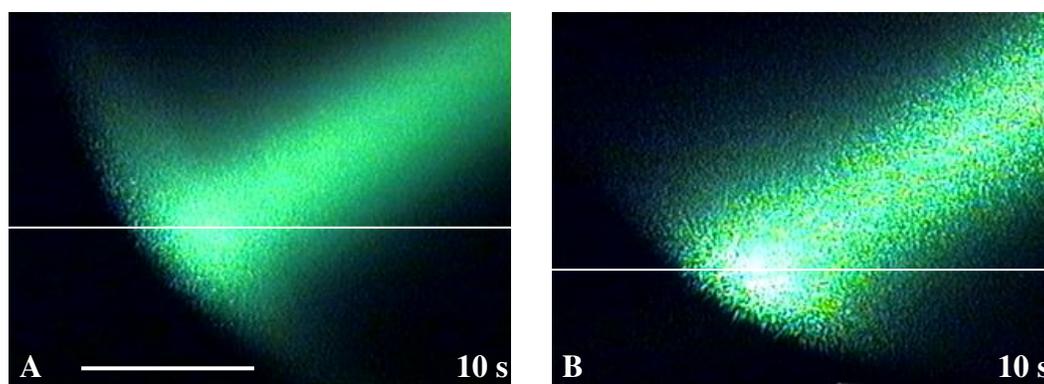


Figura 3.3.7.1. *Imagens da formação do filme da FBA (A) e da FBAPP (B), com iluminação por laser a 90° e com 10 s de secagem. Barra de escala 1 mm.*

Nos primeiros 10 s de observação é nítido que as variações locais da intensidade de espalhamento da luz na dispersão FBAPP (imagem B) são maiores ou mais intensos do que na FBA (imagem A).

A diferença na intensidade de espalhamento das partículas nas duas dispersões é melhor observada em perfis de linha tomados segundo as linhas desenhadas nas imagens A e B referentes a FBA e FBAPP, e que estão mostrados na Figura 3.3.7.2.

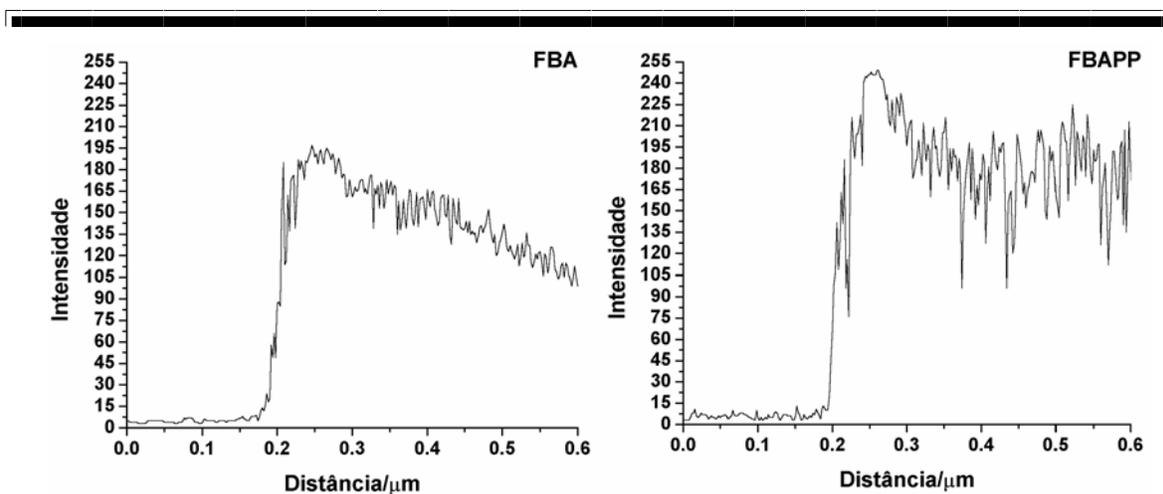


Figura 3.3.7.2. Perfis de linha obtidos nas linhas desenhadas nas imagens A e B da Figura 3.3.7.1 da secagem das dispersões FBA e FBAPP, respectivamente.

O perfil de linha da imagem B referente à secagem da FBAPP confirma as observações visuais de que a intensidade de espalhamento da luz é maior nesta dispersão e que varia muito acentuadamente por toda a extensão do filme iluminado.

Estas informações juntas mostram que:

- i) Há flutuações locais na intensidade de espalhamento de luz que são muito maiores na FBAPP que na FBA.
- ii) As partículas da FBA coalescem mais rapidamente na formação do filme, enquanto a FBAPP forma um filme que espalha luz mais pronunciadamente que o filme da FBA, portanto é mais heterogêneo, o que também é mostrado pela própria opacidade do filme como observado na imagem 3.3.5.1.
- iii) Estes resultados são consistentes com a hipótese de uma separação de fases coloidal na FBAPP e com a existência de domínios diferenciados no filme da FBAPP.

3.3.8 Espectroscopia no infravermelho

Foram obtidos espectros no infravermelho do filme seco da FBAPP e do NaPP em pastilha de KBr. A Figura 3.3.8.1 mostra os espectros de FTIR da FBAPP e do NaPP puro.

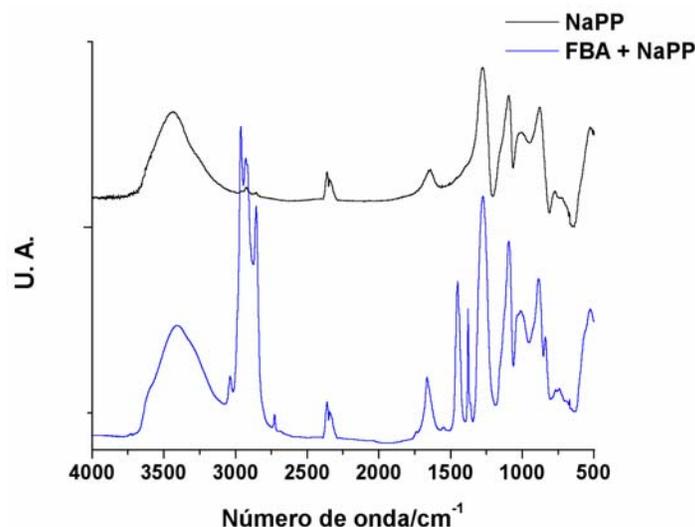


Figura 3.3.8.1. Espectros de FTIR do filme seco da FBAPP e do NaPP em pastilha de KBr.

O espectro do NaPP apresenta uma banda larga na região de 3000-3600 cm^{-1} e outra em 1645 cm^{-1} atribuídas ao estiramento O-H de moléculas de água formando pontes de hidrogênio e à deformação angular H-O-H, respectivamente.²²⁴

A absorção devido a estiramento assimétrico dos grupos P-O⁻ é observada em 1274 cm^{-1} ,²²⁵ enquanto a absorção em 1094 cm^{-1} é atribuída à deformação assimétrica do grupo PO₃⁻. As absorções devidas a estiramento assimétrico de grupos P-O terminais e estiramento de grupos P-O-P encontram-se em 1006 cm^{-1} e 769 cm^{-1} , respectivamente.^{226,227}

No espectro da FBAPP observa-se a presença das principais absorções relativas ao poli-isopreno (835, 1375, 1450, 1665, 2854, 2912, 2961, 3038 cm^{-1})^{143,147} como também todas as absorções referentes ao polifosfato de sódio, incluindo a presença de água.

3.3.9 Ressonância magnética nuclear de fósforo – ³¹P RMN

Foram obtidos espectros de ³¹P RMN da solução de polifosfato de sódio e da dispersão FBAPP e que estão mostrados na Figura 3.3.9.1.

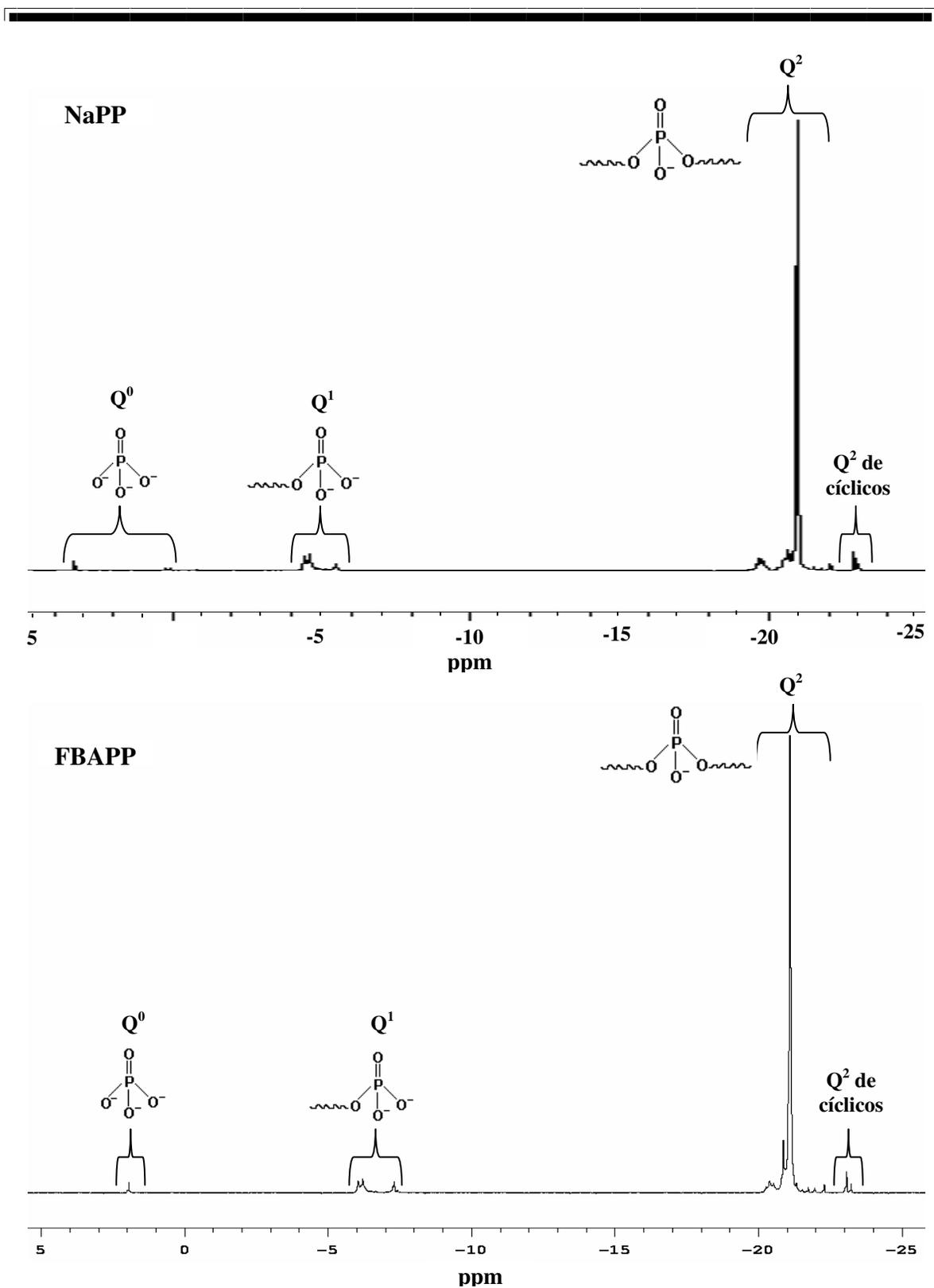


Figura 3.3.9.1. Espectros de ^{31}P RMN da solução de NaPP (20 mg. mL^{-1}) e da dispersão FBAPP preparados em solução aquosa, pH 10.

Os deslocamentos químicos observados em ambos os espectros são característicos de fósforo em diferentes grupos de acordo com a Tabela 3.3.9.1. Como os deslocamentos do fósforo nos polifosfatos são muito influenciados pelo pH,²²⁸ a solução de NaPP que apresenta um pH 5 foi alcalinizada com solução de hidróxido de amônio 10% em volume, para poder ser comparada com a mistura de FBAPP que também apresenta pH 10.

Tabela 3.3.9.1. Atribuições dos deslocamentos químicos observados nos espectros de ³¹P RMN da solução de NaPP e da dispersão de FBAPP, pH 10.

Deslocamento químico/ppm	Atribuição ²²⁹⁻²³³
0,08 a 3,3	Q ⁰ : grupos ortofosfato ou fosfato monomérico (PO ₄ ³⁻)
-4,4 a -7,4	Q ¹ : grupos terminais de cadeias longas e curtas (PO ₃ ²⁻)
-19,6 a -21,1	Q ² : grupos do interior de cadeias lineares (PO ₃ ⁻)
-21,3 a -23,5	Q ² : grupos do interior de cadeias cíclicas (metafosfatos)

O índice *n* na notação Qⁿ na tabela acima identifica o número de átomos de oxigênio formando pontes por grupo fosfato tetraédrico.

Comparando os espectros da NaPP e da FBAPP é possível observar que as principais diferenças espectrais estão em três regiões distintas:

i) em Q⁰, onde o sinal mais intenso em 3,3 ppm no espectro da NaPP deslocou-se para 1,9 ppm no espectro da FBAPP. O deslocamento do sinal para campo alto indica maior blindagem dos núcleos de fósforo em virtude da presença de cátions fortemente ligados aos grupos ortofosfatos. Os sinais menos intensos em 0,08 e 0,24 ppm no espectro da NaPP não são observados no espectro da FBAPP.

ii) em Q¹, onde os sinais na faixa de -4,4 a -5,5 ppm no espectro da NaPP se deslocaram para a região de -6,0 a -7,4 ppm no espectro da FBAPP. Conforme a Tabela 3.9.1 os sinais nesta região se devem a grupos terminais de cadeia e que, no látex, sofrem o efeito de blindagem descrito no item i), deslocando-se para campo alto.

iii) em Q², onde o tripleto em -19,7 ppm observado no espectro da NaPP aparece deslocado no espectro da FBAPP. Este tripleto é atribuído ao primeiro grupo (PO₃⁻) ligado ao grupo terminal²³⁴ da cadeia de polifosfato.

Os deslocamentos mais intensos em $-21,0$ e $-21,1$ ppm nos espectros da NaPP e FBAPP, respectivamente, e que são atribuídos a grupos (PO_3^-) mais distantes dos terminais de cadeia, não apresentaram variação significativa na posição do sinal na presença do látex. Isto sugere que os grupos de meio de cadeia lineares não se ligam fortemente aos cátions como os grupos próximos aos terminais de cadeia.

Portanto a adição de polifosfato de sódio ao látex de borracha natural produz modificações espectrais importantes e que indicam interações específicas com cátions, tal como no caso do gel de polifosfato de alumínio, onde a presença deste elemento também levou ao deslocamento dos sinais relativos a grupos Q^0 e Q^1 .²³²

Na mistura FBAPP além de cátions Na^+ também há a presença de outros cátions no látex, embora em quantidades inferiores como Ca, K, Rb, Fe e Al, e que podem contribuir para o efeito de blindagem dos núcleos de fósforo, produzindo a mudança nos deslocamentos químicos de grupos fosfatos livres e terminais de cadeia.

3.3.10 Análise Térmica

3.3.10.1 Determinação da temperatura de transição vítrea

Foram determinadas as temperaturas de transição vítrea dos filmes secos da FBA e FBAPP para verificar possíveis alterações na T_g do polímero. Os gráficos correspondentes ao aquecimento e resfriamento dos filmes secos da FBA e FBAPP estão na Figura 3.3.10.1.1.

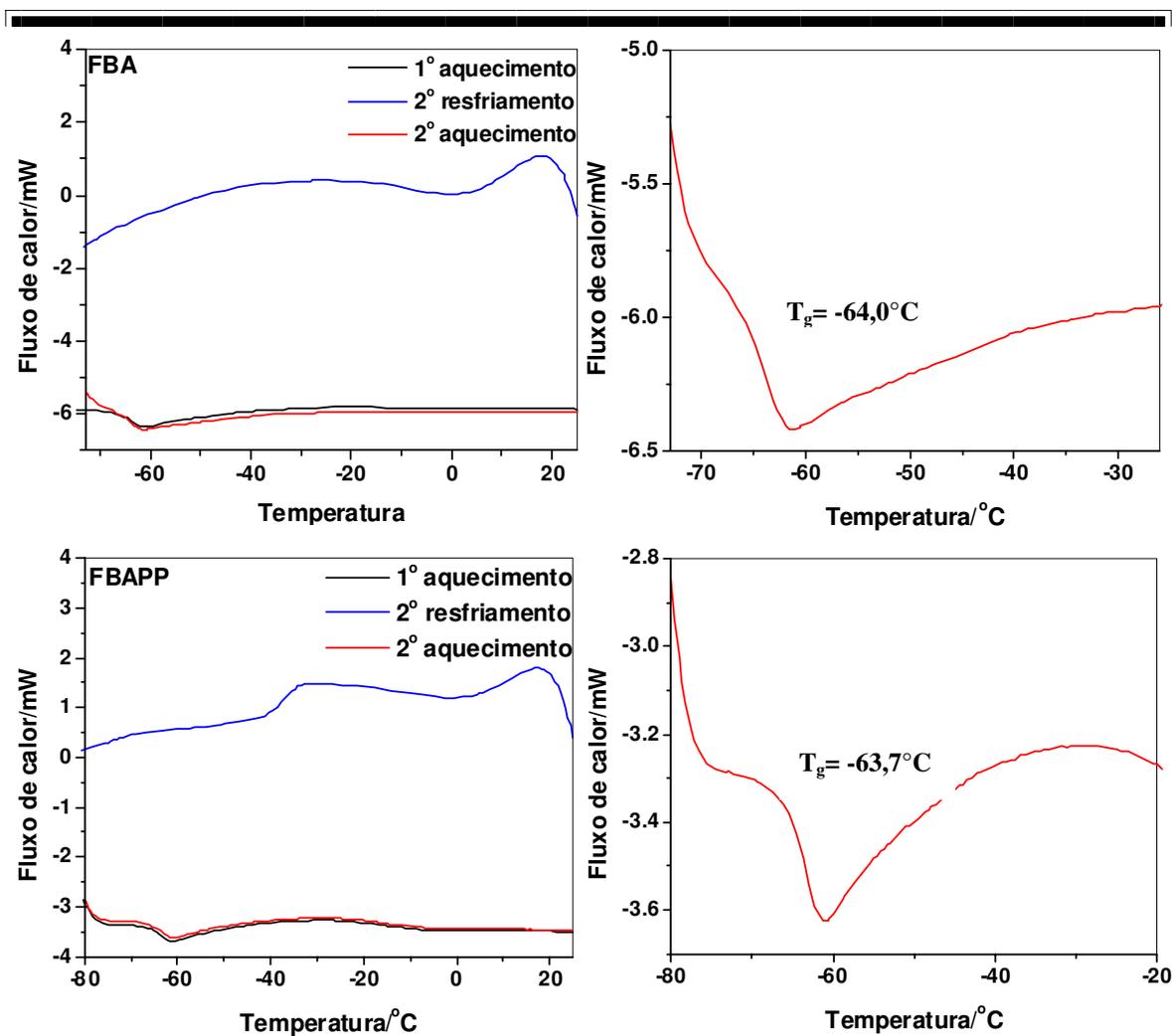


Figura 3.3.10.1.1. Curvas de DSC dos filmes secos da FBA da FBAPP. À direita, ampliação da curva do segundo aquecimento. Velocidade de aquecimento e resfriamento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de argônio.

As T_g s dos filmes da FBA e FBAPP determinadas a partir das curvas do segundo aquecimento são iguais, em -64°C , e correspondem ao valor da temperatura de transição vítrea da borracha natural.^{104,108} Portanto o polifosfato não produz nenhuma mudança na estrutura da borracha.

3.3.10.2 Análise termogravimétrica

Foram feitas análises termogravimétricas de filmes secos da FBA e FBAPP. A Figura 3.3.10.2.1 apresenta as curvas de TG dos filmes da FBA e FBAPP.

São observadas duas faixas de perda de massa da curva de TG da FBAPP. De 42 a 147°C que corresponde à saída de água de hidratação a perda de massa chega a 10,7%. De 297 a 458°C, observada também na curva de TG da FBA, corresponde à perda expressiva de massa (66,3% para a FBAPP e 98,8 % para a FBA) atribuída a decomposição do poliisopreno em uma única etapa, e a formação de produtos voláteis.^{119,110} O ombro observado na segunda faixa de perda de massa na curva de dm/dT é associado à decomposição mais lenta de cadeias poliméricas ou resíduos poliméricos altamente reticulados, freqüentemente observado em curvas de TG de borracha natural.¹¹⁰ O resíduo final após a completa degradação do polímero é de 23% em massa para a FBAPP e 1,2 % para a FBA. No caso da FBAPP a maior parte do resíduo é formado por NaPP existente na mistura e que é muito estável nesta faixa de temperatura.

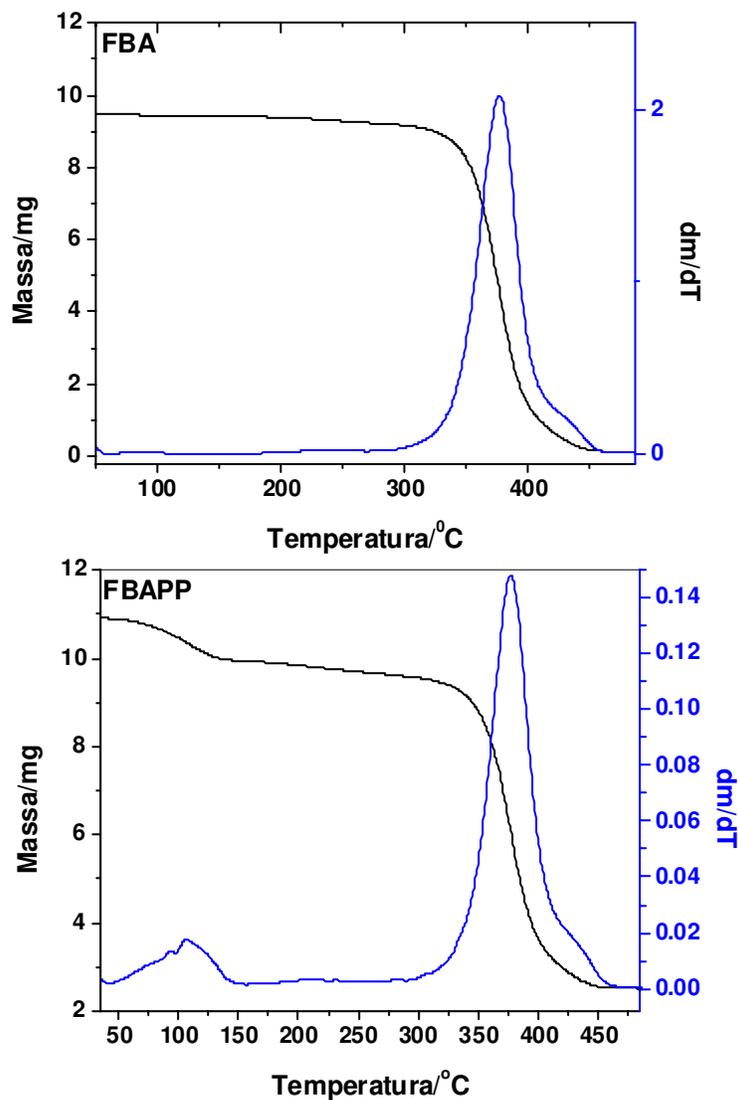


Figura 3.3.10.2.1. Curva de TG do filme da FBAPP. Velocidade de aquecimento $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ sob fluxo de $100\text{ mL}.\text{min}^{-1}$ de argônio.

3.3.11 Ensaio mecânico

Foram realizados ensaios mecânicos de tração de acordo com a norma DIN 53504 com filmes da FBA e FBAPP. A Tabela 3.3.11.1 mostra os resultados de tensão na ruptura, alongamento máximo e módulo de elasticidade obtidos para filmes preparados a partir da

secagem da FBA e da dispersão FBAPP. Os resultados mostrados correspondem à média de cinco corpos de prova por amostra.

Tabela 3.3.11.1. Tensão na força máxima, alongamento máximo e módulo de elasticidade de filmes preparados por secagem de FBA e da dispersão FBAPP. O número entre parênteses é o desvio padrão da medida.

Amostra	Tensão na força máxima / MPa	Alongamento máximo/ %	Módulo de elasticidade/ MPa
<i>FBA</i>	3,31 (0,26)	823 (19)	0,96 (0,045)
<i>FBAPP</i>	1,22 (0,0083)	648 (28)	0,76 (0,062)

Os resultados obtidos para o filme da FBA estão dentro daqueles observados na literatura para borracha natural não reticulada.²⁰⁵ Para os filmes da FBAPP os resultados mostraram diminuição em todos os parâmetros analisados, o que indica que houve um comprometimento nas propriedades elásticas do filme, se comparado com o filme de borracha pura. Estes resultados também sugerem que as interações entre as cadeias de borracha e de polifosfato não são fortes a ponto de promoverem aumento na coesão do filme.

A diminuição no alongamento máximo é observada, por exemplo, em nanocompósitos de borracha natural vulcanizada na presença de montmorilonita,^{235,236} mas esta apresenta também um aumento na tensão máxima, que é o principal parâmetro para demonstrar o reforço da borracha. Nair e Dufresne²³⁷ destacam que nanocompósitos de borracha natural e quitosana têm diminuição nas suas propriedades mecânicas em consequência de reações químicas que ocorrem na quitosana durante a vulcanização.

3.3.12 Microscopias de varredura por sonda

A partir desta seção serão descritos os resultados obtidos na análise microscópica dos filmes da FBAPP.

3.3.12.1 Microscopia de força atômica e microscopia de varredura de potencial elétrico

Foram obtidas imagens de AFM de não-contato e SEPM do filme preparado a partir da dispersão de FBAPP e que são mostradas na Figura 3.3.12.1.1. A Figura mostra as imagens das superfícies dos filmes formadas em contato com o ar ou em contato com a superfície do vidro, durante a secagem.

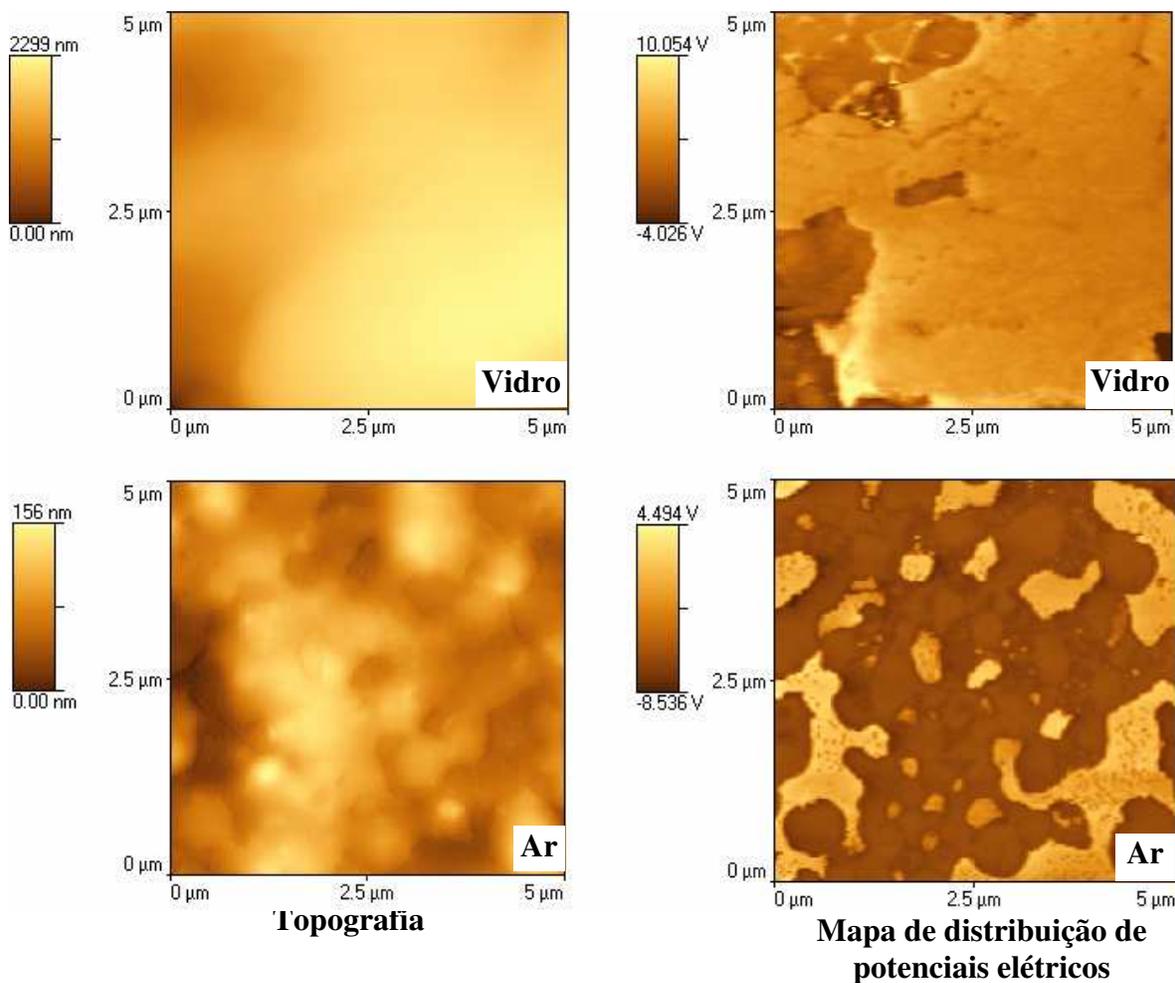


Figura 3.3.12.1.1. *Imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtidas por varredura no modo não-contato do filme da FBAPP, mostrando as superfícies secas em contato com o ar e com o vidro, respectivamente.*

A superfície do filme formada em contato com o ar mostra elevações e depressões contíguas. A imagem de SEPM mostra estruturas com potencial positivo dispersas em uma matriz negativa.

A superfície do filme da FBAPP que secou em contato com a superfície do vidro mostra o predomínio de domínios positivos, que são associados com elevações, enquanto que os domínios negativos são parcialmente associados com depressões e, portanto os domínios positivos estão predominantemente mais próximos à superfície de vidro do que os domínios negativos.

Para verificar este resultado de maneira independente, imagens da superfície de fratura do filme da FBAPP/vidro foram obtidas e estão mostradas na Figura 3.3.12.1.2.

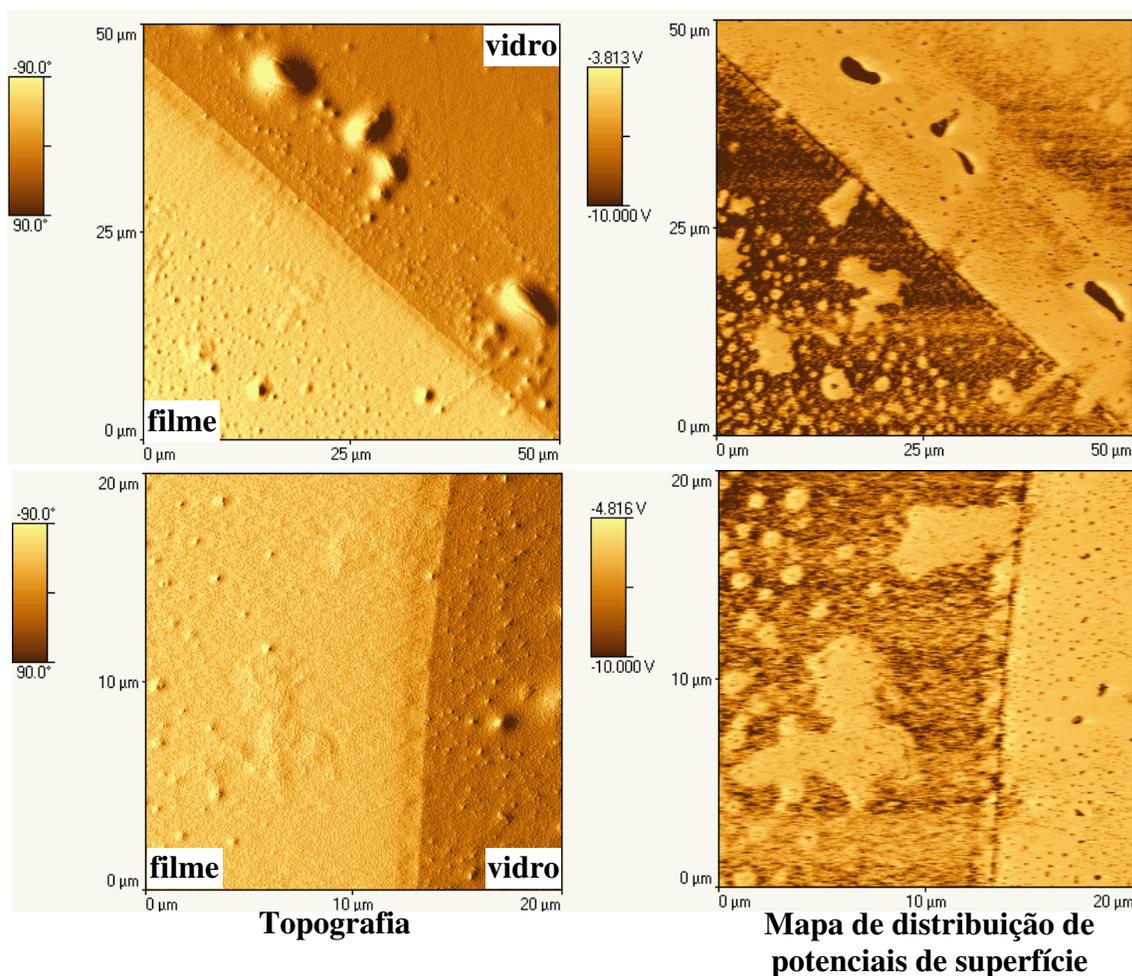


Figura 3.3.12.1.2. *Imagens de AFM (topografia) e SEPM (mapa de distribuição de potenciais elétricos) obtidas por varredura no modo não-contato da superfície de fratura do filme da FBAPP.*

Observa-se na imagem elétrica da interface entre vidro e filme, uma estrutura tipo *sandwich* elétrico, bastante distinta. Há uma camada positiva contígua ao vidro e quase paralela à sua superfície.

O vidro é predominantemente positivo no “bulk”, mas na sua superfície ele apresenta uma fina camada negativa, provenientes de grupos silanol ionizados, que é coberta pela camada de domínios positivos do filme de FBAPP, o que contribui para melhorar a sua adesão.

As imagens de SEPM permitem entender porque o filme da FBAPP tem sua adesão ao vidro melhorada quando em meio ácido. Em pH baixo os grupos silanóis livres ficam protonados e permitem assim os aglomerados de borracha, antes negativos, tenham maior aderência à superfície do vidro, melhorando a adesão do filme como um todo. Em meio alcalino, por outro lado, ocorre a dissolução do NaPP, o que promove o completo descolamento do filme adesivo da superfície do vidro.

3.3.12.2 *Microscopia de força modulada*

Foram adquiridas imagens de MFM do filme da FBAPP. A microscopia de força modulada revelou a presença de dois domínios distintos nos filmes de FBAPP mostrados na Figura 3.3.12.2.1.

Nesta técnica, os domínios mais elevados observados na imagem topográfica aparecem mais escuros do que a matriz (mais baixa) e contínua na imagem de MFM. Portanto há uma diferença no módulo destes dois domínios, sendo que os domínios mais macios são os mais escuros na imagem de MFM e são também os domínios eletricamente negativos, que correspondem à borracha, o que foi confirmado por microscopia de contraste de fase, que permite determinar regiões com diferentes capacidades dissipativas de energia ou viscoelásticas.⁹⁷ Os contornos bilhantes na imagem de MFM são devidos à variação do relevo, como se verifica na imagem topográfica, e que causa uma variação aparente acentuada no módulo quando a ponteira passa por estes pontos mais elevados.

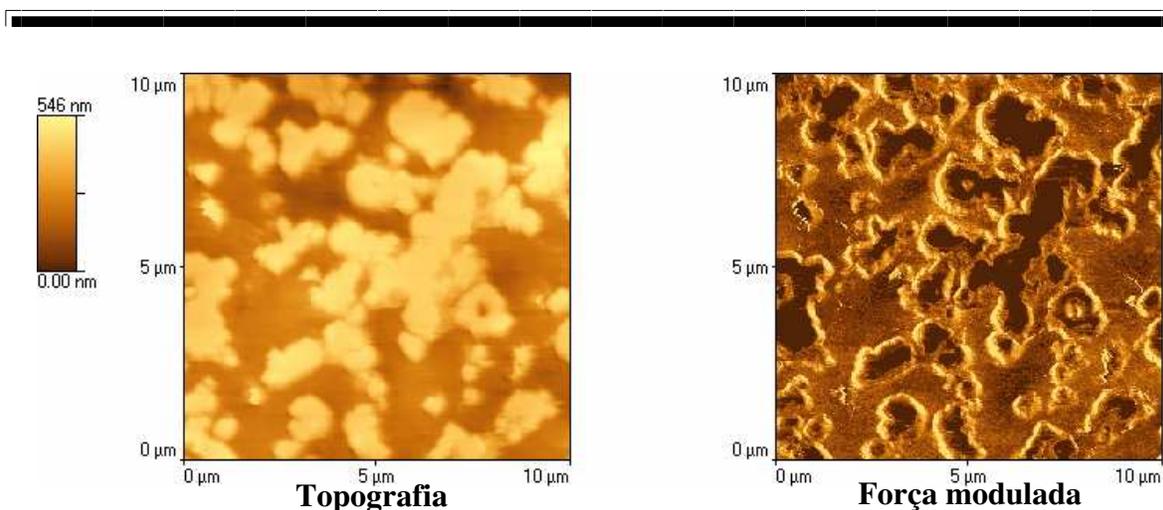


Figura 3.3.12.2.1. *Imagens de AFM (topografia) e MFM (força modulada) obtidas por varredura no modo contato do filme da FBAPP.*

Esta técnica foi utilizada na tentativa de se obter também imagens de MFM de filmes de látex natural, mas os resultados obtidos foram imagens com elevado ruído, provavelmente devido à uniformidade do módulo ao longo da superfície do filme, demonstrando que esta técnica é útil na caracterização de materiais com diferenças de dureza.

3.3.12.3 Curvas força/distância

Os resultados obtidos por MFM foram confirmados através de medidas de curvas de força vs. distância, quando a ponteira se aproxima da superfície da borracha em diferentes pontos, como mostra a Figura 3.3.12.3.1.

No filme de látex natural, o módulo calculado a partir da curva de força mostrada na Figura 3.3.12.3.1 é de aproximadamente $0,46 \pm 0,05$ nN/nm e as medidas feitas em diferentes pontos do filme sempre reproduziram este valor.

Já no filme de FBAPP, medidas feitas em diferentes pontos do filme revelaram que nas elevações o módulo é da ordem de 0,6-0,7 nN/nm, enquanto que nas depressões o módulo calculado a partir das curvas obtidas é da mesma ordem de magnitude ou superior à da constante de mola do cantilever, mostrando que estes domínios são tão duros ou mais que o cantilever. Sendo a constante de mola do cantilever de 3 nN/nm, o módulo destas regiões mais duras deve ser superior a 3 nN/nm.

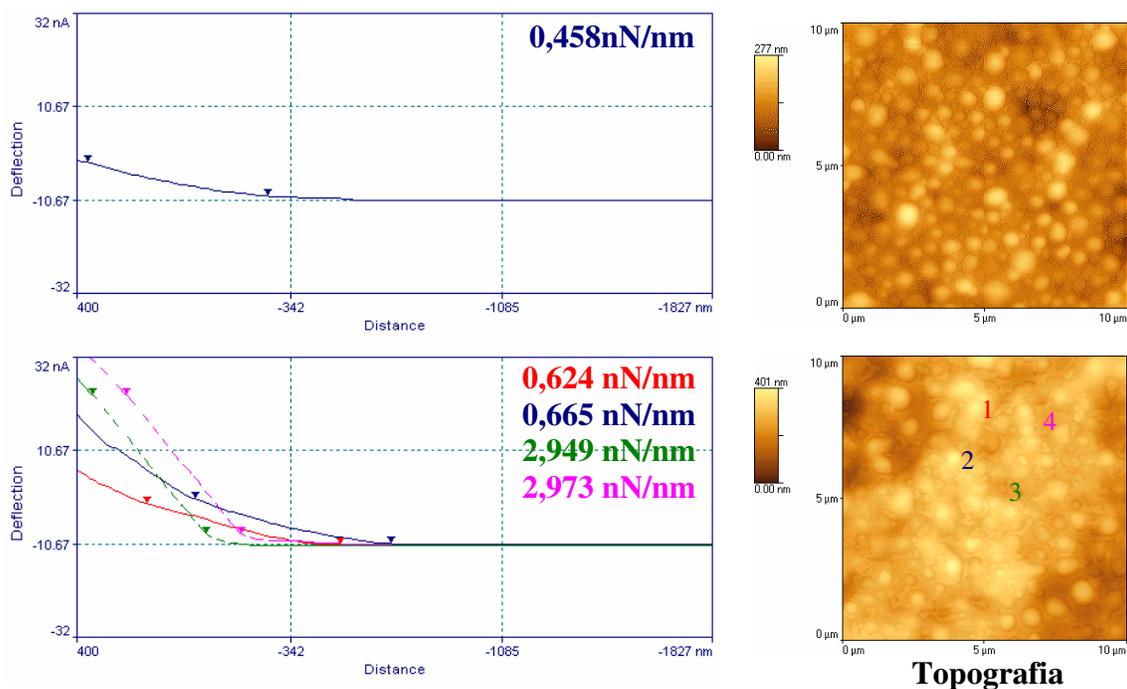


Figura 3.3.12.3.1. Curvas de força vs. distância do filme de látex natural (topo) e do filme da FBAPP (abaixo).

Juntos estes resultados indicam que:

- i) O filme da FBAPP apresenta dois domínios eletricamente distintos: um positivo e outro negativo. O domínio positivo adere à superfície negativa do vidro devido a interação eletrostática de aglomerados com excesso de carga positiva.
- ii) O domínio positivamente carregado tem maior dureza do que o domínio mais negativo, que também é mais mole. Ou seja a borracha mais mole e mais negativa é a matriz na qual estão dispersas partículas mais positivas que são as responsáveis pela adesão do filme ao vidro, por interação eletrostática.

3.3.13 Caracterização microquímica por TEM/ESI

A Figura 3.3.13.1 mostra uma imagem de campo claro e de energia filtrada (30 eV) obtidas de uma submonocamada de FBAPP.

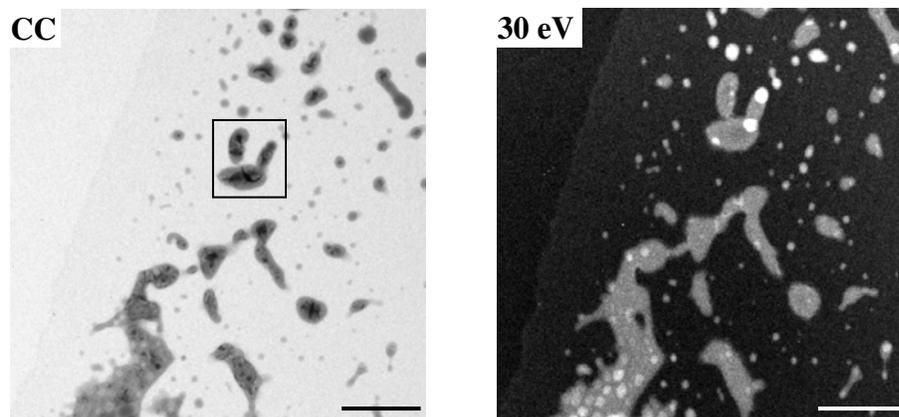


Figura 3.3.13.1. Imagem de campo claro (CC) e de energia filtrada (30 eV) obtidas da submonocamada da dispersão FBAPP. Barra de escala: 2000 nm.

A imagem de campo claro mostra pequenas partículas densas imersas em uma matriz coalescida e não-uniforme. A imagem de energia filtrada apresenta completa reversão no contraste, indicando que a espessura da amostra é suficientemente pequena para permitir o mapeamento elementar. É interessante notar que as partículas densas nessa imagem não apresentam total reversão do contraste o que indica a heterogeneidade de composição deste material.

A Figura 3.3.13.2 mostra os mapas elementares de carbono, sódio, fósforo, oxigênio, nitrogênio e a imagem codificada em RGB (red, green, blue) de P, C e Na.

O mapa de C mostra claramente os domínios quasi-esféricos, ricos em poliisopreno, que são aqueles mais brilhantes na imagem. Muitos destes domínios estão associados com os domínios ricos em polifosfato de sódio, como mostram os mapas de O, Na e P. É interessante notar que as bordas dos domínios de polifosfato são brilhantes, indicando a formação de um envelope de polímero. O mapa de N mostra uma distribuição uniforme por toda a imagem, com pequenas regiões de acúmulo sobre os agregados de borracha e polifosfato. A presença de nitrogênio é associada à amônia e às proteínas presentes no látex.

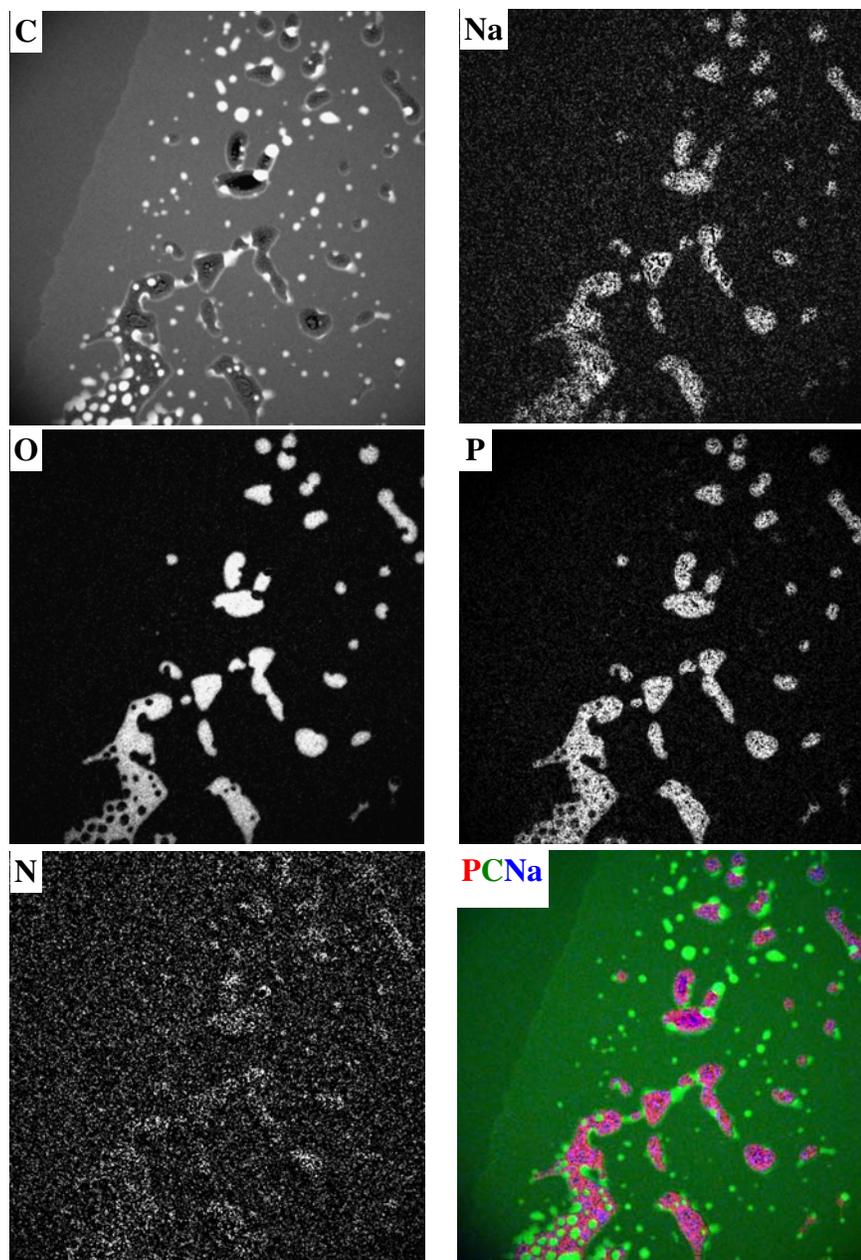


Figura 3.3.13.2. Mapas elementares de carbono (C), sódio (Na), oxigênio (O), fósforo (P) e nitrogênio (N) e imagem codificada segundo sistema RGB de cores da submonocamada da FBAPP. Barra de escala: 2000 nm.

A imagem codificada de PCNa permite identificar de maneira clara os domínios ricos em poli-isopreno e polifosfato de sódio. No entanto é possível observar nesta imagem que sódio e fósforo não se superpõem perfeitamente, de maneira que a relação P/Na varia de um ponto a outro.

A Figura 3.3.13.3 mostra imagens elementares de uma região ampliada da imagem de campo claro original, marcada com um quadrado preto. A ampliação permite observar em maiores detalhes as observações a seguir.

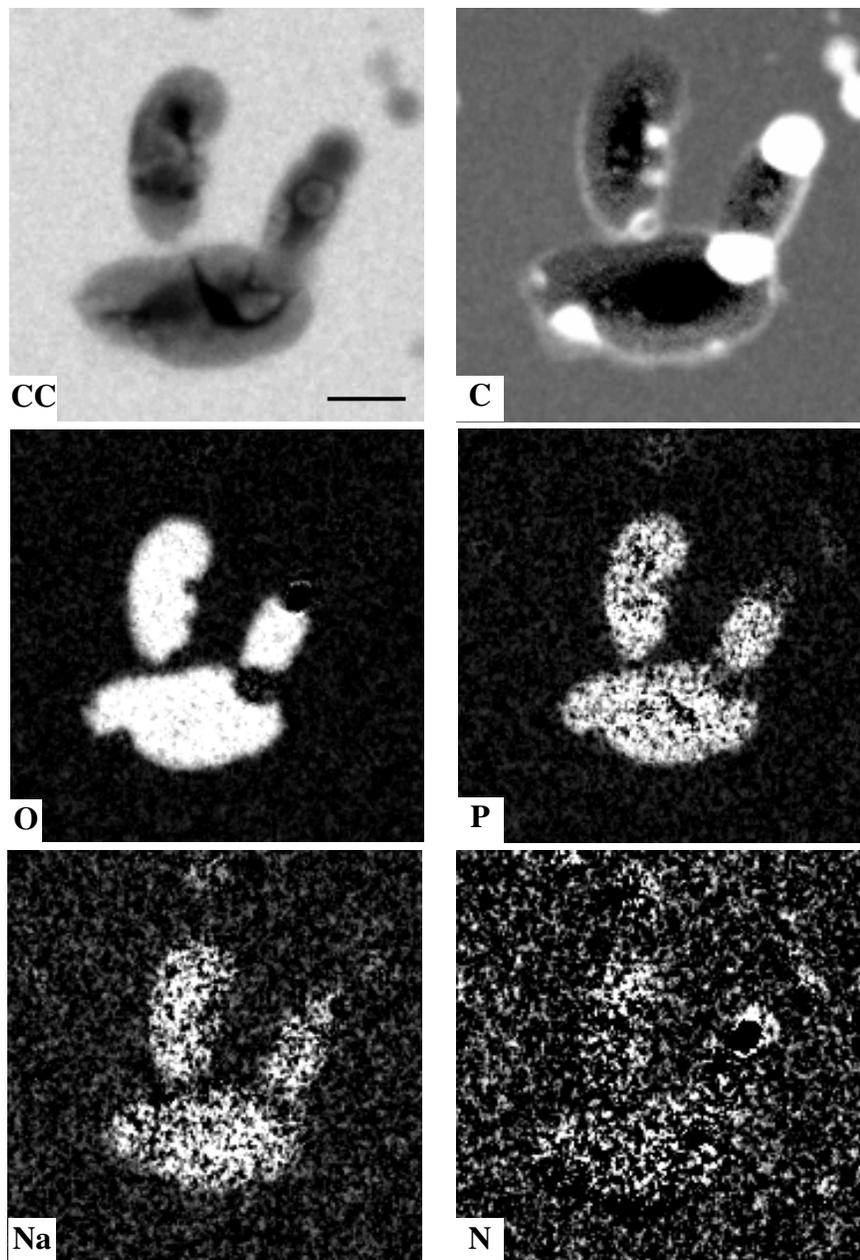


Figura 3.3.13.3. Imagem de campo claro (CC) e mapas elementares de carbono (C), oxigênio (O), fósforo (P), sódio (Na) e nitrogênio (N) da região delimitada pelo quadrado na imagem de campo claro da Figura 3.3.13.1. Barra de escala: 400 nm.

O agregado apresenta uma morfologia complexa, em que há partículas ou pequenos agregados com regiões densas mais escuras do que outras (tons de cinza). Na imagem de C, observam-se regiões brilhantes, ricas neste elemento e algumas linhas claras que envolvem domínios escuros. Esta camada de carbono pode ser do próprio polímero ou talvez de substâncias orgânicas presentes, como ácidos carboxílicos de cadeia longa, ésteres etc, que envolvem as partículas.

A imagem de P mostra que os domínios ricos em C apresentam uma baixa quantidade de fósforo e que a sua distribuição nestes domínios é granulada. No entanto a maior parte do agregado é rica em P, como se observa pelas regiões brilhantes. O perfil de distribuição é semelhante na imagem de O, sendo que nesta a intensidade do sinal é alta mostrando que as regiões brilhantes são formadas por polifosfato (cadeias de grupos PO_4), o que é confirmado pela imagem de Na. Na imagem de sódio é possível verificar que nos domínios ricos em C, o Na também está presente. Nas imagens de P, O e Na, as dimensões do agregado são as mesmas, mas comparando com as imagens de campo claro e de carbono, suas dimensões são um pouco menores, cerca de 1035 nm (eixo x) para a partícula maior. Na imagem de campo claro a dimensão desta partícula é de 1214 nm, enquanto que na imagem de carbono é de 1321 nm. Isto demonstra que a fase rica em polifosfato é muito compatível com o polímero e é envolta por uma capa ou camada de material orgânico. A imagem de N mostra uma distribuição deste elemento por todo o agregado, de forma bastante granulada e as dimensões da partícula maior que forma o agregado é da ordem de 1250 nm, mostrando que o nitrogênio não é um constituinte importante da capa que envolve os domínios ricos em polifosfato de sódio.

4. DISCUSSÃO GERAL

A discussão desta tese está dividida da mesma forma que os resultados relacionados no capítulo 3, tratando separadamente dos látices, da formação de gel e da modificação do látex pelo polifosfato de sódio.

4.1 Os látices

4.1.1 *Características das partículas nos látices*

Foram examinados quatro tipos de látices de borracha natural, designados como “não-estabilizado” (FB), “não-estabilizado e dialisado” (FBD), “estabilizado com amônia” (FBA) e “estabilizado com amônia e dialisado” (FBAD).

Os diâmetros das partículas dos látices FB, FBD e FBA são semelhantes, ficando na faixa de 437 a 451 nm, enquanto no látex FBAD o diâmetro das partículas diminui para 345 nm. Os potenciais zeta também são semelhantes, sendo de -72mV para FB e FBA e de -65mV para FBD e FBAD, o que indica que as partículas em FBA não estão mais agregadas, nem tendem a se agregar mais que em FB. O efeito da amônia torna-se mais evidente quando se observa o fracionamento dos látices em gradientes de densidade: há uma fração das partículas da FBA menos densa que as partículas de FB, o que indica que a exposição à amônia provoca perda de componentes de alta densidade, seja da membrana proteico-fosfolipídica que reveste as partículas, seja de água, diminuindo o grau de intumescimento das partículas. Há também uma sub-população de partículas em ambas as dispersões que apresenta praticamente os mesmos diâmetros efetivos, potenciais zeta e densidades, levando a concluir que essas partículas não são alteradas na presença de amônia.

4.1.2 *Temperatura de transição vítrea e estabilidade termo-oxidativa*

Filmes foram preparados a partir da secagem dos látices FB, FBD, FBA e FBAD e caracterizados termicamente. A T_g dos filmes ficou na faixa de -63 a -64°C, não variando significativamente, sendo apenas 1°C menor para os filmes de FBA e FBAD em relação à T_g dos filmes de FB e FBD.

A estabilidade termo-oxidativa da FB é maior que FBA. Fosfolipídios, tocotrienóis e aminoácidos estão entre os componentes que são removidos do látex estabilizado com

amônia.^{238,239,240} Estas substâncias são os anti-oxidantes naturais da borracha e a sua saída em consequência da presença de amônia e posterior centrifugação, contribuem para diminuir a estabilidade termo-oxidativa da FBA, comparada a FB.

Kawara e colaboradores^{25,241} demonstraram que uma parte dos ácidos graxos de fosfolipídios presentes no látex amoniaco está associada, ou seja, ligada covalentemente como grupos terminais das cadeias de poli-isopreno e outra parte está simplesmente misturada, ou seja, livre devido à hidrólise promovida pela amônia. Os principais ácidos graxos saturados e insaturados presentes no látex são: ácido esteárico (18:0), oleico (18:1), linoleico (18:2) e linolênico (18:3). Destes, o ácido esteárico é o que se encontra em maior quantidade na forma livre, e os ácidos oleico, linoleico e linolênico, são os que se encontram em maior quantidade na forma associada com as cadeias poliméricas. Presume-se então, baseado nestes resultados, que na FBA os fosfolipídios associados com as cadeias de poli-isopreno contenham predominantemente ácidos graxos insaturados, que também podem contribuir para a diminuição da estabilidade termo-oxidativa da FBA, em virtude da facilidade de sua solubilização na borracha.

4.1.3 *Caracterização espectroscópica: RMN e FTIR*

A modificação na composição de uma parte das partículas da FBA e da diminuição na sua estabilidade termo-oxidativa pode ser entendida considerando que o teor de ácidos graxos, em fosfolipídios e triglicerídios, diminui muito em FBA comparado a FB, cerca de 60%, de acordo com os resultados de ¹H RMN. No entanto, os fosfolipídios são apenas parcialmente hidrolisados pela amônia, de acordo com os espectros de ³¹P RMN, ao contrário do que é normalmente descrito na literatura.¹³

A quantidade de pontes de hidrogênio no filme da FB, calculada a partir de seu espectro de FTIR, indica que esse filme é mais hidratado do que o filme da FBA. A diminuição no grau de hidratação nos filmes da FBA pode ser atribuída à diminuição no grau de intumescimento de uma parte das partículas da FBA, confirmando que pelo menos uma parte da redução na densidade observada no experimento de centrifugação em gradientes de densidade pode ser atribuída a esse fator. A diminuição na quantidade de pontes de hidrogênio no filme e no grau de intumescimento de uma parte das partículas da FBA indica a saída de componentes hidrofílicos do látex em consequência da adição de

amônia e posterior centrifugação. Um dos componentes que pode contribuir para isso são os grupos colina de fosfolipídios, hidratados pela água.²⁴²

O teor de proteínas em FB e FBA, determinado através da integração da banda de amida II em 1548 cm^{-1} no espectro de FTIR, não varia significativamente, mas o conteúdo de compostos carbonílicos é ligeiramente superior na FBA. Na FBD e FBAD o conteúdo de proteínas e compostos carbonílicos é bastante superior aquele encontrado para FB e FBA. Esses aumentos são detectados através do alargamento da banda relativa a compostos carbonílicos, em 1738 cm^{-1} , e ao aparecimento de novas absorções em 1730 e 1715 cm^{-1} , como também na região de amida II, em 1548 cm^{-1} , com o aparecimento de novas absorções em 1555 , 1537 e 1520 cm^{-1} .

O aparecimento destas novas bandas pode ser atribuído à auto-oxidação da borracha natural, que é acelerada pela luz, calor e íons metálicos, especialmente os metais de transição, como Fe, Mn e Cu,^{167,243} levando ao aumento na concentração de grupos carbonílicos em consequência da formação de aldeídos, cetonas, epóxidos e ácidos carboxílicos.^{161,167}

Portanto, a oxidação da borracha ocorre de forma mais intensa nos látices de FBA, FBD e FBAD que em FB, em consequência da saída de anti-oxidantes naturais presentes nos látices.

4.1.4 Microquímica de filmes e partículas

Foram obtidos filmes e submonocamadas dos látices de FB, FBD, FBA e FBAD, que foram analisados por TEM/ESI. Há diferenças importantes nos mapas elementares destas amostras:

i) Os mapas de N, S, O e P mostraram que proteínas, fosfolipídios e outros compostos carbonílicos estão distribuídos mais uniformemente na borracha em FB e FBD, enquanto estes elementos se acumulam densamente em pequenas regiões, nos filmes de FBA e FBAD.

ii) Os padrões de distribuição de íons Ca^{2+} na borracha são distintos entre FB (FBD) e FBA (FBAD). A distribuição é uniforme na matriz polimérica em FB e FBD, mas em FBA e FBAD se concentra em pequenas regiões, mais densas. Estes padrões acompanham os padrões de N, S, O e P, mostrando que a distribuição dos íons cálcio na borracha é mediada

por proteínas, fosfolipídios e compostos oxigenados, associados com as cadeias poliméricas.

iii) A presença de nanopartículas inorgânicas é observada em maior quantidade nos filmes e submonocamadas de FB e FBD do que em FBA e FBAD. Estas partículas estão compatibilizadas por proteínas e fosfolipídios, o que certamente contribui para as propriedades mecânicas da borracha. A coincidência dos mapas de Mg e P indica a precipitação de fosfato de magnésio, que é insolúvel.¹³ Da mesma forma, a superposição dos mapas elementares de Al e Si evidencia a presença de aluminossilicatos. Britez e colaboradores²⁴⁴ observaram o mesmo padrão de superposição por fluorescência de raios-X, em extrato de folhas de plantas da espécie *Faramaea marginata*, uma planta acumuladora de Al, na qual Si regula a deposição de Al formando compostos sólidos do tipo aluminossilicato como forma de desintoxicar a planta.

A presença de diversos elementos, como P, S, K, Ca, Rb, Fe, Mn, Cu, Zn e Br, em quantidades variáveis no látex centrifugado, determinados por fluorescência de raios-X, confirma a variedade de elementos determinados através dos mapas elementares e a forte associação destes elementos a compostos existentes nas partículas. Como estes elementos não são removidos por centrifugação, eles devem estar fortemente adsorvidos na superfície das partículas ou sorvidos no seu interior, ou ainda precipitados na forma de nanopartículas ligadas às partículas de borracha.

4.1.4.1 Formação de microgel nas partículas de látex¹⁸⁹

Quando se observam as partículas de látex de FB e FBA envelhecidos, por microscopia eletrônica de transmissão associada à espectroscopia por perda de energia (TEM-ESI), fica muito evidente que há uma grande diferença entre elas, que pode ser atribuída à modificação na composição da membrana proteico-fosfolipídica. A membrana, em ambos os látices, é rica em S o que confirma que proteínas estão associadas com as partículas de borracha. O mapa de P também mostra a presença de fosfolipídios e fosfatos e o de O confirma a presença dos compostos protéico-fosfolipídicos, bem como de outros compostos oxigenados. A presença destes compostos polares também é observada no interior das partículas, na borracha, especialmente nas regiões mais densas denominadas de microgéis. O acúmulo de cálcio nestas regiões de microgéis é uma evidência da formação

de ligações envolvendo este elemento, especialmente através da formação de pontes iônicas com grupos oxigenados associados com as cadeias de poli-isopreno. Como a auto-oxidação da borracha leva à formação de aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e ésteres, é de se esperar que a formação das pontes iônicas, entre íons cálcio e estas espécies, seja possível. A observação direta da formação de microgéis nas partículas de látex natural suporta observações e hipóteses como a de Freeman¹³ que notou, pela primeira vez, a natureza de partícula do gel e que o tamanho da partícula de gel era menor do que o tamanho da partícula de borracha, levando-o a acreditar na existência de um microgel dentro da partícula de borracha. Allen e Bristow¹⁹² propuseram que a formação do microgel depende da difusão de agentes de reticulação para dentro da partícula de borracha a partir da fase aquosa. Sekhar¹³ posteriormente sugeriu uma reação entre grupos aldeídos (mais tarde Gregg e Macy³⁷ propuseram que poderiam ser lactonas) ligados às cadeias de poli-isopreno e uma molécula não identificada, que ele chamou de “agente de condensação aldeídica”. A reação entre estas espécies formaria ligações entre cadeais que produziriam os microgéis dentro da partícula de borracha.

Nesta tese, provou-se que o cálcio, proveniente do soro, age como agente reticulador no microgel, através da formação de ligações iônicas com compostos oxigenados como carboxilatos e/ou carbonilas das cadeias do polímero, associados a elas e/ou produto da oxidação, e também com proteínas. Esta conclusão é consistente com a observação de que o conteúdo de gel aumenta com o envelhecimento do látex, tanto na árvore quanto após a coleta.¹³

4.1.4.2 As proteínas e sua modificação no látex de FBA

As micrografias de campo claro, obtidas por TEM, das partículas dos látices da FB e FBA, armazenados por dois anos, mostraram que as membranas protéico-fosfolipídicas apresentam propriedades de ruptura muito diferentes em ambos os látices. Essas propriedades podem estar relacionadas com a adição de amônia ao látex e o seu efeito sobre a estrutura das proteínas na membrana.

As micrografias analíticas mostraram que nas partículas da FB e FBA havia um grande acúmulo de enxofre na membrana em torno das partículas e, sabendo que este elemento é encontrado nas proteínas associadas com o látex, entende-se que a amônia não

remove completamente as proteínas adsorvidas na superfície das partículas e que o grau de hidrólise destas proteínas é bastante baixo.

De acordo com Blackley,¹³ os fosfolipídios, no látex não estabilizado com amônia, se associam fortemente com as proteínas na superfície das partículas. Essa associação se deve à carga total positiva dos fosfolipídios, devida a grupos como colina, no pH do látex (6,5), enquanto as proteínas estão negativamente carregadas, permitindo a associação iônica entre as moléculas de fosfolipídios e proteínas. Quando se adiciona amônia ao látex, ocorre a hidrólise de fosfolipídios e proteínas. A hidrólise dos fosfolipídios é lenta, como foi verificado no espectro de ³¹P RMN nesta tese, e segundo Blackley, a estabilidade do látex amoniaco aumenta com o tempo de armazenamento em função da liberação contínua de carboxilatos de ácidos graxos. Quanto às proteínas na superfície da partícula, Blackley descreveu uma redução no teor de proteínas do látex, mas também que há ânions fortemente ligados à superfície das partículas e que estes têm caráter protéico. Ainda de acordo com esse autor, a amônia remove as proteínas não integrais, ou seja, aquelas que estão apenas interagindo eletrostaticamente com os fosfolipídios, na interface com a água.

A desnaturação de proteínas, que é o rompimento das estruturas secundária e terciária, responsáveis pela forma e estabilidade das proteínas, pode ocorrer por aquecimento, adição de ácidos e bases e ainda pela presença de metais pesados (que quebram a ligação S-S). A adição de uma base provoca a quebra de ligações do tipo ponte de hidrogênio entre grupos polares dos resíduos de aminoácidos e também ligações iônicas.

Uma proteína de membrana solúvel em água tem grupos polares na interface com a fase aquosa. No pH da FB (6,5), a parte polar da proteína está solubilizada na interface com a fase aquosa e tem carga negativa devido aos grupos COO⁻. Ao se adicionar amônia até pH 10, ocorre a desnaturação da proteína em consequência do grande número de cargas negativas, havendo o rompimento de ligações iônicas e tornando a proteína ainda mais negativa. A α -globulina, uma proteína frequentemente associada com as partículas de borracha, tem sua mobilidade elétrica elevada quando na presença de amônia. O aumento na carga negativa da proteína leva ao desdobramento das cadeias, rompendo ainda pontes de hidrogênio. Este desdobramento das cadeias torna a α -globulina insolúvel, adsorvendo na partícula de borracha. A partir daí ocorre o rearranjo dos grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, em um processo irreversível.²²⁰

Deste modo, a adição da amônia pode levar à desnaturação das proteínas integrais associadas com as partículas, modificando sua conformação e tornando-as insolúveis em água o que leva à rápida adsorção na partícula de borracha.

É importante lembrar que há numerosos trabalhos e patentes publicados descrevendo o processo de desproteínização do látex natural estabilizado com amônia, utilizando enzimas proteolíticas e surfactantes aniônicos. Dois trabalhos^{245,246} em particular mostram micrografias de microscopia eletrônica de transmissão de partículas, antes e depois do processo de desproteínização e coramento com tetróxido de ósmio: as partículas originais apresentam uma membrana densa em torno das partículas, identificada como sendo a membrana protéico-fosfolipídica, enquanto as partículas desproteínizadas não apresentam mais essa membrana.

Portanto, a simples adição de amônia não remove as proteínas integrais associadas com a superfície das partículas de borracha, e por outro lado, modifica a membrana protéico-fosfolipídica em função da desnaturação destas proteínas e da hidrólise parcial dos fosfolipídios. Deve-se salientar que o potencial zeta das partículas da FB e FBA está em torno de -71 mV, o que corrobora a observação de Bleckly¹³, de que as partículas no látex amoniacal também são estabilizadas por ânions de proteínas adsorvidas nas partículas.

A maior rigidez da membrana protéico-fosfolipídica das partículas da FBA se deve a presença de ânions carboxilatos de ácidos graxos e à desnaturação das proteínas integrais da membrana, aumentando também sua estabilidade coloidal.

4.1.5 *Formação de nanopartículas cristalinas*²⁴⁷

Nesta tese mostrou-se, através de micrografias de campo claro e analíticas, que conforme a partícula seca de FB envelhece sobre o filme de parlódio-carbono no porta-amostras de TEM, a membrana protéico-fosfolipídica desaparece e parte do polímero flui formando um filme fino em torno da partícula, limitado pelas regiões reticuladas que não fluem. Ao mesmo tempo, nanopartículas cristalinas se formam sobre este filme fino, e aumentam de tamanho, com o tempo de envelhecimento.

Nas partículas da FBA, as morfologias observadas nas imagens de campo claro são semelhantes às aquelas apresentadas pelas partículas da FB, mas ao contrário destas, a

membrana protéico-fosfolipídica é estável e não desaparece no mesmo intervalo de tempo, sendo que poucas nanopartículas cristalinas são observadas.

Os perfis de difração de elétrons destas nanopartículas concordam com o esperado para os cristais de sulfato de cálcio hidratado e sua origem pode ser atribuída à complexação de íons cálcio do soro por componentes da membrana, seguida da precipitação de sulfato.

Nas micrografias analíticas das partículas de FB e FBA ficou evidente a presença de cálcio associado à membrana protéico-fosfolipídica. Uma característica importante de muitas proteínas é sua forte capacidade quelante, principalmente de íons Ca^{2+} .²⁴⁸ Aproximadamente metade de todas as proteínas contém íons metálicos, que são indispensáveis em muitos processos enzimáticos, como por exemplo, hidrólise, reações redox e de isomerização. Além disso, íons magnésio e cálcio estabilizam membranas biológicas ligando-se a grupos fosfatos e carboxilatos de lipídios. No caso do cálcio, ele se liga preferencialmente a carboxilatos>carbonilas>água>OH (de proteínas ou solvente).^{249,250} Estas informações justificam a íntima associação entre os íons de cálcio, proteínas e fosfolipídios^{251,252} observada nesta tese, nas micrografias analíticas das partículas de borracha natural.

Portanto, o material protéico da membrana das partículas de borracha fornece sítios de nucleação para a formação das nanopartículas cristalinas de cálcio. Embora as nanopartículas sejam de natureza inorgânica, elas são perfeitamente compatíveis com a matriz de borracha, muito provavelmente devido à sua íntima ligação com componentes anfifílicos da membrana.

Na FBA, onde são poucas as nanopartículas cristalinas observadas comparado com a FB, pode-se atribuir esta diferença às mudanças nas propriedades de superfície e nas espécies que compõem a membrana protéico-fosfolipídica após a adição da amônia, como discutido no item 4.1.4.2.

A formação das nanopartículas cristalinas levanta várias questões sobre o processo de cristalização da borracha natural.

A borracha natural pode cristalizar de duas formas: esticando ou sendo deixada em repouso por longo período. Na borracha seca, mantida por longo tempo em repouso, foi descrita a formação de cristalitos, mas o número é tão pequeno que não permite a obtenção

de um perfil de difração de raios-X.²⁵³ Tanaka e colaboradores,²⁵ estudando o efeito de ácidos graxos na cristalização da borracha, acreditam que ácidos graxos saturados, especialmente o esteárico, cristalizam formando cristalitos que nuclearão a cristalização da borracha não deformada.

Nesta tese observou-se que nanopartículas cristalinas são formadas na borracha produzida a partir da secagem dos látices, especialmente do látex da FB. Pode-se sugerir que estas nanopartículas possam atuar como agentes nucleantes da cristalização na borracha. No entanto estudos posteriores devem ser feitos para verificar esta hipótese.

4.1.6 *A formação de filmes observada através da distribuição de potenciais elétricos*

As imagens de AFM e SEPM dos filmes da FB e FBD, embora muito bem coalescidos, mostram uma grande variação de potencial elétrico. No filme da FBD, as partículas têm o mesmo padrão de distribuição de cargas que em FB, mas a grande diminuição nos gradientes de potencial elétrico indica que o filme é mais homogêneo e que uma parte significativa de espécies químicas portadoras de cargas foi removida na diálise.

Os filmes da FBA e FBAD apresentam menor variação no potencial elétrico, mas a rugosidade é maior do que nos filmes de FB e FBD, de acordo com os parâmetros $Z_{\text{máx}}$, Z_n , R_a e R_{rms} . A maior rugosidade se deve à menor coalescência das partículas destes látices nos filmes. No caso do filme da FBA, foram observadas regiões com grande concentração de cargas positivas.

A migração de material hidrofílico e iônico para a superfície de um filme de látex já foi verificada,^{254,255} e no caso dos filmes aqui analisados a presença de material com forte contraste de potencial elétrico pode ser atribuída a grupos aniônicos ligados às partículas de borracha, como proteínas, fosfolipídios e ácidos graxos, além dos íons presentes no soro e que formam o material na interface das partículas. Os componentes aniônicos não estão somente na superfície das partículas, mas também associados com as cadeias de poliisopreno como foi verificado nas imagens de TEM/ESI, onde oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre são encontrados no interior das partículas de borracha.

De acordo com Joanicot e colaboradores,²⁵⁶ a fragmentação de membranas hidrofílicas (carboxiladas) em partículas de látex ocorre devido à grande área interfacial hidrofílica-hidrofóbica. No entanto, havendo reticulação da membrana, ou por ligações do

tipo iônica ou covalente, há a diminuição na mobilidade e conseqüente diminuição na taxa de interdifusão do polímero.

Steward e colaboradores³⁸ também descrevem que grupos carboxilados tendem a aumentar a força coesiva devido a ligações por pontes de hidrogênio e/ ou iônicas, enquanto os plastificantes a reduzem. Durante a secagem do filme, surfactantes associados com as partículas de látex são exudados para a superfície do filme ou para o interstício das partículas formando pequenas ilhas de material hidrofílico disperso na matriz polimérica.

As observações descritas acima ajudam a entender que as partículas no látex da FBA são mais resistentes à coalescência em função da mudança na composição da membrana protéico-fosfolipídica produzida pela amônia. As partículas têm membranas estáveis que não se rompem facilmente, conforme se observa nas micrografias de TEM, e são estabilizadas por carboxilatos de ácidos graxos e de proteínas desnaturadas. Assim, as membranas podem estar reticuladas por ligações de hidrogênio ou iônicas, que diminuem a mobilidade da própria membrana e conseqüentemente das cadeias poliméricas.

A coalescência de filmes de látex não pode ser mensurada apenas por medidas de rugosidade ou por observação visual, mas sim ponderando os dois resultados e conhecendo os mecanismos de secagem de filme e a composição da amostra. Os conceitos de *coalescência* e *formação de filme* a partir de látex são distintos, como Meier e Lin²⁵⁷ apropriadamente os descrevem: *coalescência* é a fusão das partículas de látex com a interdifusão das cadeias poliméricas, enquanto a *formação de filme* é o processo no qual filme é formado, sem que ocorra necessariamente a interdifusão das cadeias poliméricas. A coalescência pode ocorrer muito tempo depois do filme ser formado.

O filme da FB é menos rugoso que o filme da FBD, mas este último tem as partículas bastante coalescidas e apresenta um grande número de buracos. Neste caso fica bastante evidente que os constituintes do soro estabilizam as partículas do látex no filme da FB, impedindo a sua coalescência. Quando a maioria destes constituintes é removida na diálise, as partículas no filme da FBD apresentam um maior grau de coalescência. No entanto são observados muitos defeitos no filme, que apresentam potencial mais negativo que a matriz coalescida.

Ho e Khew¹⁰⁸ descrevem a formação de buracos em filmes obtidos de látex natural amoniacoal após 24h da secagem. O fato foi atribuído a coalescência mais acentuada nas

partículas do *bulk* em relação às partículas da superfície. Os autores também determinaram que as substâncias não-borracha como lipídios e proteínas migravam para a superfície, o que retarda o processo de coalescência na superfície do filme em relação ao material do *bulk*.

Portanto a membrana nas partículas dos látices da FB e FBD são mais fluidas e a diferença no grau de coalescência das partículas, em ambos os filmes, se deve a maior concentração de espécies portadoras de carga positiva no filme da FB. No filme da FBD a formação dos defeitos está relacionada com a migração de espécies portadoras de cargas negativas, como por exemplo, proteínas, para a superfície do filme, determinando assim a formação de defeitos no filme causada por heterogeneidade de potenciais elétricos.

4.2 Formação do gel

Qual é a relação entre os microgéis observados nas partículas e os géis observados quando se tenta dissolver a borracha seca? O gel observado macroscopicamente será chamado deste ponto em diante de macrogel e é o alvo de muitas publicações.^{1,25,33,35,37,110,147,258,259,260}

Nesta tese foi mostrado que os macrogéis não diferem das frações solúveis quanto à estabilidade térmica ou T_g , que apresenta o mesmo valor que os látices da FB e FBA. Os menores teores de macrogel e os maiores graus de intumescimento dos macrogéis, preparados a partir da FBA, são também uma evidência do baixo grau de reticulação da borracha estabilizada com amônia, ao contrário do macrogel obtido da FB. Os resultados obtidos nesta tese mostram como que os macrogéis são formados por uma combinação de, pelo menos, dois tipos de ligações: iônicas e pontes de hidrogênio.

Os macrogéis obtidos da FB apresentam significativos teores de pontes de hidrogênio, que aumentam ainda mais nos macrogéis da FBA, que neste caso são acompanhados também do aumento nos teores de compostos carbonílicos e no aparecimento de bandas de ácidos carboxílicos. A borracha obtida do látex estabilizado com amônia é mais susceptível à oxidação de acordo com o que foi discutido na seção 4.1.3, e o aumento no conteúdo de ligações de pontes de hidrogênio não significa a formação de pontos de reticulação fortes no macrogel estabilizado. No macrogel obtido da FB o baixo conteúdo de pontes de hidrogênio, o baixo grau de intumescimento dos

macrogéis e os altos teores de gel indicam que outro tipo de ligação é responsável pelo maior grau de reticulação deste macrogel. Sabe-se que o efeito de *storage hardening* aumenta com o tempo de armazenamento da borracha seca e isso tem sido atribuído ao aumento do grau de oxidação da borracha. Li e colaboradores¹¹⁰ observaram que submetendo um filme de borracha a condições de envelhecimento acelerado havia um grande aumento no conteúdo de pontes de hidrogênio e de compostos carbonílicos no gel obtido, analisado por FTIR.

Os filmes dos macrogéis, analisados por TEM-ESI, mostram que eles são muito heterogêneos e apresentam regiões densas em meio a uma matriz menos densa. As regiões “mais” densas nos macrogéis podem ser consideradas como sendo aquelas formadas pelos microgéis das partículas de borracha. O cálcio, agente reticulador dos microgéis, também é encontrado na matriz ou gel menos denso, juntamente com grande concentração de nitrogênio e oxigênio. A alta concentração de N no macrogel, e que não é observada nos microgéis das partículas, concorda com a função largamente aceita de que as proteínas são formadoras de reticulação no macrogel.

Como o macrogel é formado a partir da borracha seca espera-se que durante a secagem e coalescência das partículas de borracha ocorra uma reticulação adicional envolvendo os componentes da membrana protéico-fosfolipídica. Segundo Tanaka e colaboradores^{1,33} o gel, obtido da borracha sólida ou da secagem do látex estabilizado com alto teor de amônia e chamado pelos autores de *soft gel*, é constituído de dois tipos de ligação: pontes de hidrogênio entre compostos polares e proteínas e outra que envolve os fosfolipídios (grupos fosfatos de fosfolipídios com íons magnésio²⁵⁸). Um terceiro tipo de ligação é associado à formação de reticulação covalente (*hard gel*) em consequência da adição de amônia ao látex comercial. A Figura 4.2.1 apresenta uma representação do mecanismo proposto por Tanaka para a formação do gel.

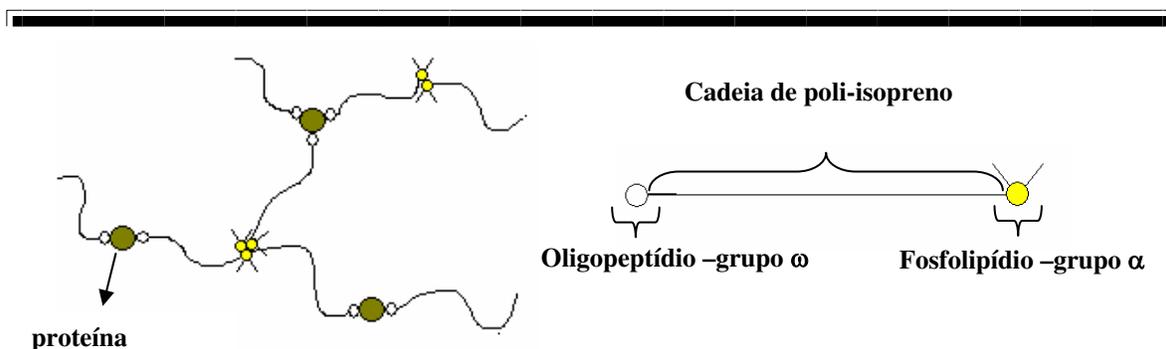


Figura 4.2.1. Mecanismo de formação do macrogel na borracha natural segundo Tanaka.¹

Esta tese demonstrou que íons cálcio também estão presentes no macrogel, além dos microgéis, sugerindo que haja algum grau de reticulação envolvendo estes cátions e fosfolipídios, proteínas e/ou carboxilatos. Além de íons cálcio, íons sódio e potássio também podem formar estruturas ionoméricas com carboxilatos^{261,262,263,264} e carboxilas,²⁶⁵ uma vez que altas concentrações destes cátions foram encontradas nos microgéis, por FRX. A evidência da formação de reticulação iônica envolvendo cálcio e carboxilatos foi demonstrada por micrografias analíticas dos filmes secos da FB e FBA.

A heterogeneidade do macrogel, contendo microgéis dispersos, é consistente com a hipótese de Allen e Bristow,¹⁹² que propuseram que na borracha seca, partículas de microgel formam uma macroestrutura através da interação de grupos polares com material protéico. Esta hipótese explicaria a alta intensidade espectral de nitrogênio no macrogel, bem como a variação do conteúdo de gel em função do solvente e a capacidade de cosolventes polares em desfazer pontes de hidrogênio.

O *hard gel*, ao qual Tanaka¹ se refere como sendo formado por ligações covalentes, ocorre abundantemente no látex de árvores de *Hevea virgens*, alcançando taxas da ordem de 91% (em massa).²⁶⁶ Interessantemente, o conteúdo de nitrogênio nestes géis é muito baixo, comparado àquele observado para látex de árvores regularmente coletadas. No entanto, as quantidades de ésteres e aldeídos são muito maiores para a borracha obtida do látex das árvores virgens, de acordo com os dados de Sechar¹³ que correlaciona a formação do gel com o conteúdo de aldeídos. Este *hard gel* não é solubilizado após a desproteinização e transesterificação da borracha. Naquele artigo também foi descrito que o

conteúdo de gel diminui, alcançando taxas observadas para o látex fresco (3% em massa), após seis dias de coleta consecutiva.

Portanto pode-se afirmar que o *hard gel* é formado pela difusão de agentes de reticulação para dentro das partículas de borracha, sendo formado durante o armazenamento do látex na árvore. O fato do *hard gel* não ser solubilizado após a desproteinização pode ser explicado pela formação de reticulação iônica mediada por íons cálcio como mostram os resultados apresentados nesta tese. O *soft gel*, cujo modelo está apresentado na Figura 4.2.1, corresponde assim ao macrogel normalmente observado na borracha sólida, que é formado por reticulação através da interação entre grupos polares da borracha com moléculas das proteínas.

Esta tese propõe o mecanismo, apresentado na Figura 4.2.2, de formação do macrogel com as seguintes características: a formação de pontes de hidrogênio entre proteínas e compostos oxigenados nas cadeias de poli-isopreno, de ligações iônicas entre grupos oxigenados e cátions como cálcio, potássio e sódio (formando ionômeros), podendo haver também a formação de ligações entre grupos fosfolipídios das cadeias poliméricas com estes mesmos cátions, formando assim os domínios de gel pouco denso ou *soft gel*.

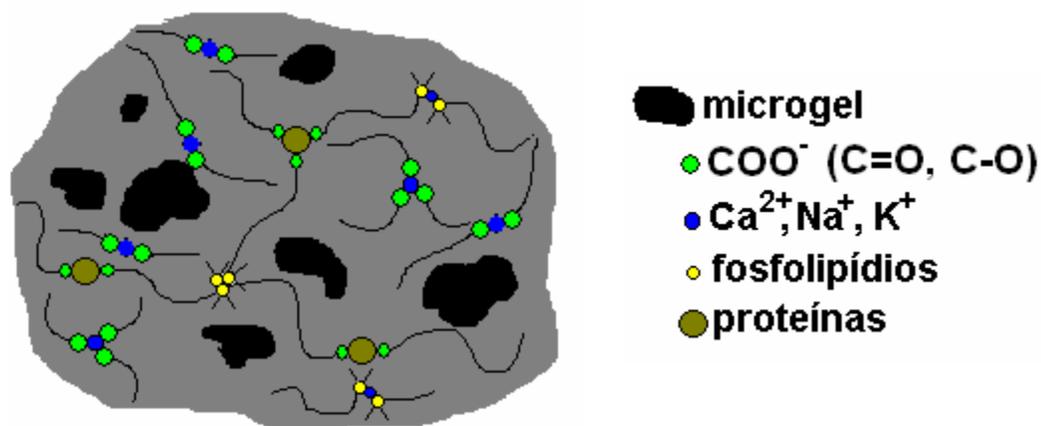


Figura 4.2.2. Proposta do mecanismo de formação do macrogel na borracha natural seca a partir do látex.

Já as regiões de gel denso, ou *hard gel*, são formadas pelos microgéis, onde há um alto grau de reticulação iônica entre grupos carboxilatos e/ou carbonílicos das cadeias poliméricas e/ou proteínas com Ca²⁺.

A fração solúvel também apresenta íons Ca^{2+} distribuídos pelo filme de borracha, juntamente com material protéico, fosfolipídios e compostos oxigenados, o que é confirmado pelos resultados de FRX. A presença do cálcio se deve à sua associação com grupos aniônicos na borda da partícula, pois são contra-íons que estabilizam o látex.

Tanaka sempre considerou que os ácidos graxos, em fosfolipídios, ligados às cadeias da borracha natural eram responsáveis pela formação de reticulação química na borracha, sendo, portanto os responsáveis pelas propriedades mecânicas da borracha natural.^{267,268} Mas somente nesta tese se observou e determinou quais espécies são responsáveis pela formação de reticulação iônica na borracha, sendo que em 2002 o primeiro artigo apresentando¹⁷⁰ estas informações foi publicado dando evidências e argumentos em favor da reticulação mediada por íons. Recentemente Tanaka e colaboradores²⁵⁸ reconheceram esta possibilidade, mas propuseram a formação de ligações $\text{R-PO}_4\text{-Mg}^{2+}\text{-PO}_4\text{-R}$ entre grupos fosfolipídios ligados às cadeias de poli-isopreno como grupo α -terminal e íons magnésio.

A adição de sulfato de amônio ao látex diminuiu pouco o conteúdo de gel no látex amoniaco com duas semanas da adição da amônia e não diminuiu em nada no mesmo látex com seis meses de envelhecimento. Isto significa que íons magnésio contribuem pouco para a formação do macrogel. Portanto nossos resultados confirmam que a formação de reticulação iônica, envolvendo íons cálcio e espécies oxigenadas, contribui de forma mais efetiva para o conteúdo global de macrogel na borracha.

4.2.1 Características elétricas dos filmes dos macrogéis e frações solúveis da borracha

A topografia e a análise da rugosidade dos filmes dos macrogéis demonstrou que eles são bastante rugosos, comparado com os filmes das frações solúveis, mas que a presença da amônia contribui para o nivelamento dos filmes obtidos a partir da fração solúvel e do macrogel da FBA em tetracloreto de carbono. Nas imagens de SEPM destes filmes é nítida a presença dos microgéis dispersos no macrogel, mas os filmes envelhecidos mostram padrões ainda mais complexos de distribuição de cargas, o que pode contribuir para o baixo nivelamento do filme, mesmo sendo um polímero de baixa Tg.

A forte adsorção do azul de metileno nas soluções e macrogéis é uma confirmação da presença de espécies aniônicas associadas com as cadeias poliméricas e também

provenientes das substâncias não-borracha. As frações solúveis e os macrogéis da FB são azuis, enquanto os da FBA são avermelhados devido ao excesso de ânions hidroxila, ou sua vez devido à presença da amônia.

Os macrogéis são muito interessantes microscopicamente, pois se pode observar microdomínios corados e correlacioná-los com a presença de espécies básicas distintas. Os microdomínios não corados podem ser aqueles reticulados iônicamente, não havendo grupos aniônicos disponíveis para ligação das moléculas do corante ou também microdomínios que não possuem grupos aniônicos.

A observação de domínios corados pelo azul de metileno indica que há grupos aniônicos livres ou capazes de trocar íons. Isto foi confirmado pela experiência de sorção de íons cálcio na borracha coagulada. A diferença entre estes dois experimentos é que a formação dos microgéis reticulados por este cátion revela a alta especificidade da formação das ligações iônicas na borracha natural.

4.2.2 Nanopartículas inorgânicas, reticulação iônica e sua contribuição para as propriedades mecânicas da borracha - o “mistério da borracha natural”

As propriedades mecânicas da borracha natural são muito superiores a seu análogo sintético e de acordo com Kadir,²⁶⁹ alguns dos componentes não-borracha encontrados na borracha seriam os responsáveis por tais propriedades. Entre os componentes não-borracha destacam-se as proteínas. No entanto sabe-se que a borracha desproteïnizada exhibe praticamente as mesmas propriedades que a borracha natural original.

A verificação de que a ligação de íons Ca^{2+} com grupos oxigenados das cadeias de poli-isopreno reticula a borracha iônicamente suporta a idéia de que as peculiares propriedades mecânicas da borracha natural são devidas à reticulação iônica, reforçada pela presença das nanopartículas inorgânicas. A presença destas nanopartículas associadas com as partículas e filmes dos látices, bem como com os filmes dos macrogéis, e perfeitamente compatibilizadas com o filme de borracha, ocorre através da interação destas nanopartículas com as substâncias protéicas-fosfolipídicas da membrana.

High green strength é considerada a característica ou propriedade mais importante da borracha natural e é independente do conteúdo de proteínas.²⁵ A *green strength* aumenta na borracha preparada a partir do látex amoniacal proporcionalmente ao tempo de

armazenamento do látex, e não diminui após o processo de desproteínização. Portanto as proteínas por si só não têm ou não mostram qualquer tipo de função no aumento da *green strength*, mas Tanaka e colaboradores²⁵ acreditam que as proteínas sejam responsáveis pela formação de uma estrutura que está correlacionada com a *green strength*.

Por outro lado a transesterificação da borracha leva a uma diminuição drástica na *green strength*, obtendo-se valores muito próximos daqueles observados para o poliisopreno sintético.²⁵ A transesterificação da borracha levaria à diminuição do número de moléculas de poliisopreno ramificadas, embora Tanaka e colaboradores não saibam identificar que tipo de ligação esteja envolvida nestas ramificações. Isto implica em que os grupos ésteres na borracha natural são intimamente associados com a ramificação das cadeias do polímero.²⁶⁸

De acordo com as observações acima, o “mistério da borracha natural” não pode ser devido à presença das proteínas na borracha, mas sim atribuído a uma estrutura ramificada, que nesta tese ficou demonstrada como sendo formada por reticulação iônica mediada por íons cálcio. As nanopartículas inorgânicas também parecem ter sua função na borracha, embora não seja possível, nesta tese, provar se a desproteínização reduz também o conteúdo das nanopartículas na borracha.

4.3 A modificação do látex pelo polifosfato

A borracha natural não tem adesão a superfícies de vidro, mas a adição de polifosfato de sódio ao látex produz filmes bastante adesivos.

O efeito da adição do polifosfato de sódio na adesão do látex natural é um resultado novo e que não foi previsto anteriormente. Embora o trabalho de Souza²²⁷ e colaboradores tenha demonstrado a adesão do látex de PVA, na presença de polifosfato de alumínio, ao vidro, através da formação de pontes iônicas de alumínio entre a superfície do vidro e as partículas negativamente carregadas, o mesmo não pode ser dito sobre o sistema de polifosfato de sódio e látex natural.

Neste caso, têm-se íons Na^+ que não são capazes de formar pontes porque são monovalentes, ao contrário dos íons Al^{3+} , mas os resultados espectroscópicos e microscópicos obtidos permitem propor um modelo baseado na ocorrência de separação de fases coloidal e em interações eletrostáticas.

Várias evidências experimentais confirmam que ocorre uma separação de fase coloidal na dispersão com a conseqüente formação de domínios no filme sêco.

O comportamento de secagem do filme da FBAPP, no qual se observou a formação de trincas e rachaduras nas bordas e a exudação de água do interior para a superfície do filme, mostra a existência de domínios diferenciados no filme.

As funções de autocorrelação da dispersão FBAPP mostraram a heterogeneidade das partículas ou de seus ambientes na presença do NaPP. A heterogeneidade observada foi atribuída à separação de fases coloidal na dispersão com formação de dois domínios coloidais que têm coeficientes de difusão diferentes. A possibilidade de que esta heterogeneidade fosse causada pela coagulação do látex foi descartada pelas medidas de titulação turbidimétrica e pela fácil redispersão das partículas. A verificação da formação de duas camadas na dispersão da FBAPP, uma com grande concentração de partículas e outra menos concentrada, após um período de repouso de 12 h, confirmou a hipótese de separação de fases coloidal, consistente com os resultados de DLS.

A observação dos domínios coloidais na dispersão da FBAPP também foi confirmada através de ultramicroscopia, devido às maiores flutuações de espalhamento das partículas e à formação de um filme da FBAPP mais heterogêneo do que o filme da FBA.

A análise por FTIR e DSC de filmes secos da FBAPP mostrou que não ocorre a modificação química da borracha. No entanto os resultados de ^{31}P RMN demonstraram a interação entre os grupos fosfatos e cátions presentes na mistura, devido ao deslocamento de grupos ortofosfato (PO_4^{3-}) e grupos terminais de cadeia (PO_3^{2-}) para campo alto, comparado com o espectro do NaPP puro, indicando a blindagem destes grupos por cátions presentes na dispersão da FBAPP. Estas observações, associadas às medidas de tensão na força máxima que mostraram que os filmes de FBAPP têm menor resistência à tração, confirmam a presença de dois domínios distintos. A existência destes dois tipos de domínios justifica a menor resistência mecânica dos filmes da FBAPP, uma vez que a coesão dos domínios no filme da FBAPP não é tão boa como no filme de borracha.

A evidência microscópica da existência de domínios diferenciados em FBAPP foi verificada na análise dos filmes por AFM, SEPM, MFM e TEM/ESI.

Os domínios no filme da FBAPP exibem grandes diferenças de potencial elétrico, embora o filme seja macroscopicamente eletroneutro.

A superfície do vidro apresenta cargas negativas quando em meio aquoso, devido ao excesso de grupos silanol ionizados.²⁷⁰ Cobrindo a superfície com FBAPP, esta carga negativa interage eletrostaticamente com domínios positivos na interface do filme como se observa nas Figuras 3.3.12.1 e 3.3.12.2.

Os domínios positivamente carregados, responsáveis pela adesão, também têm maior dureza do que os domínios mais negativos e que são mais moles, como é verificado nas imagens de MFM e nas medidas de módulo determinadas a partir das curvas força/distância apresentadas na seção 3.3.12.

A análise de uma submonocamada da FBAPP por TEM/ESI permitiu determinar a composição química dos domínios no filme: um domínio é rico em borracha (rico em carbono) e o outro domínio é rico em polifosfato de sódio (rico em P, Na e O), mas envolto por uma capa de borracha. A grande compatibilidade observada entre estes dois domínios confirma os resultados de microscopia por varredura de sonda (AFM e SEPM), pois os domínios positivamente carregados são ricos em NaPP e os domínios negativamente carregados são ricos em borracha, o que determina a diferença na dureza dos domínios observada por MFM.

Concluindo, pode-se propor um modelo de adesão para o sistema formado por látex natural e polifosfato de sódio baseado na contribuição eletrostática feita pelos domínios de cargas opostas entre o vidro e o látex na interface, o que depende da mobilidade dos domínios positivos durante a formação e secagem do filme.

A ocorrência da separação de fase pode ser explicada em função da densidade de carga do polifosfato, que tem um grande número de sítios negativos por cadeia. Ao entrar em contato com as partículas de borracha, algumas delas se ligam aos sítios através dos íons Na^+ em uma mesma cadeia. Isto faz com que as duplas camadas elétricas das partículas se aproximem gerando um potencial de atração entre as partículas que induz a separação de fase, de acordo com Ise e colaboradores.⁷² A observação de que polieletrólitos “desestabilizam” soluções coloidais levando à separação de fase coloidal foi também descrita por Linse e colaboradores.²⁷¹ A atração entre partículas coloidais com carga semelhante mediada por contra-íons foi observada em diferentes trabalhos.²⁷²⁻²⁷⁵ Ise e colaboradores⁷² descreveram que quanto maior a carga das partículas, mais forte é a atração por causa da maior disponibilidade de contra-íons. Este mesmo argumento mostrou-se

válido no trabalho recente de Azevedo e colaboradores²⁷⁶ sobre separação de fase líquido-líquido em um sistema aquoso de sal inorgânico.

Portanto, o mecanismo de formação da junta adesiva é o seguinte: na dispersão de látex e polifosfato de sódio há uma separação de fases coloidal, formando-se domínios que, uma vez secos, têm excesso de carga positiva ao lado de domínios com excesso de carga negativa. Ao espalhar a dispersão sobre o vidro, ocorre o acúmulo de domínios coloidais positivos junto da superfície negativa do vidro. À medida que o filme seca, domínios de polifosfato se distribuem pela matriz de borracha, conferindo ao filme regiões com maior dureza do que a borracha, compatíveis com a matriz de borracha e com boa qualidade de adesão ao vidro.²⁷⁷

5. CONCLUSÕES

- * Os látexes de borracha natural centrifugados apresentam boa estabilidade, que é independente da presença da amônia, em virtude da carga superficial conferida pelos componentes protéico-fosfolipídicos da membrana que reveste as partículas de borracha.
- * As partículas no látex amoniacoal não são todas igualmente afetadas pela presença da amônia: uma fração das partículas apresenta redução de componentes densos associados com as partículas, enquanto outra não é afetada pela presença do estabilizante. O principal efeito da amônia no látex é modificar a membrana protéico-fosfolipídica, hidrolizando fosfolipídios, reduzindo o teor de proteínas solúveis (extracelulares) e desnaturando proteínas insolúveis (intracelulares).
- * O látex amoniacoal é mais susceptível à degradação oxidativa que o látex não estabilizado, em virtude da redução no teor de substâncias antioxidantes presentes no látex.
- * Partículas de látex envelhecido podem ser visualizadas, sem a necessidade de fixação e coramento, em virtude da formação de microgéis que diminuem a fluidez das cadeias do polímero. Os microgéis são formados por reticulação iônica entre grupos oxigenados (carboxilatos e carbonilas) e íons cálcio. Estas espécies podem ser estar associadas com as cadeias poliméricas, ou ainda serem formadas devido à auto-oxidação da borracha e podem também envolver grupos não covalentemente ligados às cadeias da borracha, como as proteínas. A reticulação ocorre pela migração dos íons Ca^{2+} para dentro das partículas de borracha e sua associação a grupos polares.
- * Partículas e filmes dos látexes apresentam nanopartículas associadas com a borracha, compatibilizadas através dos componentes protéico-fosfolipídicos. Predominam nanopartículas cristalinas de sulfato de cálcio. As nanopartículas são nucleadas na membrana protéico-fosfolipídica.
- * Os filmes dos látexes apresentam padrões de distribuição de cargas elétricas bastante distintos em função da composição dos látexes e da fluidez das membranas protéico-fosfolipídicas.
- * O látex centrifugado contém uma série de elementos como P, S, K, Ca, Rb, Fe, Mn, Cu, Zn e Br, que compõem a membrana protéico-fosfolipídica ou que simplesmente estão dissolvidos na fase aquosa. A presença destes elementos está relacionada com a

formação dos microgéis, cristalização das nanopartículas inorgânicas e o caráter anfifílico dos componentes não-borracha.

- * O gel, ou macrogel, da borracha seca e dissolvida em solvente é constituído de um *soft gel* e de um *hard gel*. O *soft gel* é formado por pontes de hidrogênio entre grupos polares (oxigenados) e proteínas, bem como por ligações iônicas entre grupos oxigenados e íons cálcio, além de outros íons como sódio e potássio. O *hard gel* é formado dentro das partículas de borracha, no látex, por ligações iônicas entre grupos oxigenados, como carboxilatos e carbonilas, e íons cálcio.
- * Os filmes dos microgéis não nivelam facilmente e possivelmente os complexos perfis de distribuição de carga observados contribuem para o baixo nivelamento dos filmes.
- * No entanto esta mesma complexidade de carga elétrica permite o coramento da borracha com azul de metileno. Não só as frações solúveis ficam coradas como os microgéis apresentam microdomínios diferentemente corados e que são uma característica da basicidade das espécies aniônicas às quais as moléculas do corante se associam.
- * O látex natural apresenta boa estabilidade coloidal na presença de polifosfato e o produto da mistura dos dois pode ser armazenado por pelo menos um ano sem que ocorra coagulação.
- * A adição de polifosfato de sódio melhora as propriedades de adesão do látex natural como resultado de separação de fases coloidal produzindo domínios eletricamente positivos e negativos. O acúmulo dos domínios positivos junto à superfície negativa do vidro contribui para a adesão do filme ao vidro.
- * As técnicas espectroscópicas e microscópicas utilizadas para analisar o comportamento das partículas na dispersão e a morfologia e distribuição de cargas permitiram evidenciar a separação de fases coloidal, contribuindo para elucidar o mecanismo de adesão do filme de látex natural modificado com NaPP ao vidro.

Como conclusão geral desta tese pode-se dizer que *a borracha natural é um elastômero auto-reticulável: vários componentes minoritários deste sistema contribuem para a reticulação das cadeias. Portanto, o “mistério da borracha natural” é explicado pelas ligações iônicas mediadas por cátions e pela presença de nanopartículas, que têm um efeito decisivo sobre as propriedades intrínsecas deste polímero.*

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹Tanaka, Y. Structural characterization of natural polyisoprenes: solve the mystery of natural rubber based on structural study. *Rubber Chem. Technol.* **2001**, 74, 355-375.
- ²IRSG. International Rubber Study Group Web site. Statistics. www.rubberstudy.com. **2004**.
- ³Cyr, D.R. Natural Rubber. In: Encyclopedia of Chemical Technology. Kirk-Othmer, **1991**, 20, 468-491.
- ⁴Greve, H-H. Natural Rubber. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. VCH Publishers, **1993**, 23A, 225-237.
- ⁵ ^a Pierre, R., Jean-Luc, C. Vulcanizable rubber composition for the manufacture of a tire, and a tire, the tread of which comprises such a composition. MICHELIN RECH. TECH. **2003**. US6667362. ^bGriffith, W. B., Bunn, A.G., Uhl, I. E., Ho K S Adhesive tape, comprises polymer film, primer coat on the polymer film, and adhesive layer on the primer coat ROHM & HAAS CO. **2002** EP1223206-A2. ^c Akinori, O., Daisuke, N. Rubber composition. BRIDGESTONE CORP. **2003**. US6667356. ^dMeyer, J., Scholz, M., Kerner, D. A method for improving the thermal stability of polymers, e.g. silicone rubber, silicone oil and natural or synthetic rubber, involves adding hydrophobic, pyrogenic, iron oxide-containing titanium oxide before or during processing. DEGUSSA. **2002**, DE10059003-A1. ^e Gennaro, C. F., Victor, T. G. M. Rubber stock for bead wire components . GOODYEAR TIRE & RUBBER CO. **2003**. US6662840.
- ⁶Gameiro, A. H. Importação e produção de borracha natural no Brasil. Período de 1992 a 2002. www.cepea.esalq.usp.br. **2003**.
- ⁷Morceli, P. Borracha natural. Situação atual e perspectivas. Companhia Nacional de Abastecimento-CONAB. **2003**.
- ⁸Webster, C.C.; Baulkwill, W.J. Rubber. Longman, New York, first edition, **1989**.
- ⁹Sethuraj, M.R.; Mathew, N.M. Natural Rubber. Biology, Cultivation and Technology. Elsevier Science, Netherlands, **1992**.
- ¹⁰Brydson, J. A.. Natural Rubber. In: Rubbery Materials and Their Compounds. Elsevier, London, **1988**, Chapter 4, 70-98.
- ¹¹Cornish, K., Siler, D. J. Alternative natural rubber. *Chemtech* **1998**, 26, 38-44.
- ¹²Baker, C. S. L., Fulton, W. S., em: Kroschwitz, J. and Howe-Grant, M. (Eds.) Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley, New York, **1997**, vol. 21, 562-591.
- ¹³Blackley, D. C. Polymers Latices; Chapman & Hall: Glasgow, **1997**, vol. 2.
- ¹⁴Subramaniam, A. The chemistry of natural rubber latex. *Immunology and Allergy Clinics of North America*. **1995**, 15, 1.
- ¹⁵Rippel, M. M., Lee, L-T., Leite, C. A. P., Galembeck, F. Skim and cream natural rubber particles: colloidal properties, coalescence and film formation. *J. Colloid. Interf. Sci.* **2003**, 268, 330-340.
- ¹⁶Wisniewski, A. Látex e Borracha. Faculdade de Ciências Agrárias do Pará. SDI, Belém, **1983**, 4.
- ¹⁷Cockbain, E.G.; Philpott, M.W. Colloidal Properties of Latex. In: The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances. Maclaren , London, **1963**, 73-95.
- ¹⁸DuPont, J.; Moreau, F.; Lance, C.; Jacob, J-L. Phospholipid composition of the membrane of lutoids from *Hevea brasiliensis* latex. *Phytochem.*, **1976**, 15, 1215-1217.
- ¹⁹Hauser, E. A. In Polymers Latices; Chapman & Hall: Glasgow, **1997**, vol. 2., 79.

- ²⁰Dennis, M. S., Light, D. R. Rubber elongation factor from *Hevea brasiliensis*: identification, characterization, and role in rubber biosynthesis. *J. Biol. Chem.* **1989**, 264, 18608-18617.
- ²¹Cornish, 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* **1999**, 210, 86-96.
- ²²Ho, C.C. Changes in electrokinetic properties of natural rubber latex after surface chemical modifications. *Colloid Polym. Sci.* **1989**, 267, 643-647.
- ²³Tanaka, Y., Sato, H., Kageyu, A. Structural characterization of polyprenols by C-13-NMR spectroscopy – signal assignments of polyprenol homologs. *Polymer* **1982**, 27, 1087-1090.
- ²⁴Tanaka, Y. Recent advances in structural characterization of elastomers. *Rubber Chem. Technol.* **1991**, 64, 325-384.
- ²⁵Tanaka, Y., Kawahara, S. and Tangpakdee, J. Structural characterization of natural rubber. *Kautsch. Gummi Kunstst.* **1997**, 50, 6-11.
- ²⁶Kawara, S.; Kakubo, T.; Sakdapipanich, J. T.; Isono, Y.; Tanaka, Y. Characterization of fatty acids linked to natural rubber - role of linked fatty acids on crystallization of the rubber. *Polymer* **2000**, 41, 7483.
- ²⁷d'Auzac, J.; Jacob, J-L.; Chrestin, H. Physiology of Rubber Tree Latex. CRC Press, Florida, **1989**.
- ²⁸Schoon, G.F., Van der Bie, G.J. Particle size distribution in brominated *Hevea* latices. *J. Polymer Sci.*, **1955**, 16, 63-88.
- ²⁹Southorn, S.A., Yip, E., Latex flow studies. III. Electrostatic consideration in the colloidal stability of fresh latex from *Hevea brasiliensis*. *J. Rubb. Res. Inst. Malaya*, **1968**, 20 (4), 201.
- ³⁰Verhaar, G. Processing of Natural Rubber. Agricultural Services Bulletin **1973**, 20, 12.
- ³¹Burfield, D. R., Law, K. S. Determination of carbonyl groups in polymers by reaction with 2,4-dinitrophenylhydrazine. *Polymer* **1979**, 20, 620-626.
- ³²Burfield, D.R. Epoxy groups responsible for crosslinking in natural-rubber. *Nature* **1974**, 249, 29-30.
- ³³Tangpakdee, J., Tanaka, Y. Characterization of sol and gel in *Hevea* natural rubber. *Rubber Chem Technol.* **1997**, 70, 707-713.
- ³⁴Gan, S.N.; Ting, K.F. Effect of treating latex with some metal ions on storage hardening of natural rubber. *Polymer* **1993**, 34, 2142.
- ³⁵Allen, P. W. and Bristow, G. M. The gel phase in natural rubber. *J. Applied Polym. Sci.* **1963**, 7, 603-615.
- ³⁶Sekhar, B. C. Degradation and crosslinking of polyisoprene in *Hevea Brasiliensis* latex during processing and storage. *J. Polym. Sci.* **1960**, 48, 133-137.
- ³⁷Gregg, E. C., Macey, J. M. The relationship of properties of synthetic poly(isoprene) and natural rubber in the factory. The effect of non-rubber constituents of natural rubber. *Rubber Chem. Technol.* **1973**, 46, 47-66.
- ³⁸Steward, P.A., Hearn, J., Wilkinson, M.C. An overview of polymer latex film formation and properties. *Adv. Colloid Interfac.* **2000**, 86, 195-267.
- ³⁹Keddie, J. Film formation of latex. *Materials Science and Engineering* **1997**, 21, 101-170.

- ⁴⁰Vanderhoff, J. W., Tarkowski, H. L., Jenkins, M. C., Bradford, E. B. Theoretical consideration of the interfacial forces involved in the coalescence of latex particles. *J. Macromol. Chem.* **1966**, 1, 361-397.
- ⁴¹Brown, G. L. Formation of films from polymer dispersions. *J. Polym. Sci.* **1956**, 22, 423-434.
- ⁴²Sheetz, D. P. Formation of films by drying of latex. *J. Appl. Polym. Sci.* **1965**, 9, 3759-3773.
- ⁴³Routh, A. F., Russel, W. B. A process model for latex film formation: Limiting regimes for individual driving forces. *Langmuir* **1999**, 15, 7762-7773.
- ⁴⁴Tirumkudulu, M. S., Russel, W. B. Role of capillary stresses in film formation. *Langmuir* **2004**, 20, 2947-2961.
- ⁴⁵Kim, K. D., Sperling, L. H., Klein, A., Hammouda, B. Reptation time, temperature, and cosurfactant effects on the molecular interdiffusion rate during polystyrene latex film formation. *Macromolecules* **1994**, 27, 6841-6850.
- ⁴⁶Park, Y. J., Lee, D. Y., Khew, M. C., Ho, C. C., Kim, J. H. Atomic force microscopy study of PBMA latex film formation: effects of carboxylated random copolymer. *Coll. Surf. A* **1998**, 139, 49-54.
- ⁴⁶Jushué, D., Lang, J. Effect of surfactant postadded to latex dispersion on film formation: a study by atomic force microscopy. *Langmuir* **1993**, 9, 792-796.
- ⁴⁸Galembeck, F. O Estado Coloidal. Apostila da disciplina de físico-química de colóides e superfícies. **2000**. No site <http://planeta.terra.com.br/educacao/fernagal/>
- ⁴⁹Galembeck, F., Souza, E. F. Latex Particle Heterogeneity: Origins, Detection and Consequences. In: Polymer Interfaces and Emulsions, K. Esumi (Ed.) . Dekker, New York, **1998**, 119-166.
- ⁵⁰Santos, J. P., Corpart, P., Wong, K., Galembeck, F. Heterogeneity in styrene-butadiene latex films. *Langmuir* **2004**, 20, 10576-10582.
- ⁵¹Teixeira-Neto, E., Galembeck, F. Substrate effect on latex particle self-arraying: a SEPM study. *Colloids Surf. A* **2002**, 207, 147-154.
- ⁵²Cardoso, A. H., Leite, C. A. P., Galembeck, F. Latex particle self-assembly and particle microchemical symmetry: PS HEMA latex particles are intrinsic dipoles. *Langmuir* **1999**, 15, 4447-4453.
- ⁵³Teixeira-Neto, E., Kaupp, G., Galembeck, F. Latex particle heterogeneity and clustering in films *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 14255-14260.
- ⁵⁴Rigdahl, M., Lason, L., Hagen, R., Karlsson, O., Wesslen, B. Heterogeneous latexes as binders in porous structures. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 63, 661-670.
- ⁵⁵Cardoso, A. H., Leite, C. A. P., Galembeck, F. Elemental distribution within single latex particles: determination by electron spectroscopy imaging. *Langmuir* **1998**, 14, 3187-3194.
- ⁵⁶Cardoso, A. L. H. Auto-organização de partículas coloidais: o caso do látex copolimérico de poli[estireno-co-metacrilato de 2-hidroxietila]. Instituto de Química, Unicamp, **1999**.
- ⁵⁷Cardoso, A. H., Leite, C. A. P., Galembeck, F. Latex macrocrystal self-assembly dependence on particle chemical heterogeneity. *Colloids Surf. A* **2001**, 181, 49-55.
- ⁵⁸Teixeira-Neto, E., Cardoso, A. H., Leite, C. A. P., Silva, M. C. V. M., Braga, M., Galembeck, F. Latex fractionation by sedimentation and colloidal crystallization: The case of poly(styrene-co-acrylamide). *J. Colloid Interf. Sci.* **2000**, 231, 182-189.
- ⁵⁹Budhlall, B. M., Shaffer, O. L., Sudol, E. D., Dimonie, V. L., El-Aasser, M. S. Atomic force microscopy of the film surface characteristics of poly(vinyl acetate) latexes prepared with poly(vinyl alcohol). *Langmuir* **2003**, 19, 9968-9972.

- ⁶⁰Hunter, R. J. Foundations of Colloid Science; Oxford University Press: New York, **1991**, vol. 1.
- ⁶¹Shaw, D. J. Introduction to Colloid and Surface Chemistry. Butterworth-Heinemann, Oxford, **1996**, 210-241.
- ⁶²Somasundaram, P., Markovic, B., Krishnakumar, S., Yu, X. Colloid Systems and Interfaces-Stability of Dispersions Through Polymer and Surfactant Adsorption. In: Handbook of Surface and Colloid Chemistry. Birdi, KS (editor). CRC Presse, Boca Raton, **1997**, capítulo 14, 559-601.
- ⁶³Ortega-Vinuesa, J. L., Martín-Rodríguez, A., Hidalgo-Álvarez, R. Colloidal stability of polymer colloids with different interfacial properties: mechanisms. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 184, 259-267.
- ⁶⁴Voyutsky, S. Colloid Chemistry. MIR Publishers, Moscow, **1978**, 313-322.
- ⁶⁵Velegol, D., Thwar, P. K. Analytical model for the effect of surface charge nonuniformity on colloidal interactions. *Langmuir* **2001**, 17, 7687-7693.
- ⁶⁶Feick, J. D., Velegol, D. Measurement of charge nonuniformity on polystyrene latex particles. *Langmuir* **2002**, 18, 3454-3458.
- ⁶⁷Feick, J. D., Chukwumah, N., Noel, A. E., Velegol, D. Altering surface charge nonuniformity on individual colloidal particles. *Langmuir* **2004**, 20, 3090-3095.
- ⁶⁸Hachisu, S., Kobayashi, Y., Kose, A. Phase separation in monodisperse latexes. *J. Colloid Interf. Sci.* **1973**, 42, 342-348.
- ⁶⁹Monovoukas, Y., Gast, A. The experimental phase diagram of charged colloidal suspensions. *J. Colloid Interf. Sci.* **1989**, 128, 533-548.
- ⁷⁰Grier, D. G., Larsen, A. E. Like-charge attractions in metastable colloidal crystallites. *Nature* **1997**, 385, 230-233.
- ⁷¹Ito, N., Yoshida, H., Ise, N. Void structure in colloidal dispersions. *Science* **1994**, 263, 66-68.
- ⁷²Tata, V. R., Konishi, T., Ise, N. How homogeneous are “homogeneous dispersions”? Counterion-mediated attraction between like-charged species. *Langmuir* **1999**, 15, 4176-4184.
- ⁷³Chan, D. Y. C., Linse, P., Petris, S. Phase separation in deionized colloidal systems: extended Debye-Hückel Theory. *Langmuir* **2001**, 17, 4202-4210.
- ⁷⁴Baccan, N., Andrade, J. C., Godinho, O. E. S., Barone, J. S. Química Analítica Quantitativa Elementar. Edgar Blücher, São Paulo, 3ª edição, 2001.
- ⁷⁵Perrin, J. Les Atomes. Librairie Felix Alcan: Paris, **1913**, Chapter 3.
- ⁷⁶Keslerek, A., Galembeck, F. The effect of serum components on styrene-butyl acrylate latex film formation: in situ examination by ultramicroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 87, 159-167.
- ⁷⁷Moita Neto, J. M.; Monteiro, V. A. R.; Galembeck, F. Latex particle homogeneity and ageing. *Colloids and Surfaces A* **1996**, 108, 83.
- ⁷⁸Pecora, R., Berne, B. Dynamic Light Scattering: with Applications to Chemistry, Biology, and Physics. John Wiley: New York. **1976**.
- ⁷⁹Provencher, S.W. Contin – A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations. *Comp. Phys. Commun.* **1982**, 27, 229.
- ⁸⁰Hunter, R. J. Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications. Academic Press, London, **1981**.

- ⁸¹General Analysis Utility Program Manual, TA Instruments, New Castle, DE, **1992**, 85-86 e 99.
- ⁸²Egerton, R. F. Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscopy. Plenum: New York, **1986**.
- ⁸³Leapman, R.D., Hunt, J.A., Compositional imaging with electron energy loss spectroscopy, *JMSA*, **1**, **1995**, 93.
- ⁸⁴Reimer, L., Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy, vol.71, Springer Verlag: Berlim, **1995**.
- ⁸⁵Hoffer, F.; Warbichler, P.; Groger, W. Imaging of nanometer-sized precipitates in solids by electron spectroscopy imaging. *Ultramicroscopy* **1995**, 59, 15.
- ⁸⁶Probst, Prof. Carl Zeiss, Alemanha, **2000**, informação pessoal.
- ⁸⁷Krivanek, O.L.; Mooney, P.E. Applications of slow-scan CCD cameras in transmission electron-microscopy. *Ultramicroscopy* **1993**, 49, 95.
- ⁸⁸Reimer, L.; Fromm, I.; Hirsch, P.; Plate, U.; Rennekamp, R. Combination of EELS modes and electron spectroscopic imaging and diffraction in an energy-filtering electron microscope. *Ultramicroscopy* **1992**, 46, 335.
- ⁸⁹Krivanek, O.L.; Ahn, C.C.; Keeney, R.B. Parallel detection electron spectrometer using quadrupole lenses. *Ultramicroscopy*, **1987**, 22, 103.
- ⁹⁰Binnig, G., Quate, C.F., Gerber, Ch. Atomic force microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 930-933.
- ⁹¹Extraído do site www.nanos.cbpf.br.
- ⁹²Mandelbrot, B. B. The Fractal Geometry of Nature. W. H. Freeman & Co., New York, **1983**.
- ⁹³Gomez-Rodriguez, J. M., Baro, A. M., Salvarezza, R. C. Fractal characterization of gold deposits by scanning tunneling microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, 10, 495-499.
- ⁹⁴SPMLab Software Reference Manual, Topometrix Corp., USA, **1996**, 81-86.
- ⁹⁵Nonnenmacher, M.; O'Boyle, M.; Wickramasinghe, K. Kelvin probe microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 58, 2921-2923.
- ⁹⁶Hong, J.; Khim, Z. G.; Hou, A. S.; Sang-II, P. Tapping mode atomic force microscopy using eletrostatic force modulation. *Appl. Phys Lett.* **1996**, 69 (19), 4 November.
- ⁹⁷Costa, C. A. R., Rippel, M. M., Galembeck, F. Heterogeneidade da capacidade dissipativa e do módulo de Young em superfícies poliméricas: contraste de fase em AFM com contato periódico. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2002**, 12, 188-192.
- ⁹⁸Wobrauschek, P.; Strelí, C.; Kregsamer, P.; Ladisich, W.; Rieder, R. Recent developments in TRXRF with various excitation sources. *J. Trace and Micropobe Techniques* **1996**, 14, 103.
- ⁹⁹Fukuma, T.; Perez, C.A.; Nascimento Filho, V.F.; Parreira, P.S. Determination of thorium and uranium in effluents by TXRF with synchrotron radiation. *Experimental Reports/Geosciences* **1999**, 6, 6-7.
- ¹⁰⁰Simambuco, S.M.; Matsumoto, E. Synchrotron radiation total reflection (SR-XRF) for rainwater analysis. *Experimental Reports/Geosciences* **1999**, 6, 5-9.
- ¹⁰¹Gazeley, K.F., Gorton, A.D.T., and Pendle, T.D. In *Natural Rubber Science and Technology*; Roberts, E.D., Ed., Oxford University: New York, 1988; Capítulo 3.
- ¹⁰²Ho, C. C., Kondo, T., Muramatsu, N., Ohshima, H. Surface structure of natural rubber latex particles from electrophoretic mobility data. *J. Colloid Interf. Sci.* **1996**, 178, 442-445.
- ¹⁰³Comunicação pessoal do Prof. Dr. Jean Richard Dasnoy Marinho.

- ¹⁰⁴Loadman, M.J.R. The glass transition temperature of natural rubber. *J. Therm. Anal.* **1985**, 30, 929-941.
- ¹⁰⁵Kow, C., Morton, M., Fetters, L. J., Hadjichristidis, N. Glass transition behavior of polyisoprene – influence of molecular weight, terminal hydroxi groups, microstructure and chain branching. *Rubb. Chem. Technol.* **1982**, 55, 245-252.
- ¹⁰⁶Burfield, D. R., Lim, K. L. Differential scanning calorimetry analysis of natural rubber and related polyisoprenes – measurement of glass transition temperature. *Macromolecules* **1983**, 16, 1170-1175.
- ¹⁰⁷Schneider, M., Pith, T., Lambla, M. Toughening of polystyrene by natural rubber-based composite particles. 1. Impact reinforcement by PMMA and PS grafted core-shell particles. *J. Mater. Sci.* **1997**, 32, 6331-6342.
- ¹⁰⁸Khew, M. C., Ho, C. C. Low glass transition temperature (T_g) rubber film formation studied by atomic force microscopy. *Langmuir* **2000**, 16, 2436-2449.
- ¹⁰⁹Li, S-D., Yu, H-P., Zhu, C-S., Li, P-S. Study on thermal degradation of sol and gel of natural rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 75, 1339-1344.
- ¹¹⁰Li, S-D., Yu, H-P., Peng, Z., Li, P-S. Study on variation of structure and properties of natural rubber during accelerated storage. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, 70, 1779-1783.
- ¹¹¹Sircar, A.K. Characterization of isomeric elastomers using thermal analysis. *J. Thermal Anal.* **1997**, 49, 293-301.
- ¹¹²Rodrigues, J. F., Oliveira, F. C., Ricardo, N. M. P. S., Lima, M. C. P. Effect of divalent metal ions on the viscosity of natural rubber. *J. Rubb. Res.* **1998**, 1, 240-251.
- ¹¹³Sircar, A. K. Identification of natural and synthetic polyisoprene vulcanizates by thermal analysis. *Rubber Chem. Technol.* **1977**, 50, 71-82.
- ¹¹⁴Brazier, D. W. Applications of thermal analytical procedures in the study of elastomer systems. *Rubber Chem. Technol.* **1980**, 53, 437-511.
- ¹¹⁵Bhowmick, A. K., Rampalli, S., Gallagher, K., Seeger, R., McIntyre, D. The degradation of Guayule rubber and the effect of resin components on degradation at high-temperature. *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, 33, 1125-1139.
- ¹¹⁶Janssen, K. Gusman, P., Tummers, D. Mechanistic aspects of the stabilization of polyamides by combinations of metal and halogen. *Polym. Degrad. and Stab.* **1995**, 49, 127-133.
- ¹¹⁷Lee, L-H., Stacy, C. L., Engel, R. G. Mechanisms of oxidative degradation. I. Oxidation of synthetic rubbers catalyzed by metallic ions. *J. Appl. Polym. Sci.* **1966**, 10, 1699-1715.
- ¹¹⁸Lee, L-H., Stacy, C. L., Engel, R. G. Mechanisms of oxidative degradation. II. Effect of metallic salts and metal deactivators on oxidation of polybutadiene. *J. Appl. Polym. Sci.* **1966**, 10, 1717-1724.
- ¹¹⁹Chiantore, O., Guaita, M., Lazzari, M., Hadjichristidis, N., Pitsikalis, M. Thermal degradation of model linear and star-shaped polyisoprene molecules. *Polym. Deg. Stab.* **1995**, 49, 385-392.
- ¹²⁰Johnson, L. F.; Shoolery, J. N. Determination of unsaturation and average molecular weight of natural fats by nuclear magnetic resonance. *Anal. Chem.* **1962**, 34, 1136-1139.
- ¹²¹Ruiz, A.; Guillén, M. Edible oils: discrimination by ^1H nuclear magnetic resonance. *J. Sci. Food Agric.* **2003**, 83, 338-346.
- ¹²²Guillén, M. D., Ruiz, A. High resolution ^1H nuclear magnetic resonance in the study of edible oils and fats. *Trends Food Sci. Technol* **2001**, 12, 328-338.
- ¹²³Hamilton, R.J. Lipid Analysis in Oils and Fats. Blackie Academic & Professional, London, **1998**, 90.

- ¹²⁴Frost, D. J., Barzilay, J. Proton magnetic resonance identification of nonconjugated cis-unsaturated fatty acids and esters. *Anal. Chem.* **1971**, 43, 1316-1318.
- ¹²⁵Purcell, J. M., Susi, H. Proton magnetic resonance of unsaturated fatty acids. *Anal. Chem.* **1966**, 38, 588-592.
- ¹²⁶Szymanski, H. A. NMR Band Handbook. Plenum Press, New York, **1968**.
- ¹²⁷Willker, W., Leibfritz, D. Assignment of mono- and polyunsaturated fatty acids in lipids of tissues and body fluids. *Magn. Reson. Chem.* **1998**, 36, S79-S84.
- ¹²⁸James, T.L. Nuclear Magnetic Resonance in Biochemistry. Principles and Applications. Academic Press New York, **1975**, 340-341.
- ¹²⁹Schnitzer, E., Dagan, A., Krinsky, M., Lichtenberg, D., Pinchuk, I., Shinar, H., Yedgar, S. Interaction of hyaluronic acid-linked phosphatidylethanolamine (HyPE) with LDL and its effect on the susceptibility of LDL lipids to oxidation. *Chemistry and Physics of Lipids*. **2000**, 104, 149-160.
- ¹³⁰Plückthun, A.; Dennis, E. A. Acyl and phosphoryl migration in lysophospholipids: importance in phospholipid synthesis and phospholipase specificity. *Biochemistry* **1982**, 21, 1743-1750.
- ¹³¹Zhang, W., Crocker, E., McLaughlin, S., Smith, S. O. Binding of peptides with basic and aromatic residues to bilayers membranes. *J. Biol. Chem.* **2003**, 278, 21459-21466.
- ¹³²Hidalgo, F. J., Zamora, R. Edible oil analysis by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy: recent advances and future perspectives. *Trends Food Sci. Technol* **2003**, 14, 499-506.
- ¹³³Shiller, J.; Süb, R.; Petković, M.; Arnold, K. Thermal stressing of unsaturated vegetable oils: effects analysed by MALDI-TOF mass spectrometry, ¹H and ³¹P NMR spectroscopy. *Eur. Food Res. Technol.* **2002**, 215, 282-286.
- ¹³⁴Claxson, A. W. D., Hawkes, G. E., Richardson, D. P., Naughton, D. P., Haywood, R. M., Chander, C. L., Atherton, M., Lynch, E. J., Grootveld, M. C. Generation of lipid peroxidation products in culinary oils and fats during episodes of thermal stressing: a high field ¹H NMR study. *FEBS Letters* **1994**, 355, 81-90.
- ¹³⁵Eastmond, G.C.; Ledwith, A.; Russo, S.; Sigwalt, P. Comprehensive Polymer Science. London: Pergamon Press **1989**, vol. 1, 359.
- ¹³⁶Tanaka, Y.; Sato, H. Sequence distribution of *cis*-1,4- and *trans*-1,4- units in polyisoprenes. *Polymer* **1976**, 17, 113.
- ¹³⁷Bhamidipati, S. P., Hamilton, J. A. Hydrolysis of a phospholipid on an inert lipid matrix by phospholipase A₂: A ¹³C NMR study. *Biochemistry*. **1989**, 28, 6667-6672.
- ¹³⁸Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S. Introduction to Spectroscopy. Harcourt Brace, New York, second edition, **1996**.
- ¹³⁹Plückthun, A. Dennis, E. ³¹P nuclear magnetic resonance study on the incorporation of monomeric phospholipids into nonionic detergent micelles. *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 678-683.
- ¹⁴⁰van der Rest, B., Boisson, A-M., Gout, E., Bligny, R., Douce, R. Glycerophosphocholine metabolism in higher plant cells. Evidence of a new glyceryl-phosphodiester phosphodiesterase. *Plant Physiol.* **2002**, 130, 244-255.
- ¹⁴¹Merchant, T., Glonek, T. ³¹P NMR of phospholipids glycerol phosphodiester residues. *J. Lipid Res.* **1990**, 31, 479-486.
- ¹⁴²Cevc, G. Phospholipids Handbook. New York. Marcel Dekker, **1993**.

- ¹⁴³West, Y. D., Hendra, P. J. and Healy, A. M. A Fourier-transform raman study of the strain-induced crystallization and cold crystallization of natural rubber. *Polymer* **1996**, 37, 4009-4024.
- ¹⁴⁴Cornell, S. W. and Koenig, J. L. Raman spectra of polyisoprene rubbers. *Macromolecules* **1969**, 2, 546.
- ¹⁴⁵Saunders, R. A. and Smith, D.C. Infra-red spectra and structure of hevea and gutta elastomers. *J. App. Phys.* **1949**, 20, 953-965.
- ¹⁴⁶Isakson, K. Infrared Spectroscopy. Its Use in the Coating Industry. Federation of Societies for Paint Technology. Philadelphia. **1969**.
- ¹⁴⁷Hsu, S. L. and Lu, F. J. A vibrational spectroscopic analysis of the structure of natural rubber. *Rubber Chem Technol.* **1987**, 60, 647-658.
- ¹⁴⁸Ebdin, J. R. and Nor, H. M. Ozonolysis of natural rubber in chloroform solution part 1. A study by GPC and FTIR spectroscopy. *Polymer* **2000**, 41, 2359-2365.
- ¹⁴⁹Elliot, A. Infra-red spectra and structure of organic long-chain polymers. London. Edward Arnold Publishers, **1969**, 107-108.
- ¹⁵⁰Binder, J. L. Infrared spectra and structures of polyisoprenes. *J. Polym. Sci. Part A* **1963**, 1, 37.
- ¹⁵¹Packham, D. E., Edge, S., Cook, J. W. and Thompson, A. S. The thermal behaviour of natural rubber and chlorinated rubber blends. *J. Applied Polym. Sci.* **1997**, 65, 1379-1348.
- ¹⁵²Servagent-Noinville, S., Revault, M., Quiquampoix, H., Baron, M.-H. Conformational changes of bovine serum albumin induced by adsorption on different clay surfaces: FTIR analysis. *J. Colloid Interf. Sci.* **2000**, 221, 273-283.
- ¹⁵³Vernooij, E.A.A.M., Kettenes-van den Bosch, J.J., Crommelin, D.J.A. Fourier transform infrared spectroscopic determination of the hydrolysis of poly(ethylene glycol)-phosphatidylethanolamine-containing liposomes. *Langmuir*, **2002**, 18, 3466-3470.
- ¹⁵⁴Puskas JE, Dahman Y, Margaritis A. Novel thymine-functionalized Polystyrenes for applications in biotechnology. 2. Adsorption of model proteins. *Biomacromolecules* **2004**, 5, 1412-1421.
- ¹⁵⁵Matsuda, H. Ionic crosslinking of carboxyl-terminated liquid rubbers with metal oxides. *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, 24, 811-826.
- ¹⁵⁶Fantinel, F., Rieger, J., Molnar, F., Hübler, P. Complexation of polyacrylates by Ca²⁺ ions. Time-resolved studies using attenuated total reflectance Fourier transform infrared dialysis spectroscopy. *Langmuir* **2004**, 20, 2539-2542.
- ¹⁵⁷Kirwan, L. J., Fawell, P. D., van Bronswijk. In situ FTIR-ATR examination of poly(acrylic acid) adsorbed onto hematite at low pH. *Langmuir* **2003**, 19, 5802-5807.
- ¹⁵⁸Coleman, M. M., Lee, J. Y., Painter, P. C. Acid salts and the structure of ionomers. *Macromolecules* **1990**, 23, 2339-2345.
- ¹⁵⁹Ishioka, T., Shimizu, M., Watanabe, I., Kawauchi, S., Harada, M. Infrared and XAFS study on internal structural change of ion aggregate in a zinc salt of poly(ethylene-co-methacrylic acid) ionomer on water absorption. *Macromolecules* **2000**, 33, 2722-2727.
- ¹⁶⁰Cevc, G. Phospholipids Handbook. New York. Marcel Deker, **1993**, 372-373.
- ¹⁶¹Rodriguez, F. H. A., Santos, E. F., Feitosa, J. P. A., Ricardo, N. M. P. S., De Paula, R. C. M. Ozonation of unstretched natural rubber: Part I. Effect of film thickness. *Rubber Chem. Technol.* **2001**, 74, 57-68.
- ¹⁶²Poh, B. T., Lee, K. S. FTIR study of thermal oxidation of ENR. *Eur. Polym. J.* **1994**, 30, 17-23.

- ¹⁶³Adhvaryu, A. Erhan, S. Z., Liu, Z. S., Perez, J. M. Oxidation kinetic studies of Oliz derived from unmodified and genetically modified vegetables using pressurized differential scanning calorimetry and nuclear resonance spectroscopy. *Thermochim. Acta* **2000**, 364, 87-97.
- ¹⁶⁴E.N. Frankel, In search of better methods to evaluate natural antioxidants and oxidative stability in food lipids. *Trends in Food Science & Technology* **1993**, 4, 220-225.
- ¹⁶⁵Guillén, M. D., Cabo, N. Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. *Food Chemistry* **2002**, 77, 503-510.
- ¹⁶⁶Kumar, N. R., Roy, S., Gupta, B. R., Bhowmick, A. K. Structural-changes in rubber during milling. *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, 45, 937-942.
- ¹⁶⁷Ricardo, N. M. P. S., Feitosa, J. P. A., Silveira, E. R., Almeida Neto, M. Some roles of methanol-soluble fraction of rubber from *Manihot glaziovii*. Part 1. Sitosterol and fatty acids. *Polym. Bull.* **2001**, 46, 107-114.
- ¹⁶⁸Guillén, M. D., Cabo, N. Some of the most significant changes in the Fourier transform infrared spectra of edible oil under oxidative conditions. *J. Sci. Food Agric.* **2000**, 80, 2028-2036.
- ¹⁶⁹Ng, S. K., Lai, P. T. Simultaneous determination of copper, manganese, iron, and calcium in natural rubber by emission spectrography. *Applied Spectroscopy* **1972**, 26, 369-372.
- ¹⁷⁰Rippel, M. M., Leite, C. A. P., Galembeck, F. Elemental mapping in natural rubber latex films by electron energy loss spectroscopy associated with transmission electron microscopy. *Anal. Chem.* **2002**, 74, 2541-2546.
- ¹⁷¹Newbury, D. E. "Electron beam-specimen interactions in the analytical electron microscopy", in: Joy, A. D., Roming Jr., A. D., Goldstein, J. I. (Eds.), *Principles of Analytical Electron Microscopy*, Plenum Press, New York, **1986**, 8.
- ¹⁷²Klotz, S., von Seggern, J., Kunz, M., Cantow, H. J. Imaging polymer interfaces by specific electron-microscopy and electron energy-loss spectroscopy. *Polym. Commun.*, **1990**, 31, 332-335.
- ¹⁷³^aMartin, J. M., Varlot, K., Quet, C., Kihn, J. Towards sub-nanometer scale EELS analysis of polymers in the TEM. *Ultramicroscopy* **1997**, 68, 123-133; ^bMartin, J. M., Vacher, B., Ponsonnet, L., Dupuis, V. Chemical bond mapping of carbon by image-spectrum EELS in the second derivative mode. *Ultramicroscopy* **1996**, 65, 229-238.
- ¹⁷⁴Choi, S. S., Park, B. H., Song, H. Influence of filler type and content on properties of styrene-butadiene rubber (SBR) compound reinforced with carbon black or silica. *Polym. Advan. Technol.* **2004**, 15, 122-127.
- ¹⁷⁵Li, Y.B., Wang, M. J., Zhang, T., Zhang, F. H., Fu, X. M. Study on dispersion morphology of silica in rubber. *Rubber Chem. Technol.* **1994**, 67, 693-699.
- ¹⁷⁶Bazgir, S., Katbab, A. A., Nazockdast, H. Silica-reinforced dynamically vulcanized ethylene-propylene-diene monomer/polypropylene thermoplastic elastomers: Morphology, rheology, and dynamic mechanical properties. *J. Applied Polym. Sci.* **2004**, 92, 2000-2007.
- ¹⁷⁷Wang, M. J. Effect of polymer-filler and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcanizates. *Rubber Chem. Technol.* **1998**, 71, 520-589.
- ¹⁷⁸Ladouce-Stelandre, L., Bomal, Y., Flandin, L., Labarre, D. Dynamic mechanical properties of precipitated silica filled rubber: Influence of morphology and coupling agent. *Rubber Chem Technol.* **2003**, 76, 146-159.

- ¹⁷⁹Schaefer, D. W., Chen, C. Y. Structure optimization in colloidal reinforcing fillers: Precipitated silica. *Rubber Chem. Technol.* **2002**, 75, 773-793.
- ¹⁸⁰Ibarra L, Alzorriz M. Ionic elastomers based on carboxylated nitrile rubber and calcium oxide. *J. Applied Polym. Sci.* **2003**, 87, 805-813.
- ¹⁸¹Barmatov EB, Pebalk DA, Barmatova MV, Shibaev VP. Side-chain functionalized liquid-crystalline polymers and blends. IX. Phase behavior and structure of comb-shaped liquid-crystalline ionomers containing calcium ions. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2001**, 39, 3953-3959.
- ¹⁸²Mandal UK, Tripathy DK. Dynamic mechanical properties of an ionic elastomer based on carboxylated nitrile rubber - Effect of calcium carbonate and clay. *Kaut. Gummi Kunstst.* **1997**, 50, 630-633.
- ¹⁸³Ma, X., Sauer, J. A, Hara, M. Poly(methyl methacrylate based ionomers. 1. Dynamic mechanical properties and morphology. *Macromolecules* **1995**, 28, 3953-3962.
- ¹⁸⁴Rubber composition for the sidewall of a tire and a pneumatic using the same. Sumitomo Rubber Ind. Patent Number US6780915, **2004**. Deproteinized natural rubber latex, method of preparing the same, rubber product using the same, and proteolytic agent for deproteinized natural rubber latex. Sumitomo Rubber Ind. Patent Number EP1234836, **2002**. Improvements in or relating to the lining of rubber articles. Int Latex Processes Ltd. Patent Number GB522683, **1940**.
- ¹⁸⁵Natural Rubber Latex: Its significance in many spheres. The International Rubber Research and Development Board. No site
<http://www.irrdb.com/IRRDB/NaturalRubber/GeneralStatement.htm>
- ¹⁸⁶Blackley, D. C. Polymers Latices; Chapman & Hall: Glasgow, **1997**, vol. 3, capítulo 17.
- ¹⁸⁷Tangboriboonrat, P., Tiyapiboonchaiya, C., Lerthittrakul, C. New evidence of the surface morphology of deproteinized natural rubber particles. *Polym. Bull.* **1998**, 41, 601-608.
- ¹⁸⁸Wood, D. F., Cornish, K. Microstructure of purified rubber particles. *Int. J. Plant. Sci.* **2000**, 161, 435-445.
- ¹⁸⁹Rippel, M. M., Leite, C. A. P., Lee, L-T, Galembeck, F. Direct imaging and elemental mapping of microgels in natural rubber particles. *Colloid Polymer Sci.* **2005**, 283, 570-574.
- ¹⁹⁰Berry, L. G. Powder Diffraction File. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, **1973**.
- ¹⁹¹Leite, C. A P., Galembeck, F. Nanocrystalline domain identification in gold films, by backscattered electron imaging and energy-filtered transmission electron microscopy. *J. Colloid Interf. Sci.* **2001**, 235, 4-8.
- ¹⁹²Allen, P. W., Bristow, G. M. The gel phase in the natural rubber. In Blackley, D. C. Polymers Latices; Chapman & Hall: Glasgow, **1997**, vol. 2, p. 86.
- ¹⁹³Hwa, J. C. H. Mechanism of film formation from latexes. Phenomenon of flocculation. *J. Polym. Sci. Part A* **1964**, 2, 785-796.
- ¹⁹⁴Chesters, S., Wen, H. Y., Lundin, M., Kasper, G. Fractal-based characterization of surface texture. *App. Surface Sci.* **1989**, 40, 185-192.
- ¹⁹⁵Chesters, S., Wang, H. C., Kasper, G. A fractal-based method for describing surface texture. *Solid State Technol.* **1991**, 34, 73-77.
- ¹⁹⁶Weast, R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, Boca Raton, **1979**.
- ^{197a}Bac, N. V., Terlemezyan, L., Mihailov, M. On the stability and in situ epoxidation of natural rubber in latex by performic acid. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, 42, 2965-2973. ^bBac,

- N. V., Terlemezyan, L., Mihailov, M. On the stability of natural rubber latex acidified by acetic acid and subsequent exoxidation by peracetic acid. *Eur. Polym. J.* **1991**, 27, 557-563.
- ¹⁹⁸Chaudhari, C. V., Bhardwaj, Y. K., Patil, N. D., Dubey, K. A., Kumar, V., Sabharwal, S. Radiation-induced vulcanization of natural rubber latex in presence of styrene-butadiene rubber latex. *Radiat. Phys. Chem.* **2005**, 72, 613-618.
- ¹⁹⁹Groves, S., Lehrle, R. Pyrolysis mechanisms of natural-rubber deduced from the dependence of product yields on sample-size. *Eur. Polym. J.* **1992**, 28, 373-378.
- ²⁰⁰McNeill, I. C., Gupta, S. N. Degradation of polymer blends.11. Blends of polystyrene with polyisoprene. *Polym. Deg. Stab.* **1980**, 2, 95-111.
- ²⁰¹Rodrigues, F. H. A., Santos, E. F., Feitosa, J. P. A., Ricardo, N. M. P. S., De Paula, R. C. M. Ozonation of unstretched natural rubber: Part I. Effect of film thickness. *Rubber Chem. Technol.* **2001**, 74, 57-68.
- ²⁰²Tkác, A., Kellö, V. Study by infrared spectrography of the reaction kinetics of the aging of natural rubber. II. Experiments on the effect of light. *Rubber Chem. Technol.* **1955**, 28, 383-411.
- ²⁰³Morrison, R., Boyd, R. Química Orgânica; Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, **1996**, 13^a ed., p. 681.
- ²⁰⁴Crawford, R. J. *Plastics Engineering*. Butterworth Heinemann, Third edition, Oxford, **1998**, p. 137.
- ²⁰⁵Rodriguez, F. *Principles of Polymer Systems*. Hemisphere, Second Edition, New York, **1982**, p. 243.
- ²⁰⁶Sawyer, L. C., Grubb, D. T. *Polymer Microscopy*. Chapman Hall, Oxford, **1996**, second edition, 154-157.
- ²⁰⁷van de Witte, P., Dijkstra, P.J., van den Berg, J., Feijen, J., Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation.. *J. Memb. Sci.*, **1996**,117, 1.
- ²⁰⁸Rabinowitch, E. and Epstein, L. F. Polymerization of dyestuffs in solution. Thionine and methylene blue. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 69-78.
- ²⁰⁹Michaelis, L. Reversible polymerization and molecular aggregation. *J. Phys. Chem.* **1949**, 54, 1-17.
- ²¹⁰Hillson, P. J. and Mckay, R. B. Metachromasy. *Nature*, **1966**, 210, 297.
- ²¹¹Shirai, M., Nagatsuka, T., Tanaka, M. Interaction between dyes and polyelectrolytes. VI. Metachromatic behavior of methylene blue induced by potassium poly(vinyl sulfate) and its homologs. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1977**, 15, 2083-2095.
- ²¹²Mckay, R. B., Hillson, P. J. Metachromatic behavior of dyes in solution. Interpretation on the basis of interaction between dye ions and counter-ions. *T. Faraday Soc.* **1965**, 61, 1800-1810.
- ²¹³a.Fujita, T., Bujdák, J. The aggregation of methylene blue in montmorillonite dispersions. *Clay Miner.* **2002**, 37, 121-133. b. Komadel, P., Bujdák, J. Interaction of methylene blue with reduced charge montmorillonite. *J. Phys, Chem. B* **1997**, 101, 9065-9068.
- ²¹⁴a. Braswell, E.H. Evidence for the trimerisation in aqueous solutions of methylene blue. *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 2477-2483. b. Braswell, E. H. and Lary, J. Equilibrium-sedimentation studies of some self-associating cationic dyes. *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 1573-1578.
- ²¹⁵Zhao, Z., Malinowski, E. R. Window factor analysis of methylene blue in water. *J. Chemometrics* **1999**, 13, 83-94.

- ²¹⁶Bergmann, K., O'Konski, C. T. O. A spectroscopy study of methylene blue monomer, dimer, and complexes with montmorillonite. *J. Phys. Chem.* **1963**, 67, 2169-2177.
- ²¹⁷Pandit, P., Basu, S. Removal of organic dyes from water by liquid-liquid extraction using reverse micelles. *J. Colloid Interf. Sci.* **2002**, 245, 208-214.
- ²¹⁸Liu, Q. and Jiao, Q. Mechanism of methylene blue action and interference in the heparin assay. *Spectros. Letters* **1998**, 31, 913-924.
- ²¹⁹Lewis, G. N., Goldshmid, O., Magel, T. T. and Bigeleisen, J. Dimeric and other forms of methylene blue: absorption and fluorescence of the pure monomer. *J. Amer. Chem. Soc.* **1941**, 65, 1150-1154.
- ²²⁰Blackley, D. C. *Polymers Latices*; Chapman & Hall: Glasgow, **1997**, vol. 3, capítulo 16.
- ²²¹Koppel, D. E. Analysis of macromolecular polydispersity in intensity correlation spectroscopy: the methods of cumulants. *J. Chem. Phys.* **1972**, 57, 4814-4820.
- ²²²Bohidar, H. B., Antony, T., Saxena, A. Dynamic light scattering study of gelatin-surfactant interactions. *J. Phys. Chem B* **1998**, 102, 5063-5068.
- ²²³Johnston, K. P., O'Neill, M. L., Yates, M. Z., Webber, S., DeSimone, J. M., Betts, D. E., Canelas, D. A. Emulsion stabilization and flocculation in CO₂. 2. Dynamic light scattering. *Macromolecules* **1997**, 30, 5060-5067.
- ²²⁴Arriagada, J. C., Burckhardt, W., Feltz, A. The influence of the water content on absorption and dispersion behaviour of calcium metaphosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **1987**, 91, 375-385.
- ²²⁵Corbridge, D. E. C., Lowe, E. J. Quantitative infrared analysis of condensed phosphates. *Anal. Chem.* **1955**, 27, 1383-1385.
- ²²⁶Cornilsen, B. C., Condrate, R. A. The vibrational spectra of α -alkaline earth pyrophosphates. *J. Solid State Chem.* **1990**, 23, 375-382.
- ²²⁷De Souza, E. F., Da Silva, M. D. C. V. M., Galembeck, F. Improved latex film-glass adhesion under wet environments by using an aluminum polyphosphate filler. *J. Adhes. Sci. Technol.* **1999**, 13, 357-378.
- ²²⁸Lima, E. C. O. Tese de Doutorado. Instituto de Química, UNICAMP. **1995**.
- ²²⁹Rubin, I. B., Determination of optimum pH for analysis of inorganic phosphates mixtures by ³¹P nuclear magnetic resonance spectroscopy by a simplex procedure. *Anal. Letters* **1984**, 17, 1259-1267.
- ²³⁰Gard, D. R., Burguin, J., Gard, J. K. Quantitative analysis of short-chain phosphate by phosphorus ³¹P NMR magnetic resonance and interlaboratory comparison with infrared and chromatographic methods. *Anal. Chem.* **1992**, 64, 557-561.
- ²³¹Waki, H., Hatano, M. The protonation constants and ³¹P NMR of tetra-, penta-, hexa- and heptapolyphosphates. *Polyhedron* **1982**, 1, 69-75.
- ²³²Lima, E. C. D., Neto, J. M.M., Fujiwara, F.Y., Galembeck, F. Aluminum polyphosphate thermoreversible gels: A study by P-31 and Al-27 NMR spectroscopy. *J. Colloid Interf. Sci.* **1995**, 176, 388-396.
- ²³³Gloneck, T., Van Wazer, J. R., Mudgett, M., Myers, T. C. Cyclic metaphosphates from hydrolysis of the products from phosphoric acid condensation with carbodiimides. *Inorganic Chemistry* **1972**, 11, 567-570.
- ²³⁴Macdonald, J. C., Mazurek, M. Phosphorus magnetic resonance spectra of open-chain linear polyphosphates. *J. Magn. Res.* **1987**, 72, 61-74.
- ²³⁵Joly, S., Garnaud, G., Ollitrault, R., Bokobza, L., Mark, J. E. Organically modified layered silicates as reinforcing fillers for natural rubber. *Chem. Mat.* **2002**, 14, 4202-4208.

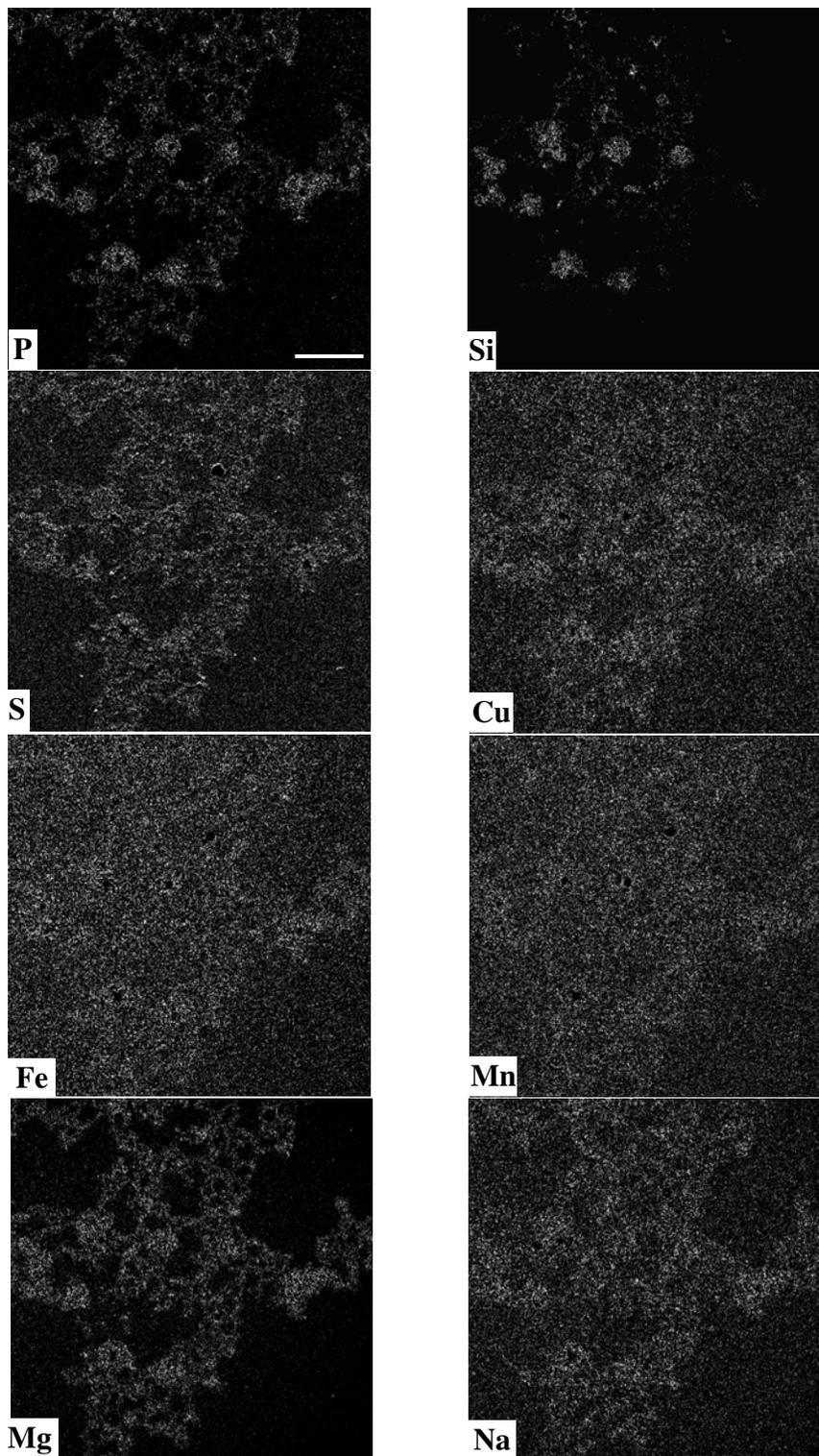
- ²³⁶Arroyo, M., López-Manchado, M. A., Herrero, B. Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds. *Polymer* **2003**, 44, 2447-2453.
- ²³⁷Nair, K. G., Dufresne, A. Crab shell chitin whisker reinforced natural rubber nanocomposites. 2. Mechanical behavior. *Biomacromolecules* **2003**, 4, 666-674.
- ²³⁸Bruson, H. A., Sebrell, L. B., Vogt, W. W. Isolation of the natural oxidation inhibitors of crude Hevea rubber. *Ind. Eng. Chem.* **1927**, 19, 1187-1191.
- ²³⁹Nadarajah, M., Tirimane, A. S. L., Coomarasamy, A., Kasinathan, S. *Quart. J.* **1971**, 48, 202.
- ²⁴⁰Hasma, H., Othman, A. B. Role of some non-rubber constituents on thermal oxidative ageing of natural rubber. *J. Nat. Rubber Res.* **1990**, 5, 1-8.
- ²⁴¹Kawahara, S. et al. Plasticization and crystallization of *cis*-1,4 polyisoprene mixed with methyl linolate. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. Ed.* **1995**, 33, 753-758.
- ²⁴²Heller, H., Schaefer, M., Schulten, K. Molecular –dynamics simulation of a bilayer of lipids in the gel and in the liquid-crystal phases. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8343-8360.
- ²⁴³Arnold, A. R., Evans, P. *J. Nat. Rubb. Res.* **1991**, 6, 2.
- ²⁴⁴Britez, R. M., Watanabe, T., Jansen, S., Reissmann, C. B., Osaki, M. The relationship between aluminium and silicon accumulation in leaves of *Faramea marginata* (Rubiaceae). *New Phytologist* **2002**, 156, 437-444.
- ²⁴⁵Tangboriboonrat, P., Polpanich, D., Suteewong, T., Sanguansap, K., Paiphansiri, U., Lerthittrakul, C. Morphology of peroxide-prevulcanised natural rubber latex: effect of reaction time and deproteinisation. *Colloid Polym. Sci.* **2003**, 282, 177-181.
- ²⁴⁶Tangboriboonrat, P., Tiyapiboonchaiya, C., Lerthittrakul, C. New evidence of surface morphology of deproteneized natural rubber particles. *Polymer Bulletin* **1998**, 41, 601-608.
- ²⁴⁷Rippel, M. M., Leite, C. A. P., Lee, L-T., Galembeck, F. Formation of calcium crystallites in dry natural rubber particles. *J. Colloid Interf. Sci.* **2005**, 288, 449-456.
- ²⁴⁸Katz, A. K., Glusker, J. P., Beebe, S. A., Bock, C. W. Calcium ion coordination: A comparison with that of beryllium, magnesium, and zinc. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5752-5763.
- ²⁴⁹Jernigan, R., Raghunathan, G., Bahar, I. Characterization of interactions and metal-ion binding-sites in proteins. *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1994**, 4, 256-263.
- ²⁵⁰Dudev, T., Lin, Y., Dudev, M., Lim, C. A combined experimental and theoretical study of divalent metal ion selectivity and function in proteins: Application to E-coli ribonuclease H1. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9318-9328.
- ²⁵¹Yang, W., Jones, L. M., Isley, L., Ye, Y., Lee, H-W., Wilkins, A., Liu, Z., Hellinga, H. W., Malchow, R., Ghazi, M., Yang, J. J. Rational design of a calcium-binding protein. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6165-6171.
- ²⁵²Dudev, T., Lim, C. Principles governing Mg, Ca, and Zn binding and selectivity in proteins. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 773-787.
- ²⁵³MacGregor, E. A., Greenwood, C. T. *Polymers in Nature*. John Wiley, Chichester, **1980**.
- ²⁵⁴Keslerek, A. J. Influência da variação dos agentes emulsionantes na heterogeneidade de filmes de látex. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp **2002**, 143.
- ²⁵⁵Juhué, D., Wang, Y., Lang, J., Leung, O., Goh, M. C., Winnik, M. A. Surfactant exudation in the presence of a coalescing aid in latex films studied by atomic-force microscopy. *J. Polym. Sci. B* **1995**, 33, 1123-1133.
- ²⁵⁶Joanicot, M., Wong, K., Richard, J., Maquet, J., Cabane, B. Ripening of cellular latex films. *Macromolecules* **1993**, 26, 3168-3175.

- ²⁵⁷Lin, F., Meier, D. J. A Study of latex film formation by atomic force microscopy. 1. A comparison of wet and dry conditions. *Langmuir* **1995**, 11, 2726-2733.
- ²⁵⁸Tarachiwin, L., Sakdapipanich, J. T., Tanaka, Y. Gel formation in natural rubber latex: 2. Effect of magnesium ion. *Rubber Chem. Technol.* **2004**, 76, 1185-1193.
- ²⁵⁹Li, S-D., Yu, H-P., Peng, Z., Zhu, C-S., Li, P-S. Study on thermal degradation of sol and gel of natural rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 75, 1339-1344.
- ²⁶⁰Burfield, D. R., Gan, S. N. Nonoxidative crosslinking reactions in natural-rubber. 1. Determination of crosslinking groups. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1975**, 13, 2725-2734.
- ²⁶¹Chen, G.-N.; Chen, K.-N.. Hybridization of aqueous-based polyurethane with glycidyl methacrylate copolymer. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 71, 903-913.
- ²⁶²Buruiana, T., Buruiana, E. C. Synthesis and characterization of polyurethane anionomers with bisazoaromatic chromophores and carboxylate groups. *J. Polym. Sci. Part A- Polym. Chem.* **2004**, 42, 5463-5470.
- ²⁶³Lahor, A., Nithitanakul, M., Grady, B. P. Blends of low-density polyethylene with nylon compatibilized with a sodium-neutralized carboxylate ionomer. *European Polym. J.* **2004**, 40, 2409-2420.
- ²⁶⁴Matsunaga, K., Nakagawa, K., Sawai, S., Sonoda, O., Tajima, M., Yoshida, Y. Synthesis and characterization of polyurethane anionomers. *J. Applied Polym. Sci.* **2005**, 98, 2144-2148.
- ²⁶⁵Fujiyama M, Yamane K, Ayama K, Inata, H. Rheological properties of ionically crosslinked poly(propylene)-type thermoplastic elastomers. *J. Applied Polym. Sci.* **2002**, 86, 2887-2897.
- ²⁶⁶Tangpakdee, J. S., Tanaka, Y., Jacob, J. L., D'Auzac, J. Characterization of *Hevea brasiliensis* rubber from virgin trees: a possible role of cis-polyisoprene in unexploited tree. *Rubber Chem. Technol.* **1999**, 72, 299-307.
- ²⁶⁷Kawahara, S., Inomata, Y., Tanaka, Y., Ohya, N. Solution-grown crystal of cis-1,4-polyisoprene. *Polymer* **1997**, 38, 4113-4116.
- ²⁶⁸Eng, A. H., Ejiri, S., Kawahara, S., Tanaka, Y. Structural characteristics of natural rubber-role of ester groups. *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.* **1994**, 53, 5-14.
- ²⁶⁹Kadir, A. A. S. A. Advances in natural rubber production. *Rubber Chem. Technol.* **1994**, 67, 537-548.
- ²⁷⁰Shriver, D. F., Atkins, P. W., Langford, C. H. Inorganic Chemistry. W. H. Freeman, New York, **1990**.
- ²⁷¹Linse, P., Rescie, J. Charged colloidal solutions with short flexible counterions. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 7852-7857.
- ²⁷²Larsen, A.E., Grier, D. G. Like-charge attractions in metastable colloidal crystallites. *Nature* **1997**, 385, 230-233.
- ²⁷³Grier, D. G. Colloids - A surprisingly attractive couple. *Nature* **1998**, 393, 621-623.
- ²⁷⁴Bowen, W.R., Sharif, A.O. Long-range electrostatic attraction between like-charge spheres in a charged pore. *Nature* **1998**, 393, 663-665.
- ²⁷⁵Wu, J. Z., Bratko, D., Blanch, H. W., Prausnitz, J. M. Effect of three-body forces on the phase behavior of charged colloids. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 3360-3365.
- ²⁷⁶Azevedo, M. M. M., Bueno, M. I. M. S., Davanzo, C. U., Galembeck, F. Coexistence of liquid phases in the sodium polyphosphate-chromium nitrate-water system. *J. Colloid Interf. Sci.* **2002**, 248, 185-193.

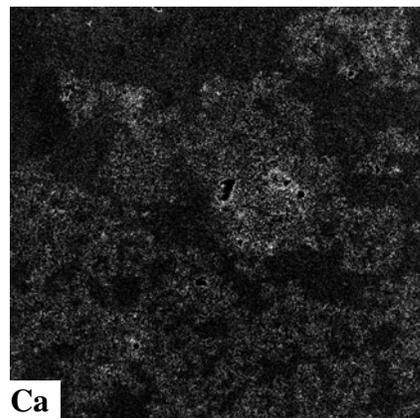
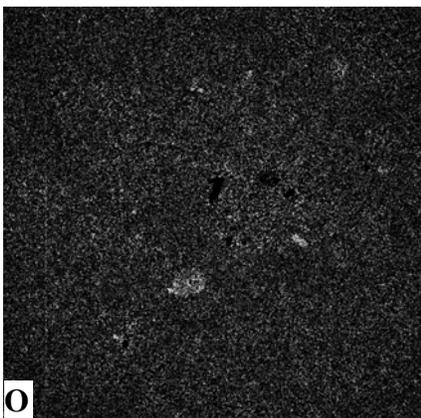
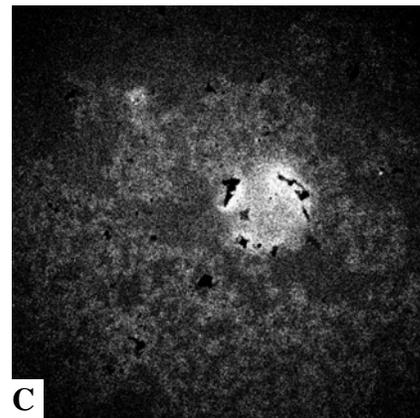
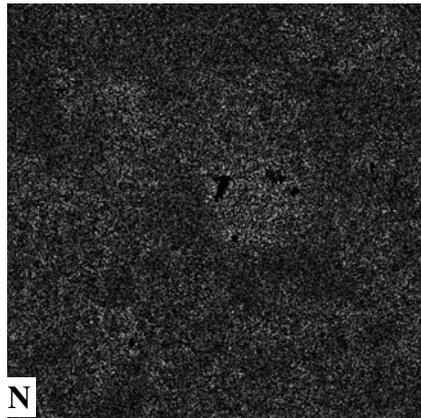
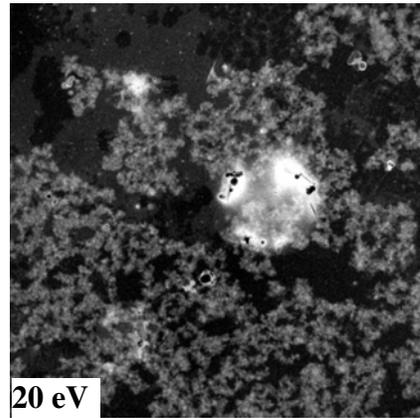
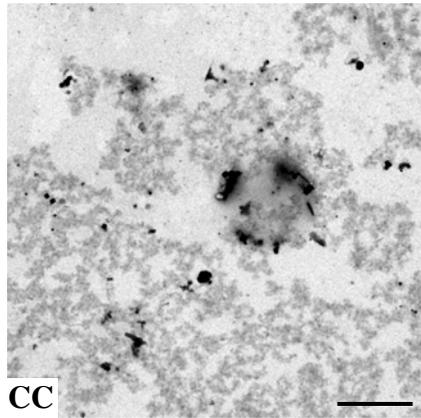
²⁷⁷Rippel, M. M., Costa, C. A., Galembeck, F. Natural rubber latex modification by sodium polyphosphate: a SPM study on the improved latex adhesion to glass sheet. *Polymer* **2004**, 45, 3367-3375.

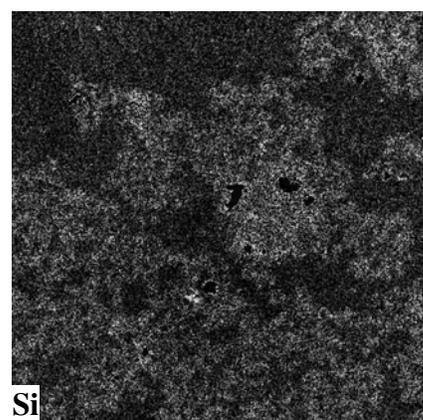
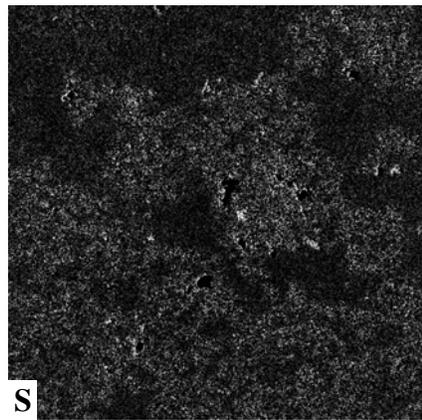
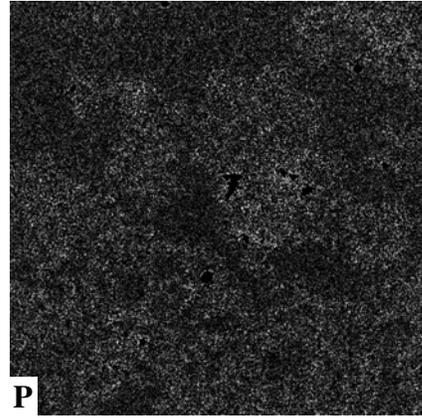
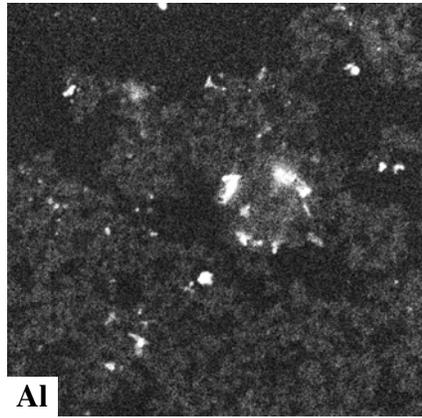
Anexo I: Imagens Adicionais às Apresentadas no Texto da Tese. Filmes de FB.

1. Mapas elementares de fósforo (P), silício (Si), ferro (Fe), cobre (Cu), manganês (Mn), enxofre (S) e magnésio (Mg) obtidas do filme da FB. Barra de escala: 1000 nm.



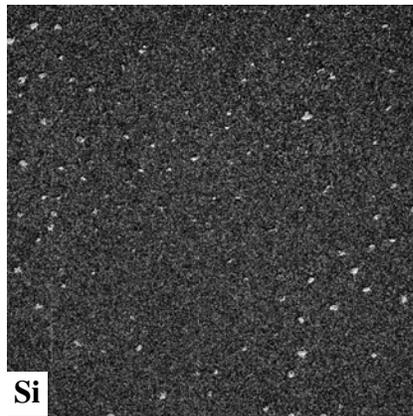
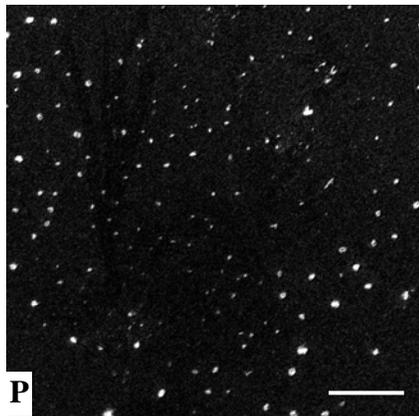
II. Imagem de campo claro, energia filtrada (20 eV), mapas elementares de nitrogênio (N), carbono (C), oxigênio (O), cálcio (Ca), alumínio (Al), fósforo (P), enxofre (S) e silício (Si) de outro filme da FB. Barra de escala = 2000 nm.





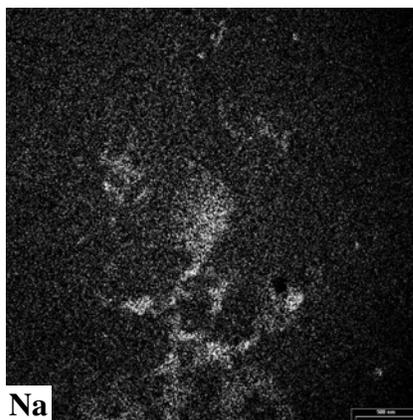
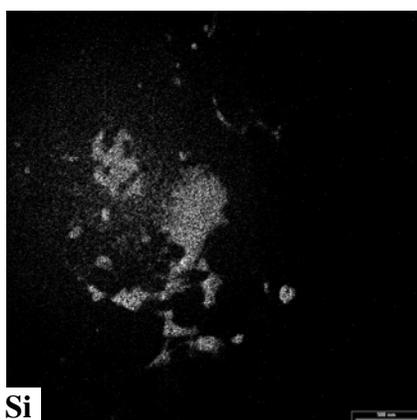
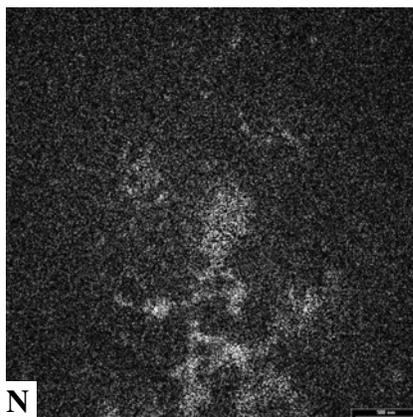
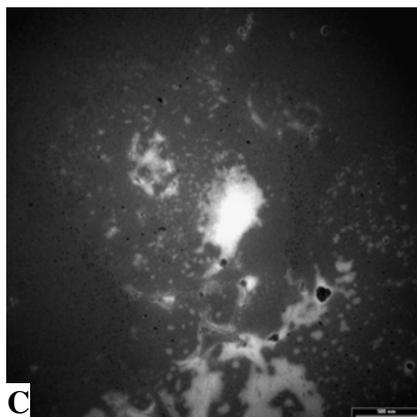
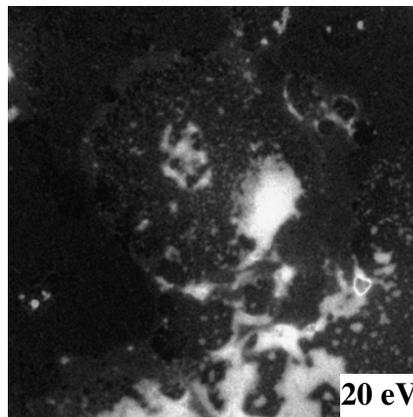
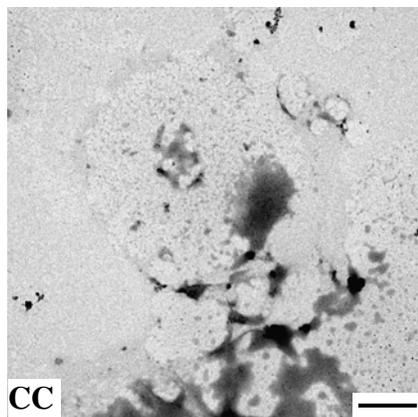
Anexo II: Imagens Adicionais às Apresentadas no Texto da Tese. Filmes de FBD.

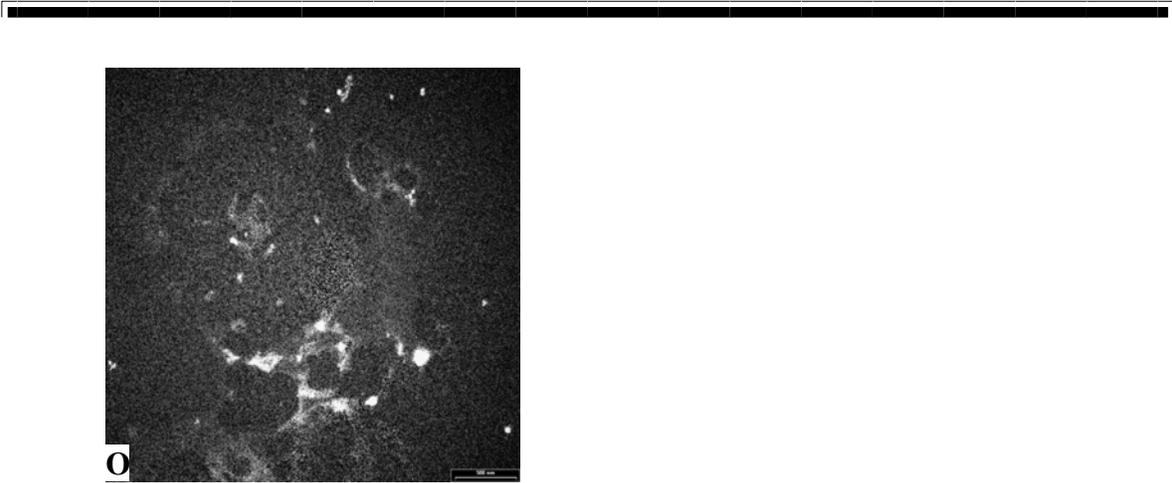
1. Mapas elementares de fósforo (P) e silício (Si) do filme da FBD. Barra de escala: 2000 nm.



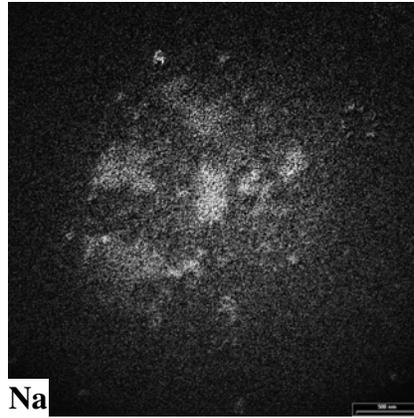
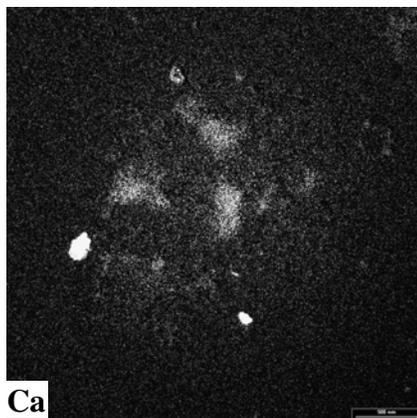
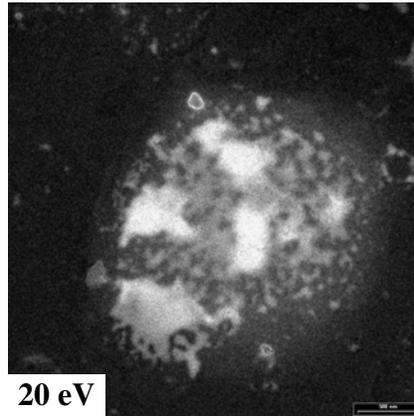
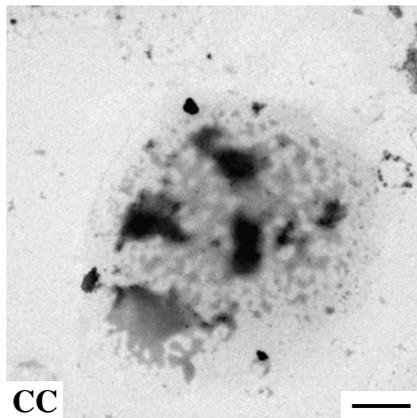
Anexo III: Imagens Adicionais às Apresentadas no Texto da Tese. Filmes de FBA.

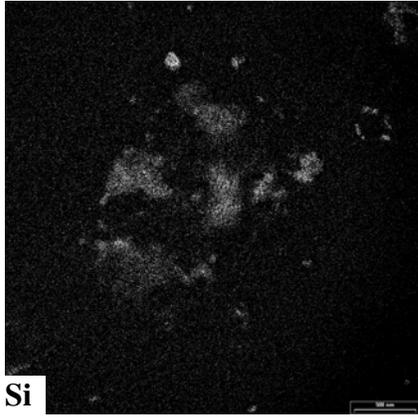
1. Imagem de campo claro (CC), de energia filtrada (20 eV) e mapas elementares de carbono (C), nitrogênio (N), silício (Si) e sódio (Na) e oxigênio de uma submonocamada da FBA. Barra de escala: 500 nm.





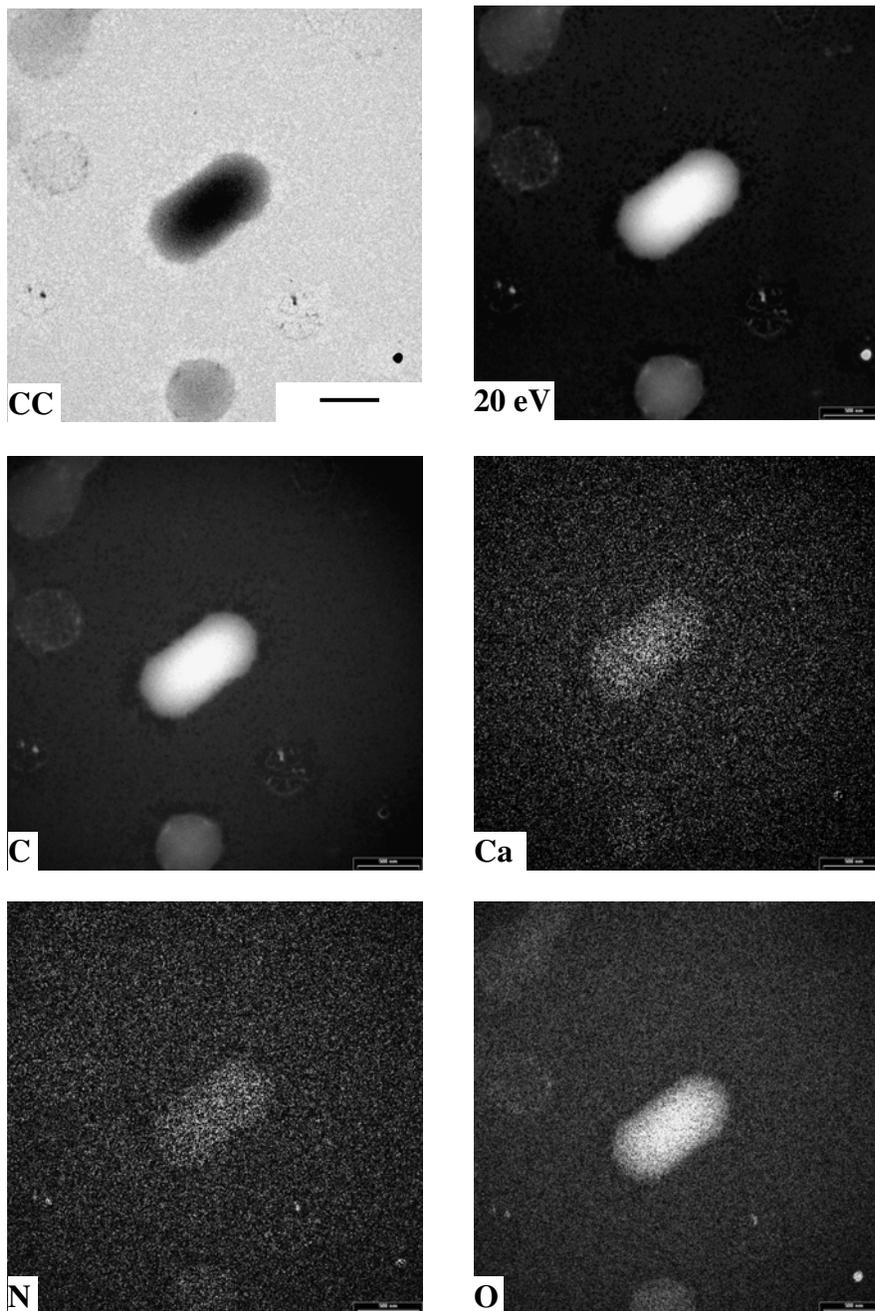
2. Outro conjunto de imagens obtidas para um filme da FBA: imagem de campo claro (CC), de energia filtrada (20 eV) e mapas elementares de cálcio (Ca), sódio (Na) e silício (Si). Barra de escala: 500 nm.





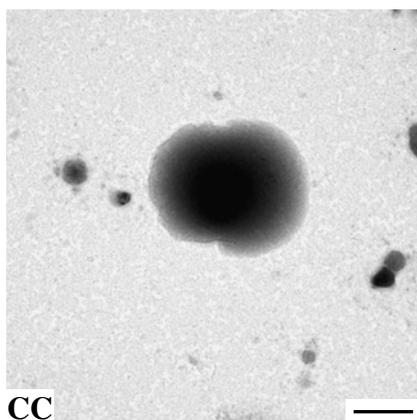
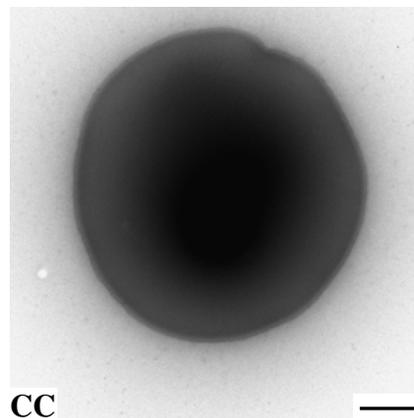
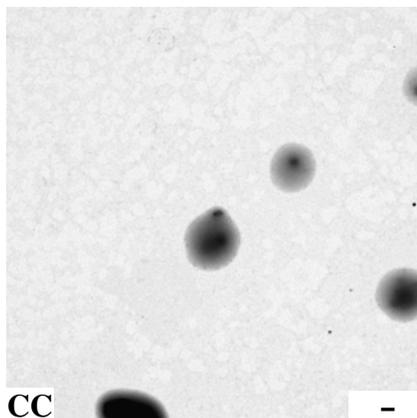
Anexo IV: Imagens Adicionais às Apresentadas no Texto da Tese. Filmes de FBAD.

1. Imagem de campo claro (CC), de energia filtrada (20 eV) e mapas elementares de carbono (C), cálcio (Ca), nitrogênio (N) e oxigênio (O) de uma submonocamada da FBAD. Barra de escala: 500 nm.

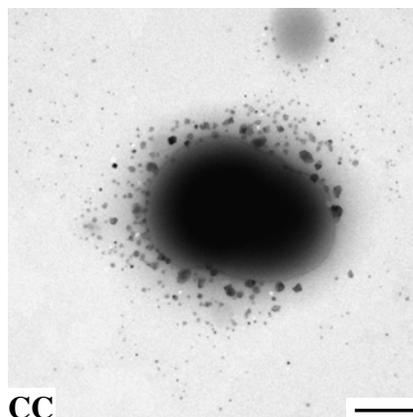
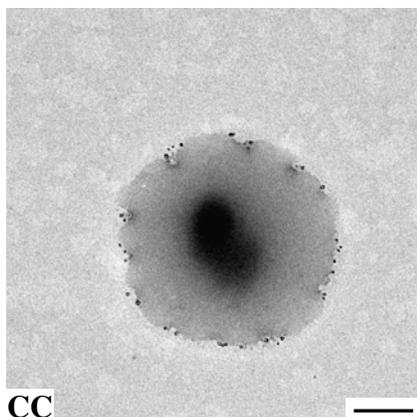


Anexo V: Imagens Adicionais às Apresentadas no Texto da Tese. Partículas de FB.

1. *Imagens de campo claro (CC) de partículas de borracha da FB de amostras diferentes preparadas pela secagem do látex e analisadas após 2 horas de secagem. Barra de escala: 500 nm.*

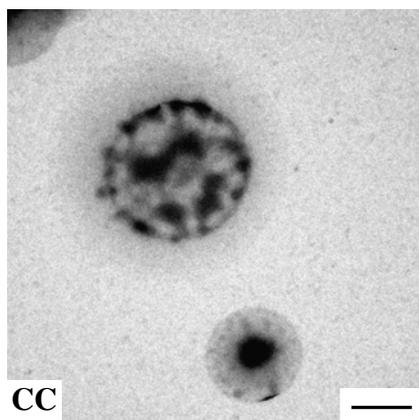
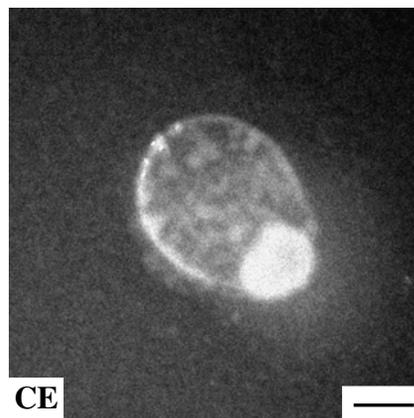
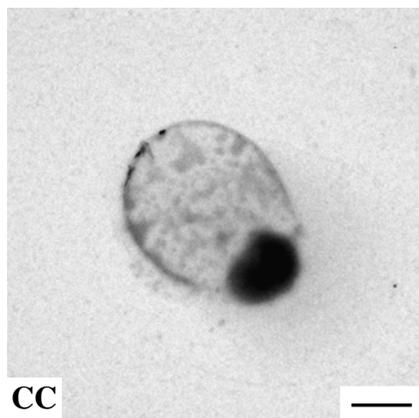


2. *Imagens de campo claro (CC) de partículas de borracha da mesma amostra da FB preparadas pela secagem do látex e analisadas após 1 semana. Barra de escala: 500 nm.*



Anexo VI: Imagens Adicionais às Apresentadas no Texto da Tese. Partículas de FBA.

1. *Imagens de campo claro (CC) e campo escuro (CE) de partículas de borracha da FBA preparada pela secagem do látex e analisadas após seis meses de secagem. Barra de escala: 500 nm.*



Anexo VII

Tabela 1. Valores de concentração (em ppm) obtidos para cada ponto amostrado no filme da SolTol.

X	Y	S	P	Ca	Si	K	Al	Fe
0	0	595.7	225.2	92.3	59.2	35.3	0	0
-10	0	618.2	227.1	90.3	0	46.1	0	0
-20	0	654.1	234.1	89.0	0	50.5	0	0
-30	0	443.5	189.6	84.6	45.9	0	0	0
10	0	675.1	225.9	93.7	61.5	35.5	0	0
20	0	662.8	229.3	90.4	64.9	44.9	0	0
30	0	630.8	113.4	84.6	0	0	176.2	0
0	10	485.5	236.8	90.9	0	56.8	0	0
0	20	458.7	206.8	83.3	0	37.7	0	0
0	30	547.3	179.7	86.9	48.8	0	0	0
0	-10	563.1	212.5	92.7	61.3	41.7	0	0
0	-20	635.6	271.7	97.3	0	75.5	0	0
0	-30	494.3	197.8	87.2	0	0	0	0
-10	10	488.0	220.4	87.6	0	44.8	0	0
-20	20	368.9	180.6	78.4	43.9	0	0	0
10	10	512.2	234.7	94.9	0	63.9	0	0
20	20	435.4	191.4	88.9	57.6	0	0	1
10	-10	502.1	221.0	93.8	0	38.8	0	1.3
20	-20	481.4	198.9	91.2	54.3	0	0	0
-10	-10	633.6	251.6	93.0	0	68.7	0	0
-20	-20	429.1	184.0	95.8	78.0	23.8	0	2.6
-10	25	396.6	179.0	82.2	0	0	0	0
10	25	398.1	177.1	84.4	0	0	0	0
25	10	618.9	197.4	87.8	48.4	0	0	1
25	-10	471.5	189.5	87.6	61.9	0	0	0
10	-25	471.1	203.9	92.0	59.7	0	0	0
-10	-25	589.1	205.2	93.3	0	31.5	0	0
-25	-10	621.4	190.2	82.1	47.3	0	0	0
-25	10	456.9	180.0	82.4	48.1	0	0	0

Tabela 2. Valores de concentração (em ppm) obtidos para cada ponto amostrado no filme da GelTol

X	Y	Na	K	S	P	Ca	Si	Br	Fe
0	0	1699.4	677.1	559.7	376.4	110.1	80.0	1	0
-10	0	2251.8	546.2	530.6	270.5	89.0	83.6	1.2	4.9
-20	0	0	170.2	545.1	234.1	92.5	0	0	0
-30	0	0	0	427.0	193.0	88.2	0	0	0
10	0	0	187.0	580.6	249.7	93.8	0	0	0
20	0	0	35.6	587.1	224.2	98.4	53.9	0	0
30	0	0	0	457.4	196.0	94.8	49.9	0	0
0	10	2253.7	967.2	563.4	393.4	118.6	0	1.1	0
0	20	1506.4	346.6	542.7	275.0	95.9	0	1	0
0	30	0	26.2	367.7	183.3	92.7	41.8	0	0
0	-10	2203.0	1041.4	559.4	484.4	111.9	0	1.0	0
0	-20	0	0	418.4	206.6	96.3	45.9	0	0
0	-30	0	0	448.7	200.6	90.2	0	0	0
-10	-10	1732.4	469.9	562.7	303.9	98.8	77.2	1	0
-20	-20	0	0	445.0	203.9	93.8	0	0	0
-10	10	0	244.0	551.8	217.5	91.9	0	0	0
-20	20	0	173.6	492.8	232.9	92.3	68.1	0	0
10	10	0	72.7	513.2	229.6	95.4	48.0	0	0
20	20	0	0	408.0	197.0	91.7	0	0	0
10	-10	0	0	0	0	0	0	0	0
20	-20	0	0	455.3	203.4	96.5	0	0	0
-25	-10	0	23.0	426.5	207.2	99.9	0	0	1
-25	10	0	0	450.7	204.7	92.7	0	0	0
-10	25	0	0	460.2	206.5	94.1	0	0	0
10	25	0	0	439.0	206.0	94.1	0	0	0
25	10	1057.6	0	423.4	200.2	91.1	0	0	0
25	-10	0	0	532.1	200.7	93.0	0	0	0
10	-25	0	20.5	436.4	193.9	88.9	51.0	0	4.9
-10	-25	1119.6	43.3	441.8	213.9	90.4	0	0	0

Tabela 3. Valores de concentração (em ppm) obtidos para cada ponto amostrado no filme da SolATol.

X	Y	S	P	Ca	Si	Fe	Na	K	Al
0	0	493.5	194.4	92.1	61.7	1.8	-	0	0
-10	0	573.6	181.9	93.2	0	0	1614.5	0	0
-20	0	627.6	191.6	96.5	0	0	0	0	0
-30	0	345.4	102.3	84.1	69.9	3.1	1318.2	63.4	0
10	0	502.7	181.9	87.3	0	0	0	0	0
20	0	536.5	182.4	94.6	0	0	1835.4	0	0
30	0	345.1	167.4	87.9	50.6	0	0	0	0
0	10	670.5	196.9	94.8	0	0	0	0	0
0	20	464.8	183.1	87.4	0	0	0	0	0
0	30	461.8	179.2	87.5	42.0	0	0	0	0
0	-10	641.6	215.9	92.6	71.6	2.2	0	160.7	0
0	-20	613.6	199.5	87.7	60.2	0	0	0	0
0	-30	641.4	115.6	87.4	0	0	0	0	142.5
-10	-10	731.8	211.5	99.6	0	0	2407.3	0	0
-20	20	492.2	189.1	89.2	54.8	0	0	0	0
10	10	508.9	176.6	89.6	0	0	0	0	0
20	20	401.9	173.1	84.4	0	0	0	0	0
10	-10	635.4	193.9	88.2	60.8	0	0	0	0
20	-20	317.2	175.4	89.7	51.9	0	0	0	0
-10	-10	599.3	195.6	88.1	56.8	0	0	46.5	0
-20	-20	650.4	187.7	90.7	0	0	0	0	0
-10	25	648.4	196.6	88.8	51.9	0	0	0	0
10	25	580.5	183.5	85.0	0	0	0	0	0
25	10	419.9	168.6	82.7	50.6	0	0	0	0
25	-10	579.2	168.5	82.6	0	0	0	0	0
10	-25	479.1	176.3	85.3	0	0	0	0	0
-10	-25	488.2	178.4	87.9	50.2	0	0	0	0
-25	-10	310.9	163.7	92.3	0	0	0	0	0
-25	10	462.4	188.5	89.4	0	0	0	0	0

Tabela 4. Valores de concentração (em ppm) obtidos para cada ponto amostrado no filme da GelATol.

X	Y	K	S	P	Ca	Si	Fe
0	0	1190.3	796.8	506.7	104.9	114.9	3.0
-10	0	392.6	576.5	245.0	91.5	65.0	0
-20	0	0	324.0	172.6	84.1	0	0
-30	0	0	423.0	166.7	79.0	49.2	0
10	0	462.4	610.2	302.9	96.6	0	0
20	0	24.7	551.6	190.9	87.5	48.7	0
30	0	0	439.8	185.0	91.9	52.3	0
0	10	471.9	644.4	334.8	99.6	80.4	0
0	20	26.9	610.1	195.4	85.5	49.9	0
0	30	0	452.8	177.9	85.4	0	0
0	-10	594.7	589.4	311.0	94.7	75.8	0
0	-20	24.8	467.2	189.5	87.1	51.8	0
0	-30	0	446.6	187.2	84.9	47.0	0
-10	-10	25.2	403.7	174.4	83.3	59.1	0
-20	-20	0	482.64	179.7	85.0	0	0
-10	10	77.6	546.3	203.9	82.6	53.9	0
-20	20	0	431.3	176.2	83.1	47.1	0
10	10	108.5	472.3	192.1	90.9	0	0
20	20	0	444.1	178.4	89.7	51.8	0
10	-10	24.4	585.0	182.7	85.0	67.5	0
20	-20	10.4	468.7	191.9	95.1	60.3	0
-25	-10	0	381.1	173.2	85.7	48.2	0
-25	10	0	436.0	172.1	83.1	55.6	0
-10	25	0	452.8	183.6	84.8	53.0	0
10	25	0	475.4	182.9	83.2	43.8	0
25	10	0	439.0	187.4	90.7	54.0	0
25	-10	21.5	171.5	185.5	116.0	60.1	5.9
10	-25	0	475.6	192.9	87.4	50.3	0
-10	-25	0	304.9	175.5	86.3	40.7	0