INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE TUBOS HOSPITALARES POR RVNRL: OTIMIZAÇÃO E PROTÓTIPO DE EXTRUSÃO A BAIXAS TEMPERATURAS

HUGO DAVID CHIRINOS COLLANTES

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Aplicações.

Orientador:
Dr. João Alberto Osso Jr.

SÃO PAULO
1999

Sinceros agradecimentos AO
CONSELHO NACIONAL de
DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E
TECNOLÓGICO (CNPq), pela
concessão da bolsa de doutorado.

*Un día me aleje de casa,
deje a mi madre en la puerta
con su adiós mordiéndome los ojos,
(Mi hermano, el pequeño
no comprendía nada y creía
que volvería pronto).
Yo sabía que esse viaje era
para mucho
y por eso abracé bastante
a mi padre y saludé
futuros matrimonios de mis hermanas.
El carro ya partía,
me fui, me marché, me largué
rápido de casa,
cumpliendo amenazas pasadas
que yo profería (...)
(...) me marché una tarde,
abandone todo,
mi pátria, mi país, mi casa,
recordando episodios transcurridos entre
cantos y risas.*

.....Javier Heraud

AGRADECIMENTOS

À Dra. Selma Matheus Loureiro Guedes, meu especial agradecimento, pela sua colaboração no desenvolvimento da tese.

À IPEN-CNEN /SP, pela oportunidade da realização deste trabalho.

À PIRELLI PNEUS, pela doação de látex nacional, provenientes das seringueiras do Planalto Central.

À MAQLATEX, pela doação de látex importado, proveniente da Malásia.

À TINTAS CORAL, pela doação do acrilato n-butila.

À CARLO ERBA, pela doação do KOH.

À BASILE QUÍMICA, pela doação do antioxidante TNPP.

À BANN QUÍMICA, pela doação do antioxidante BANOX S.

À PARABOR, pela doação do antioxidante WINGSTAY L.

À Escola SENAI “ Oscar Rodrigues Alves”, pelo empréstimo dos equipamentos, das suas instalações e mão de obra qualificada, para montar o sistema de refrigeração.

À EMBRARAD, pela irradiação do látex.

Aos Eng. Carlos Silveira e Eng. Elizabeth Ribeiro, pela irradiação de látex.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xi
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 LÁTEX DE BORRACHA NATURAL	6
2.1.1 Antioxidantes naturais	9
2.1.2 Viscosidade	10
2.1.3 Concentração	14
2.1.4 Estabilidade coloidal	17
2.1.4.1 Coacervação	18
2.1.4.2 Coagulação por adição de ácidos	20
2.1.4.3 Coagulação por adição de sais	21
2.1.4.4 Coagulação por adição de termosensibilizadores	22
2.1.4.5 Coagulação por adição de álcoois	23
2.1.4.6 Coagulação por agitação mecânica	23
2.1.4.7 Coagulação por resfriamento	24
2.2 PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO	25
2.2.1 Degradação oxidativa	27
2.2.2 Degradação radiolítica	31
2.3 ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS	34
2.4 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE CONVERSÃO	41
2.4.1 Desidratação	42
2.4.2 Ação iônica	43
2.4.3 Ação por ácidos	46
2.4.4 Termosensibilização	49
2.5 PROCESSOS DE VULCANIZAÇÃO	52
2.5.1 Vulcanização convencional	52
2.5.2 Processo RVNRL	55
2.6 FABRICAÇÃO CONVENCIONAL DE TUBO DE BORRACHA	60
3. MATERIAIS E MÉTODOS	62
3.1 LÁTEX DE BORRACHA NATURAL	62
3.2 REAGENTES	62
3.3 METODOLOGIA	65
3.3.1 Teor de sólidos totais	65

3.3.2 Teor de borracha seca	65
3.3.3 Reologia.....	66
3.3.3.1 Efeito da diluição	67
3.3.3.2 Efeito da concentração do acrilato de n-butila.....	67
3.3.3.3 Efeito da concentração do KOH	68
3.3.3.4 Efeito do teor de borracha seca e da temperatura	68
3.3.3.5 Monitoração do efeito pós-irradiação	68
3.3.4 Formulação	69
3.3.5 Irradiação.....	70
3.3.6 Preparação de placas	70
3.3.7 Ensaio de tração.....	71
3.3.8 Ensaio de degradação	72
3.3.9 Delineamento experimental	72
3.3.9.1 Modelagem de misturas	72
3.3.9.2 Otimização por superfície de resposta	74
3.3.9.3 Modelo linear.....	76
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO LÁTEX	83
4.2 COMPORTAMENTO VISCOSIMÉTRICO	84
4.2.1 Efeito da diluição	84
4.2.2 Efeito da concentração do acrilato de n-butila	85
4.2.3 Efeito da concentração do KOH	89
4.2.5 Efeito pós-irradiação.....	93
4.2.6 Efeito do teor de borracha seca e da temperatura.....	99
4.3 PROCESSO RVNRL.....	106
4.3.1 Parâmetros de processo.....	106
4.3.2 Estabilidade radiolítica	112
4.3.3 Preparação do GAMATEX.....	122
4.4 PROTÓTIPO DO SISTEMA DE COAGULAÇÃO POR RESFRIAMENTO....	123
4.4.1 Projeto do sistema de resfriamento	123
4.4.2 Processo de resfriamento	127
5. CONCLUSÕES	130
SUGESTÕES	132
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133
APÊNDICE I	146
APÊNDICE II.....	152

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Processos de concentração do látex.....	15
Tabela 2 – Processos de coacervação do látex.....	18
Tabela 3 – Tipos de agentes empregados nos processos de coagulação do látex.....	20
Tabela 4 – Estabilizadores radiolíticos e suas formas de atuação.....	32
Tabela 5 – Atividade do antioxidante [130].	34
Tabela 6 – Antioxidantes secundários.....	38
Tabela 7 – Valores de G [30, 117].....	56
Tabela 8 – Dose de vulcanização de alguns elastômeros industriais [85].	57
Tabela 9 – Preparação da emulsão de TNPP a 50%.....	63
Tabela 10 – Preparação da emulsão de BANOX S a 40%.	64
Tabela 11 – Planejamento em rede simplex para três componentes.....	74
Tabela 12 – Resultados da primeira matriz de experimentos 2^3 com ponto central.	76
Tabela 13 – Análise de variância para o ajuste do modelo linear.	78
Tabela 14 – Análise de significância dos efeitos.....	79
Tabela 15 – Caracterização dos látices.	83
Tabela 16 – Efeito da diluição do látex.....	85
Tabela 17 – Efeito da concentração do An-B e da taxa de cisalhamento na viscosidade do látex estabilizado, cPs.	86
Tabela 18 – Efeito da concentração do An-B no comportamento reológico do látex estabilizado.....	87
Tabela 19 – Efeito do KOH.....	90
Tabela 20 – Efeito da concentração do KOH e da taxa de cisalhamento na viscosidade do látex, cPs.	91
Tabela 21 – Efeito da concentração do KOH no comportamento reológico do látex.....	92
Tabela 22 – Efeito da taxa de cisalhamento na viscosidade do látex comercial.	94
Tabela 23 – Efeito pós-irradiação do GAMATEX em repouso ($ST = 48,7\%$).....	95
Tabela 24 – Efeito pós-irradiação do GAMATEX agitado ($ST = 48,7\%$).....	98
Tabela 25 – Comportamento viscosimétrico do látex em função do teor de borracha seca.	100
Tabela 26 – Efeito do teor de borracha seca e da temperatura na viscosidade relativa do látex comercial.	103
Tabela 27 – Viscosidades estimadas do GAMATEX.....	106
Tabela 28 – Resultados da segunda matriz de planejamento em estrela.	108
Tabela 29 – Análise de variância para o ajuste do modelo quadrático.	109
Tabela 30 – Condições operacionais estimadas para a dose de 10kGy.....	110
Tabela 31 – Resultado do planejamento centróide simplex para três componentes.....	113
Tabela 32 – Porcentagem da resistência à tração retida na borracha obtida do GAMATEX.....	114
Tabela 33 – Análise de variância para um arranjo <i>two-way</i>	116
Tabela 34 – Modelos postulados ajustados aos dados experimentais da Tabela 31.	117
Tabela 35 – Resultado do teste de qualidade dos modelos.....	121

Tabela 36 – Porcentagem da resistência à tração retida no teste de qualidade dos modelos.....	121
---	-----

APÊNDICE I

TABELA 1 – Tempo pós-irradiação: 112,5h.....	146
TABELA 2 – Tempo pós-irradiação: 136,5h.....	147
TABELA 3 – Tempo pós-irradiação: 160,5h.....	147
TABELA 4 – Tempo pós-irradiação: 184,5h.....	147
TABELA 5 – Tempo pós-irradiação: 208,5h.....	148
TABELA 6 – Tempo pós-irradiação: 232,7h.....	148
TABELA 7 – Tempo pós-irradiação: 280h.....	148
TABELA 8 – Tempo pós-irradiação: 304h.....	149
TABELA 9 – Tempo pós-irradiação: 326,5h.....	149
TABELA 10 – Tempo pós-irradiação: 374h.....	149
TABELA 11 – Tempo pós-irradiação: 433h.....	150
TABELA 12 – Tempo pós-irradiação: 481h.....	150
TABELA 13 – Tempo pós-irradiação: 529h.....	150
TABELA 14 – Tempo pós-irradiação: 607h.....	151
TABELA 15 – Tempo pós-irradiação: 676h.....	151

APÊNDICE II

TABELA 1 – Amostra com concentração de borracha seca 60,44%.	152
TABELA 2 – Amostra com concentração de borracha seca 59,54%.	153
TABELA 3 – Amostra com concentração de borracha seca 56,0%.	153
TABELA 4 – Amostra com concentração de borracha seca 51,7%.	154
TABELA 5 – Amostra com concentração de borracha seca 44,7%.	154
TABELA 6 – Amostra com concentração de borracha seca 43,7%.	155
TABELA 7 – Amostra com concentração de borracha seca 37,2%.	155

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Poli (cis-1,4- isopreno).	7
Figura 2 – Representação das cargas elétricas na partícula de borracha do látex.	9
Figura 3 – Diagrama de depósito de borracha no processo de imersão com coagulante [43].	45
Figura 4 – TNPP, fosfato de trionil benzeno.	63
Figura 5 – WINGSTAY-L.	64
Figura 6 – BANOX S	64
Figura 7 – Representação gráfica da rede <i>simplex</i> para misturas de três componentes.	74
Figura 8 – Representação gráfica da interação entre a concentração de An-B e a dose de vulcanização.	80
Figura 9 – Efeito da diluição na viscosidade do látex, $\eta_{(25^{\circ}\text{C}, 30\text{rpm})}$.	85
Figura 10 – Efeito da concentração do An-B na viscosidade aparente do látex estabilizado.	88
Figura 11 – Efeito da concentração do An-B e da taxa de cisalhamento na viscosidade do látex estabilizado.	89
Figura 12 – Efeito da concentração do KOH na viscosidade do látex, $\eta_{(25^{\circ}\text{C}, 30\text{rpm})}$.	91
Figura 13 – Efeito da concentração do KOH na viscosidade aparente do látex.	92
Figura 14 – Efeito da concentração do KOH e da taxa de cisalhamento na viscosidade do látex.	93
Figura 15 – Efeito da taxa de cisalhamento sobre a viscosidade do látex comercial.	94
Figura 16 – Efeito pós-irradiação na viscosidade aparente do GAMATEX: repouso (♦), agitado (■).	97
Figura 17 – Melhoria da estabilidade coloidal do GAMATEX: repouso (♦), agitado (●).	98
Figura 18 – Correlação do grau de consistência e o índice pseudoplástico do GAMATEX: repouso (♦), agitado (●).	99
Figura 19 – Efeito do teor de borracha seca no comportamento viscosimétrico do látex, 25°C.	101
Figura 20 – Viscosidade aparente do látex em função do teor de borracha seca (▼), 25°C; viscosidade relativa do látex em função do teor de borracha seca para diferentes temperaturas (●).	104
Figura 21 – Planejamento em estrela ou composto.	107
Figura 22 – Curvas de contorno do modelo quadrático ajustado aos dados da Tabela 28.	111
Figura 23 – Superfície de resposta do modelo quadrático ajustado aos dados da Tabela 28.	111
Figura 24 – Desempenho dos antioxidantes em ambientes degradativos.	115
Figura 25 – Curvas de contorno do modelo cúbico especial. Desempenho da mistura dos antioxidantes WINGSTAY L, BANOX S e TNPP em função da porcentagem de retenção da resistência à tração das placas de borracha, quando submetidas ao envelhecimento radiolítico.	118
Figura 26 – Curvas de contorno do modelo cúbico especial. Desempenho da mistura dos antioxidantes WINGSTAY L, BANOX S e TNPP em	

função da porcentagem de retenção da resistência à tração das placas de borracha, quando submetidas ao envelhecimento termoxidativo.	119
Figura 27 – Curvas de contorno do modelo cúbico especial. Desempenho da mistura dos antioxidantes WINGSTAY L, BANOX S e TNPP em função da porcentagem de retenção da resistência à tração das placas de borracha quando, submetidas ao envelhecimento cumulativo.	120
Figura 28 – Teste de qualidade dos modelos nas seguintes proporções de (WINGSTAY L, BANOX S, TNPP): ABCI = (5%, 35%, 60%); ABCII = (10%, 30%, 60%) e ABCIII = (5%, 30%, 65%).	122
Figura 29 – Projeto do sistema de resfriamento.	127
Figura 30 – Dispositivo de extrusão do GAMATEX acoplado ao resfriador.	129

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A•	Radical do antioxidante.
A, K, a e b	Constantes.
A2-EH	Acrilato de 2-etilhexila.
A_{anular}	Seção anular entre os tubos concêntricos, (cm ²).
AH	Antioxidante primário.
AIEA	Agencia Internacional de Energia Atômica (IAEA - <i>International Atomic Energy Agency</i>).
An-B	Acrilato de n-butila.
At	Atividade dos antioxidantes, (%).
ASTM	<i>Association of Standard Testing Measurements</i> .
b₀, b₁, b₂, b₃	Estimativas de parâmetros.
BANOX-S	Mistura de fenóis estirenados.
BS	Teor de borracha seca, (phr).
C_p	Capacidade calorífica
CP	Corpos de prova.
DAHQ	Hidroquinona de 2,5-di-tert-pentano.
DP	Deformação permanente.
DR	Dose de irradiação necessária para produzir uma certa alteração no polímero, (kGy).
DR₀	Dose de irradiação necessária para produzir uma certa alteração no polímero com um aditivo protetor, (kGy).
DV	Dose de radiação necessária para promover as ligações cruzadas e obter o máximo de resistência à tração, (kGy).
E	Espessura do depósito de borracha, (mm).
E_c	Espessura do depósito de coagulante, (mm).
ep	Erro puro.
faj	Falta de ajuste.
G	Número de espécies formadas ou desaparecidas por 100 eV de energia absorvida.
GAMATEX	Látex radiovulcanizado e estabilizado neste trabalho para a fabricação de artefatos.
h	Pressão hidrostática, (m).
HA	Alto teor de amônia.
HPt-B	Hidroperóxido de t-butila.

k	Grau de Consistência.
kT	Energia devida ao movimento browniano.
m	Constante fixa para cada látex ou mistura látex-água e que é igual à media do $\log (\eta/\eta_w)$.
$\dot{m}$	Vazão mássica, (kg/s).
M	Módulo a 500%, (MPa).
M_{amostra}	Massa da amostra, (g).
M_{coágulo}	Massa do coágulo, (g).
MPF	Monômeros acrílicos polifuncionais.
MQ	Média quadrática.
M_{seca}	Massa da borracha, (g).
n	Índice de comportamento do fluido ou índice pseudoplástico.
NPG	Dimetacrilato de neopentilglicol.
p	Nível de significância.
P•	Radicais livres.
PH	Molécula polimérica.
phr	Porcentagem de borracha seca (per hundred rubber).
PPG	Polipropileno glicol.
Pr	Cadeia protéica.
PVME	Poli (éter de metil vinila).
$\dot{Q}$	Carga térmica, (kcal/h).
Qv	Vazão volumétrica, (m ³ /s).
r	Raio do capilar, (mm).
R	Regressão.
red	Resíduos.
RS	Radiosensibilizador.
RSM	Metodologia de superfície de resposta (Response Surface Methodology).
RT	Resistência à tração na ruptura, (MPa).
RVNRL	Vulcanização do latex de borracha natural induzida com radiação ionizante (Radiation Vulcanization Natural Rubber Latex).
r_w	Razão entre as concentrações de borracha seca e soro, $BS / (100 - BS)$.
soro-B	Soro de fundo (Soro-Button).
soro-C	Soro centrifugado (Soro-Centrifugate).

SQ	Soma quadrática.
ST	Teor de sólidos totais, (%).
t	Tempo de permanência, (s).
T	Temperatura na distância x a partir do tempo t , (°C).
T₀	Temperatura inicial do composto de látex, (°C).
TD	Taxa de dose, (kGy/h).
TMPT	Tri-metacrilato de trimetilpropanol.
TNPP	Fosfito de trionil benzeno.
T_s	Temperatura superficial do molde, (°C).
U_i	Condutância global, (kcal/hm ² °C).
UV	Medição ultravioleta.
V	Velocidade de saída do tubo de borracha, (cm/s).
WINGSTAY-L	Mistura de fenóis estericamente bloqueados, i-butilato de dicitopentadieno de p-cresol.
x	Distância a partir da superfície, (mm).
X₁, X₂, X₃	Variáveis codificadas de TNPP, WINGSTAY-L, BANOX-S, no desenho fatorial.
$\hat{y}$	Estimativa da resistência à tração na ruptura, (MPa).
ZOA	Complexo formado entre o óxido de zinco com sal de amônia.

Letras Gregas

$\dot{\gamma}$	Taxa de Cisalhamento, (s ⁻¹).
ϕ	Diâmetro do fio seco, (mm).
η	Viscosidade, (cPs).
η_a	Viscosidade aparente do látex, (cPs).
η_{rel}	Viscosidade relativa.
η_u	Viscosidade do látex à temperatura u , (cPs).
η_w	Viscosidade da água, (cPs).
η_{wu}	Viscosidade da água à temperatura u , (cPs).
Δ	Difusão térmica do látex, (mm ² /s).
ΔT	Diferença de temperatura, (°C).
τ	Tensão de cisalhamento, (Pa).
τ_y	Tensão de escoamento, (Pa).

DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE TUBOS HOSPITALARES POR RVNRL: OTIMIZAÇÃO E PROTÓTIPO DE EXTRUSÃO A BAIXAS TEMPERATURAS

HUGO DAVID CHIRINOS COLLANTES

RESUMO

O látex de borracha natural foi formulado, radiovulcanizado e, em seguida, estabilizado radioliticamente (GAMATEX), para ser empregado na fabricação de artefatos de borracha utilizados na área médica. A eficiência de reticulação do látex, quando radiovulcanizado com raios gama, correlacionou-se matematicamente com a razão de concentração do sistema de radiosensibilizador ($x_1 = [\text{An-B}] / [\text{KOH}]$) e com a dose de vulcanização (x_2), apresentando alto grau de interação, segundo o seguinte modelo matemático:

$$\hat{y} = 21,8 + 0,6x_1 + 1,1x_2 - 1,94x_1^2 - 1,95x_2^2 - 0,8x_1x_2, \text{ onde } \hat{y} \text{ representa a resistência à}$$

$(\pm 0,6) \quad (\pm 0,4) \quad (\pm 0,4) \quad (\pm 0,2) \quad (\pm 0,5) \quad (\pm 0,6)$

tração na ruptura. O processo RVNRL foi otimizado para baixas doses de vulcanização e altas concentrações de An-B. A resistência radiooxidativa da borracha, obtida a partir do GAMATEX, foi atingida adicionando-se uma mistura de antioxidantes (45% BANOX S + 55% TNPP). Esta mistura apresentou um efeito sinérgico. O látex apresentou comportamento pseudoplástico com a ocorrência de tensão de escoamento. A taxa de desestabilização irreversível do látex foi diretamente proporcional à [An-B] e inversamente proporcional à [KOH]. O efeito pós-irradiação do látex ou a desestabilização reversível, ocorreu devido à presença de uma concentração residual de An-B que não reagiu. A irradiação melhorou a estabilidade coloidal do GAMATEX, devido ao aumento da tixotropia e da tendência newtoniana além da correlação entre o grau de consistência (k) e o índice

pseudoplástico (n), de acordo com o modelo matemático $k = 3.651,62 e^{-6,3(n)}$. Este
 ($\pm 209,38$)

fato permite um tempo maior de estocagem do GAMATEX. A viscosidade relativa do látex correlaciona-se com a temperatura e com o teor da borracha seca conforme o modelo matemático: $\log \eta_{rel} = 0,18 + 1,09 r_w$, onde r_w é a razão ($BS/100 - BS$). O látex radiovulcanizado coagulou à temperatura de -10°C no sistema de refrigeração projetado.

DEVELOPMENT OF MEDICAL TUBE FABRICATION PROCESS FROM RVNRL: OTIMIZATION AND EXTRUSION DEVICE AT LOW TEMPERATURE

HUGO DAVID CHIRINOS COLLANTES

ABSTRACT

The natural rubber latex was formulated, irradiation vulcanized and stabilized (GAMATEX) to make rubber goods for medical purpose. When the latex was vulcanized by gamma rays the effectiveness crosslinking of GAMATEX relationship between the concentration ratio of sensitizer system ($x_1=[n\text{-BA}]/[\text{KOH}]$) and the vulcanization dose (x_2), showing high interaction grade according to the following the mathematical equation: $\hat{y} = \underset{(\pm 0,6)}{21,8} + \underset{(\pm 0,4)}{0,6}x_1 + \underset{(\pm 0,4)}{1,1}x_2 - \underset{(\pm 0,2)}{1,94}x_1^2 - \underset{(\pm 0,5)}{1,95}x_2^2 - \underset{(\pm 0,6)}{0,8}x_1x_2$, where $\hat{y}$ is the tensile strength. The RVNRL process was optimized for low vulcanization doses and high concentrations of n-BA. The resistance to radiolitic oxidation of rubber obtained from GAMATEX was attained when one antioxidants mixture (45% BANOX S + 55% TNPP) was added. This mixture exhibited synergetic effect. The latex showed pseudoplastic rheological behavior and the yield stress occurrence. The irreversible destabilization rate of latex was direct proportional to [n-BA] and indirect proportional to [KOH]. The post-irradiation effects or reversible destabilization of latex occurred because there is a residual concentration of [n-BA] that it was not reacted. The colloidal stability of GAMATEX improved with irradiation, showing showing the increase of thixotropic behavior and the tendency to newtonian behavior flow besides the relationship between the viscosity index (k) and the pseudoplastic

index (n) according to the mathematical model: $k = 3.651,62 e^{-6,3(n)}$. This fact allows
 ($\pm 209,38$)

the higher storage time of GAMATEX. The relative viscosity of latex was relationship between the temperature and the total dry rubber content according to the mathematical model: $\log \eta_{rel} = 0,18 + 1,09 r_w$, where r_w is the ratio ($BS/100 - BS$). The radiation vulcanized latex coagulated at -10°C into the projected freezing system.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O látex de borracha natural, ou simplesmente látex, utilizado neste trabalho como matéria prima, é definido como uma suspensão coloidal de partículas de borracha vulcanizáveis do polímero poli (cis-1,4-isopreno) em água. A conversão do látex de borracha natural em artefatos de borracha pode ocorrer por diversos processos, que são característicos da tecnologia do látex consumindo pouca energia na mistura, na moldagem e na vulcanização, porém consomem muita energia na secagem. Esse fato restringe a tecnologia do látex para fabricar produtos somente com espessuras menores do que 3mm [37].

O processo convencional de vulcanização da borracha é predominantemente a reticulação do polímero poli (cis-1,4-isopreno) promovida pelo calor na presença de enxofre, que permite grandes transformações nas propriedades do artefato como: diminuição da solubilidade, aumento da tensão de ruptura, maior resistência a ácidos e álcalis, etc. O processo de vulcanização do látex com radiação ionizante é conhecido mundialmente como RVNRL [107, 114, 132]. Consiste em reticular o polímero poli (cis-1,4-isopreno) utilizando alta energia, como radiação gama [56, 68, 106] ou feixes de elétrons [67, 69, 70, 71], que por sua vez transferem para o látex. Essa nova tecnologia tem sido objeto de estudo desde a década de 60 na Europa e, na década de 80, pela Agência Internacional de

Energia Atômica, AIEA (*International Atomic Energy Agency* – IAEA), com a liderança do Japão e participação dos países asiáticos.

No Brasil já foi investigado o melhor sistema de radiosensibilizador (*RS*) bem como a participação de cada componente na vulcanização induzida tanto com raios gama [21, 105] como com feixe de elétrons [4]. A aplicação tecnológica do processo RVNRL por meio de raios gama, a nível piloto, foi desenvolvida obtendo-se um composto de látex radiovulcanizado utilizado na fabricação de luvas cirúrgicas [22, 24], demonstrando-se desta forma a sua viabilidade econômica para a indústria nacional, quando comparado ao processo térmico convencional [23]. Atualmente o processo RVNRL por meio de raios gama já está sendo aplicado na Europa [8, 9] e na Ásia [52, 117, 128], fabricando em escala industrial [55], luvas cirúrgicas [115, 122, 133], balões óticos para tratamento e diagnóstico a LASER, balões para endoscopia, drenos, sondas, cateteres [100] e fios de borracha [116].

A tendência mundial atualmente é de substituir os processos industriais poluentes pelos não poluentes. Assim, a utilização industrial da energia nuclear é uma opção de energia que pode evitar a poluição ambiental produzida em alguns processos convencionais, por exemplo: o método de preservação por resfriamento dos alimentos que pode ser substituído pela exposição à radiação ionizante. Também o processo convencional de vulcanização do látex na presença de enxofre e ditiocarbamatos [73], responsáveis pela alta citotoxicidade nos artefatos de borracha [50, 80] e pela presença de nitrosaminas, que são cancerígenas [82], pode ser substituído pelo processo RVNRL que ocorre na ausência desses compostos [68, 114, 117]. Portanto, com o processo alternativo de vulcanização obtem-se artefatos de borracha com as mesmas propriedades físicas e mecânicas, apresentando vantagens nos seguintes aspectos: não contem elementos poluentes

atmosféricos [39], menor citotoxicidade [10, 60, 83], maior transparência (98%) e maciez. Esse processo é mais simples e de fácil controle, uma vez que não ocorrem as etapas de pré-cura e pós-cura, permitindo que os custos de preparação do látex radiovulcanizado sejam competitivos com os do processo convencional [122, 124]. Também ocorre menor consumo de aditivos que contribui para uma maior estabilidade química do látex [123].

Para despertar o interesse de investimentos privados no Brasil, foram realizados estudos econômicos deste processo, bem como a transferência de tecnologia para plantas de luvas cirúrgicas, adaptando o processo alternativo ao processo tradicional [23]. Todos os índices econométricos foram atrativos, mostrando que o processo RVNRL é mais barato quando comparado com o processo convencional [23].

O presente trabalho enfoca uma outra aplicação tecnológica do processo RVNRL, desenvolvendo um látex radiovulcanizado e estabilizado radioliticamente, visando a fabricação de tubos hospitalares (sondas, drenos, cateteres, condutos de oxigênio, etc.). Atualmente a indústria utiliza o método de imersão ou de extrusão para fabricá-los, necessitando de temperaturas da ordem de 70°C [73], com a desvantagem do composto de látex termossensibilizado ter limitada estabilidade coloidal em temperatura ambiente [37].

A literatura [58, 36] apresenta alguns processos rápidos de desestabilização coloidal do látex mais utilizados na indústria, que são:

- 1) por acidificação,
- 2) por adição de sais de metais polivalentes,
- 3) por termosensibilização.

Porém, não foi desenvolvido ainda o processo de desestabilização por resfriamento, que dispensa o uso de termosensibilizador e será enfocado neste trabalho por ser mais adequado ao processo RVNRL. Esta técnica consiste em expor o látex radiovulcanizado em temperaturas inferiores a 0°C (−10°C até −15°C), por um tempo determinado, congelando-o. Ocorre então, a desestabilização coloidal devido à destruição do sistema de adsorção água-proteína [58] e, quando descongelado, o látex apresenta alta viscosidade e baixa estabilidade mecânica, mostrando que a desestabilização coloidal é progressiva até total coacervação das partículas de borracha. Sabe-se que esse processo é lento e por isso tem-se a necessidade de acelerar a coacervação controlando os parâmetros de fabricação.

1.1 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo padronizar tecnologicamente o processo RVNRL, desenvolvendo um látex radiovulcanizado e estabilizado radioliticamente, e propor a terminologia comercial de GAMATEX, com a finalidade de se obter artefatos de borracha utilizados na indústria médica visando a radioesterilização. Foi estudada a reologia do GAMATEX para ser utilizada na fabricação de tubos hospitalares pela técnica de extrusão, e sendo o aporte deste trabalho, a adequação da etapa de coacervação por resfriamento do GAMATEX (*freezing coagulant*).

A obtenção do composto GAMATEX adequado para ser extrudado no processo de fabricação de tubos envolveu neste trabalho o estudo de 5 aspectos: a) correlação dos parâmetros do processo RVNRL, com o objetivo de otimizá-los e de quantificar o grau de interferência de cada um, utilizando a abordagem estatística de desenho fatorial e de superfície de resposta [15, 28], onde a variável de resposta é a tensão de ruptura; b) o sistema de estabilidade radiolítica para o GAMATEX, visando

a radioesterilização do artefato, onde se avaliou o desempenho de antioxidantes primários, secundários e suas misturas, pela abordagem estatística de desenho fatorial adaptado para misturas [27]; c) o comportamento reológico do látex comercial e do GAMATEX em função da porcentagem de borracha seca (*BS*) e da temperatura; d) a desestabilização pós-irradiação do látex; e) o sistema de resfriamento para extrudar o GAMATEX em temperaturas inferiores a 0°C (até - 30°C).

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 LÁTEX DE BORRACHA NATURAL

O látex de borracha natural é produzido em pelo menos 2.000 espécies de plantas das quais algumas poucas são industrialmente importantes. A borracha natural, utilizada comercialmente, é o metabolismo secundário da seringueira do gênero *Hevea* e da espécie *brasiliensis* [1]. É originária da selva amazônica localizada na América do Sul e climatizada em 1890 no Sri Lanka (antigo Ceilão) e na Malásia. Hoje em dia a árvore *Hevea brasiliensis* é cultivada nas regiões tropicais da Ásia (Malásia, Indonésia, Tailândia e Sri Lanka), onde 90% da produção mundial é extraída.

O látex é um líquido branco sendo difícil distinguí-lo das emulsões e das suspensões. Trata-se de um sol misto que é uma dispersão sub-microscópica [90] de partículas de borracha e não-borracha em meio aquoso, apresentando simultaneamente tendências liófilas e liófbas. A estabilidade e o comportamento coloidal do látex são devidas às substâncias não-borracha adsorvidas sobre a partícula de borracha: os prótidos [58].

A fase dispersante do látex, também chamada de soro, apresenta um efeito Tyndall intenso, devido às numerosas substâncias orgânicas encontradas em estado coloidal onde a água está presente em 65-70% [91]. Essas substâncias

orgânicas chamadas de não-borracha estão suspensas no soro e são agregações de proteínas, açúcares, álcoois, ácidos graxos e pequenas quantidades de substâncias minerais solúveis em água. Apresentam formas irregulares e alta viscosidade. Verhaar [118] atribuiu a descoberta destas partículas, chamadas de *lutoids*, à Miss Homans e Van Gils. São também chamadas de *viscoids* porque apresentam alta viscosidade [118]. Foram definidas posteriormente como uma organela, ligada por uma única membrana a qual tem a propriedade de tonoplastia vascular e de lisossoma [96].

A fase dispersa do látex ou partículas de borracha que estão presentes em 30-35% [91] são formadas pelas agregações das moléculas individuais do macropolímero unidimensional do isopreno, o poli (cis-1,4- isopreno) (Figura 1), com 100% de configuração cis [38]. Apresentam formas esféricas de tamanhos que variam em uma faixa de 0,5 até 6 μm , como periformes, onde várias partículas esféricas agrupam-se para formar outras de forma irregular e maior. Obviamente, a presença destas partículas e as não-borrachas têm um papel importante no fenômeno viscosimétrico do látex, influenciando o valor da viscosidade em misturas do látex com outras substâncias químicas como a água, a amônia e outros agentes de preservação [118, 119]. Todas essas partículas suspensas no soro são submetidas ao movimento browniano e à cremagem espontânea.

Figura 1 – Poli (cis-1,4- isopreno).

Após a coleta, o látex é levemente alcalino ou neutro (pH 7,0 – 7,2). Se não for estabilizado o valor do pH diminui até a coacervação espontânea. As partículas de borracha carregam carga negativa na superfície (dupla camada elétrica). A formação das cargas pode ser explicada pela presença de uma camada periférica de proteínas que envolve a partícula adsorvida na interface borracha-água, formando ligações através de alguns grupos funcionais sendo que outros permanecem livres (Figura 2). A representação genérica de uma molécula protéica é $\text{NH}_2\text{-Pr-COOH}$, onde NH_2 é um grupo funcional básico; COOH é um grupo funcional ácido e Pr é a cadeia protéica.

A molécula protéica apresenta um ponto isoelétrico em $\text{pH} = 4,7$ quando está na forma de um íon misto $\text{NH}_3^+ \text{-Pr-COO}^-$, onde as cargas elétricas estão em equilíbrio. Assim, pode-se obter um látex positivo (Equação 1) em um meio acidificado ou um látex negativo em um meio alcalino (Equação 2).

Figura 2 – Representação das cargas elétricas na partícula de borracha do látex.

O látex pode ser coacervado e centrifugado por vários métodos visando a sua aplicação industrial. O látex só encontra aplicação industrial se for vulcanizado. O processo empregado mundialmente vulcaniza o látex na presença de enxofre, aditivos e calor. O processo alternativo **RVNRL** vulcaniza o látex utilizando radiação ionizante na temperatura ambiente e na presença de **RS**.

2.1.1 Antioxidantes naturais

Henriques em 1895, descobriu que a durabilidade da borracha foi muito reduzida quando alguns componentes não-borracha foram extraídos em acetona e denominados de *antigers* [3]. Essas substâncias protetoras do látex, que são em sua maioria proteínas, encontram-se nas três fases principais do látex e são detectadas por ultracentrifugação. Essas três fases são as seguintes: as partículas de borracha, o soro (citoplasma) e a fração de fundo a qual é composta principalmente de partículas *lutoids* [96]. Quando o látex é preservado com alto ou baixo teor de amônia (0,7% e 0,2%) ou outro conservante, ocorre uma diluição das partículas *lutoids* e a liberação das proteínas na fase do soro. Assim quando o látex

preservado é centrifugado, para aumentar o conteúdo de borracha seca de 30% para 60%, apresenta uma proporção reduzida de proteínas solúveis. O polipeptídeo associado às partículas de borracha constitui cerca de 26% do total de peptídios no látex, o soro contém cerca de 48% do total de proteínas no látex e, a fração de fundo, que é composta de partículas *lutoids*, contém cerca de 8 componentes protéicos, 5 catiônicos e três aniônicos [51, 96].

Os antioxidantes naturais presentes no látex não são suficientes para promover a proteção radiolítica e térmica necessária aos artefatos. A descoberta de produtos sintéticos, os quais têm a mesma ação antioxidante, tem diminuído o interesse pelos antioxidantes naturais. Muitos compostos preparados sinteticamente são conhecidos por serem excelentes antioxidantes. Esses compostos têm tornando-se muito importantes devido à tediosa e não econômica separação dos antioxidantes naturais.

O aperfeiçoamento da eficiência dos antioxidantes sintéticos nos últimos 20 anos foi suficiente para dar um adequado tempo de vida útil à borracha vulcanizada, submetida às condições de envelhecimento mais severas. O desempenho do antioxidante em produtos de borracha está relacionado à sua volatilidade em altas temperaturas, assim como, à presença de poliolefinas saturadas na sua constituição [17].

2.1.2 Viscosidade

A reologia é a ciência que estuda o escoamento e a deformação de materiais. As propriedades de escoamento de um líquido são definidas pela sua resistência ao escoamento, que pode ser mensurada determinando: a velocidade de escoamento por meio de um capilar, a resistência ao escoamento quando o fluido é

cisalhado entre duas superfícies, ou a velocidade de deslocamento de uma bola movimentando-se por meio de um fluido. A essas técnicas tradicionais podem-se adicionar algumas outras para caracterizar os materiais viscoelásticos como: a medida da resposta do líquido quando submetido a uma tensão oscilatória sinusoidal (teste dinâmico mecânico), a medida de escoamento em função do tempo após aplicada a tensão (tensão-deformação) e, a medida da velocidade e grau de recuperação após removida a tensão (tensão-relaxação).

A deformação é o deslocamento relativo de pontos de um corpo, que pode ser plástica e elástica. A deformação plástica é irreversível, isto é, quando a tensão aplicada é removida, o material não retorna a sua configuração original. O que significa que o trabalho é totalmente convertido em calor. A deformação elástica é reversível, o corpo deformado recupera a sua forma original e o trabalho aplicado é totalmente recuperado. Os materiais viscoelásticos apresentam plasticidade e elasticidade simultaneamente.

Uma forma comum para definir as propriedades reológicas de um material é determinando a resistência à deformação. Em termos qualitativos a resistência à deformação é um índice que representa a tensão requerida para produzir uma unidade de deformação, ou seja, é uma taxa de deformação. Assim, o índice para deformação plástica é a viscosidade, que é a resistência ao escoamento do fluido quando submetido a uma tensão mecânica. O índice para deformação elástica é o módulo elástico.

Um líquido é um material que está sendo continuamente deformando quando submetido a uma tensão de cisalhamento (τ). Para um líquido sobre cisalhamento, a taxa de deformação ou taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) é proporcional à τ .

E, segundo a lei de Newton (Equação 3) a razão $\tau / \dot{\gamma}$ é uma constante, que representa a viscosidade (η). Assim é suficiente controlar a temperatura para medir a viscosidade dos fluidos newtonianos, isto porque, a η é independente da $\dot{\gamma}$. Porém, para muitos fluidos industriais, como o látex, a sua η é dependente da $\dot{\gamma}$, por isso são chamados de fluidos não-newtonianos e são classificados de acordo com o comportamento da η em função da $\dot{\gamma}$. Portanto, para os fluidos não newtonianos onde a sua η depende de muitos fatores (da geometria do aparelho, da temperatura, da $\dot{\gamma}$, etc.) é chamada de viscosidade aparente (η_a).

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (3)$$

Além do látex apresentar um comportamento não-newtoniano, como todo sistema coloidalmente estável, as partículas dispersas exibem também um movimento browniano [118]. Porém, quando o látex é cisalhado, essas partículas tendem a orientar-se com o cisalhamento oferecendo menor resistência ao escoamento. Essa orientação pode ser anulada por efeitos da vibração browniana em baixas $\dot{\gamma}$ e, em altas $\dot{\gamma}$, a orientação das partículas é totalmente induzida apresentando um comportamento próximo ao newtoniano. Esse efeito produz uma diminuição gradual da η à medida que aumenta a $\dot{\gamma}$. A estrutura viscosimétrica do látex é influenciada pela forma das partículas dispersas e pelas interações partícula/partícula e partícula/soro, que são influenciadas pela camada superficial

das partículas [99]. A diminuição da η com o $\dot{\gamma}$ é particularmente comum em sistemas contendo partículas assimétricas, onde a orientação ao acaso dessas partículas, em baixas $\dot{\gamma}$, perturbam as linhas de fluxo de maneira mais acentuada do que as partículas alinhadas em altas $\dot{\gamma}$. A η de um sistema, que decresce sob o efeito do cisalhamento, é mais suscetível às variações de $\dot{\gamma}$ com valores intermediários, onde existe um certo equilíbrio entre a agregação e a dispersão.

Muitos modelos de fluxo têm sido propostos e são utilizados para o tratamento de dados experimentais (registro da η ou τ para diferentes $\dot{\gamma}$) ou para descrever o comportamento viscosimétrico de um fluido (newtoniano, pseudoplástico e dilatante), que podem ser testados em escalas adequadas, por exemplo: para o modelo da lei das potências é adequada a escala $\log \tau$ vs $\log \dot{\gamma}$, para o modelo Casson é adequada a escala $(\tau)^{1/2}$ vs $(\dot{\gamma})^{-1/2}$ etc. Assim, para descrever o comportamento dos fluidos não-newtonianos usa-se o modelo matemático da equação básica da lei das potências de Ostwald-De Waele (Equação 4) [12], onde, k é o grau de consistência, definido como o valor extrapolado da τ para a respectiva $\dot{\gamma}$ (Equação 5) e a constante n é o índice de comportamento do fluido ou índice pseudoplástico (Equação 6).

$$\tau = -k \dot{\gamma}^{(n-1)} \dot{\gamma} \quad (4)$$

$$k = \tau_y \left| \dot{\gamma} \right| \quad (5)$$

$$n = \frac{d \ln \tau}{d \ln \left| \dot{\gamma} \right|} \quad (6)$$

Alguns fluidos não-newtonianos mostram a ocorrência da tensão de escoamento (τ_y) que é definida como o nível de τ aplicada onde a estrutura do fluido colapsa. Para calcular o valor da τ_y é aplicada a equação de Houwink (Equação 7) [49].

$$\tau = \tau_y + k \left(\dot{\gamma} \right)^n \quad (7)$$

No processo **RVNRL**, Puig [88] observou a ocorrência de um estado de desestabilização coloidal reversível do látex após a irradiação, tanto com raios gama como com feixe de elétrons, aumentando também a sua η_a com o tipo e a concentração do **RS** utilizado na radiovulcanização. A ocorrência deste estado de desestabilização será estudada neste trabalho em função da medida de suas propriedades reológicas visando controlá-las no processo de fabricação dos artefatos.

2.1.3 Concentração

Após a coleta e a preservação, o látex fresco é estocado em recipientes adequados com teor de sólidos totais (**ST**) entre 35-40% e concentrado para valores

acima de 60%, tanto por razões de aplicação industrial, como por economia no transporte. Os processos de concentração conhecidos [16] e que alguns ainda estão em utilização são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Processos de concentração do látex.

Processo	Agentes
Evaporação	sabões e álcalis
Cremagem	força da gravidade
Centrifugação	força centrífuga
Electrodecantação	potencial elétrico

O processo de evaporação, pouco utilizado na indústria do látex concentrado, consiste na adição de sabões e álcalis, com a finalidade de evitar a aglomeração das partículas de borracha. Após este tratamento, o látex é aquecido para evaporar substancialmente a fase aquosa. O processo exige agitação mecânica, a fim de evitar a formação de uma película de borracha e a secagem do látex junto às paredes do recipiente. Há vários tipos de evaporadores que se caracterizam pelo fundamento teórico em razão dos quais são desenhados. Pode-se fazer menção aos evaporadores de tubos concêntricos verticais, aos evaporadores de tambor horizontal giratório e aos evaporadores de pulverização do látex. O processo de evaporação apresenta a desvantagem de reter, no látex concentrado, todos os constituintes não borracha dissolvidos ou suspensos na fase aquosa do látex fresco, além dos estabilizadores não-voláteis adicionados, para evitar a coacervação irreversível durante a evaporação. Por isso, os látexes concentrados pelo processo de evaporação são de uso bastante restrito.

Outro processo de concentração do látex é a cremagem cujo fundamento teórico se baseia na separação gravitacional das partículas de borracha, promovida

por agentes de cremagem. Uma partícula de borracha suspensa no soro está sujeita à ação de duas forças verticais opostas, uma é a de empuxo e a outra força é o próprio peso da partícula, cuja resultante é geralmente menor do que a força de repulsão entre as partículas. Esta força de repulsão está associada ao movimento browniano, o que impede a separação das fases. O agente de cremagem envolve a partícula de borracha em uma bolha de ar, provocando uma diminuição da massa específica efetiva da partícula de borracha, favorecendo desta forma o seu empuxo. O processo de cremagem é bastante seletivo permitindo desta forma produzir um concentrado bastante puro, livre dos constituintes não-borracha do soro, através de sucessivas concentrações. Porém, no transporte e armazenamento, devido à presença de parte do agente de cremagem utilizado, o látex concentrado sofre uma pós-cremagem, que constitui uma das desvantagens deste processo. Também a cremagem é um processo lento, embora a velocidade de cremagem varie conforme as condições de processo.

O processo de centrifugação é o método mais importante de concentração, utilizado na indústria do látex concentrado. 88% da produção da Malásia, que representa 500.000 toneladas de látex, são centrifugadas a cada ano, os 12% restantes são concentrados pelos processos de evaporação e cremagem [26]. O fundamento teórico da centrifugação é o mesmo que o do processo de cremagem, mas ao invés do campo gravitacional do processo de cremagem, é utilizada a força centrífuga, obtida por uma centrífuga de alta rotação. Por isso, o processo de centrifugação é considerado um processo acelerado de cremagem. Na centrífuga laval, que é o modelo mais utilizado, o látex é introduzido no cilindro giratório da centrífuga, de aproximadamente 70cm de diâmetro e 120cm de altura, sendo submetido a forças centrífugas geradas pela velocidade de rotação que excede a 700rpm [26]. Separando-se o látex concentrado a 60% de borracha seca

do látex desnatado que contém ainda 6% de borracha seca, tem-se um látex concentrado mais puro do que o cremado. Somente pelo processo de centrifugação, parte dos constituintes não borracha, que atuam como inibidores no processo de vulcanização induzido com radiação ionizante, são removidos, melhorando as propriedades mecânicas dos artefatos fabricados a partir dele. Mas foi observado também que, aumentando o número de vezes em que o látex passa pelo processo de centrifugação, decrescem as propriedades mecânicas. Isto sugere que o látex não centrifugado possui em sua composição substâncias inibidoras e aceleradoras [77].

Victor Henri em 1907 descobriu que as partículas de borracha carregam cargas elétricas negativas e que se submetidas a um campo elétrico elas migram para o ânodo [54]. Isto foi o ponto de partida para o processo de eletro-decantação. O eletro-decantador consiste de uma cuba com dois eletrodos providos de duas membranas semipermeáveis, que confinam o látex. Quando uma corrente elétrica passa através do látex, gerada por uma diferença de potencial aplicada entre os eletrodos, as partículas de borracha migram em direção ao ânodo, produzindo uma camada concentrada na parte superior da cuba. A intervalos de tempo determinados, reverte-se a corrente para remover as partículas aderidas às membranas. O látex concentrado por este processo tem pureza comparável com a do látex concentrado pelo processo de centrifugação.

2.1.4 Estabilidade coloidal

O látex comercial é coloidalmente estável, pois o processo de coalescência ocorre lentamente. O estado de estabilidade do látex ocorre devido aos seguintes fatores: a) redução da energia associada à interface que separa o polímero e a fase aquosa; b) presença em torno das partículas de uma camada de

moléculas de água, que atua como uma barreira mecânica contra a coalescência de duas partículas e, c) a presença de cargas elétricas de mesma polaridade na superfície das partículas, causando mútuas repulsões entre as partículas. Os mecanismos que promovem esta estabilidade são: eletrostático, estérico, solvatação e por exclusão. Nem sempre é possível identificar qual desses mecanismos são mais predominantes, embora os estudos realizados por W. Ostwald [121] demonstrem que a estabilidade é influenciada principalmente pela estrutura eletrostática do meio.

Ao contrário da estabilidade, os métodos industriais utilizados na transformação do látex em artefatos procuram acelerar o processo de coalescência natural do látex ocorrendo a separação da borracha do meio aquoso.

2.1.4.1 Coacervação

A coacervação é o processo industrial acelerado de coalescência do látex que aglomera grande quantidade de partículas de borracha, passando o líquido branco para um sólido branco uniforme. A coacervação pode ocorrer de três formas distintas como é mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Processos de coacervação do látex.

Processos	Forma sólida
Gelificação	Gel com volume contraído
Coagulação	Coágulo sem alteração do volume
Floculação	Pequenos flocos

Quando se tem um látex e ocorre lentamente a passagem de líquido para um sólido, com a mesma forma do recipiente, porém com o volume contraído, pois a fase líquida é exsudada naturalmente, tem-se o que se chama gelificação obtendo

um material mais uniforme. Quando o fenômeno acontece instantaneamente, na presença de um agente coacervante, sem a variação de forma e volume, tem-se a coagulação, com a formação de grandes grumos de partículas. Já na floculação, há formação de um grande número de pequenos flocos de borracha. Na indústria, é impossível conseguir a gelificação, porém, adicionam-se coacervantes químicos no látex, dispersos o mais uniforme possível, para se conseguir um gel de borracha uniforme porém sem a fase líquida exsudada, a qual é retirada dos interstícios do gel por convecção forçada. Por esta razão o termo genérico utilizado neste trabalho e adotado na indústria da borracha será **coagulação**.

O látex forma um gel com excelente resistência mecânica, que caracteriza a qualidade do látex, porém o gel pode ser afetado pela sua estabilidade coloidal. Em geral, excessiva estabilidade resulta em géis quebradiços assim como também baixa velocidade de coagulação. Os géis de látex não têm uma estrutura e composição constantes. Cada gel formado pode, dependendo das condições ambientais, começar imediatamente o processo conhecido como sinérese, que é a exsudação espontânea da fase aquosa e a consequente contração do gel. A sinérese depende da resistência do gel e ocorre devido ao aumento da área de contato entre as partículas, que também é devido à coalescência induzida pelas forças interfaciais. O látex pode ser coagulado de várias maneiras [36, 58] como mostra a Tabela 3. Na indústria do látex os 5 primeiros processos da Tabela 3 são os mais importantes métodos utilizados na fabricação de artefatos.

Tabela 3 – Tipos de agentes empregados nos processos de coagulação do látex.

Processos	Agentes de coagulação
Acidificação	Químico
Adição de sais	Químico
Adição de álcoois	Químico
Termossensibilização	Químico/Físico
Agitação mecânica	Físico
Resfriamento	Físico

2.1.4.2 Coagulação por adição de ácidos

As partículas de borracha dispersas no látex são estabilizadas pela presença de ânions carboxílicos adsorvidos na superfície, formados a partir de ácidos graxos ou proteínas. Esses ânions, adsorvidos na superfície da partícula, conferem-na carga elétrica negativa produzindo forças de repulsão que impedem a agregação das partículas [29, 120]. O potencial de repulsão entre as partículas é determinado pela concentração da carga aniônica adsorvida. A adição de ácidos no látex reduz o pH, até atingir o ponto isoelétrico, onde a carga elétrica é nula. Consequentemente, diminui a repulsão eletrostática entre as partículas para valores menores que kT , que é a energia devida ao movimento browniano [120], promovendo desta forma a coagulação.

A coagulação não é um fenômeno instantâneo, e sua velocidade é relativamente lenta. Sendo assim, é possível, com adição rápida de ácido, ultrapassar o ponto isoelétrico tão rapidamente que não haverá tempo para a coagulação acontecer. Neste caso, a carga das partículas será positiva, com isso o látex será estável em meio ácido e coagulará quando for atingido novamente o ponto isoelétrico pela adição de base.

2.1.4.3 Coagulação por adição de sais

Victor Henry em 1906 [58], estudou o comportamento coloidal do látex em função dos sais e dos eletrólitos em geral. Quando a concentração da solução salina adicionada ao látex aumenta, ele coagula porque a concentração de eletrólitos supera o valor da coagulação, isto é, as cargas das partículas de borracha são anuladas pela adsorção do íon de carga oposta (cátion), ocorrendo a coagulação. O valor da coagulação varia em função do tipo de látex, da natureza do sal e principalmente do cátion, porque a partícula de borracha tem carga negativa. O processo de coagulação, por ser um fenômeno de neutralização de cargas, é acelerado com o aumento da valência dos cátions. Assim, é praticamente impossível obter a coagulação com os íons alcalinos (K^+ , Na^+), mas se produz com os alcalinos terrosos (Ca^{++} , Mg^{++} , Sr^{++} , Ba^{++}), sendo muito mais rápida com o Al^{+++} . No entanto, a influência do ânion do sal é insignificante.

Os sais de cálcio e de zinco são os mais usados industrialmente na coagulação do látex. Os sais de cálcio, especialmente nitrato de cálcio, são amplamente usados no processo de imersão com coagulante para produzir géis aderidos sobre moldes. Isto porque o cálcio forma sais insolúveis com todos os ácidos graxos saponificados e com soluções de proteínas, tal como a caseína láctica. Como já foi dito, a desestabilização do látex ocorre por meio da reação com os ânions adsorvidos e a consequente destruição da carga superficial. Investigações [35] mostraram que, na prática, a formação do gel é afetada pela concentração do íon cálcio. Altas concentrações de íons reduz a estabilidade coloidal pela compressão da dupla camada elétrica ao redor da partícula, reduzindo desta forma a força repulsiva.

Os sais de zinco desestabilizam o látex de forma similar aos íons de cálcio, embora haja algumas diferenças significantes [35]. Os íons de zinco reagem com amônia para formar cátions de complexos amínicos. Esses cátions formam sais insolúveis com os ácidos graxos saponificados que contém 12 ou mais átomos de carbono, porém, não parecem reagir com as proteínas. Esta reação seletiva dos cátions explica o porque dos sais de zinco terem um pequeno efeito desestabilizador sobre o látex comparado com o processo de desestabilização produzido pelos íons de cálcio.

2.1.4.4 Coagulação por adição de termosensibilizadores

Substâncias termosensíveis são aquelas que produzem um pequeno efeito sobre a estabilidade coloidal do látex a temperatura ambiente, mas promovem rapidamente a coagulação quando é atingida a temperatura crítica.

Os termosensibilizadores podem ser divididos em duas classes: químicos e físicos. Os do tipo químico dependem do calor específico de certas reações químicas envolvidas. Assim, o complexo de óxido de zinco - sal de amônia (ZOA), que pode ser o cloreto ou acetato, atua em uma faixa de temperatura entre 50°C e 70°C, da seguinte maneira: o óxido de zinco (ZnO) reage com a água, originando hidróxido de zinco, que se ioniza, originando íons Zn^{++} , que se combinam com os íons carboxílicos ($RCOO^-$) presentes na superfície da partícula da borracha, originando sabões insolúveis de zinco e fazendo com que o látex se torne instável e coagule. As quantidades de ZnO e do sal de amônia regulam a velocidade de coagulação [40].

Os termosensibilizadores físicos dependem do fenômeno denominado “solubilidade inversa”, isto é, determinadas substâncias são solúveis em um meio até

certa temperatura. Essas substâncias quando se tornam insolúveis, absorvem o estabilizador das partículas da borracha, tornando o látex muito instável. Entre os termosensibilizadores físicos mais conhecidos comercialmente, estão o éter polivinil metílico, que se dissocia em água a temperatura ambiente, contudo a temperatura de 35°C encontra-se na forma de precipitado; e o polioximetileno glicol, menos efetivo que o primeiro. Esses produtos são usados na obtenção de artefatos de imersão e extrusão.

2.1.4.5 Coagulação por adição de álcoois

Adicionando uma quantidade suficiente de um álcool produz a coagulação do látex devido a uma ação de de-solvatação. A concentração de *BS* no látex contribui eficientemente no efeito dessa ação coagulante. O álcool é um desidratante energético. Quando a sua concentração no soro é alta, abaixa o valor normal de hidratação da camada água-proteína das partículas. Nessa condição a carga elétrica é insuficiente para assegurar a estabilidade do látex e, por isso, ocorre a coagulação.

2.1.4.6 Coagulação por agitação mecânica

Uma agitação enérgica e prolongada do látex conduz à coagulação, porque há um aumento da energia cinética média das partículas, alcançando um valor suficiente para ultrapassar a repulsão elétrica e a inércia da camada de hidratação. Quando é adicionado ao látex um composto que diminui a estabilidade, como por exemplo, o ZnO, a coagulação por agitação mecânica é mais rápida. Atualmente utiliza-se a agitação mecânica como teste de estabilidade, porém, a relação que há entre a estabilidade mecânica e a química ainda não foram definidas.

2.1.4.7 Coagulação por resfriamento

O látex pode ser coagulado pelo abaixamento de temperatura (-15°C) durante intervalos regulares de tempo [58]. Há necessidade de múltiplos processos de resfriamento com períodos de descongelamento até a temperatura ambiente para conseguir uma completa coagulação. Isto porque o frio destrói gradativamente o sistema de adsorção água-proteína [58]. A estabilidade coloidal do látex diminui gradativamente à medida que o processo continua, observando-se desta forma um aumento da η_a e uma baixa estabilidade mecânica.

Outras considerações da diminuição da estabilidade coloidal do látex por resfriamento podem ser feitas a partir dos estudos de Southorn [104], onde o látex é considerado como um sistema coloidal dual. Como é sabido, o látex apresenta um grande número de partículas de vários tipos (borracha e não-borracha) que estão dispersas no soro (soro-C) [96] levemente alcalino ou neutro ($\text{pH} = 7,0 - 7,2$), contendo proteínas de natureza aniônica. Como é esperado, essas partículas carregam carga negativa, e o potencial zeta da partícula de borracha é cerca de -40mV [104]. No entanto, as partículas não-borracha formadas pelos *lutoids* que são organelas de uma única membrana, também apresentam carga negativa na sua superfície externa igual a das outras partículas, porém, contendo dentro de suas membranas um segundo sistema coloidal, constituído por um soro (soro-B) relativamente ácido ($\text{pH} = 5,4$), [104] e por proteínas tenso-ativas dispersas com atividade catiônica. Esses dois sistemas coloidais são totalmente incompatíveis podendo co-existir somente pela presença da membrana da organela. Quando a membrana é rompida, por congelamento, por exemplo, ocorre uma imediata coagulação devido à neutralização das cargas, isto é, o potencial zeta das partículas de borracha é reduzido para próximo de zero.

2.2 PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO

Degradação é qualquer reação química destrutiva em polímeros, que pode ser causada por agentes físicos e/ou por agentes químicos. A degradação causa uma modificação irreversível nas propriedades dos materiais poliméricos, sendo evidenciada pela deterioração destas propriedades, incluindo o aspecto visual dos polímeros. Geralmente as reações de degradação são indesejáveis. Isto é, procura-se alta durabilidade, ou vida útil elevada. As reações de degradação poderão ser benéficas para os casos de rejeitos poliméricos não recicláveis, por contaminação ou por inviabilidade econômica [92]. Também são úteis as reações induzidas de degradação que ocorrem nos processos mecanoquímicos de mastigação da borracha natural [7].

Os tipos de degradação são geralmente analisados pelos seguintes aspectos:

- a) Em relação à severidade da degradação pode ser classificado em superficial e estrutural. Na degradação superficial há alteração do aspecto visual do material polimérico e principalmente da sua cor, enquanto que na degradação estrutural há alterações das propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, etc., comprometendo o desempenho estrutural do material polimérico.
- b) Em relação aos mecanismos gerais das reações de degradação pode ser classificado em degradação com ou sem cisão da cadeia principal do polímero. Na degradação sem cisão da cadeia principal pode ocorrer a formação excessiva de ligações cruzadas [84], a substituição ou a eliminação de grupos laterais e reações entre os próprios grupos laterais, incluindo ciclização, etc. Na degradação com cisão da cadeia principal do polímero, ocorre uma redução drástica da massa

molar média das cadeias poliméricas [85], que acontece de forma aleatória ou de forma inversa ao processo de polimerização, denominado despolimerização.

- c) Em relação ao local de atuação dos agentes de degradação considera-se 3 casos distintos: degradação causada pelo processamento do polímero, pelas condições de serviço e após o uso do material polimérico.
- d) Em relação aos tipos de agentes ou fatores causadores da degradação pode ser classificada como química, física e biológica. Na degradação física os agentes podem ser a radiação solar e outras radiações, calor e atrito mecânico intenso. Os agentes químicos como a água, os ácidos, as bases, os solventes e outros produtos químicos, como o oxigênio, o ozônio e outros poluentes atmosféricos produzem a degradação química. Os agentes da degradação biológica são os microorganismos, tais como fungos e bactérias, e são de natureza química, sendo que os microorganismos são os agentes destes ataques químicos [92].
- e) Em relação aos processos responsáveis pela degradação dos polímeros a classificação das reações de degradação é separada nos seguintes tipos principais: degradação térmica, degradação mecânica, degradação química (incluindo oxidação), biodegradação, fotodegradação, degradação radiolítica, termoxidação, fotoxidação, degradação termomecânica, degradação mecanoquímica e fotobiodegradação.

A degradação de um material polimérico pode ser causada por um ou mais agentes. Degradações com agentes combinados, normalmente a análise é mais complexa, sendo que estas são freqüentemente muito severas, um destes casos ocorre quando o calor atua como fator de aceleração nos processos fotodegradativos.

A seguir serão abordados os processos de degradação que interessam neste trabalho como as degradações oxidativas e a degradação radiolítica.

2.2.1 Degradação oxidativa

Muitos polímeros são susceptíveis ao ataque do oxigênio durante a sua síntese, armazenamento, processamento e uso como produto final. Isto torna muito importante o processo oxidativos de degradação, que tipicamente ocorrem pelas reações em cadeia, via radicais livres. Nestes processos, que deterioram gradativamente as propriedades dos polímeros, acontecem cisões e/ou ramificações nas cadeias poliméricas.

Algumas das reações mais importantes do processo de oxidação de polímeros são apresentados a baixo, e estas envolvem as etapas de iniciação, propagação e terminação, onde PH representa a molécula polimérica.

a) Iniciação, formação de radicais livres, $P^\bullet$

b) Propagação:

c) Terminação:

Radicais peroxil são formados a partir da reação entre radicais livres e moléculas de oxigênio (Reação 8). Estes, por sua vez, ao reagirem com as moléculas poliméricas formam hidroperóxidos e radicais nas cadeias poliméricas (Reação 9). Os radicais formados na cadeia polimérica, ao entrar em contato com moléculas de oxigênio, geram radicais peroxil macromoleculares (Reação 10).

Nas reações de propagação, novos radicais peroxil na cadeia polimérica, bem como radicais poliméricos serão gerados (Reações 11 a 15). Para muitos polímeros, as Reações de terminação 17 e 18 são determinantes, devido à presença de alta concentração do radical alquilperoxil ($\text{POO}^\bullet$) no sistema [98]. As Reações de terminação 16 a 19 são promovidas em baixas pressões de vapor ou em altas taxas de iniciação onde é determinante a difusão do oxigênio dentro do sistema.

Na termoxidação, as Reações 8 e 13 são catalisadas pela ação do calor, pelos resíduos metálicos ou outros contaminantes, e pelo atrito mecânico durante o processamento, mas em geral são muito lentas na ausência destes agentes.

As diferenças entre os comportamentos degradativos dos polímeros devem principalmente aos tipos de ligações, aos tipos de grupos químicos e aos

tipos de cadeias presentes na estrutura poliméricos, além da presença de impurezas. Nos polímeros, a presença de traços de metais, que podem ser provenientes de impurezas, de resíduos de catalisadores ou dos equipamentos empregados no processamento, de baixa concentração de íons de metais de transição, podem acelerar as reações de iniciação (Reações 9 e 10) devido às reações de oxi-redução (Reações 20-21) dos hidroperóxidos presentes com formação de radicais propagadores da reação de oxidação em cadeia (Reações 11-15). As reações de decomposição de hidroperóxidos podem ser induzidas por metais (Reações 20 e 21).

A velocidade dos processos oxidativos além da influência das características estruturais dos polímeros, dependem de variáveis externas como o tempo de absorção de oxigênio, da concentração de oxigênio no meio, da pressão e da temperatura [53]. Os processos oxidativos também apresentam períodos de indução, são autocatalisados e podem ser inibidos ou retardados com aditivos [53].

A reação de degradação de polímeros iniciada pelo ataque direto do oxigênio molecular ao polímero é chamada auto-oxidação. Entretanto, como resultado da baixa taxa de geração de radicais livres em algumas condições de trabalho, a velocidade de oxidação dos polímeros pode ser muito baixa. A iniciação do processo de oxidação com a formação de radicais poliméricos, na presença do oxigênio, pode ser principalmente promovida ou acelerada pela ação da luz na

região ultravioleta (UV) ou do calor. Nestes casos, ocorrem os mais importantes processos de degradação na presença do oxigênio que são denominados, respectivamente, fotoxidação e termoxidação [53, 89, 92].

O processo fotoxidativo tem caráter auto-acelerativo mais acentuado em relação ao termoxidativo, uma vez que os grupos cromóforos incorporados no polímero durante a síntese ou o processamento absorvem muito mais a luz UV do que o polímero original. A iniciação do processo de fotoxidação consiste principalmente da decomposição destes grupos cromóforos, principalmente por causa da alta velocidade de iniciação da fotoxidação provocada por este mecanismo, mesmo na temperatura ambiente. O caráter autocatalítico da fotoxidação não é geralmente observado em experimentos [53, 89]. A formação de radicais livres no processo termoxidativo depende exclusivamente da absorção do oxigênio e da reação direta do oxigênio molecular com o polímero, sendo que há uma grande influência da temperatura neste processo. O mecanismo de termoxidação também inclui a reação de converção dos radicais livres (alquil e aril) em radicais peroxil, que é a principal reação de consumo de oxigênio [89].

Desde 1912, sabia-se que os grupos mais reativos formados na borracha durante a oxidação são os grupos peróxidos. No caso do poli (cis-1,4-isopreno) (Figura 1), a reatividade química e a hidroperoxidação são maiores no grupo metila (a).

Esses hidroperóxidos são muito instáveis e facilmente dissociam-se em radicais livres, os quais se propagam na borracha pelo mecanismo em cadeia de radical livre chamado de autoxidação.

Em contraste à vulcanização convencional uma grande variedade de antioxidantes pode ser utilizada, especialmente na decomposição catalítica de

peróxidos como são os ditiocarbamatos e ditiofosfatos. Contudo, na vulcanização induzida com radiação ionizante são poucos os tipos de antioxidantes a serem utilizados. Assim, os antioxidantes a base de enxofre não são recomendados para o látex radiovulcanizado já que perderia a vantagem da ausência de compostos citotóxicos e poluentes atmosféricos. Antioxidantes da classe aminas também não são recomendados para o látex radiovulcanizado devido à sua propriedade manchante. Os antioxidantes inibidores para as reações de iniciação e de propagação que são adequados ao látex radiovulcanizado são respectivamente, os fosfitos e os fenóis.

2.2.2 Degradação radiolítica

Alguns suprimentos médicos são fabricados a partir do látex como luvas, preservativos, cateteres, tubos para drenos, sondas, etc. A esterilização destes por radiação gama é um método comercial estabelecido desde a década de 60 [57, 102, 108]. Por essa razão, atualmente trata-se de desenvolver novas resinas ou blendas, e misturas de antioxidantes que suportem os efeitos degradativos da radiação ionizante [11, 75, 129].

Compostos contendo anel benzênico em sua estrutura, apresentam maior estabilidade radiolítica. Assim, o látex contendo aditivos aromáticos mostraria melhor estabilidade radiolítica em relação aos aditivos alifáticos, devido à possibilidade de dissipar energia. Quando o anel benzênico faz parte da cadeia principal, ocorre proteção radiolítica interna, onde a resistência oferecida aos danos da radiação é muito grande [19]. Os aditivos considerados básicos na estabilização radiolítica de polímeros [98] são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Estabilizadores radiolíticos e suas formas de atuação.

Estabilizadores	Formas de atuação
Quelatos de Níquel (aminas estericamente impedidas, HAS)	Capturadores de energia (<i>quencher</i>).
Estearato de cálcio	Desativadores de metais.
Aromáticos polinucleares: propilfluoroeteno, acenafteno, poliestireno, estireno.	Transferência de energia. Capturador de elétron-íon.
Aminas aromáticas	Capturador elétron-íon.
Mobilizador	Aumento do volume livre na região amorfa. Promoção de auto-reações de peróxidos.
Fenóis, piperidinas, aminas aromáticas.	Capturadores de macroperóxidos, radicais macroalquilas.
Tio-compostos, fosfitos.	Decomposição de hidroperóxidos.
Nucleadores: piperidinas e benzofenonas substituintes.	Eficiente capturador de radical.

Os capturadores de energia, *quencher*, capturam a energia das moléculas altamente excitadas, formadas na recombinação de elétron-cátion ou na recombinação de elétrons rápidos com o polímero. Os capturadores de radicais, capturam os radicais macroalquila ou $H^\bullet$ formados nos polímeros alifáticos, diminuindo a degradação radiolítica. Os capturadores de outras espécies tais como elétrons e íons formados na radiólise, induzem a degradação polimérica porque a recombinação elétron-cátion produz moléculas excitadas que levam quase sempre à formação de radicais livres, com conseqüente degradação do polímero. Assim, elétrons subexcitados com energia insuficiente para causar ionização ou excitação, podem reagir com um aditivo de baixo potencial de ionização ou excitação. Os mobilizadores, aumentam a recombinação das espécies indesejáveis geradas no polímero [32].

Novos sistemas de estabilização radiolítica têm sido pesquisados nos últimos anos com agentes nucleantes para controlar a morfologia de poliolefinas [2, 31, 93]. A redução da degradação radiolítica na presença de aditivos protetores é

dada por DR/DR_0 , onde DR é a dose de radiação necessária para produzir uma certa alteração no polímero e DR_0 é a dose de radiação necessária para produzir a mesma alteração com um aditivo protetor. A proporção da perda de energia devido à presença do aditivo é dada por $1 - DR/DR_0$, que é chamado de “coeficiente de proteção”. O “fator captura de energia” representa a proporção de energia capturada pelo aditivo.

Os problemas de estabilidade dependem não somente do tipo de polímero mas, também das condições de síntese, de processamento e de fabricação do artefato, o que significa que cada condição de estabilidade precisa de estabilizantes específicos.

Makuuchi em 1988 descobriu que placas de borracha obtidas a partir de látex irradiado apresentaram uma excelente estabilidade térmica, quando envelhecidos em ambiente inerte. Este fato é devido à alta energia da ligação C-C [61], porém, estas mesmas placas apresentaram baixa resistência à degradação termoxidativa, devido à ausência de ditiocarbamatos, os quais têm a função antioxidante [61, 123], e também devido à diluição dos antioxidantes naturais presentes na borracha. Foram encontradas 7 proteínas no látex [60, 83] com massa molar de 13,5; 29,6; 33,3; 38,5; 53,3; 68,6 e 80,8 kD (kilo Dalton) [59] que têm a função antioxidante. No entanto, as propriedades de envelhecimento dos filmes podem ser aprimoradas pela adição de alguns tipos de antioxidantes sintéticos. Um simples método para avaliar a atividade do antioxidante foi sendo estabelecido por Yoshii & Makuuchi [130], que tem a finalidade de retardar a degradação termoxidativa. A atividade dos antioxidantes, representada como a medida de retenção da fração gel após o borbulhamento com ar (At%), durante 20h, é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 – Atividade do antioxidante [130].

Sigla	Nomenclatura	At% ^a
TNPP	Fosfito de trionil benzeno	98,2
DAHQ	Hidroquinona de 2,5-di-terc-pentano	97,8
MBMTB	Metileno de 2,2'- bis-(4-metil, 6-terc-butil hidroxibenzeno)	81,1
MBETB	Metileno de 2,2'- bis-(4-etil, 6-terc-butil hidroxibenzeno)	66,3
BPS-R	Tio 4,4, bis-(3-metil, 6-terc-butil hidroxibenzeno)	35,3
DLTDP	Tio dipropionato de dodicanila	29,2
PBK	Produtos de reação de butilação de p-hidróxitolueno com di-c-pentadieno	24,1
Vitamina E	DL-a-tocoferol	10,0
BBMTBP	Butilideno de 4,4' bis (3-metil-6-terc- butil hidroxibenzeno)	5,9
TMDQ	2,2',4-trimetil-1,2-dihidroxibenzenopiridina polimerizado	0,6
ADPAL	produtos da reação de amina e acetona	0,4

^a Retenção da fração gel após borbulhamento com ar.

O fosfito de trionil benzeno (TNPP) e a hidroquinona de 2,5-di-terc-pentano (DAHQ) mostraram ser antioxidantes adequados para o látex irradiado. Em contraste à vulcanização tradicional, a qual faz-se uso de uma ampla variedade de antioxidantes, na vulcanização por radiação há poucas classes de antioxidantes que podem ser usados. Os antioxidantes sulfurados e os antioxidantes amínicos não são recomendados para o látex irradiado, porque o principal uso é a fabricação de produtos de imersão os quais não podem apresentar cores. Os antioxidantes adequados para o látex irradiado, inibidores das reações de iniciação e propagação, são somente os fosfitos e os fenóis respectivamente.

2.3 ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS

A estabilidade de um material polimérico que forneça proteção contra os agentes potencialmente nocivos à sua estrutura molecular tem como objetivo a manutenção das características previstas para o seu desempenho adequado. Assegura-se desta forma uma maior vida útil ao material polimérico, de acordo com os requisitos de suas aplicações.

A estabilização de um polímero é obtida pela prevenção e controle dos processos responsáveis pela degradação, que podem ocorrer durante a síntese, a composição, o processamento, e o uso final do artefato. Frequentemente, distingue-se a estabilização preventiva da estabilização por aditivação [53].

Pode-se alcançar a estabilização de um material polimérico por métodos preventivos, também denominados métodos de estabilização interna. As medidas preventivas iniciais devem resultar na produção de um polímero mais estável, envolvendo desde a escolha dos monômeros de alta pureza necessários na síntese, até a utilização de processos especiais de polimerização, onde são minimizados os resíduos e as impurezas no interior do polímero.

Apesar da eficiência dos métodos preventivos de estabilização, o modo mais comum de garantir a estabilidade dos vários sistemas poliméricos, quando sujeitos aos diferentes agentes degradantes, é a estabilização por aditivação convencional ou estabilização externa. Esta consiste em incorporar substâncias que atuam como estabilizantes em sistemas poliméricos.

Dependendo de suas estruturas químicas e de suas condições de aplicação, os aditivos estabilizantes podem atuar de várias formas. De acordo com os mecanismos de atuação, os estabilizantes estão divididos nas seguintes classes: a) antioxidantes primários; b) antioxidantes secundários (agentes de decomposição de hidroperóxidos) e desativadores de metais; c) agentes de ocultação (filtros); d) absorvedores de luz UV; e) capturadores de energia das moléculas excitadas (*quencher*).

A termoxidação de polímeros envolve reações em cadeia de diferentes radicais livres formados na etapa de iniciação [89]. Uma das maneiras de retardar este processo de degradação oxidativa é adicionar no sistema, estabilizantes

adequados que irão reagir com os radicais livres $\text{POO}^\bullet$ e $\text{PO}^\bullet$. Os estabilizantes que agem desta maneira são classificados como antioxidantes primários ou terminadores de cadeia [46, 53]. Os antioxidantes primários podem reagir com os radicais livres por adição ou combinação, por transferência de elétrons, ou mais frequentemente por transferência de hidrogênio. Assim, são classificados respectivamente em capturadores de radicais livres, doadores de elétrons ou doadores de hidrogênio [46, 53]. Estão dentro desta classificação os antioxidantes do tipo amina, que são os mais efetivos na borracha além de serem manchantes e colorantes. Exemplo desses antioxidantes são os produtos de condensação cetonas-aminas, como a diaril-diamina e a diaril-amina, os quais são mais baratos e garantem uma boa proteção térmica. Os antioxidantes do tipo fenólico são menos corantes que as aminas. São do tipo, alquilas de hidroquinonas, fenóis estericamente impedidos, bis-fenóis e fenóis polinucleares. Os antioxidantes doadores de hidrogênio, também denominados de estabilizantes térmicos, assim como os fenóis estericamente impedidos, são os aditivos mais utilizados em vários sistemas poliméricos. Os fenóis polinucleares apresentam melhor desempenho, em altas temperaturas, que os monofenóis devido à sua baixa taxa de sublimação [46]. Um exemplo é a série de antioxidantes Irganox produzida pela CIBA-GEIGY [25], Irganox 1076 e o Irganox 259. O mecanismo simplificado de atuação pela transferência de hidrogênio de um antioxidante primário (AH) envolve as Reações 22 e 23.

A inibição envolve a transferência do átomo de hidrogênio do AH para o radical alquilperoxil, porque a sua velocidade de formação é determinante. O radical do antioxidante formado na Equação 22 ($A^{\bullet}$) desativa o radical $POO^{\bullet}$ (Equação 23).

Uma classe importante de antioxidantes inclui aditivos que decompõem hidroperóxidos em produtos estáveis, portanto atua na etapa de iniciação do processo termoxidativo. Estes estabilizantes são conhecidos como antioxidantes secundários ou preventivos [34], sendo amplamente utilizados como antioxidantes secundários ou agentes de decomposição de hidroperóxidos os seguintes aditivos: compostos orgânicos contendo fósforo (fosfitos e fosfonitos) e tioéteres. O mecanismo simplificado de atuação dos antioxidantes secundários é representado pela Reações 24 e 25, onde Ar representa o anel aromático do fosfito, R_1 representa o radical associado ao tioéter e $POOH$ é um polímero com ligação hidroperóxido.

A Tabela 6 mostra as principais classes de antioxidantes secundários que inibem a oxidação na etapa de iniciação da termoxidação.

Tabela 6 – Antioxidantes secundários.

Tipo	Forma de atuação	Compostos
Agentes de decomposição de peróxidos.	Inibe a oxidação na etapa de iniciação da oxidação.	Tiopropionatos, fosfitos de arila e alquila, ditiocarbamatos de zinco, xantatos de zinco, ditiofosfatos de zinco.
Desativadores de íons metálicos.	Forma quelatos com os íons metálicos que catalizam a oxidação.	EDTA, oxalil bis (bensilidinehidracina), diamida de N,N'-di-β-naftil-p-fenileno.
Inibidores de propagação da oxidação.	Atuam na etapa de propagação da oxidação.	Bis-hidroxibenzeno, dihidroxidibenzeno, aminadibenzeno.

Os mais efetivos desativadores de íon metálico são os agentes quelantes e os compostos derivados da hidrazina e da hidrazona, capazes de formar quelatos metálicos muito estáveis ocupando os sítios de coordenação [34, 53], tais como:

EDTA:

oxalil bis (bensilidinehidracina)

diamida de N,N'-di-β-naftil-p-fenileno:

2,2'-metileno de bis(4-metil-6-terc-butil de hidroxibenzeno):

Os inibidores de propagação (Tabela 6), são agentes que interrompem os passos da propagação e reduzem consideravelmente a taxa de oxidação. Os antioxidantes comercialmente mais importantes que funcionam como inibidores de propagação são:

bis-hidroxibenzeno:

dihidroxidibenzeno:

aminadibenzeno:

diamina de p-benzeno:

dihidroquinona:

2,2,4-tri-1,2-dihidro-trimetilquinona polimerizado:

Frequentemente, a combinação sinérgica mais comum é misturas de antioxidantes que funcionam com diferentes mecanismos. Chama-se de sinergismo a ação cooperativa, protetora, e estabilizante de uma mistura de aditivos, de tal forma que o efeito total é maior que a soma dos efeitos independentes [33]. Por outro lado, sinergismo é também definido como um fenômeno em que a ação protetora de uma mistura é maior que a ação do componente mais efetivo, quando em concentração igual à concentração total dos componentes na mistura [81]. Esta última definição é universal e independente de como ocorrem os processos e suas alterações, por isso será utilizada neste trabalho. Assim, são usadas combinações de agentes quelantes metálicos como inibidores de propagação em alguns elastômeros. Efeitos potencialmente sinérgicos são obtidos entre inibidores de propagação e ditiocarbamatos. Nos plásticos, os antioxidantes tipo sulfito como o ditiopropionato de dilaurila são utilizados com os antioxidantes fenólicos para se obter o efeito sinérgico [45].

2.4 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE CONVERSÃO

Em todos os processos de conversão do látex em artefatos de borracha mantêm-se um adequado sistema coloidal, até um determinado tempo, tornando-o instável para se transformar em um produto sólido. A teoria coloidal aplicada limita-se a um sistema monodisperso contendo uma fase dispersa, um tipo de agente surfactante ativo e uma baixa força iônica na fase aquosa. Porém, os compostos usados na manufatura dos artefatos a partir do látex contêm 4 ou mais fases dispersas distintas e são altamente polidispersas, com diferentes tipos de agentes surfactantes ativos com uma alta força iônica na fase aquosa. Esses fatores dão aos compostos de látex uma relativa baixa estabilidade coloidal, mas facilita a conversão para o estado sólido em diferentes processos. A fabricação de artefatos por imersão a partir do látex, é um processo de conversão predominante, obtendo-se dessa forma produtos tais como: luvas, balões, bexigas, tubos cirúrgicos, bicos de mamadeira, chupetas, preservativos, etc. Esses artefatos caracterizam-se pela alta elongação, grande resistência à tração na ruptura, e que sejam função dos baixos módulos, os quais são propriedades ideais para luvas, balões, bicos de mamadeira e chupetas.

Durante a manufatura destes artefatos de borracha, o composto de látex para ser vulcanizado na presença de enxofre e calor passa, de alguma forma, por mecanismos de inversão de fase, os quais podem ser classificados: a) desidratação, que ocorre na imersão e na fabricação de adesivos; b) coagulação iônica encontrada na imersão com coagulante; c) coagulação ácida encontrada na manufatura de fios e esponjas; d) coagulação por termosensibilização encontrada em certos produtos de imersão e extrusão de tubos.

2.4.1 Desidratação

A formação de filmes por desidratação é usada industrialmente na produção de luvas cirúrgicas, preservativos, adesivos, etc. Uma parte da indústria de imersão é a imersão direta na qual se utiliza simplesmente o látex concentrado. Neste processo é imerso um molde seco no composto de látex e lentamente retirado. Após o processo de vulcanização os artefatos são retirados dos moldes. O principal cuidado da imersão direta é o controle da espessura do depósito. Se o molde é de um material não-poroso, tal como aço, vidro ou porcelana vitrificada, o depósito é controlado pelo comportamento reológico do composto de látex. A Equação 26 descreve a relação empírica da espessura do depósito de borracha (E) em função da η_a do composto de látex [42], onde A e K são constantes. A η_a está relacionada com o teor de ST e por isso há uma relação direta entre a espessura do depósito e o teor de ST .

$$E = A + K \log(\eta_a) \quad (26)$$

Os brinquedos para crianças, artefatos rígidos e semi-rígidos são fabricados pelo processo de derrame, que consiste em verter o composto de látex bastante espesso, carregado com caulim, carbonato de cálcio ou bentonita num molde de gesso, constituído por dois módulos sobrepostos, em cuja porção interna está reproduzida em baixo relevo a figura do artefato. O mecanismo de formação do depósito envolve as seguintes etapas: a) umidecimento da superfície do gesso pelo látex; b) gelificação pelo íons de cálcio que formam o gesso; c) desidratação devido à natureza porosa do molde. É claro que o processo de desidratação é o

predominante na operação. A superfície do gesso é porosa e atua como meio filtrante, então o soro do látex é absorvido pelo gesso, causando a coagulação das partículas e formando o filme de borracha. No entanto, com frequente uso, os poros do gesso entopem, diminuindo a taxa do depósito.

Um exemplo do uso do processo de desidratação do látex é a modificação das propriedades dos asfaltos na construção de estradas, pela adição de borracha, que começou em 1930. A adição destas misturas na superfície das estradas provoca o aumento da durabilidade da superfície e consequentemente a redução dos custos de manutenção [78, 112, 113]. A adição de borracha modifica a fragilidade e a viscosidade do asfalto permanecendo inalterável em uma grande faixa de temperatura [72, 79].

O processo de revestimento de tapetes e impermeabilização é realizado simplesmente espalhando o látex em um dos lados do tecido. Carpetes, feltros e tecidos para capas de chuva são típicos exemplos. Nos carpetes é para proporcionar características anti-derrapantes e nos feltros é para melhorar a durabilidade do acabamento nas bordas não reforçadas. O problema da filtração do látex para o verso é controlado pela η_a , teor de *ST*, teor de floclantes, teor e tipo de agente umectante, tração do tecido e pressão e ângulo do espalmador.

2.4.2 Ação iônica

Um grande aumento da concentração de íons no látex poderia causar uma parcial ou total desestabilização eliminando a dupla camada elétrica ao redor das partículas e interferindo na camada de hidratação. Este efeito é utilizado na imersão com coagulante. O processo de imersão com coagulante é amplamente usado na produção de luvas, balões, bexigas, cateteres, etc. O processo consiste da

imersão de um molde seco em um agente coagulante, que pode ser uma solução de nitrato de cálcio em água, e retirado lentamente. Após uma parcial secagem do depósito do coagulante, o molde é lentamente imerso no composto de látex onde ocorre a coagulação das partículas e o depósito de borracha é formando. O molde é cuidadosamente retirado do látex e o depósito vulcanizado. O artefato é retirado do molde para as operações finais. O controle da espessura do depósito de borracha é muito importante. As três principais variáveis que afetam a espessura do depósito de borracha são o tempo de imersão ou de residência, a η_a do composto de látex e a natureza e concentração do coagulante. O tempo de residência tem um grande efeito sobre a espessura do depósito de borracha especialmente para tempo curtos. A η_a do composto tem um pequeno efeito onde a tendência é que espessuras maiores se consegue com altas η_a [22, 24].

A Figura 3 mostra o mecanismo de formação da película de látex por ação iônica, onde as várias regiões são designadas como segue: (I) película de imersão direta; (II) película de coagulante; (III) primeiro depósito com coagulante; (IV) segundo depósito com coagulante; (V) composto de látex. Sendo o molde com a película de coagulante imerso no látex, a região III forma-se imediatamente. Durante a permanência do molde no látex, a região IV é formada porque o coagulante migra da região II para a região V, através da película formada na região III. Examinando a variação da espessura do depósito de coagulante com o tempo de permanência observa-se que há uma relação direta com a raiz quadrada do tempo. A variação da espessura do depósito de coagulante com o $\log$ da η_a do composto de látex aproxima-se de uma expressão linear, conforme a Equação 27 empírica, demonstrada experimentalmente [43], onde, E_c é a espessura do depósito de coagulante, t é o tempo de permanência.

$$E_c = A + Kt^{0,5} \log_{10} \eta_a \quad (27)$$

Figura 3 – Diagrama de depósito de borracha no processo de imersão com coagulante [43].

É interessante observar o processo físico envolvido, uma vez que o molde é imerso no coagulante e imediatamente é imerso no composto de látex, formando-se uma película de coágulo de borracha no molde (região III). O coagulante é solubilizado e passa através da película antes que se forme o segundo depósito de borracha, região IV. A fase aquosa, dentro dos interstícios da partícula no coágulo, dissolve os íons do coagulante, os quais passam através do coágulo para dentro do látex para formar mais coágulo. Forma-se um gradiente de concentração de íons do coagulante, o qual depende da sua taxa de difusão no látex. A medida que o coágulo aumenta em espessura a concentração de íons do coagulante que não passam para o látex diminui. Assumi-se que a taxa de difusão iônica do coagulante é determinada pela formação do depósito de borracha, e esta é proporcional à raiz

quadrada do tempo de imersão [14, 35, 43]. Esse fenômeno é similar à difusão livre de íons em solução, de acordo com a segunda lei de difusão de Fick, onde a distância média percorrida pelas partículas que se difundem é dado como a raiz quadrada do deslocamento. O teor de *ST* do látex é o fator principal que determina o tamanho inicial do poro do coágulo através do qual os cátions do coagulante passam. A diminuição do tamanho do poro devido à sinérese e à presença dos agentes de afinamento solúveis em água, tal como o carboxil celulosa, tendem a reduzir a taxa de difusão.

2.4.3 Ação por ácidos

Esse processo envolve a fabricação de fios e espumas de látex. Consiste na desativação do sistema de estabilização coloidal do látex pela redução do pH. Esta redução pode ser rápida como no caso da extrusão de fios, ou pode ser lenta como na fabricação de espumas moldadas pelo processo de coagulação. O fio de látex é fabricado por extrusão contínua [41], de um adequado composto de látex, através de tubos capilares de aço submersos em um banho de coagulante ácido, que geralmente é o ácido acético. Como os fios passam através do banho a difusão ácida passa até o centro do fio ocorrendo a total coagulação. O controle do diâmetro do fio é essencial na produção e os parâmetros são os seguintes: a) a pressão hidrostática aplicada no composto do látex nos capilares; b) o diâmetro interno dos capilares; c) o teor de *BS* e η_a do composto de látex e d) a velocidade com que os rolos removem os fios do banho ácido. Esses parâmetros relacionam-se matematicamente segundo a correlação empírica da Equação 28, onde ϕ é o diâmetro do fio seco, r é o raio do capilar, h é a pressão hidrostática. As unidades de comprimento são expressas em mm e a η_a em mPa s.

$$\phi = Kr^{1,5} (h ST / \eta_a)^{1/2} \quad (28)$$

As espumas moldadas a partir de látex ou blendas látex-SBR são usadas para produzir uma grande variedade de borracha porosa. O processo envolve uma fase líquida, o látex e uma fase gasosa, geralmente ar ou CO₂, distribuída uniformemente em toda a massa por agitação mecânica, com a ajuda de um agente espumante, geralmente oleato de potássio, e estes por sua vez formam alvéolos, normalmente esféricos, que por fixação das partículas de borracha, por meios químicos e posterior vulcanização, dão ao produto final aquela maciez, elasticidade e estrutura de esponja que o torna apto para a fabricação de uma grande variedade de produtos industriais. A fixação pode ser feita por meio de dois processos de coagulação. Um com o auxílio de agentes coagulantes, como o fluorossilicato de sódio; e o outro que dispensa o agente coagulante, mas ocorre a fixação pela perda natural de água durante o processo. A etapa mais crítica do processo é a coagulação, onde há destruição da dispersão de polímero em água e não do ar no látex. Caso haja destruição das duas dispersões, a espuma desfaz-se ocorrendo o colapso do processo. Assim, os fatores determinantes para uma boa coagulação, são o tempo e o controle do pH. A espuma de látex moldada é usada em móveis, roupas de cama e na indústria automobilística. Espuma de látex laminado é usada em revestimentos de tecidos para a confecção de roupas íntimas.

O processo original, patenteado por Dunlop em 1929, usou o fluorossilicato de sódio como agente de coagulação de ação retardada. O método alternativo foi desenvolvido em 1955 por Talalay [109] e mais recentemente surgiram os processos Kaysam, Down e Crown-Rubber [62]. No processo Dunlop [62] a espuma de látex é

gerada por agitação mecânica, sendo que o agente coagulante é adicionado no estágio final para, em seguida, despejar a espuma resultante em moldes mornos. A espuma coagula no intervalo de 2 a 10 minutos e em seguida o molde é aquecido no ar ou no vapor para vulcanizar. No final do ciclo, o molde é esfriado para permitir a extração do material esponjado, logo em seguida o mesmo é lavado e seco. Quando o fluorossilicato de sódio é adicionado à espuma de látex, o alto valor do pH da espuma do látex provoca uma espécie de hidrólise (Equação 29).

A coagulação da espuma é causada ao menos por dois dos produtos da reação de hidrólise. A produção do ácido fluorídrico neutraliza a amônia e o pH cai para 8,0 – 8,5, ponto no qual se produz a coagulação devido à desativação dos sabões.

O processo Talalay [109] também usa um ácido para produzir a coagulação. Neste processo, o látex espumado é congelado até -30°C e é passado gás CO_2 através da espuma, o qual origina uma redução no pH e consequentemente a coagulação da espuma. A espuma é logo aquecida para efeitos de vulcanização e imediatamente retirada do molde para secagem.

No processo Kaysam [62], a coagulação é feita pela combinação do óxido de zinco com o sal de amônia, que origina um termosensibilizador químico (ZOA). Este é indicado para a produção de laminados de espuma à base de látex sintético com espessuras menores que 12mm. A espuma é espalhada sobre o tecido, que passa por uma estufa, promovendo a coagulação e a vulcanização final do material.

O processo Dow [62] é o mais recente, e pode dispensar o uso de agentes coagulantes, embora alguns usem-nos. Na verdade, a espuma coagula, quando a temperatura atinge o intervalo de 60-100°C, sem necessidade de auxílio de coagulantes. Isto é, a coagulação ocorre às custas de uma resina (material co-reativo) que liga as partículas, por condensação dos grupos carboxílicos, produzindo um gel. A vulcanização é simplesmente uma extensão dessa etapa de coagulação.

Finalmente, o processo Crown-rubber [62] emprega o que se denomina sistema não-gel, ou seja, não há adição ao látex de qualquer substância com o objetivo específico de coagulá-lo. A coagulação ocorre durante o processo devido à perda natural de água.

2.4.4 Termosensibilização

O termo termosensibilização considera que o composto de látex seja formulado com um agente que gera rapidamente a gelificação, quando aquecido. Os agentes termosensibilizantes podem ser sais de amônia e óxidos metálicos (especialmente óxido de zinco), enzimas tratadas e óxido de zinco, o éter de metil polivinila (PVME) e certos glicóis de polipropileno (PPG). A combinação ZOA, PVME e PPG são de uso comercial como agentes termosensibilizantes que fornecem diferentes taxas de deposição. No processo de imersão com o sistema termosensibilizante obtém-se depósitos maiores de borracha do que em sistema de imersão com coagulante. No entanto, a utilização industrial do sistema termosensibilizador não é difundida devido à limitada estabilidade coloidal do composto de látex a baixas temperaturas, por isso há formulações que causam dificuldades na fabricação em grande escala. Para qualquer formulação usada a taxa de deposição é determinada pela transferência de calor do molde. Isto depende da temperatura, e da sua capacidade calorífica, do tempo de permanência e da

difusão térmica do composto de látex. Aplicando a teoria clássica de transferência de calor, para qualquer sistema termosensibilizante, a relação entre a temperatura e o tempo é dada pela Equação 30, onde $\frac{2}{\pi^{\frac{1}{2}}} \int_0^{\beta} \exp(-\beta^2) d\beta$ é a probabilidade, T_s é a temperatura superficial do molde, T_0 é a temperatura inicial do composto de látex e T é a temperatura na distância x a partir do tempo t . As temperaturas são expressas em °C; η é dado como $0,5(\Delta t^{0,2})$, x é a distância a partir da superfície (mm), e Δ é a difusividade térmica do látex (mm²/s).

$$\frac{T - T_s}{T_0 - T_s} = \frac{2T_0}{\pi^{\frac{1}{2}}} \int_0^{\beta} \exp(-\beta^2) d\beta \quad (30)$$

É claro que o tempo requerido para um ponto atingir uma dada temperatura depende do quadrado da distância a partir da interface. Assumindo-se que o sistema é homogêneo, a espessura do depósito obtida é proporcional ao gradiente de temperatura entre a superfície do molde e o composto de látex.

O mecanismo de termosensibilização utilizando o sistema ZOA considera que a fase aquosa do látex concentrado normalmente contém amônia livre, hidróxido de amônia e sais de amônia em concentração tal que seja capaz de dissolver o ZnO formando complexos de amônia (Reações 31-36).

Nestes complexos o número de grupos NH_3 ligados ao Zn varia de 1 a 4 e estão em equilíbrio com o íon de Zn não amoniacal. Sob as condições encontradas no látex a formação do complexo tetra-amino é preferencial, mas a desestabilização do látex é causada principalmente pelos íons complexo de Zn com menor número de grupo NH_3 [13, 74].

O sistema de termosensibilização baseado no PVME e no PPG considera a relação do efeito combinado da superfície ativa com o efeito da não-solubilidade com a temperatura. Quando o agente sensibilizador é adicionado ao látex ele tem suficiente superfície ativa para ser adsorvido na superfície da partícula. Quando a temperatura é atingida ao introduzir o molde quente, a hidratação do sensibilizador é perdida e ele precipita, desestabilizando o látex. O ZnO pode precipitar os sabões aniônicos formados que impedem o PVME e o PPG de serem adsorvidos sobre a superfície da partícula. Na termosensibilização por PVME pode ocorrer a perda da estabilização das moléculas adsorvidas de PVME, devido à sua desidratação que ocorre acima da sua temperatura de orvalho com a formação ou não de uma ponte interpartícula de moléculas de PVME [101].

2.5 PROCESSOS DE VULCANIZAÇÃO

Para a obtenção dos artefatos de borracha com propriedades que encontrem aplicações industriais, é necessário transformar as propriedades plásticas da borracha em elásticas [16]. É necessário ter um amplo conhecimento da propriedade e do uso final do artefato para formular adequadamente o composto de látex e minimizar o número de aditivos utilizados.

O processo de vulcanização, de uma maneira genérica, consiste em promover ligações intermoleculares, ou seja, ligações cruzadas entre as moléculas poliméricas, de forma tridimensional, o que permite grandes transformações nas propriedades do artefato final como: diminuição da solubilidade, aumento da resistência à tração na ruptura, maior resistência a ácidos e álcalis, diminuição da elongação, etc. [16, 18, 111].

2.5.1 Vulcanização convencional

A vulcanização convencional que ocorre na presença de enxofre e calor, foi descoberta por Charles Goodyer em 1839 [16]. Neste processo, a regra simples utilizada na indústria é que toda a formulação de um composto de látex deve conter: 3 estabilizantes, 3 cargas e 2 espessantes. De modo geral, para formular o composto de látex requer-se 3 classes de aditivos: a) estabilizantes para assegurar uma adequada estabilidade de processamento; b) agentes de vulcanização e c) agentes de proteção para assegurar uma adequada vida útil ao artefato.

Os agentes de vulcanização consistem de 3 componentes: enxofre, acelerador e ZnO [16, 73]. É possível obter algumas variações utilizando doadores de enxofre [87] ou o uso de 2 aceleradores para aumentar a velocidade no processo de cura. Normalmente, o teor de enxofre varia com a natureza do produto no

intervalo de 0,3 – 2,5 phr [121], e o enxofre elementar utilizado é o ortorrômbico (S_8), que é inserido nas duplas ligações das cadeias poliisoprênicas formando pontes de enxofre. Nos sistemas eficientes, as ligações são efetuadas por mono e dissulfetos, não devendo ocorrer nenhuma formação de grupos cíclicos. As pontes intermoleculares de polisulfetos ou grupos cíclicos intermoleculares são termicamente mais fracas e por isso estão sujeitas a sucessivas reações, a medida que a borracha envelhece, promovendo alteração em suas propriedades mecânicas. Os doadores de enxofre, assim como alguns aceleradores, são compostos que se decompõem em determinadas temperaturas liberando quantidades apreciáveis de enxofre.

Os átomos de enxofre desses compostos participam de reações de oxirredução [127], e estes por sua vez quando livres, reagem rapidamente com substâncias nucleofílicas das macromoléculas biológicas promovendo efeitos tóxicos significantes, explicando assim a carcinogeneicidade das nitrosaminas [127]. Por outro lado, o enxofre que não reage e migra para a superfície do artefato pode promover irritação na pele [126].

O enxofre reage lentamente com a borracha, por isso, a ausência de aceleradores tornaria antieconômica a fabricação dos artefatos. Assim, os aceleradores, são substâncias que aumentam a velocidade de vulcanização, reduzindo o tempo do processo. Além disso, os aceleradores melhoram as propriedades físicas em geral, principalmente a resistência ao envelhecimento.

Investigações realizadas em chupetas, bicos de mamadeira, brinquedos, luvas e balões, demonstraram contaminação desses artefatos por nitrosaminas [48, 82]. O uso de derivados de dialquilaminas na obtenção de aceleradores e estabilizadores, utilizados no processo convencional de vulcanização, promovem a

contaminação por nitrosaminas nos artefatos de borracha [48]. Os aceleradores do tipo ditiocarbamatos podem causar a formação de aminas e de dissulfeto de carbono. Essas aminas com óxidos de nitrogênio, originários do processo de secagem ou do meio ambiente, podem formar nitrosaminas [8]. Alguns países têm limitado a concentração de nitrosaminas nos artefatos e ambientes das fábricas de borracha. A Europa iniciou a regulamentação para a concentração de nitrosaminas (máximo 10ppm) em chupetas e bicos de mamadeira, entretanto, não é fácil obter esses valores utilizando o processo convencional de vulcanização [68].

Outro composto importante na vulcanização é o óxido de zinco, que é usado para aumentar a velocidade de vulcanização pela ativação do acelerador. O mecanismo baseia-se na formação, juntamente com o acelerador, de um sal complexo que, em presença de calor, reage com o enxofre promovendo mais rapidamente e eficientemente a vulcanização da borracha [16].

Atualmente, existe uma maior preocupação pela poluição ambiental causada pelos artefatos fabricados pelo processo convencional de vulcanização, que incinerados formam gases tóxicos como SO_2 e CO , causando intensa irritação nos olhos e problemas respiratórios [126]. Suas cinzas principalmente de ZnO , podem causar tosse, febre e problemas pulmonares [126]. A melhoria das propriedades dos artefatos e a diminuição dos problemas de poluição com certeza levaria a um número maior de aplicações dos artefatos de borracha, principalmente na área médica e infantil.

2.5.2 Processo RVNRL

As ligações cruzadas promovidas no processo convencional de vulcanização também ocorrem devido à recombinação de radicais poliméricos formados durante o processo de irradiação.

A radiação ionizante compreende radiações eletromagnéticas (raios-x e raios- γ), partículas (α , β , feixe de elétrons, prótons e nêutrons) e fragmentos de fissão [84]. As radiações mais empregadas na indústria são: a radiação gama emitida por uma fonte de radioisótopo de ^{60}Co ou de ^{137}Cs , feixes de elétrons de alta energia emitido por máquinas aceleradoras e radiações *UV* ($\lambda < 200\text{nm}$) emitidos por lâmpadas de mercúrio. Alguns eventos químicos acontecem quando a radiação interage com a matéria. Ocorre a transferência da energia que transporta, de forma parcial ou total, favorecendo condições físico-químicas ao desenvolvimento de uma reação química principalmente radicalar.

A medida da eficiência da radiação, que traz como consequência a alteração química, é o valor “G” (número de espécies formados ou desaparecidas por 100 eV de energia absorvida). Assim o processo de vulcanização induzido com radiação ionizante só pode ser utilizado para o látex, porque o G da borracha seca é baixo (0,5) (Tabela 7) tornando o processo industrialmente inadequado, porque as espécies radiolíticas da água também participam.

Tabela 7 – Valores de G^a [30, 117].

Composto	G
CCl_4	70
CHCl_3	60
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_3$	41
Borracha seca	0,5

^a G é o número de espécies formadas por 100eV de energia absorvida.

Quando o látex é vulcanizado com radiação ionizante acontece simultaneamente a radiólise da água que favorece a reticulação, isto é, formam-se radicais provenientes da interação da radiação com a molécula de borracha ($\text{R}^\bullet$ e $\text{H}^\bullet$) (Reação 37), onde RH representa a molécula de borracha, e simultaneamente formam-se radicais provenientes da interação com a molécula de água ($\text{H}^\bullet$ e $\text{OH}^\bullet$) (Reações 39 e 40). Fótons e elétrons provenientes da radiação ionizante, podem arrancar um elétron da molécula de água, ionizando-a (Reação 38). As moléculas excitadas de H_2O , formadas pela interação direta da radiação ionizante (Reação 39) ou pela recombinação de radicais com alta energia (Reação 41), podem perder o excesso de energia através de mecanismos vibracionais internos (Reação 42) ou transferindo-o para outras moléculas, M (Reação 43). Podem também sofrer cisões homolíticas com a formação de radicais (Reação 40), que possuem energia cinética suficiente para migrarem, penetrarem na partícula de borracha, colidirem e arrancarem outros átomos de H formando radicais poliméricos (Reação 44) [114].

A *DR* necessária para promover as ligações cruzadas e obter o máximo de resistência à tração é chamada de dose de vulcanização (*DV*). Portanto, para vulcanizar o látex emprega-se uma *DV* maior que 300kGy [47], a qual é muito elevada para ser economicamente aplicada na indústria de artefatos de borracha [68]. A Tabela 8 mostra a *DV* de alguns elastômeros industriais [85], vulcanizados por esse processo.

Tabela 8 – Dose de vulcanização de alguns elastômeros industriais [85].

Elastômero	<i>DV</i> , kGy
Neopreno	50
Butadieno-acrilonitrila	50
Butadieno-estireno	50-1000 ¹
Polibutadieno	50-1000 ¹
Borracha natural	300
Silicona	100-500
Etileno-propileno	1000

¹ Depende das impurezas presentes.

Em 1982, foi implantado pela AIEA um projeto para desenvolver *RS* ou agentes de vulcanização que promovam a diminuição da *DV* [30]. Com a adição dos *RS*, os quais tem a característica de aumentar a quantidade de radicais formados durante a irradiação, devido ao seu alto valor de *G*, consegue-se abaixar a *DV* para 8kGy [5].

Os *RS* estudados por Devendra e Makuuchi foram: o tetracloreto de carbono (CCl_4) [30], o clorofórmio (CHCl_3) e o 1,2 dicloreto de etano ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) [117]. Os valores de *G* (Tabela 7) mostram que a quantidade de átomos de cloro na molécula do *RS* favorece a formação de radicais. A adição de 5phr de CCl_4 com 0,1phr de laurato de potássio ao látex reduz a *DV* para 40kGy [76, 56, 106], porém, essa *DV* ainda foi considerada alta e consequentemente os custos de irradiação, além do alto grau de toxicidade do CCl_4 , que permanece como resíduo no artefato.

Assim, foram investigados novos compostos como *RS*, entre os quais os monômeros acrílicos apresentaram melhores desempenhos para reduzir a *DV*. Os monômeros acrílicos podem ser classificados como mono, di, tri ou polifuncionais dependendo do número de grupos acrílicos presentes na molécula. Já em 1983, Sundardi [107] utilizou monômeros acrílicos polifuncionais (MPF) tais como: o tri-metacrilato de trimetilpropanol (TMPT), o dimetacrilato de neopentilglicol (NPG) e outros. Makuuchi et al. [63, 64, 65, 66] e Devendra [30], utilizaram os MPF e os monômeros acrílicos monofuncionais.

A eficiência dos MPF na radiovulcanização do látex depende do grau de solubilidade do MPF na borracha, isto é, a sua eficiência é diretamente proporcional a sua hidrofobicidade [65]. Assim, o NPG é mais solúvel na borracha do que o diacrilato de neopentilglicol (ANPG), porque, o NPG é mais hidrofóbico, devido à presença de dois grupos metilas. A eficiência de vulcanização dos MPF depende da

sua funcionalidade e solubilidade com outro polímero. Porém, os MPF hidrofílicos tendem a reduzir a estabilidade coloidal do látex e não promover uma significativa aceleração de vulcanização, devida à sua baixa solubilidade nas partículas de borracha. Pode-se aumentar a estabilidade do látex mantendo a eficiência de vulcanização dos MPF hidrofílicos pela adição do solvente tal como a ligroína [65]. No entanto, os MPF hidrofóbicos não reduzem a estabilidade coloidal do látex e aceleram a vulcanização [65].

Os monômeros monofuncionais tais como o acrilato de 2-etilhexila (A2-EH) e o acrilato de n-butila (An-B) apresentaram bom desempenho na vulcanização do látex irradiado, contudo o An-B apresentou melhor eficiência de vulcanização. No entanto, o mecanismo da vulcanização com os monômeros monofuncionais sugere uma “reticulação” física entre as moléculas de borracha e os homopolímeros de acrilato formados [61].

Sabarinah em 1989 [97] descobriu que o uso do An-B em pequenas quantidades (2phr) resultou ser o melhor *RS* até agora encontrado. Zhonghai & Makuuchi [131] confirmaram a alta eficiência do An-B, porém foi necessário utilizá-lo com 0,2phr de KOH para estabilizar o látex. Para abaixar ainda mais a *DV* foram utilizados compostos com a função de co-*RS*, tais como hidroperóxidos orgânicos. O hidroperóxido de t-butila (HPt-B) apresentou maior eficiência [5]. Souza & Guedes em 1994 [105], utilizaram o sistema de radiovulcanização 3,5phr de An-B/0,1phr de HPt-B/0,2phr de KOH encontrando bom desempenho e abaixando a *DV* para 8kGy.

É interessante notar que a viscosidade aparente do látex aumenta com o aumento da *DV* absorvida, como observado por Puig [88]. Ocorre um estado de desestabilização reversível, em função do tipo e da concentração do *RS* utilizado na vulcanização induzida pela radiação ionizante. Zhonghai também confirmou o fato

de que a η_a não é influenciada pela taxa de dose [131]. Este fato favorece a obtenção de tubos de borracha, pelo processo de extrusão por gravidade, a partir do látex radiovulcanizado.

2.6 FABRICAÇÃO CONVENCIONAL DE TUBO DE BORRACHA

Atualmente, existem na indústria dois métodos de fabricação de tubos de borracha pelo processo térmico convencional na presença de enxofre: por imersão e extrusão.

A fabricação de tubos de borracha, pode ser por imersão direta ou por imersão com coagulante utilizando o processo Tauge [73]. A imersão direta permite a fabricação de tubos com paredes finas tal como tubos cirúrgicos (cateteres). Requerem-se múltiplas imersões no composto de látex, com um período de secagem no ar entre as imersões, para produzir tubos de calibre desejado. O processo Tauge de imersão com coagulante envolve as seguintes etapas: imersão e retirada do molde no composto de látex; imersão e retirada do molde na solução coagulante; secagem e imersão novamente no composto de látex. O número de vezes que o molde é imerso no composto de látex determina a quantidade de látex depositada sobre o molde, assim como, a concentração do coagulante determina a espessura das paredes do tubo de borracha.

Na fabricação dos tubos por extrusão é imprescindível a utilização de um agente termosensível, para coagular o composto de látex e permitir as subseqüentes etapas que incluem a pós-cura. É adicionado ao composto de látex não mais de 14h antes do seu uso [73]. Os termosensibilizadores contendo sais de amônia (nitrato, persulfato, cloreto ou acetato) sendo considerados menos estáveis à temperatura ambiente do que são PVME.

O método de extrusão consiste em um mecanismo onde o composto de látex termosensibilizado é extrudado, através de um tubo concêntrico no qual o látex é coagulado no formato de tubos de borracha (patente U.S. 4.133.623 de Bevan & Stephens, 1979). A vantagem deste sistema é que mudando o diâmetro do tubo concêntrico pode-se produzir tubos de diferentes calibres. Outra vantagem é que o comprimento do tubo produzido não é uma restrição como na produção com moldes. É muito importante a seleção adequada de sistemas de cura e antioxidante no processo de extrusão, porque, a transferência de calor, na cura, através dos artefatos com paredes finas é muito mais rápida do que em artefatos com paredes grossas. O tubo formado, por qualquer método, é então submetido à cura adicional em um forno industrial com ar aquecido (120°C).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a correta utilização da abordagem estatística faz-se necessário um total conhecimento das variáveis de processamento que influenciam direta e indiretamente o processo RVNRL. Assim, em seguida, serão descritos os reagentes químicos, os métodos analíticos seguidos das normas técnicas e os equipamentos necessários utilizados neste trabalho.

3.1 LÁTEX DE BORRACHA NATURAL

Os látices de borracha natural utilizados são de grau comercial, concentrado por centrifugação a 60%, do tipo alto teor de amônia (HA, 0,7%), provenientes das seringueiras do Planalto Central do Brasil e da Malásia.

3.2 REAGENTES

O An-B de grau analítico, fornecido pela CIQUINE será utilizado como *RS*. O KOH, fornecido pela CARLO ERBA, também é de grau analítico e foi utilizado na forma de solução a 10% para estabilizar o látex. O Emulwin doado pela Bayer foi utilizado como emulsificante do tipo covalente para o preparo das emulsões de óleo em água. Os antioxidantes de grau comercial, nacional, utilizados são os seguintes: do tipo primário o WINGSTAY-L que é uma mistura de fenóis estericamente bloqueados e o BANOX-S que é uma mistura de fenóis estirenados; do tipo

secundário o TNPP. O BANOX-S e o TNPP foram utilizados na forma de emulsão, enquanto que o WINGSTAY-L é uma dispersão estabilizada.

O TNPP, Figura 4, é um líquido viscoso, claro, doado pela BASILE Química, na forma de emulsão aquosa estabilizada. A Tabela 9 mostra a preparação de 50% em massa da emulsão. Funciona como um estabilizador polimérico para borrachas SBR e nitrílica. Em combinação com antioxidantes fenólicos fornece excelente proteção à degradação ambiental.

Tabela 9 – Preparação da emulsão de TNPP a 50%.

Reagentes	Massa (g)
TNPP	100
Lauril sulfato de sódio	20
Caseinato de amônia (10%)	20
Bentonita (Silicato de alumínio)	0,5
Água destilada	60

Figura 4 – TNPP, fosfato de trinonil benzeno.

WINGSTAY-L, produtos de reação do i-butilato de dicitlopentadieno com o p-cresol, Figura 5, é basicamente um fenol polimERICAMENTE impedido. É uma dispersão aquosa estabilizada, não manchante, com alta atividade, baixa

solubilidade em água, não volátil, que proporciona longa proteção térmica sob extremas condições de processamento.

Figura 5 – WINGSTAY-L.

BANOX S, mistura de fenóis estirenados, Figura 6, é um líquido viscoso de cor amarela clara, doado pela BANN Química, na forma de emulsão aquosa estabilizada. A Tabela 10 mostra a preparação de 40% em massa da emulsão.

Tabela 10 – Preparação da emulsão de BANOX S a 40%.

Reagentes	Massa (g)
soda cáustica	0,114
água deionizada	40,7
ácido oléico	0,8
BANOX S	40
tolueno	18,4

Figura 6 – BANOX S

3.3 METODOLOGIA

3.3.1 Teor de sólidos totais

É um método analítico de caracterização do látex, segundo a norma ASTM D 1076-79. Inicialmente, pesou-se o látex em um pesa filtro previamente tarado, e em seguida o pesa filtro foi colocado em uma estufa a $100 \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas. Após este intervalo, o pesa filtro foi para um desecador até atingir a temperatura ambiente, e só assim o mesmo foi pesado. Repetiu-se a operação até massa constante. Os cálculos da porcentagem de *ST* foram efetuados conforme a Equação 45.

$$ST = \frac{M_{\text{seca}}}{M_{\text{amostra}}} \times 100 \quad (45)$$

3.3.2 Teor de borracha seca

É outro método analítico que caracteriza o látex, segundo a norma ASTM D 1076-79. Em um béquer previamente tarado, contendo cerca de 10g de látex foi adicionado 15mL de água deionizada para atingir um teor de *ST* de aproximadamente 25%. Em seguida, foi acrescentada uma solução de ácido acético a 2%, sob agitação lenta e constante, até a coagulação do látex. O béquer foi colocado em um banho termostatizado a 70°C onde permaneceu em repouso por 15 minutos. Posteriormente o coágulo foi lavado em água corrente e passado em uma

calandra por várias vezes até atingir uma espessura menor de 3mm. O filme assim obtido foi seco em estufa a 70 ± 2 °C durante 16 horas e posteriormente resfriado em dessecador e pesado. Os cálculos da porcentagem do teor de *BS* foram efetuados conforme a Equação 46.

$$BS = \frac{M_{\text{coágulo}}}{M_{\text{amostra}}} \times 100 \quad (46)$$

3.3.3 Reologia

As medidas da η dinâmica foram realizadas utilizando o viscosímetro Brookfield síncrono-elétrico, modelo LVF, segundo a norma ASTM D 1076-79, fundamentando-se no sistema de cilindros concêntricos. A temperatura das amostras foi mantida constante a $25 \pm 0,1$ °C em um banho da Brookfield EX 100 conectado a um pequeno adaptador montado no viscosímetro. O fluido de aquecimento utilizado foi a água deionizada. O adaptador consiste de uma camisa de aquecimento provido de um porta amostra cilíndrico, que requer pequenas quantidades de amostra, da ordem de 6mL, e desenhado para ser utilizado com o spindle nº 18. O valor de η registrada foi a média de três leituras, sendo que cada leitura foi feita finalizando os 30s de rotação do spindle e com um intervalo de 10s parado o spindle (motor desligado), com a finalidade de zerar o registrador. Foi variada a velocidade de rotação do spindle de 0,3, 0,6, 1,5, 3, 6, 12, 30 e 60rpm. Foi registrada a η dinâmica em cPs e a τ em Pa diretamente do relógio digital do viscosímetro, uma vez que foram processados os dados das características

geométricas do sistema de cilindros concêntricos no *hardware* do viscosímetro, como especificado no próprio manual do equipamento.

3.3.3.1 Efeito da diluição

Alíquotas (250mL) do látex concentrado (*ST*, $61,6 \pm 0,1\%$ e *BS*, $60,44 \pm 2,0\%$) foram misturadas em teores de: 0%, 4%, 8%,..., 60%, em volume, de água deionizada, que representam as porcentagens de diluição para cada uma das 10 condições experimentais. Durante a diluição das amostras foi utilizado um agitador mecânico, para homogeneizá-las, e deixado em repouso durante 120 minutos para evitar que as bolhas de ar, formadas durante a agitação, interfira na leitura da η que foi medida em cPs utilizando o spindle nº 01, a velocidade do spindle manteve-se constante em 30rpm.

3.3.3.2 Efeito da concentração do acrilato de *n*-butila

Para estudar o efeito da concentração do An-B na η_a do látex comercial, concentrado e não irradiado, foi preparada uma emulsão de An-B/água (25/75), utilizando 1% de emulsificante. As amostras foram preparadas da seguinte maneira: a 100mL de látex concentrado foi adicionado 0,2phr de uma solução de KOH preparada a 10%, para estabilizá-lo. Em seguida, foi adicionada a emulsão de acrilato gota a gota ao látex, mantido sob agitação mecânica contínua durante um intervalo de 10 minutos. O intervalo de concentração do An-B estudado foi de 0 até 2,5% com uma variação de 0,25%. As amostras ficaram em repouso durante 30 minutos, após a agitação mecânica, para eliminar as bolhas de ar formadas. Foi utilizado o spindle nº 18 em todas as velocidades de rotação.

3.3.3.3 Efeito da concentração do KOH

Para estudar o efeito da concentração do KOH sobre a η_a do látex concentrado, foi preparada uma solução a 10% de KOH. As amostras de látex foram preparadas da seguinte maneira: a 100mL de látex concentrado foi adicionado alíquotas de solução de KOH. O intervalo de concentração estudado foi de 0% até 2,5% em volume, com uma variação de 0,25%. As amostras foram homogeneizadas por agitação mecânica, e em seguida ficaram em repouso por 24h antes da medida da η . As medidas foram feitas utilizando-se o spindle nº18 em todas as velocidades de rotação.

3.3.3.4 Efeito do teor de borracha seca e da temperatura

Para estudar o efeito do teor de borracha seca e da temperatura sobre a η_a do látex, foram preparadas amostras da mistura de látex-água em concentrações de 60,4; 54,4; 50,3; 46,3; 40,3 e 34,2% de *BS* e analisadas segundo o item 3.3.2. Foi utilizado o spindle nº 18 em todas as velocidades, e a temperatura da amostra foi variada de 25°C até 65°C, a uma razão de 5°C cada 20 minutos, com o banho termostatizado da Brookfield EX 100.

3.3.3.5 Monitoração do efeito pós-irradiação

Foi realizada a monitoração do GAMATEX já radiovulcanizado e estabilizado radioliticamente após 21h em repouso registrando a sua η_a durante um intervalo de 30 dias em intervalos de 24h. Tomaram-se alíquotas do GAMATEX e foram medidas as respectivas η com o spindle nº 02 em todas as velocidades de rotação. Foram registradas também as η_a nas mesmas velocidades de rotação e

nas mesmas condições quando as alíquotas do GAMATEX foram submetidas à agitação mecânica durante um intervalo de 1h a 400rpm [6].

3.3.4 Formulação

Na etapa laboratorial foi utilizado o látex nacional, concentrado. A metodologia da formulação das amostras para cada condição experimental foi realizada da seguinte maneira: o látex, devidamente peneirado, foi reduzido a 50% de *ST* acrescentando água deionizada. Em seguida, foi adicionada 1/3 da solução de KOH (10%), para aumentar a sua estabilidade química, mantida sobre agitação mecânica moderada durante 5 minutos. Imediatamente foi acrescentada gota a gota a emulsão do An-B com os 2/3 restantes da solução de KOH (10%) mantida sobre agitação mecânica moderada por 10 minutos para garantir a homogeneização da mistura. As amostras ficaram amadurecendo durante 16h e foram estocadas em porta amostras de vidro, com tampa plástica de aproximadamente 250mL de capacidade. É recomendado estocar o látex com o An-B em um tempo não superior a 24h, porque, ele altera a estabilidade coloidal do látex modificando as propriedades dos artefatos fabricados [21].

Para estudar o efeito pós-irradiação foi utilizado o látex concentrado, importado da Malásia. A metodologia da formulação do látex foi a mesma utilizada anteriormente, porém, adicionando ao látex uma proporção otimizada do sistema de radiovulcanização 3,18phr de An-B e 0,2phr de KOH (item 4.3.1). Após a irradiação foi estabilizado radiolíticamente o GAMATEX adicionando 1,5phr do agente estabilizante, que representa a mistura dos antioxidantes BANOX S e TNPP em uma proporção ideal de 40% e 60% respectivamente (item 4.3.2).

3.3.5 Irradiação

Na etapa laboratorial as irradiações foram feitas com raios gama, provenientes de uma fonte de ^{60}Co , tipo panorâmica, com **DR** de 10, 15 e 20 kGy. A taxa de dose (**TD**) utilizada foi de 0,066 kGy/h até 2,223 kGy/h, na presença de ar, à temperatura ambiente e sem nenhuma agitação.

Outras irradiações foram feitas com raios gama provenientes de um irradiador industrial, tipo esteira, cuja atividade da fonte foi de 1.000kCi, com **TD** de aproximadamente 4 kGy/h, na presença de ar, à temperatura ambiente e sem nenhuma agitação. As **DR** foram de 10 e 35kGy.

3.3.6 Preparação de placas

As placas de borracha de 2mm de espessura, aproximadamente, foram confeccionadas pelo método de derrame. O látex foi derramado em porta-amostras de vidro (12cm x 12cm x 0,4cm), devidamente limpos e secos, deixados sobre superfícies niveladas. A coacervação, que consiste na união das partículas de borracha dando origem a um sólido, ocorreu à temperatura ambiente.

O tempo da coacervação foi de 72h e dependeu dos seguintes fatores: da espessura da placa de borracha, porque quanto maior a espessura maior será o tempo de coacervação; da temperatura e da umidade do meio ambiente. A placa de borracha transparente e suficientemente consistente para poder ser retirada da placa de vidro foi submersa em um banho termostatizado para lixiviação úmida a 70°C por 24h, com a finalidade de retirar as substâncias solúveis em água. As placas de borracha foram secas à temperatura ambiente até tornaram-se novamente transparentes. Imediatamente foi passado talco em suas superfícies para evitar que aderem umas as outras e colocadas em uma estufa com circulação interna de ar

para lixiviação seca a 70°C por 2h. As placas foram removidas da estufa, resfriadas até à temperatura ambiente em um dessecador e cortadas em corpos de prova (*CP*) para os ensaios de resistência à tração na ruptura.

3.3.7 Ensaio de tração

As propriedades mecânicas mais importantes que refletem as propriedades físicas dos artefatos elastoméricos são: a resistência à tração na ruptura (*RT*), módulo a 500% (*M*), deformação permanente (*DP*) e maciez. A *RT* e o *M* mostram o grau de reticulação da borracha e a *DP* e a maciez mostram as propriedades plásticas da borracha, as quais diminuem com o aumento do grau de reticulação.

Os ensaios de tração foram realizados em um dinamômetro da LLOYD INSTRUMENTOS, modelo LRX com velocidade do travessão de 500 mm/minuto, célula de carga de 500N (0,5% de precisão), controlado por um microprocessador com uma interface para computador e saída analógica. Os ensaios foram realizados segundo a norma ASTM D 412-80.

Os *CP* foram confeccionados a partir das placas de borracha, usando cunhos de corte tipo S2, conforme a norma DIN 53504-1994. Foram medidas as espessuras de cada *CP*, com um micrômetro (0,01mm), em três pontos da seção de prova, segundo recomendado pela norma, e calculada a média das três medidas com um coeficiente de variação máximo de 2,9%. Foram selecionados somente 3 *CP* de cada condição experimental com o seguinte critério: a) observação visual, eliminando os *CP* que apresentam irregularidade; b) coeficiente de variação na espessura, selecionando os que apresentam os menores valores.

Antes dos ensaios de *RT* os *CP* selecionados foram acondicionados a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 24h conforme recomenda a norma ASTM D 1349-78.

3.3.8 Ensaio de degradação

As placas de borracha foram submetidas a ensaios de envelhecimento ou a ambientes oxidativos, segundo a norma ASTM D 573-78. As condições termoxidativas foram de 70°C por 166h ou 100°C por 22h, em uma estufa com circulação interna de ar. Em seguida, foi medida a *RT*. Nos ensaios de degradação radiolítica os *CP* foram irradiados com raios gama a uma *DR* de 25kGy e medida a *RT*. Nos ensaios de degradação acumulada, os *CP* foram submetidos a ambiente termoxidante, e em seguida foram submetidos a uma *DR* de 25kGy. Foi medida a *RT*.

3.3.9 Delineamento experimental

3.3.9.1 Modelagem de misturas

As propriedades de uma mistura são determinadas pelas proporções de seus ingredientes, e não pela sua quantidade total. Além disso, as proporções dos diversos componentes de uma mistura não são independentes. A soma de todas elas tem que dar sempre 100%. Assim para uma mistura de q componentes pode-se escrever:

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1 \quad (47)$$

onde x_i representa a proporção do *i-ésimo* componente em uma escala em que 100% corresponde a um.

Se o objetivo é otimizar as propriedades de uma mistura mudando a sua formulação, as novas proporções têm de continuar obedecendo a Equação 47. A existência dessa restrição impõe o emprego de planejamentos fatoriais e a modelagem de superfícies de resposta [15, 28], para adaptá-los aos problemas específicos das misturas.

Com a finalidade de se obter a proteção termoxidativa e radioxidativa para o GAMATEX foi estudado o comportamento de três antioxidantes através da modelagem onde: x_1 é o WINGSTAY L, x_2 é o BANOX S e x_3 é o TNPP (Tabela 11).

A Figura 7 mostra o planejamento em rede *simplex* para três componentes, utilizando o modelo quadrático para misturas [27]. As condições experimentais foram executadas aleatoriamente e em duplicata. As variáveis de resposta são os ensaios de *RT* realizados sobre a borracha obtida em cada condição experimental. Cada componente (x_1 , x_2 , x_3) representa o tipo de antioxidante utilizado, e a condição experimental representa a fração de cada antioxidante na mistura a ser adicionada ao látex. A concentração limite foi fixada em 1,5phr.

Tabela 11 – Planejamento em rede *simplex* para três componentes.

Mistura	[antioxidante]		
	x_1	x_2	x_3
1	1	0	0
2	0	1	0
3	0	0	1
4	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
5	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
6	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
7	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$

Figura 7 – Representação gráfica da rede *simplex* para misturas de três componentes.

3.3.9.2 Otimização por superfície de resposta

A abordagem experimental para construir o modelo empírico foi seguida utilizando a metodologia de superfícies de resposta (*RSM*, *Response Surface Methodology*), que é uma técnica de otimização, baseada no emprego de matrizes de planejamentos fatoriais completos com ponto central [15, 28]. A *RSM* é

constituída de duas etapas distintas: modelagem e deslocamento. Essas etapas são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície investigada. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamentos fatoriais. O deslocamento dá-se sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a variável resposta varia de forma mais pronunciada.

Assim, investigou-se a superfície de resposta da eficiência de reticulação do látex quando radiovulcanizado com raios gama na presença de An-B, em torno das condições habituais de processamento onde outros pesquisadores tem trabalhado, quando utilizada a metodologia convencional de “uma variável por vez” [20, 105]. Existem três variáveis que influenciam na eficiência de reticulação: a concentração do sistema de *RS* ([An-B]/[KOH]), a *DV* e a *TD*. Porém, ainda não é confirmada a existência de interações entre elas. A *RT* da borracha é o ensaio mecânico mais sensível a esses efeitos e que está relacionado com o grau de reticulação. Sabe-se que esse processo tem sido estudado com os valores das variáveis variando da seguinte forma: para [An-B]/[KOH] em phr, (5/0,2) [131], 4/0,2 [20] e 3,5/0,2 [105]; para a *DV* em kGy, 10 [131], 8 [105] e 12 [20]; e para a *TD* em kGy/h, 1,20 – 1,33. A eficiência de reticulação considerada ótima, que proporciona o máximo valor da propriedade de *RT* obtida, segundo os pesquisadores acima referenciados, têm ficado em torno de 20MPa. Assim, foi possível melhorar a eficiência de reticulação escolhendo outros valores para as variáveis de controle como mostrado na Tabela 12.

3.3.9.3 Modelo linear

A Tabela 12 mostra o resultado do planejamento fatorial completo com três variáveis e com ponto central, isto é, foram ao todo 10 condições experimentais executadas aleatoriamente e distribuídas da seguinte forma: as 8 primeiras linhas correspondem ao desenho fatorial completo, onde cada condição experimental é a combinação do nível máximo e do nível mínimo do intervalo de interesse de cada variável; as duas últimas linhas são réplicas idênticas da condição experimental executada no ponto central de cada intervalo. A última coluna da Tabela 12 são os resultados dos ensaios de resistência à tração realizados em cada condição experimental, que é a média de três medidas. As variáveis de processo consideradas foram três: a razão de concentração em phr entre os componentes do sistema de *RS* ([An-B]/[KOH]), a *DV* dada em kGy e a *TD* dada em kGy/h. Os níveis das variáveis de processo foram ajustados de forma a abranger toda a faixa de interesse industrial.

Tabela 12 – Resultados da primeira matriz de experimentos 2^3 com ponto central.

Ensaio	[An-B]/[KOH] (phr)	<i>DV</i> (kGy)	<i>TD</i> (kGy/h)	x_1	x_2	x_3	<i>RT</i> (MPa)
1	1/0,07	10	0,066	-1	-1	-1	13,22 ± 2,57
2	5/0,3	10	0,066	1	-1	-1	20,98 ± 0,66
3	1/0,07	20	0,066	-1	1	-1	17,24 ± 0,30
4	5/0,3	20	0,066	1	1	-1	21,95 ± 0,40
5	1/0,07	10	2,223	-1	-1	1	14,37 ± 0,82
6	5/0,3	10	2,223	1	-1	1	22,06 ± 0,42
7	1/0,07	20	2,223	-1	1	1	17,88 ± 0,54
8	5/0,3	20	2,223	1	1	1	19,05 ± 1,85
9	3/0,2	15	0,210	0	0	0	24,73 ± 0,68
10	3/0,2	15	0,210	0	0	0	24,62 ± 1,11

x_1 , x_2 , x_3 representam os valores das variáveis codificadas, Equações 49, 50, 51.

O fato de existirem três níveis para cada variável de processo permite verificar se há ou não falta de ajuste do modelo investigado. Começa-se admitindo que a superfície de resposta nessa região é uma função linear dos fatores, e que portanto a $RT(\hat{y})$ pode ser estimada pela seguinte equação:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \quad (48)$$

onde, b_0 , b_1 , b_2 e b_3 são estimativas dos parâmetros do modelo linear e x_1 , x_2 , x_3 representam as variáveis codificadas calculadas pelas Equações 49, 50 e 51.

$$x_1 = \frac{([An - B]/[KOH] - 3/0,2)}{1,2} \quad (49)$$

$$x_2 = \frac{(DV - 15)}{5} \quad (50)$$

$$x_3 = \frac{(TD - 0,21)}{0,072} \quad (51)$$

Com os dois ensaios repetidos na condição experimental do nível central, calcula-se o erro experimental cometido nesta primeira matriz de experimentos, sendo de $\pm 0,072$ MPa. Os parâmetros do modelo linear (b_0 , b_1 , b_2 e b_3) foram estimados pelo método matemático de mínimos quadrados e as suas respectivas variâncias foram calculadas utilizando a estimativa da variância do erro experimental, obtendo a seguinte equação ajustada:

$$\hat{y} = \underset{(\pm 4,0)}{19,6} + \underset{(\pm 0,3)}{2,7}x_1 + \underset{(\pm 0,3)}{0,7}x_2 - \underset{(\pm 0,3)}{0,003}x_3 \quad (52)$$

A análise de variância para o ajuste do modelo linear dos dados experimentais da Tabela 12 é mostrada na Tabela 13.

Tabela 13 – Análise de variância para o ajuste do modelo linear ^a.

Fonte de variação	Soma Quadrática (<i>SQ</i>)	Graus de liberdade	Média Quadrática (<i>MQ</i>)
Regressão, <i>R</i>	60,65	3	20,22
Resíduos, <i>red</i>	81,30	6	13,55
Falta de ajuste, <i>faj</i>	29,95	5	5,99
Erro puro, <i>ep</i>	0,0053	1	0,0053
Total	141,96	9	-----

^a Variação explicada é de 42,7% e variação explicável máxima é de 99,9%

Observa-se que a porcentagem da variação explicada pela regressão é de apenas 42,75%, indicando que o modelo linear não se adapta aos dados experimentais, conseqüentemente, existe uma forte evidência de falta de ajuste, confirmado pelo alto valor da razão $MQ_{(faj)}/MQ_{(ep)}$ de 1130,2.

A significância dos efeitos das variáveis e suas interações é calculada mediante um *software* estatística 5,1 e mostrada na Tabela 14. Uma análise dos resultados desta Tabela indica que há um grande efeito da concentração do sistema de radiovulcanização, aumentando em $5,4 \pm 0,3$ MPa a *RT* da placa de borracha, porém, observa-se um efeito significativo de interação com a dose de irradiação. Em consequência, não se pode fazer nenhuma afirmação sobre essas duas variáveis isoladamente.

Tabela 14 – Análise de significância dos efeitos.

Efeitos	Parâmetros	Desvio padrão	Nível de significância (<i>p</i>)
Curvatura	-6,3	0,69	0,012
1: [An-B]/[KOH]	2,7	0,31	0,013
2: <i>DV</i>	0,7	0,31	0,156
3: <i>TD</i>	-0,003	0,31	0,993
Interação 12	-1,2	0,31	0,060
Interação 13	-0,5	0,31	0,280
Interação 23	-0,6	0,31	0,209

Uma análise em conjunto dessas duas variáveis é mostrada na Figura 8, que é uma representação gráfica do efeito de interação, apresentando retas não paralelas que é o aspecto esperado numa situação onde os fatores interagem. Essa interação decorre, como já era observado na análise dos dados, da diferença de sensibilidade da *RT* à variação da [An-B] para os dois níveis da *DV*. Isto é, com altas *DV* (20kGy) a *RT* é menos sensível à variação na [An-B], mas com baixas *DV* (10kGy) o efeito da [An-B] é maior, da ordem de 8MPa, indicando que a irradiação inibe a eficiência de reticulação do An-B no processo de radiovulcanização. Conclui-se que o processo é otimizado para valores baixos da *DV* e para altos valores de [An-B].

Figura 8 – Representação gráfica da interação entre a concentração de An-B e a dose de vulcanização.

Na análise de significância dos efeitos (Tabela 14), também observa-se que o efeito da **TD** não é significativo. Isto indica que a **TD** não influencia na eficiência de reticulação no intervalo experimental estudado, isto é, foi utilizado todo o intervalo útil que abrange o irradiador panorâmico de 2,223 kGy/h a 0,066 kGy/h. Portanto, experimentos posteriores devem avaliar, principalmente, faixas de **TD** mais elevadas que são utilizadas em processos industriais. Pelo trabalho de Puig [88] já era esperado o fato da **TD** não influenciar na eficiência de reticulação, quando o látex é irradiado com raios gama. No entanto, existe um forte efeito da **TD** quando o látex é irradiado com feixe de elétrons reduzindo a eficiência de reticulação. Isto é atribuído à grande diferença que existe entre a **TD** do feixe de elétrons e a dos raios γ , da ordem de grandeza de 10^5 vezes, 327.600 kGy/h e 2,52 kGy/h, respectivamente [4].

A presença da curvatura na região experimental é altamente significativa ($p=0,012<0,05$) sendo uma forte indicação da proximidade da condição operacional ótima. Porém, o planejamento fatorial não é eficiente para detectar esse ponto com precisão. Portanto, amplia-se o planejamento fatorial e gera-se o planejamento central composto. Desde que foram aproximados os dados para um modelo linear no qual demonstrou ser totalmente inadequado na região experimental estudada, evidenciando falta de ajuste, o passo a seguir será então aproximar os dados a um modelo quadrático (item 4.3.1), mas considerando somente 2 variáveis de processo: $[An-B]/[KOH]$ e a DV ; fixando a TD em torno de 0,701 kGy/h. Essa falta de ajuste para o modelo linear também é outro indicativo da proximidade da condição operacional ótima, não sendo necessário utilizar a máxima inclinação.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nas diversas etapas deste trabalho, bem como sua discussão. Os resultados do estudo reológico do látex comercial foram comparados com a literatura; foram analisados os efeitos dos reagentes químicos que formam o sistema de radiovulcanização sobre o comportamento viscosimétrico do látex; foi monitorado e controlado o efeito pós-irradiação do látex radiovulcanizado e; foi correlacionado, mediante modelos matemáticos, a sua η_a com o teor de *BS* e a temperatura.

Visando a aplicação tecnológica do processo RVNRL foi desenvolvido um modelo empírico, mediante o emprego de planejamento fatorial e a modelagem de superfícies de resposta, correlacionando a *RT* da borracha em função dos parâmetros do processo RVNRL. Tendo a necessidade de radioesterelizar os artefatos médicos obtidos a partir do processo RVNRL foi melhorada a estabilidade radiolítica do látex radiovulcanizado desenvolvendo um sistema de proteção radiolítica utilizando inibidores de degradação auto-oxidativa nas etapas de iniciação e propagação. Os respectivos desempenhos foram avaliados quando isolados e misturados, a fim de observar o efeito sinérgico. Os experimentos foram planejados utilizando a metodologia de superfície de resposta aplicada para misturas.

Assim sendo, foi desenvolvido um produto comercial de látex radiovulcanizado e estabilizado radioliticamente (GAMATEX), estudando também o

seu comportamento reológico. Além dos aspectos tecnológicos de interesse de processamento do GAMATEX, projetou-se o protótipo do sistema de refrigeração para desenvolver o processo inédito de coagulação por resfriamento ($\sim -30^{\circ}\text{C}$) do GAMATEX quando extrudado.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO LÁTEX

O látex de borracha natural, utilizado como matéria prima para a vulcanização pelo processo RVNRL, foi do tipo HA por proporcionar menor *DV* e maior *RT* [68]. Pesquisas realizadas sobre os efeitos de substâncias não borracha do látex na vulcanização induzida com radiação ionizante [77], sugerem que parte dessas substâncias solúveis em meio aquoso, que atuam como inibidores da vulcanização, são removidas na primeira centrifugação, melhorando assim a eficiência da radiação. Consecutivas centrifugações, ao contrário, diminuem os valores máximos de *RT*, sendo assim, usual a prática de determinação do teor de *ST* e do teor de *BS* do látex. Foi utilizado látex nacional, proveniente das seringueiras do Planalto Central do Brasil, para os ensaios de laboratório, e com látex importado da Malásia foi realizada a monitoração do efeito pós-irradiação e testes preliminares para o projeto de coagulação por resfriamento. Os resultados da caracterização dos látices utilizados são mostrados na Tabela 15.

Tabela 15 – Caracterização dos látices.

	<i>ST</i> (%)	<i>BS</i> (%)
Látex nacional	$61,76 \pm 0,39$	$60,44 \pm 0,71$
Látex importado	$61,40 \pm 0,27$	$60,00 \pm 0,15$

4.2 COMPORTAMENTO VISCOSIMÉTRICO

4.2.1 Efeito da diluição

O resultado do efeito da diluição na $\eta_{(25^{\circ}\text{C}, 30\text{rpm})}$ do látex é mostrado na Figura 9 obtido na Tabela 16. Observam-se zonas com taxa de variação da $\eta_{(25^{\circ}\text{C}, 30\text{rpm})}$ bastante acentuada. Para baixas porcentagens de diluição (4 - 12%) a taxa de variação é alta, sendo de 20,4. Para altas porcentagens de diluição (16 - 60%) a taxa é baixa sendo de 9,3. O efeito da diluição é então bastante acentuado para pequenas porcentagens de diluição. Porém no intervalo inicial (0 - 4%) o efeito é pequeno, indicando que se deve utilizar látices somente concentrados para evitar quedas significativas da η no processo de extrusão. Para fluidos coloidais altamente dispersos como é o caso do látex, o comportamento é não-newtoniano em altas concentrações e baixas $\dot{\gamma}$ ($36,71\text{s}^{-1}$). Porém para dispersões muito diluídas (10 - 60%), aplica-se a lei de Einstein que considera os efeitos hidrodinâmicos, tais como, as forças de inércia, a influência das paredes do viscosímetro, a interação entre partículas e partícula/soro, a eletroviscosidade e a vibração browniana.

Tabela 16 – Efeito da diluição do látex.

Diluição (%)	$\eta_{(25^{\circ}\text{C}, 30\text{rpm})}$ (cPs)	$\text{Log } \eta_{(25^{\circ}\text{C}, 30\text{rpm})}$
0	123,17	2,09
4	113,83	2,06
8	83,02	1,92
12	41,62	1,62
16	31,13	1,49
20	25,13	1,40
30	14,10	1,15
40	11,20	1,05
50	6,14	0,79
60	4,48	0,65

Figura 9 – Efeito da diluição na viscosidade do látex, $\eta_{(25^{\circ}\text{C}, 30\text{rpm})}$.

4.2.2 Efeito da concentração do acrilato de n-butila

A presença do **RS** no látex, que são compostos orgânicos cujo valor de **G** é elevado, reduz a **DV**. O An-B que é um monômero acrílico monofuncional, utilizado como **RS**, e este reduz a **DV** de 200kGy para 10kGy [131]. Contudo, a presença de

An-B altera a estabilidade coloidal do látex, coagulando-lo, por isso faz-se necessidade de estabilizá-lo com a adição de KOH. Neste trabalho foi estudado o efeito da [An-B] na estabilidade coloidal do látex quando este é formulado com 0,2phr de KOH.

Plotando os dados experimentais da Tabela 17 e ajustando-os pelo método dos mínimos quadrados de acordo com os modelos matemáticos das Equações 4, 5 e 6 (paginas 13 e 14) foram calculados os dados da Tabela 18.

Tabela 17 – Efeito da concentração do An-B e da taxa de cisalhamento na viscosidade do látex estabilizado, cPs.

Taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$		Concentração do An-B			
(s ⁻¹)	(rpm)	0%	0,25%	1,25%	2,50%
3,67	3	267,0	264,0	282,3	447,3
7,34	6	205,0	205,3	224,7	303,3
14,68	12	160,0	167,0	180,7	242,0
36,71	30	123,3	132,3	143,0	183,3
73,42	60	103,3	104,7	114,7	143,7

A Figura 10, mostra um progressivo aumento da η_a do látex à medida que aumenta a [An-B], indicando um processo de desestabilização coloidal irreversível do látex, que é mais acentuado em altas [An-B]. Com isso, pode-se dizer que a taxa de desestabilização irreversível do látex é diretamente proporcional à [An-B].

Tabela 18 – Efeito da concentração do An-B no comportamento reológico do látex estabilizado.

[An-B] (%)	η_a (cPs)	Índice Pseudoplástico (n)	Grau de Consistência (k)	Tensão de Escoamento (τ_y , Pa)
0,00	94,72	0,78	25,12	29,12
0,25	96,28	0,70	38,45	-----
1,25	105,84	0,71	40,73	-----
2,50	127,69	0,70	51,02	27,47

As partículas de borracha dispersas no látex são estabilizadas pela presença de ânions carboxílicos adsorvidos na superfície, formados a partir de ácidos graxos ou proteínas. Esses ânions conferem-lhe carga elétrica negativa à partícula de borracha; produzindo forças de repulsão que impedem a sua agregação [29]. O potencial de repulsão entre as partículas é determinado pela concentração da carga aniônica adsorvida [120].

Qualquer substância adicionada ao látex que seja capaz de perturbar o potencial de repulsão entre as partículas, desestabilizará irreversivelmente o sistema. No entanto, o An-B que é um monômero hidrofóbico [65], apresentando uma alta porcentagem de absorção (1.375%) na partícula de borracha [61], com consequente desestabilização irreversível do látex. Embora, não seja completamente esclarecido o fenômeno, isto, pode ser devido à presença do grupo C=O, que é um forte receptor de elétrons, conferindo-lhe polaridade à molécula [131] e perturbando de alguma forma o potencial de repulsão entre as partículas de borracha. Porém, a estabilidade pode ser melhorada adicionando ao látex uma solução de KOH (10%). Zhonghai e Makuuchi [131] mostraram que o KOH é um bom agente estabilizador para o An-B.

Figura 10 – Efeito da concentração do An-B na viscosidade aparente do látex estabilizado.

Por outro lado, a Figura 11 descreve o comportamento viscosimétrico do látex estabilizado em função da [An-B] e da $\dot{\gamma}$. Observa-se que no intervalo estudado a [An-B] não afeta a pseudoplasticidade do látex permanecendo baixa. Porém, somente acima de 2,5% de An-B o látex estabilizado apresenta a ocorrência de τ_y , além da evidência de um progressivo aumento do k mostrando desta forma o efeito desestabilizante do An-B.

Figura 11 – Efeito da concentração do An-B e da taxa de cisalhamento na viscosidade do látex estabilizado.

4.2.3 Efeito da concentração do KOH

O KOH é utilizado nas indústrias de látex para neutralizar a acidez formada devido à biodeterioração do látex. Para evitar essa deterioração é necessário conservar o látex com NH_3 e KOH e armazená-lo em tanques de concreto, aço inox ou fibra de vidro. O KOH é também utilizado no processo de hidrólise alcalina de lipídios que consiste em hidrolisar as cadeias hidrocarbonadas dos ácidos graxos dos lipídios. Os ânions carboxílicos adsorvidos na superfície da partícula de borracha conferem-lhes carga negativa, e estes são formados a partir de ácidos graxos ou proteínas presentes no látex. O soro também apresenta substâncias orgânicas chamadas de não-borracha e são agregações de proteínas, açúcares, álcoois, ácidos graxos. Quando as cadeias hidrocarbonadas destas substâncias orgânicas são hidrolisadas pela adição de solução de KOH, estas formam micelas, onde o grupo carboxílico do ácido graxo, carregado negativamente, é exposto ao soro e é adsorvido na superfície da partícula de borracha [18]

aumentando o volume efetivo da partícula e, portanto, aumenta a $\eta_{(25^{\circ}\text{C}, 30\text{rpm})}$ do látex (Figura 12).

Tabela 19 – Efeito do KOH.

[KOH] (%)	$\eta_{(25^{\circ}\text{C}, 30\text{rpm})}$ (cPs)	$\text{Log } \eta_{(25^{\circ}\text{C}, 30\text{rpm})}$
0,00	278,7	2,45
0,25	174,5	2,24
0,50	154,3	2,19
0,75	264,2	2,42
1,00	485,5	2,69
1,25	293,3	2,47
1,50	131,7	2,12
1,75	88,5	1,95
2,00	70,3	1,85
2,25	60,1	1,78
2,50	62,4	1,80

A Figura 12, obtida da Tabela 19, apresenta um pico na região de concentração igual a 1%. Após esse ponto a $\eta_{(25^{\circ}\text{C}, 30\text{rpm})}$ diminui com o aumento da [KOH] até um valor constante de 60cPs. Isto indica o término do processo de hidrólise e o excesso de solução de KOH faz afastar as partículas de borracha diminuindo a interação entre elas.

Figura 12 – Efeito da concentração do KOH na viscosidade do látex, $\eta_{(25^{\circ}\text{C}, 30\text{rpm})}$.

Plotando os dados experimentais da Tabela 20 e ajustando-as pelo método dos mínimos quadrados de acordo com os modelos matemáticos das Equações 4, 5 e 6 (paginas 13 e 14) foram calculados os dados da Tabela 21.

Tabela 20 – Efeito da concentração do KOH e da taxa de cisalhamento na viscosidade do látex, cPs.

Taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$)		Concentração do KOH			
(s^{-1})	(rpm)	0%	0,25%	1,00%	2,50%
3,67	3	267,0	250,0	205,0	194,7
7,34	6	205,0	202,7	164,7	141,0
14,68	12	160,0	153,3	129,0	104,3
36,71	30	123,3	122,7	106,3	85,6
73,42	60	103,3	101,3	85,8	71,9

A Figura 13, obtida da Tabela 21, mostra uma progressiva queda da η_a do látex à medida que aumenta a [KOH], melhorando a estabilidade coloidal do látex,

que é mais acentuada em altas [KOH]. Conclui-se, que a taxa de desestabilização irreversível do látex é inversamente proporcional à [KOH].

Tabela 21 – Efeito da concentração do KOH no comportamento reológico do látex.

[An-B] (%)	η_a (cPs)	Índice Pseudoplástico (n)	Grau de Consistência (k)	Tensão de Escoamento (τ_y , Pa)
0,00	94,72	0,78	25,12	29,12
0,25	93,51	0,76	27,48	18,55
1,00	79,53	0,72	28,46	-----
2,50	65,48	0,83	13,92	-----

Figura 13 – Efeito da concentração do KOH na viscosidade aparente do látex.

Por outro lado, a Figura 14, obtida da Tabela 20, descreve o comportamento viscosimétrico do látex em função da [KOH] e da $\dot{\gamma}$. Observa-se uma progressiva diminuição da pseudoplasticidade do látex (Tabela 21) à medida que aumenta a [KOH] tendendo a um comportamento newtoniano mais estável. O

efeito estabilizante do KOH no látex é demonstrado pela não ocorrência da τ_y em altas $[\text{KOH}]$, além da evidência de uma progressiva diminuição do k (Tabela 21).

Figura 14 – Efeito da concentração do KOH e da taxa de cisalhamento na viscosidade do látex.

4.2.5 Efeito pós-irradiação

A Figura 15, obtida da Tabela 22, descreve o comportamento reológico do látex comercial quando concentrado e diluído, confirmando com a literatura a sua característica pseudoplástica [86]. Observando-se também que a pseudoplasticidade diminui na diluição.

Tabela 22 – Efeito da taxa de cisalhamento na viscosidade do látex comercial.

Taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$)		$\eta_{(25^{\circ}\text{C})}$ (cPs)	
(s^{-1})	(rpm)	Concentrado a 60%	Diluído a 48,7%
3,67	3	1703,33	90,20
7,34	6	1190,00	75,20
14,68	12	821,67	62,60
36,71	30	528,67	52,10
73,42	60	386,67	43,87

A origem desse comportamento é devido às moléculas poliméricas emaranhadas, que no equilíbrio tendem a orientar-se com a $\dot{\gamma}$. A orientação poderá ser anulada pela vibração browniana em baixas $\dot{\gamma}$. Porém, em altas $\dot{\gamma}$ a orientação total das moléculas é atingida, e o comportamento é próximo ao newtoniano.

Figura 15 – Efeito da taxa de cisalhamento sobre a viscosidade do látex comercial.

Observa-se no látex concentrado a ocorrência da τ_y , sendo de 106,15Pa (Tabela 23), enquanto que no látex diluído também ocorre τ_y sendo de 10,82Pa (Tabela 23). Sendo assim, a expressão matemática empírica do comportamento reológico do látex concentrado é a seguinte: $\tau = 106,15 + 247,24\gamma^{0,56}$, e a expressão matemática do comportamento reológico do látex diluído é a seguinte: $\tau = 10,82 + 7,74\gamma^{0,85}$. Portanto, as suas η_a são 356,2cPs e 40,67cPs, respectivamente.

Tabela 23 – Efeito pós-irradiação do GAMATEX em repouso ($ST = 48,7\%$).

Tempo pós-irradiação (h)	η_a (cPs)	Índice Pseudoplástico (n)	Grau de Consistência (k)	Tensão de Escoamento (τ_y , Pa)
Branco ^a	356,2	0,56	247,24	106,15
0,0	40,7	0,85	7,74	10,82
21,0	106,3	0,56	72,00	-----
112,5	315,7	0,35	607,63	442,46
136,5	326,5	0,43	411,11	763,84
160,5	342,5	0,40	508,09	659,82
184,5	345,4	0,40	543,47	528,26
208,5	326,7	0,43	418,40	660,85
232,7	346,7	0,38	556,37	366,18
280,0	343,2	0,37	583,02	256,80
304,0	340,5	0,41	478,61	218,96
326,5	314,3	0,46	356,49	261,72
374,0	303,7	0,42	408,23	69,77
433,0	242,9	0,45	278,41	-----
481,0	214,4	0,48	216,78	3,87
529,0	199,0	0,52	160,97	6,27
607,0	174,7	0,61	94,14	28,77
676,0	160,8	0,58	103,43	-----

^a Látex, não irradiado, $ST = 61,4\%$ e $BS = 60\%$.

No processo RVNRL, Puig [88] observou a ocorrência de um estado de desestabilização coloidal reversível do látex após a irradiação, tanto com raios gama como com feixe de elétrons, modificando a sua η_a com o tipo e a concentração do *RS* utilizado na vulcanização. A Figura 16, obtida da Tabela 23, mostra o estado de desestabilização reversível pós-irradiação do GAMATEX aumentando a sua η_a no decorrer do tempo e diminuindo progressivamente até atingir novamente a sua estabilidade coloidal em 160,8cPs. Observa-se também uma acentuada ocorrência do efeito tixotrópico. Esses fenômenos indicam que há uma concentração residual do An-B no látex após a irradiação que não reagiu. O fenômeno da desestabilização coloidal reversível do látex neste caso pode ser associado a dois fatores: ao efeito da *DV* na dupla camada elétrica que é observado pelo aumento do pH no látex e da presença de uma concentração residual de An-B. A dupla camada elétrica presente na superfície das partículas de borracha, onde a força de repulsão elétrica das partículas gera um aumento do diâmetro efetivo de colisão entre elas, pode ser incrementada pela *DV*, aumentando o volume das partículas e consequentemente a η_a do GAMATEX. Da concentração inicial de An-B utilizada na formulação do GAMATEX, uma parte é utilizada na reticulação e o restante, que são os meros de An-B ionizados pela irradiação permanecem na superfície da partícula de borracha, modificando a densidade elétrica superficial, que gera um efeito eletroviscoso e favorece o aumento da η_a do GAMATEX.

Figura 16 – Efeito pós-irradiação na viscosidade aparente do GAMATEX: repouso (♦), agitado (■).

O efeito da **DV** na dupla camada elétrica, é desprezível comparado com o efeito da concentração residual de An-B. Este efeito foi demonstrado medindo a η_a do látex submetido a uma **DR** de 10kGy na presença de An-B e o valor desta foi de 106,3cPs. Porém, quando o látex foi submetido a uma **DR** de 200kGy na ausência do An-B, a η_a do látex não foi alterada, permanecendo constante em 31,03cPs. Este fato confirma os estudos de Puig [88].

A reversibilidade do fenômeno de desestabilização do látex após irradiação pode ser explicada observando a variação do comportamento reológico e utilizando os modelos matemáticos da lei das potências (Equação 4, pag 13) e de Houwink (Equação 7, pag 14). A observação foi feita monitorando a η_a do GAMATEX em intervalos regulares de tempo. Os resultados da monitoração são apresentados no Apêndice I. Durante a monitoração observou-se a formação de uma estrutura viscosimétrica pela ocorrência da τ_y , que diminui com o tempo. Porém, esta estrutura é destruída por agitação mecânica mostrando a evidência do

aumento do grau tixotrópico. O aumento da estabilidade coloidal final do GAMATEX é demonstrado pela diminuição da sua pseudoplasticidade, tendendo a um comportamento newtoniano mais estável (Figura 17).

Tabela 24 – Efeito pós-irradiação do GAMATEX agitado ($ST = 48,7\%$).

Tempo pós-irradiação (h)	η_a (cPs)	Índice Pseudoplástico (n)	Grau de consistência (k)	Tensão de escoamento (τ_y , Pa)
112,5	196,2	0,42	260,80	--
136,5	191,7	0,44	222,44	--
160,5	177,2	0,47	182,94	--
184,5	184,8	0,45	202,9	--
208,5	173,2	0,51	147,87	--
232,7	168,6	0,53	131,45	--
280,0	162,6	0,56	112,16	--
304,0	137,1	0,62	71,26	--
326,5	137,1	0,62	71,26	--
374,0	124,5	0,65	57,37	--
433,0	118,3	0,68	48,44	1,43
481,0	123,7	0,66	55,97	--
529,0	119,7	0,68	49,62	3,04
607,0	89,4	0,76	25,92	7,33
676,0	89,4	0,76	25,92	7,33

Figura 17 – Melhoria da estabilidade coloidal do GAMATEX: repouso (♦), agitado (●)

Correlacionando matematicamente os valores calculados de k e n , mostrados nas Tabelas 23 e 24 (Figura 18) obteve-se um melhor ajuste por mínimos quadrados quando agitado, mostrando a melhoria da estabilidade coloidal do GAMATEX. A correlação matemática de k e n obedece aos seguintes modelos exponenciais:

$$k = 3.651,62 e^{-6,3(n)} \text{ cisalhado} \quad (\pm 209,38) \quad (53)$$

$$k = 7.277,04 e^{-6,8(n)} \text{ repouso} \quad (\pm 1.839,5) \quad (54)$$

Figura 18 – Correlação do grau de consistência e do índice pseudoplástico do GAMATEX: repouso (♦), agitado (●).

4.2.6 Efeito do teor de borracha seca e da temperatura

A proposta é deduzir uma fórmula matemática, a partir dos dados de η_a do látex concentrado e de suas misturas com água deionizada variando a

temperatura. A Figura 19 obtida da Tabela 25 confirma a dependência da η_a com o teor de *BS* [119, 95]. Os valores das η_a foram calculados a partir dos dados do Apêndice II.

Tabela 25 – Comportamento viscosimétrico do látex em função do teor de borracha seca.

<i>BS</i> (%)	$\eta_{a(25^{\circ}C)}$ (cPs)	Índice Pseudoplástico (<i>n</i>)	Grau de Consistência (<i>k</i>)	$\log \eta_{a(25^{\circ}C)}$	r_w^a
60,4	95,24	0,78	24,22	1,98	1,53
59,5	84,62	0,79	21,07	1,94	1,50
56,0	38,59	0,85	7,39	1,57	1,27
51,7	20,89	0,90	1,27	1,32	1,07
44,7	10,29	0,92	1,36	1,01	0,81
43,7	8,52	0,93	1,52	0,93	0,78
37,2	6,68	0,96	1,89	0,83	0,59

^a *BS* / (100- *BS*)

Como esperado para sistemas diluídos, o comportamento viscosimétrico do látex é mais newtoniano a medida que diminui o teor de *BS*. Um leve aumento do grau de consistência indica que há evidência de interações hidrodinâmicas entre as partículas de borracha e o soro.

Figura 19 – Efeito do teor de borracha seca no comportamento viscosimétrico do látex, 25°C.

Para medir as viscosidades de dispersões diluídas é usada a viscosidade relativa (η_{rel}), que é uma razão de viscosidades como mostra a Equação 55.

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\text{viscosidade da dispersão}}{\text{viscosidade do solvente}} \quad (55)$$

O $\log \eta_a$ do látex é função da temperatura e do teor de *BS* podendo ser expresso pela Equação 56 [103].

$$\log \eta_a = f_1(T) + f_2(BS) \quad (56)$$

A equação de Rhodes e Smith [94, 95] relaciona a η_{rel} das misturas de látex-água, de acordo com as Equações abaixo:

$$m = \log \eta_{rel} = \log \left(\frac{\eta_a}{\eta_w} \right) \quad (57)$$

$$m = a + br_w \quad (58)$$

Substituindo as Equações 55 e 57 em 58 obtêm-se:

$$\log \eta_a = \log \eta_w + a + br_w \quad (59)$$

onde η_w é a viscosidade da água; m é uma constante característica para cada mistura de látex-água; η_a é a viscosidade da mistura de látex-água a uma dada temperatura; r_w é a razão entre o teor de **BS** e o soro ($BS / (100 - BS)$); a e b são constantes arbitrárias.

A Tabela 26 mostra a dependência da η_{rel} das misturas do látex-água com o teor de **BS** e a temperatura.

Tabela 26 – Efeito do teor de borracha seca e da temperatura na viscosidade relativa do látex comercial.

BS (%)	$\log \eta_{rel}$									m^a	r_w^b
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C	65°C		
60,4	1,85	1,86	1,87	1,88	1,89	1,89	1,89	1,89	1,93	1,88	1,53
54,4	1,42	1,43	1,44	1,44	1,46	1,46	1,46	1,46	1,46	1,45	1,19
50,3	1,30	1,29	1,30	1,31	1,25	1,27	1,27	1,28	1,28	1,28	1,01
46,3	1,10	1,11	1,11	1,11	1,13	1,12	1,15	1,11	1,14	1,12	0,86
40,3	0,92	0,92	0,94	0,94	0,92	0,94	0,94	0,93	0,94	0,93	0,68
34,2	0,74	0,73	0,75	0,74	0,78	0,79	0,79	0,79	0,81	0,77	0,52

^a Média do $\log \eta_{rel}$

^b $BS / (100 - BS)$.

Foi correlacionado matematicamente o $\log \eta_a$ das misturas de látex-água com o teor de **BS** (Tabela 25), ajustando a um modelo linear (Figura 20), segundo a Equação 60.

$$\log \eta_{a,25^\circ C} = -0,013 + 1,28 r_w \quad (60)$$

(±0,065) (±0,057)

Também foi correlacionado matematicamente o $\log \eta_{rel}$ das misturas de látex-água com o teor de **BS** e a temperatura (Tabela 26), ajustando a um modelo linear (Figura 20), segundo a Equação 61.

$$m = \log \eta_{rel} = 0,1867 + 1,0911 r_w \quad (61)$$

(±0,034) (±0,033)

Figura 20 – Viscosidade aparente do látex em função do teor de borracha seca (▼), 25°C; viscosidade relativa do látex em função do teor de borracha seca para diferentes temperaturas (•).

Analisando a Tabela 26 , observa-se que para cada teor de *BS* obtêm-se valores constantes do $\log \eta_{rel}$ a qualquer temperatura, confirmando desta forma a teoria de Einstein, a qual demonstra que a viscosidade de uma suspensão é proporcional ao meio de suspensão, que pode ser uma função de concentrações independentes da temperatura [103, 119].

Portanto, considerando a boa confiabilidade estatística dos modelos ($p=0,0001 < 0,05$, Equação 60 e $p=0,000003 < 0,05$, Equação 61), foram estimadas as η_a do GAMATEX para temperaturas inferiores a 0°C em função da proporcionalidade entre a η_{rel} das misturas de látex-água a qualquer temperatura, segundo a Equação 62.

$$\eta_{rel, u} = \eta_{rel, v} \quad (62)$$

onde: $\eta_{rel, u}$ é a viscosidade relativa da mistura de látex-água à temperatura de observação u e $\eta_{rel, v}$ é a viscosidade relativa da mistura de látex-água à temperatura requerida v para estimar a viscosidade.

Assim, a Tabela 27 mostra as η_a estimadas do GAMATEX e as viscosidades da água que foram encontradas em tabelas críticas [44, 125]. Para estimar as η_a do GAMATEX calcula-se fazendo a Equação 62 da seguinte maneira:

$$\frac{\eta_{a, 25^\circ C}}{\eta_{w, 25^\circ C}} = \frac{\eta_{a, v}}{\eta_{w, v}} \quad (63)$$

ou

$$\eta_{a, v} = \frac{\eta_{w, v}}{\eta_{w, 25^\circ C}} \times \eta_{a, 25^\circ C} \quad (64)$$

onde $\log \eta_{a, 25^\circ C} = -0,013 + 1,28 r_w$, $\eta_{w, 25^\circ C}$ é de 0,8949cPs e $\eta_{a, v}$ é o fator de correção; sendo o teor de **BS** do GAMATEX de 58% o valor de r_w será de $(58/(100-58)) = 1,381$. Substituindo esses valores na Equação 64 obtêm-se os fatores de correção da η_{rel} estimada do GAMATEX para cada temperatura (Tabela 27).

Tabela 27 – Viscosidades estimadas do GAMATEX.

$\eta_{a, v}$	Temperatura (°C)	η_w^a (cPs)	η_{rel}	η_a (cPs)
3,5	0,0	1,798	174,0	312,9
3,7	-2,0	1,910	184,9	353,1
3,8	-2,1	1,930	186,8	360,6
4,0	-4,0	2,050	198,4	406,8
4,2	-4,7	2,121	205,3	435,5
4,2	-5,0	2,140	207,1	443,3
4,4	-6,2	2,250	217,8	490,0
4,4	-6,0	2,220	214,9	477,1
4,6	-7,2	2,341	226,6	530,5
4,7	-8,0	2,400	232,3	557,6
4,8	-8,5	2,458	237,9	584,8
5,0	-9,3	2,549	246,7	628,9
5,1	-10,0	2,600	251,7	654,4

^a Viscosidades tabeladas da água [44, 125].

4.3 PROCESSO RVNRL

4.3.1 Parâmetros de processo

Se o modelo linear não serve, como discutido no item 3.3.9.3 (pag 76), o passo seguinte, naturalmente, é tentar um modelo quadrático, cuja expressão geral, para duas variáveis, é a seguinte:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_1^2 + b_4x_2^2 + b_5x_1x_2 \quad (65)$$

Esse modelo, no entanto, tem seis parâmetros, o que significa que será adotado um planejamento em estrela ou composto. Assim, será acrescentado na primeira matriz um planejamento idêntico, porém girando de 45 graus em relação à orientação de partida. O resultado é uma distribuição ortogonal, como mostra a Figura 21.

Mediante um argumento geométrico simples, calcula-se os novos pontos que estão a uma distância $\sqrt{2}$ do ponto central (em variáveis codificadas).

Figura 21 – Planejamento em estrela ou composto.

Tabela 28 – Resultados da segunda matriz de planejamento em estrela.

Ensaio	[An-B]/[KOH] (phr)	DR (kGy)	x_1^a	x_2^a	RT (MPa)
1	1/0,07	10	-1	-1	13,22 ± 2,57
2	5/0,3	10	1	-1	20,98 ± 0,66
3	1/0,07	20	-1	1	17,24 ± 0,30
4	5/0,3	20	1	1	21,95 ± 0,40
10	3/0,2	15	0	0	24,62 ± 1,16
11	3/0,2	15	0	0	19,72 ± 0,54
12	3/0,2	15	0	0	21,66 ± 0,27
13	3/0,2	15	0	0	22,55 ± 0,33
14	0,5/0,04	15	-2,48	0	09,96 ± 0,79
15	7/0,4	15	1,69	0	13,31 ± 0,65
16	3/0,2	7	0	$-\sqrt{2}$	16,17 ± 0,36
17	3/0,2	23	0	$\sqrt{2}$	18,68 ± 0,64

^a x_1 e x_2 , representam os valores das variáveis codificadas, Equações 49 e 50.

Foram realizados ensaios com as novas condições experimentais e adicionadas mais três réplicas idênticas no ponto central, cujos resultados são apresentados na Tabela 28. Os 5 primeiros ensaios pertencem às condições experimentais da primeira matriz (Tabela 12) que foram tomados para completar o planejamento composto. Das três réplicas idênticas, no ponto central, calcula-se o erro experimental, sendo de $\pm 1,45$ MPa. Portanto, o erro experimental composto é de $\pm 1,18$ MPa. As 4 últimas linhas da Tabela 28 são as condições experimentais executadas, apresentando uma distorção no intervalo da variável x_1 (-2,48 e 1,69) conforme o intervalo de x_1 no planejamento em estrela inicial (-1,41 e 1,41), isto devido, às dificuldades experimentais encontradas.

Os parâmetros do modelo quadrático (b_0 , b_1 , b_2 , b_3 , b_4 e b_5) foram estimados pelo método matemático de mínimos quadrados, e as suas variâncias foram calculadas utilizando a estimativa da variância do erro experimental, obtendo-se a seguinte equação ajustada:

$$\hat{y} = 21,8 + 0,6x_1 + 1,1x_2 - 1,94x_1^2 - 1,95x_2^2 - 0,8x_1x_2 \quad (66)$$

$(\pm 0,6) \quad (\pm 0,4) \quad (\pm 0,4) \quad (\pm 0,2) \quad (\pm 0,5) \quad (\pm 0,6)$

A análise de variância para o ajuste do modelo quadrático dos dados experimentais da Tabela 28 é mostrada na Tabela 29. O valor da razão $MQ_{(faj)}/MQ_{(ep)}$ é de apenas 3,67, não havendo portanto evidência de falta de ajuste do modelo quadrático.

Tabela 29 – Análise de variância para o ajuste do modelo quadrático ^a.

Fonte de variação	Soma Quadrática (<i>SQ</i>)	Graus de liberdade	Média Quadrática (<i>MQ</i>)
Regressão, <i>R</i>	159,97	5	31,99
Resíduos, <i>red</i>	57,90	6	9,65
Falta de ajuste, (<i>faj</i>)	45,49	3	15,17
Erro puro, (<i>ep</i>)	12,41	3	4,13
Total	4104,54	11	-----

^a variação explicada é de 73,42% e a variação explicável máxima é de 94,3%.

Embora, a variação explicada pela regressão quadrática é de 73,42%, o nível de confiança para que o modelo seja estatisticamente significativo, abaixa para 90% de confiabilidade. No entanto, abaixando o nível de confiança para 75%, o modelo além de ser estatisticamente significativo é útil para fins preditivos.

As curvas de contorno e a superfície de resposta, correspondentes ao modelo quadrático ajustado aos dados da Tabela 28, são mostradas na Figura 22 e 23, respectivamente. Pela leitura do gráfico ou fazendo derivadas parciais ($\frac{\partial \hat{y}}{\partial x_1} = 0$ e $\frac{\partial \hat{y}}{\partial x_2} = 0$) na Equação quadrática 66 encontra-se a seguinte condição operacional ótima:

$$x_1 = 0,1 \dots \dots \dots [\text{An-B}] / [\text{KOH}] = 3,1 \text{ phr} / 0,2 \text{ phr}$$

$$x_2 = 0,26 \dots \dots \dots DV = 16,3 \text{ kGy}$$

que corresponde à máxima **RT** de 21,98MPa da borracha obtida a partir do GAMATEX.

Assim, para efeitos da diminuição da **DV** a níveis economicamente viáveis de 10kGy substituí-se o valor de $x_2 = -1$ na Equação 66 e obtêm-se os valores de **RT** estimados, que são mostrados na Tabela 30.

Tabela 30 – Condições operacionais estimadas para a dose de 10kGy.

x_1^a	[An-B]/[KOH] (phr)	RT (MPa)
-1,95	0,66 / 0,05 = 13,16	17,50
-1,34	0,69 / 0,05 = 13,88	18,00
-1,00	1 / 0,007 = 14,29	13,12
-0,54	2 / 0,14 = 14,83	18,50

^a x_1 , representa o valor da variável codificada, Equação 49.

Figura 22 – Curvas de contorno do modelo quadrático ajustado aos dados da Tabela 28.

Figura 23 – Superfície de resposta do modelo quadrático ajustado aos dados da Tabela 28.

4.3.2 Estabilidade radiolítica

Embora, os artefatos fabricados a partir do processo RVNRL apresentam características biodegradáveis [110] devido aos efeitos da radiação ionizante, este processo alternativo de vulcanização com raios gama está sendo aplicado na Europa e na Ásia, fabricando em planta piloto, luvas cirúrgicas [61], balões óticos para diagnóstico a LASER, balões para endoscopia, drenos e cateteres [100]. Outro motivo da baixa resistência ao envelhecimento radiolítico do GAMATEX é a ausência dos ditiocarbamatos, os quais funcionam como protetores radiolíticos [25] dos artefatos quando fabricados pelo processo térmico convencional na presença de enxofre, porém, responsáveis pelo alto grau de citotoxicidade.

A Tabela 31 mostra os resultados dos ensaios mecânicos de *RT* conforme o planejamento *simplex* adotado (Tabela 11), após os *CP* serem submetidos aos diferentes ensaios de envelhecimento.

Tabela 31 – Resultado do planejamento centróide *simplex* para três componentes.

Mistura	Composição			Resistência à tração (MPa) (após envelhecimento)					
	x_1	x_2	x_3	Radiolítico		Termoxidativo		Cumulativo	
Branco	0	0	0	9,46	12,22	12,41	13,54	8,12	11,51
WINGSTAY L (A)	1	0	0	16,48	15,38	19,80	19,16	15,20	15,43
BANOX S (B)	0	1	0	17,91	17,82	18,50	17,16	12,85	15,20
TNPP (C)	0	0	1	17,74	17,72	23,28	18,44	17,90	17,70
A + B	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	13,66	14,38	16,95	16,95	13,03	14,57
A + C	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	18,03	17,68	20,06	19,99	18,41	18,41
B + C	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	18,03	17,36	22,36	20,95	20,72	18,73
A + B + C	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	17,34	16,90	19,16	18,78	17,88	17,34

A análise é baseada na porcentagem da **RT** média retida na borracha obtida do GAMATEX, que foi calculada dividindo a **RT** envelhecida pela **RT** original e multiplicada por 100% (Tabela 32). O ideal é que a **RT** da borracha obtida do GAMATEX não mude após o envelhecimento.

Tabela 32 – Porcentagem da resistência à tração retida na borracha obtida do GAMATEX.

Mistura	Composição			% da resistência à tração média retida		
	x_1	x_2	x_3	Radiolítico	Termoxidativo	Cumulativo
BRANCO	0	0	0	65,73	76,06	59,48
WINSGTAY L (A)	1	0	0	96,58	118,09	92,85
BANOX S (B)	0	1	0	108,30	108,92	85,03
TNPP (C)	0	0	1	107,49	126,47	108,01
A + B	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	90,46	102,78	85,19
A + C	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	108,44	121,45	111,62
B + C	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	107,68	129,14	117,57
A + B + C	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	101,76	115,00	107,09

Os resultados da retenção da **RT** média são mostrados na Figura 24. Observa-se que os antioxidantes testados promovem um aumento na **RT** após o envelhecimento. Como se esperava o antioxidante TNPP mostra melhor desempenho na retenção da **RT** média após o envelhecimento termoxidativo.

Figura 24 – Desempenho dos antioxidantes em ambientes degradativos.

Observa-se também um bom desempenho da mistura dos antioxidantes BC (50% BANOX S + 50% TNPP) no envelhecimento termoxidativo e cumulativo, evidenciando a existência do sinergismo. No entanto, a mistura AB (50% WINGSTAY L + 50% BANOX S) apresenta efeito antagônico para os três tratamentos de envelhecimento.

A análise de variância (Tabela 33) mostra que, tanto alterando a composição dos antioxidantes no composto quanto ao tipo de tratamento de envelhecimento, há um efeito significativo na *RT* porém, não há forte interação, o que demonstra que os efeitos apresentam uma característica aditiva.

Tabela 33 – Análise de variância para um arranjo *two-way*.

Fonte de variação	Soma Quadrática (<i>SQ</i>)	Graus de liberdade	Razão de quadrados	Probabilidade (<i>p</i>)
Composição	215,994	6	7,28	0,000019
Tratamentos	582,581	2	19,63	0,000316
Interação	41,104	12	1,39	0,251136
Erro	29,683	20	-----	-----
Total	868,962	40	-----	-----

Como os experimentos foram realizados em duplicata, o desvio padrão médio do erro experimental cometido nos três tratamentos de envelhecimento foi de $\pm 1,24\text{MPa}$.

Substituindo os valores da % de retenção da *RT* (Tabela 31) nas Equações 67-69, obtêm-se os valores dos coeficientes dos modelos quadrático e cúbico (Tabela 34). Como os ensaios foram repetidos, foram usadas as variâncias obtidas nas respostas de cada ensaio para obter uma estimativa conjunta da variância de uma observação e estimar os erros padrão dos coeficientes.

$$b_1^* = y_1 \quad b_{12}^* = 4y_{12} - 2(y_1 + y_2) \quad (67)$$

$$b_2^* = y_2 \quad b_{13}^* = 4y_{13} - 2(y_1 + y_3) \quad (68)$$

$$b_3^* = y_3 \quad b_{23}^* = 4y_{23} - 2(y_2 + y_3) \quad (69)$$

Tabela 34 – Modelos postulados ajustados aos dados experimentais da Tabela 31.

Tratamentos	Modelos (quadrático / cúbico especial)	R ²
Radiolítico	$\hat{y} = 0,96 x_1 + 1,08 x_2 + 1,07 x_3 - 0,63 x_1 x_2 + 0,32 x_1 x_3$ (0,022) (0,022) (0,022) (0,099) (0,099)	0,92
	$\hat{y} = 0,97 x_1 + 1,08 x_2 + 1,07 x_3 - 0,69 x_1 x_2 + 0,25 x_1 x_3$ (0,018) (0,018) (0,018) (0,089) (0,089)	0,95
Termoxidativo	$\hat{y} = 1,18 x_1 + 1,08 x_2 + 1,27 x_3$ (0,057) (0,057) (0,057)	0,69
	$\hat{y} = 1,18 x_1 + 1,08 x_2 + 1,26 x_3$ (0,06) (0,06) (0,06)	0,70
Cumulativo	$\hat{y} = 0,93 x_1 + 0,85 x_2 + 1,08 x_3 + 0,43 x_1 x_3 + 0,91 x_2 x_3$ (0,037) (0,037) (0,037) (0,17) (0,17)	0,91
	$\hat{y} = 0,93 x_1 + 0,85 x_2 + 1,08 x_3 + 0,93 x_2 x_3$ (0,04) (0,04) (0,04) (0,099)	0,91

Com o intuito de otimizar a retenção da RT foram escolhidos os modelos cúbico especial (Tabela 34) que mais ajustaram-se aos dados experimentais (Equações 70 e 71).

$$\hat{y} = 0,97 x_1 + 1,08 x_2 + 1,07 x_3 - 0,69 x_1 x_2 + 0,25 x_1 x_3 \quad (70)$$

(0,018) (0,018) (0,018) (0,089) (0,089)

$$\hat{y} = 0,93 x_1 + 0,85 x_2 + 1,08 x_3 + 0,93 x_2 x_3 \quad (71)$$

(0,04) (0,04) (0,04) (0,099)

Assim foi estimado um sistema de proteção radiolítica do GAMATEX, com a seguinte mistura, onde dois antioxidantes devem conter a seguinte proporção: 45% de BANOX S e 55% de TNPP. Porém, como esperado, o TNPP não participa na otimização do tratamento de degradação termoxidativa e cumulativa.

As Figuras 25, 26, 27 mostram as curvas de contorno do modelo cúbico especial que representam os modelos ajustados (Tabela 34) dos três tipos de

tratamentos de envelhecimento quando submetidas as placas de borracha, a partir de látex radiolíticamente estabilizado, observando a sua *RT*.

Figura 25 – Curvas de contorno do modelo cúbico especial. Desempenho da mistura dos antioxidantes WINGSTAY L, BANOX S e TNPP em função da porcentagem de retenção da resistência à tração das placas de borracha, quando submetidas ao envelhecimento radiolítico.

Figura 26 – Curvas de contorno do modelo cúbico especial. Desempenho da mistura dos antioxidantes WINGSTAY L, BANOX S e TNPP em função da porcentagem de retenção da resistência à tração das placas de borracha, quando submetidas ao envelhecimento termoxidativo.

Figura 27 – Curvas de contorno do modelo cúbico especial. Desempenho da mistura dos antioxidantes WINGSTAY L, BANOX S e TNPP em função da porcentagem de retenção da resistência à tração das placas de borracha, quando submetidas ao envelhecimento cumulativo.

Na análise de variância dos modelos postulados (Equação 70 e 71), onde a razão entre as médias quadráticas devida à regressão e aos resíduos (MQ_R/MQ_{red}) são 23,29 e 12,06, respectivamente. Esses valores mostram que a Equação 70 e a Equação 71 são significativas no nível de 95% de confiança e não apresentam falta de ajuste.

Para testar a qualidade dos modelos foram realizados 3 ensaios com as seguintes composições dos antioxidantes (WINGSTAY L, BANOX S, TNPP): (5%, 35%, 60%); (10%, 30%, 60%) e (5%, 30%, 65%) (Tabelas 35, 36). Os resultados são

mostrados na Figura 28. Nesses ensaios observam-se que os valores são consistentes para os modelos postulados e a % de retenção da *RT* mantém-se acima do valor desejado.

Tabela 35 – Resultado do teste de qualidade dos modelos.

Mistura	Composição			Resistência à tração (Mpa) (após envelhecimento)		
	x_1	x_2	x_3	Radiolítico	Termoxidativo	Cumulativo
Branco	0	0	0	10,84	12,55	9,81
ABCI	$\frac{1}{20}$	$\frac{7}{20}$	$\frac{12}{20}$	15,54	16,66	16,51
ABCII	$\frac{1}{10}$	$\frac{3}{10}$	$\frac{6}{10}$	17,30	16,04	16,83
ABCIII	$\frac{1}{20}$	$\frac{6}{20}$	$\frac{13}{20}$	16,93	16,96	16,99

Tabela 36 – Porcentagem da resistência à tração retida no teste de qualidade dos modelos.

Mistura	Composição			% da resistência à tração retida		
	x_1	x_2	x_3	Radiolítico	Termoxidativo	Cumulativo
Branco	0	0	0	65,73	76,06	59,48
ABCI	$\frac{1}{20}$	$\frac{7}{20}$	$\frac{12}{20}$	94,18	109,39	100,06
ABCII	$\frac{1}{10}$	$\frac{3}{10}$	$\frac{6}{10}$	104,89	108,81	102,03
ABCIII	$\frac{1}{20}$	$\frac{6}{20}$	$\frac{13}{20}$	102,64	118,68	102,99

Figura 28 – Teste de qualidade dos modelos nas seguintes proporções de (WINGSTAY L, BANOX S, TNPP): ABCI = (5%, 35%, 60%); ABCII = (10%, 30%, 60%) e ABCIII = (5%, 30%, 65%).

Concluindo, a proporção ideal de BANOX S e TNPP são de 45% e 55%, respectivamente.

4.3.3 Preparação do GAMATEX

Assim, o primeiro produto obtido neste trabalho é o GAMATEX, que é o látex radiovulcanizado e estabilizado radioliticamente. A preparação do GAMATEX foi a partir do látex de borracha natural, concentrado ($ST = 61,4\%$ e $BS = 60\%$), procedente da Malásia, utilizando a metodologia decorrente dos resultados da otimização dos parâmetros de processo item 3.3.9.3 (pag 76), 4.3.1 (pag 106) e 4.3.2 (pag 112). O látex concentrado, devidamente peneirado, foi reduzido a 58% de ST acrescentando água deionizada. Em seguida, foi adicionado 1/3 da solução de KOH (10%), na concentração de 0,2phr, para aumentar a estabilidade química e mantido sobre agitação mecânica moderada durante 1h. Imediatamente, foi acrescentada uma emulsão de An-B (50%) com os 2/3 restantes da solução de KOH

(10%), na concentração de 2phr, sob agitação moderada por mais 1h, para garantir a homogeneização da mistura. O composto de látex amadureceu durante 16h e depois foi irradiado à temperatura ambiente e sem nenhuma agitação. A **DR** foi de 35kGy, isto para garantir uma total reticulação do An-B. Após a irradiação o composto de látex foi estabilizado radioliticamente adicionando, sob agitação moderada, 1,5phr do agente estabilizante (45% BANOX S + 55% TNPP). A agitação do látex foi mantida moderada por mais 1h para eliminar o excesso de An-B na mistura e controlar o efeito pós-irradiação. Em seguida, foi deixado em repouso durante 24h.

4.4 PROTÓTIPO DO SISTEMA DE COAGULAÇÃO POR RESFRIAMENTO

Um segundo produto do trabalho foi a execução do projeto de um sistema de refrigeração para aplicar o processo de coacervação do GAMATEX por resfriamento no procedimento de extrusão. A finalidade posterior deste projeto será a fabricação de tubos hospitalares com o GAMATEX radioliticamente estabilizado. Foram seguidos os cálculos teóricos para projetar o dispositivo de extrusão e montar o arranjo do sistema de refrigeração atingindo temperaturas inferiores a 0°C até -30°C.

4.4.1 Projeto do sistema de resfriamento

Considerando uma capacidade teórica de produção de tubos hospitalares em torno de 0,4 cm/s executam-se os seguintes cálculos do desenho do resfriador:

Cálculo da vazão volumétrica (Q_v)

$$Q_v = V \times A_{anular} \quad (72)$$

onde V é a velocidade de saída do tubo de borracha e A_{anular} é a seção anular entre os tubos concêntricos, $A_{anular} = \frac{\pi}{4}(6,9^2 - 4,05^2) \times 10^{-6}$.

Substituindo na Equação 72 obtêm-se: $Q_v = (0,4 \times 10^{-2} \frac{m}{s}) \times 24,51 \times 10^{-6} m^2$ e
 $Q_v = 9,804 \times 10^{-8} m^3/s$

Cálculo da vazão mássica ($\dot{m}$)

$$\dot{m} = Q_v \times \rho \quad (73)$$

onde $\rho = 950 \text{ kg/m}^3$ é a massa específica do látex de borracha. Substituindo na Equação 73 obtêm-se $\dot{m} = 9,804 \times 10^{-8} \frac{m^3}{s} \times 950 \frac{kg}{m^3} = 93,138 \times 10^{-6} \frac{kg}{s}$

Cálculo da carga térmica ($\dot{Q}$)

É a carga térmica necessária para coagular o látex radiovulcanizado. A temperatura de entrada do látex é 5°C e a temperatura estimada para conseguir a coagulação é -10°C. O C_p do látex utilizado é de 0,415 [125, 41], portanto:

$$\dot{Q} = \dot{m} \times C_p \times \Delta T \quad (74)$$

$$\dot{Q} = \left(93,138 \times 10^{-6} \frac{\text{kg}}{\text{s}}\right) \left(0,415 \frac{\text{Kcal}}{\text{kg}^{\circ}\text{C}}\right) (5 - (-10))^{\circ}\text{C} \quad (75)$$

$$\dot{Q} = 579,78 \times 10^{-6} \frac{\text{Kcal}}{\text{s}} = 2,0872 \frac{\text{Kcal}}{\text{h}} \quad (76)$$

Transferência de calor

A Equação 74 é a equação da transferência de calor em estado estacionário através de paredes cilíndricas. Transferindo-se o calor $\dot{Q}$ do tubo de borracha para a solução de etileno-glicol-água, 50%, tem-se:

$$Q = A_i U_i \Delta T \quad (77)$$

onde: U_i (Equação 78) é o coeficiente global de troca térmica necessária, A_i é a unidade de área e ΔT é a diferença de temperatura.

$$U_i = \frac{1}{\frac{1}{h_i} + \frac{D_i}{2k} \ln \frac{D_e}{D_i} + \frac{D_i}{D_e} \frac{1}{h_e}} \quad (78)$$

O coeficiente de transferência de calor interno, h_i , é nulo, porque ocorre uma mudança de fase do estado líquido para o estado sólido. O valor de $h_e = 20$ [12] é considerando o Etileno glicol em repouso. Desta forma, o cálculo de U_i é dado por:

$$U = \frac{1}{\frac{6,9 \times 10^{-3}}{2 \times 0,66} \ln \frac{10,9}{6,9} + \frac{6,9}{10,9} \frac{1}{20}} = 29,4 \frac{\text{Kcal}}{\text{hm}^2 \text{C}} \quad (79)$$

Substituindo na Equação 68 tem-se:

$$\Delta T = \frac{Q}{A_i U_i} = \frac{2,1 \frac{\text{Kcal}}{\text{h}}}{0,0022 \text{m}^2 \times 29,4 \frac{\text{Kcal}}{\text{hm}^2 \text{C}}} = 32^\circ \text{C} \quad (80)$$

Projeto do sistema de refrigeração

Com os cálculos anteriormente realizados foi possível projetar o sistema de refrigeração para coagular o GAMATEX na forma de tubo. A Figura 29 mostra o evaporador submerso em uma solução eutética de etileno-glicol e água a 50% em volume, para garantir uma eficiente troca de calor no resfriador, gerando uma temperatura mínima de -32°C .

Figura 29 – Projeto do sistema de resfriamento.

4.4.2 Processo de resfriamento

As etapas prévias para desenvolver o processo de resfriamento do GAMATEX utilizando o método de extrusão foram: a) desenho do dispositivo de extrusão em função das características físicas do tubo, tipo cateter (Figura 30); b) dimensionamento dos equipamentos, a partir dos resultados experimentais; c) montagem do sistema de refrigeração (Figura 29).

O dispositivo de extrusão utilizado (Figura 30), consiste em dois tubos concêntricos. Pela seção anular dos dois tubos escoam o GAMATEX em condições de extrusão por gravidade, passando pela região do resfriador onde ocorrerá a coagulação pelo efeito do abaixamento da temperatura ($\sim -30^{\circ}\text{C}$) gerada no resfriador que utiliza uma solução eutética de etileno-glicol água (50%).

As variáveis controláveis foram: a temperatura do GAMATEX; a carga estática e a perda de carga por efeito do atrito em toda a longitude equivalente do dispositivo de extrusão (Figura 30); a vazão e a η_a do GAMATEX e; a temperatura do resfriador (até -30°C). As temperaturas foram registradas com termopares e controladores analógicos.

Foram realizados ensaios preliminares com a finalidade de testar o desempenho do sistema de resfriamento; a temperatura do resfriador foi mantida constante em -10 , -20 e -30°C ; a temperatura do GAMATEX foi a temperatura ambiente e; a carga estática foi da pressão atmosférica. Foram encontrados problemas de entupimento no dispositivo de extrusão nas condições antes referidas. Isto indica que o GAMATEX congela com o choque térmico provocando a cristalização da massa e portanto, o entupimento do dispositivo. No entanto, retirada a massa congelada e emseguida descongelada, resultou um coágulo de borracha homogêneo com o formato do tubo e com a resistência suficiente para ser manuseada.

Para contornar este problema, a literatura recomenda intervalos de resfriamento com períodos de descongelamento até a temperatura ambiente para haver uma completa coagulação. Isto porque temperaturas baixas destroem gradativamente o sistema de adsorção água-proteína [58] diminuindo a estabilidade coloidal do GAMATEX à medida que o processo continua, observando-se um aumento da η_a e uma baixa estabilidade mecânica. Assim, como variável independente adicional para novos estudos têm-se: a medida da resistência mecânica do GAMATEX. Para os períodos de descongelamento sugere-se o acoplamento de um dispositivo de aquecimento.

Figura 30 – Dispositivo de extrusão do GAMATEX acoplado ao resfriador.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

O comportamento reológico do látex de borracha natural, como esperado, é característico de um fluido pseudoplástico, apresentando ocorrência de tensão de escoamento. A taxa de desestabilização irreversível do látex é diretamente proporcional à [An-B] e inversamente proporcional à [KOH].

A eficiência de reticulação do látex, quando radiovulcanizado com raios gama na presença de An-B, é função da razão da concentração do sistema de radiosensibilizador ([An-B]/[KOH]) e da dose de vulcanização. Essas variáveis apresentam um alto grau de interação, segundo mostra a seguinte correlação quadrática expressa em variáveis codificadas:

$$\hat{y} = 21,8 + 0,6x_1 + 1,1x_2 - 1,94x_1^2 - 1,95x_2^2 - 0,8x_1x_2 \quad \text{Para fornecer resistência radiooxidativa}$$

$(\pm 0,6) \quad (\pm 0,4) \quad (\pm 0,4) \quad (\pm 0,2) \quad (\pm 0,5) \quad (\pm 0,6)$

aos artefatos fabricados a partir do GAMATEX, o TNPP mostrou melhor desempenho, sendo que este apresentou sinergismo com o BANOX S na mesma proporção (50% BANOX S + 50% TNPP). Foi Minimizada a função de redução da degradação radiolítica com o aditivo protetor representado pelo modelo cúbico especial, $\hat{y} = 0,97x_1 + 1,08x_2 + 1,07x_3 - 0,69x_1x_2 + 0,25x_1x_3$, e com isso conseguiu-se

$(0,018) \quad (0,018) \quad (0,018) \quad (0,089) \quad (0,089)$

proteger radioliticamente o GAMATEX na seguinte proporção: 45% de BANOX S e 55% de TNPP.

O efeito pós-irradiação do látex, que promoveu uma desestabilização reversível, foi causado pela presença de uma concentração residual de An-B que não reagiu. Este efeito foi anulado agitando o látex moderadamente. A estabilidade coloidal do GAMATEX melhorou com a irradiação, observado pelo aumento da tixotropia, na tendência de um comportamento newtoniano e no ajuste do modelo, $k = 3.651,62 e^{-6,3(n)}$, que correlaciona o grau de consistência (k) e o índice pseudoplástico (n), permitindo assim um maior tempo de estocagem. A viscosidade relativa do GAMATEX foi relacionada com a temperatura e com o teor da borracha seca de acordo ao modelo empírico logarítmico: $\log \eta_{rel} = 0,1867 + 1,0911 r_w$. O protótipo do sistema de refrigeração mostrou bom desempenho onde o GAMATEX foi coagulado por resfriamento.

SUGESTÕES

Neste trabalho, o conhecimento do comportamento reológico do GAMATEX foi extensivamente estudado, assim como a otimização do processo RVNRL com raios gama e na presença do An-B. Como este trabalho visa a aplicação tecnológica industrial na obtenção de outros artefatos médicos hospitalares, os estudos realizados culminaram com uma matéria prima (GAMATEX) que apresenta características industriais de estabilidade radiolítica e coloidal, bem como de biomaterial.

Assim, como sugestão para futuros trabalhos, recomenda-se continuar os estudos na obtenção de tubos cirúrgicos utilizando o método de coagulação por resfriamento. Para isto, sugere-se aplicar a metodologia estatística de otimização de processos utilizando desenhos fatoriais com 4 variáveis independentes e 2 variáveis de resposta. Como variáveis independentes podem ser consideradas: a temperatura de entrada do GAMATEX, a temperatura do resfriador, a temperatura na interface entre sólido e líquido e a pressão de extrusão. Como variáveis de resposta serão a estabilidade mecânica do GAMATEX e a resistência à tração até ruptura dos tubos obtidos. Um outro trabalho futuro é estabelecer os parâmetros de processo quando o GAMATEX é utilizado como matéria prima na fabricação de preservativos, que apresentam a qualidade de um material biodegradável.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ADIWILAGA, K.; KUSH, A. Cloning and characterization of cdna encoding farnesly diphosphate synthase from rubber tree *Hevea brasiliensis*. ***Plant. Mol. Biol.***, v. 30, n. 5, p. 935-46, 1996.
- [2] ALEXANDER, P.; CHARLESBY, A.; ROSS, M. The use of accelerated tests in the evaluation of antioxidantes and light stabilizers. ***Proc. Roy. Soc.***, n. A-223, p. 392, 1954.
- [3] ALTMAN, R.F.A. Natural antioxidants in *hevea* latex. ***Rubb. Chem. Tech.*** v. 21, n. 3, p. 752-64, 1948.
- [4] ARAÚJO, S.C. ***Vulcanização do látex de borracha natural induzida com feixe de elétrons***. São Paulo: 1993. Dissertação (mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- [5] AROONVISOOT, P.; MAKUUCHI, K. ***Selection of hydroperoxides as co-sensitizer for n-butyl acrylate***. Japan, January 1990. (JAERI-M-89-228).
- [6] ASBECK, W.K. ***fundamentals of the rheology pigment dispersions***. Chicago. Official Digest. Federation of Societies for Paint Technology, 1961.
- [7] ASHBY, M.F. ***Materials selection in mechanical design***. Oxford: Pergamom Press Ltd., 1995.
- [8] BEZ, W. ***Application of RVNRL in Europe***. Japan, January 1990. (JAERI-M-89-228).
- [9] BEZ, W. Status of RVNRL in German latex industry and its introduction to the European market. In: THE 2ND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RADIATION VULCANIZATION OF NATURAL RUBBER LATEX, June 7-10, 1996, Kuala Lumpur, Malaysia. ***Proceedings...*** Malaysia, 1997. p. 118.
- [10] BINH, D. Studying the allergenicity of proteins in dried latex films vulcanized by radiation. In: THE 2ND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RADIATION VULCANIZATION OF NATURAL RUBBER LATEX,

- June 7-10, 1996, Kuala Lumpur, Malaysia. **Proceedings...** Malaysia, 1997. p. 108.
- [11] BINH, D.; CANH, T. T.; NGOC, B. D. Irradiation effect on the physico-mechanical properties of surgical gloves vulcanized by radiation or sulphur-heat method in radiation sterilization. In: THE 2ND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RADIATION VULCANIZATION OF NATURAL RUBBER LATEX, June 7-10, 1996, Kuala Lumpur, Malaysia. **Proceedings...** Malaysia, 1997. p. 122-6.
- [12] BIRD, R.B. **Transport phenomena**. Wiley, N.Y., 1962.
- [13] BLACKLEY, D.C. **High polymer latices**. London, Applied Science Publishers Ltd., 1966.
- [14] BLACKLEY, D.C.; BURGAR, W.F.H.; SHUKRI, B.A.W. Mechanism of formation of latex deposits by coagulant dipping. In: EMULSION POLYMERS CONFERENCE, October 3-5, 1981, London **Proceedings...** London: Plastic and rubber institute, 1982.
- [15] BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S. **Statistics for experimenter: an introduction to design, data analysis, and model building**. New York, N.Y., 1978.
- [16] MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO: SUPERINTENDÊNCIA DA BORRACHA. **Curso básico em tecnologia de elastômeros**. São Paulo, 1993. V. I-VI.
- [17] CAIN, M.E.; KNIGHT, G.T.; LEWIS, P.M.; SAVILLE, B. Development of network-bound anti-oxidants for improved ageing of natural rubber. **J. Rubb. Res. Inst.**, v. 22, n. 3, p. 289-99. 1969.
- [18] CALVI, L.C. **Princípios básicos sobre a tecnologia da borracha**. São Paulo: 1990. (ABTB-Boletim Técnico 45).
- [19] CAMPBELL, F.J. Polymer degradation and stability. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 18, n. 1-2, p. 109-23, 1981.
- [20] CAMPOS, V.E. **Avaliação toxicológica de filmes de borracha natural obtidos do látex vulcanizado pelo processo convencional e pelo processo alternativo induzido com raios gama**. São Paulo: 1997.

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

- [21] CANAVEL, V. ***Efeito do antioxidante e do radiosensibilizador na estabilidade do látex de borracha natural vulcanizada com raios gama.*** São Paulo 1993. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- [22] CHIRINOS, H.D.; GUEDES, S.M.L. The manufacture of surgical gloves using rvnrl: parameters of the cogulant dipping process. ***Brazilian J. Chem. Eng.***, v. 15, n. 04, p. 334-42, 1998.
- [23] CHIRINOS, H.D.; BRUNSTEIN, I; GUEDES, S.M.L. Radiation vulcanized natural rubber latex (RVNRL): cost estimation for brazilian surgical glove industry. (submetido à publicação em novembro 1998).
- [24] CHIRINOS, H.D. ***Fabricação de luvas cirúrgicas com látex de borracha natural vulcanizado com raios gama.*** São Paulo: 1995. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- [25] CIBA-GEIGY. ***Degradação de Polímeros e Princípios de Estabilização.*** Brasília.1988.
- [26] COLIN, W.E. ***Developments in rubber and rubber composites – 1.*** Great Britain, 1980.
- [27] CORNELL, J.A. ***Experiments with mixtures: designs, models and the analysis of mixture data.*** 2. ed. Wiley, N.Y., 1990.
- [28] CORNELL, J.A. ***How to apply response surface methodology in The ASQC basic reference in quality control: statistical techniques.*** WI, EUA: Shapiro, S.S. & Mykyhta E.F, 1990. (American Society for Quality Control, Milwaukee).
- [29] DERJAGUIM, B.V.; LANDAU, L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charges particules in solutions of electrolytes. ***Acta Physiochim***, n. 14, p. 633, 1941.
- [30] DEVENDRA, R.; MAKUUCHI, K. ***Development of new sensitizer for radiation vulcanization of natural rubber latex: combination effect***

of carbon tetrachloride with 2-ethylhexyl acrylate as a sensitizer for radiation vulcanization of natural rubber latex. Japan, January 1990. (JAERI-M-89-228).

- [31] DONOHUE, J. **Extrusion methods** Europe Patent 0154071, 1985.
- [32] DUNN, T.S.; WILLIAMS, J.L. Antioxidants and UV estabilizers. **Indust. Irradiat. Tech.**, n. 1, p. 33, 1983.
- [33] EMANUEL, N.M.; BUCHACHENKO, A.L. **Chemical physics of polymers degradation and sterelization.** VNU Science Press, Utrecht, 1987.
- [34] GACHTER, R.; MULLER, H. **Plastics additives handbook.** Munich, Hanser Publishers, 1985.
- [35] GAZELEY, K.F. Factors influencing interlayer adhesion in dipped NR latex films. In: EMULSION POLYMER CONFERENCE, London. **Proceedings...** London: Plastics and Rubber Institute, 1982. p. 362-65.
- [36] GAZELEY, K.F.; GORTON, A.D.T.; PENDLE, T.D. **Natural rubber science and technology: latex concentrates - properties and composition.** Roberts A.D. Edition, 1990.
- [37] GAZELEY, K. F.; GORTON, A.D.T.; PENDLE, T.D. **Natural rubber science and technology: technological processing of natural rubber latex.** Roberts A.D. Edition, 1990.
- [38] GAZOTTI, W.A.Jr.; RODRIGUEZ, M.A.; MARCO-A de PAOLI.
Estabilidade de compostos de borracha de EPDM e de borracha natural perante solução de glutaraldeido. **Polímeros: Ciência e Tecnologia.** Ano II, n. 1, p. 26-30, 1992.
- [39] GEERTSMA, R. Biological evaluation of RVNRL. In: THE 2ND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RADIATION VULCANIZATION OF NATURAL RUBBER LATEX, June 7-10, 1996, Kuala Lumpur, Malaysia. **Proceedings...** Malaysia, 1997, p. 93.
- [40] GORTON, A.D.T.; PENDLE, T.D. Developments in the heat-sensitisation of NR latex mixes. In: INTERNATIONAL RUBBER CONFERENCE, London. **Proceedings...** Venice, 1982.
- [41] GORTON, A. D. T.; PENDLE, T. D. **The production of natural rubber latex thread.** USA: 1982. (MBRPA Technical Bulletin)

- latex thread.** USA: 1982. (MRPRA -Technical Bulletin).
- [42] GORTON, A.D.T. Latex dipping I: relationship between dwell time, latex compound viscosity and deposit thickness. **J. Rubb. Rest. Inst.** n. 20 p. 27, 1968.
- [43] GORTON, A.D.T. Latex dipping II: development of the theory of deposition of rubber and the influence of coagulant. **J. Rubb. Rest. Inst.**, n. 23, p. 263, 1973.
- [44] GRIFFITHS; KAYE. A mathematical and physics sciences. In: **International critical tables.** New York, N.Y.: McGraw-Hill, 1927. v. 2, p. 316.
- [45] HAWKINS, W.L. **Polymer stabilization.** New York, N.Y.: Jhon Wiley and Sons, 1972.
- [46] HENNINGER, F.; GUGUMUS, F.; PEDRAZZETTI. Processing, heat and light stabilization of polyolefins. In: SEMINÁRIO TÉCNICO SOBRE POLÍMEROS, III. Salvador-Bahia, 1984, p. 132-56.
- [47] HILL, D.J.T.; O'DONNELL, J.H.; PERERA, M.C.S.; POMERY, P.J.; SMETSERS, P. Mechanism of radiation vulcanization of natural rubber latex sensitized by monoacrylates. **J. Applied Pol. Sc.** n. 57, p. 1155-71, 1995.
- [48] HILL, M.J. **Nitrosamines: toxicology and microbiology.** Cambridge, N.Y: Horwood, 1988.
- [49] HOUWINK, R. **Elasticity, plasticity and structure of matter.** Dover, N. Y.: Horwood, 1958.
- [50] IKARASHI, Y.; TOYODA, K.; OSHAWA, N.; UCHIMA, T.; TSUCHIYA, T.; KANIWA, M.; SATO, M.; TAKAHASHI, M.; NAKAMURA, A. Comparative studies by cell culture and in vivo implantation test on the toxicity of natural rubber latex materials, **J. Biomedical Mat. Res.**, n. 26, p. 339-56, 1992.
- [51] JAY, E. S. **Latex allergy – the US medical experience.** Vrije Universiteit: Amsterdam. 1993. Latex protein allergy: the present position.
- [52] JAYAKUMAR, C.; JOY J. Production of RVNRL and manufacture of

- product. In: THE 2ND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RADIATION VULCANIZATION OF NATURAL RUBBER LATEX, June 7-10, 1996, Kuala Lumpur, Malaysia. **Proceedings...** Malaysia, 1997. p. 168.
- [53] KELEN, T. **Polymer degradation**. New York, N.Y.: Van Nostrand Reinhold Company, 1983.
- [54] KLEIN, P. Making rubber goods of latex by electro-deposition. **Rubber Industry**. v. 4, n. 4, p. 343-51, 1928.
- [55] KULATUNGE, S.S. A test trial irradiation of nrl on large scale for the production of examination gloves in a production line. In: THE 2ND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RADIATION VULCANIZATION OF NATURAL RUBBER LATEX, June 7-10, 1996, Kuala Lumpur, Malaysia. **Proceedings...** Malaysia, 1997. p. 150.
- [56] LAIZIER, J.; NOEL, M.T.; VEBER, A.; PORDES, M. Radiation crosslinking of natural and synthetic elastomers in emulsion or dispersion. In: SYMPOSIUM ON LARGE RADIATION SOURCES FOR INDUSTRIAL PROCESSES. Munich, 1969. **Proceedings...** Vienna: IAEA, 1969. p. 165.
- [57] LANDFIELD, H. **Radiation effects on device and packaging materials**. New York, N.Y.: MD&DI, 1980.
- [58] LEBRAS, J. **Fundamentos de ciencia y tecnologia del caucho**. 3 ed. São Paulo: Editorial Gustavo Gili S. A., 1960.
- [59] LUCILLE V.A. Master Degree Thesis (University of Santo Tomas, Philippines), 1993.
- [60] MA'ZAM, MD. S.; WAN, M. W. Z. Extractable protein content of radiation vulcanized latex films. In: THE 2ND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RADIATION VULCANIZATION OF NATURAL RUBBER LATEX, June 7-10, 1996, Kuala Lumpur, Malaysia. **Proceedings...** Malaysia, 1997. p. 126.
- [61] MACKUUCHI, K.; TSUSHIMA, K. Radiation vulcanization of natural rubber latex with monofunctional acrylic monomers. **J. Soc. Rubber Ind.** n. 61, p. 478-82, 1988.

- [62] MADGE, E. W. **Latex foam rubber**. London: McLaren, 1962.
- [63] MAKUUCHI, K.; HAGIWARA, M. Modification of natural rubber latex in the presence of vinyl monomers by gamma radiation. **J. Rubb. Res. Inst.** v. 31, n. 3, p. 214-22, 1983.
- [64] MAKUUCHI, K.; HAGIWARA, M. Radiation vulcanization of natural rubber latex with polyfunctional monomers – I. **J. Applied Pol. Sc.** n. 29, p. 965-76, 1984.
- [65] MAKUUCHI, K.; HAGIWARA, M. Radiation vulcanization of natural rubber latex with polyfunctional monomers-II. **Radiat. Phys. Chem.** v. 24, n. 2, p. 203-7, 1984.
- [66] MAKUUCHI, K.; TSUSHIMA, K. Radiation vulcanization of natural rubber latex with monofunctional acrylic monomers. **J. Soc. Rubber Ind.** n. 61, p. 478-82, 1988.
- [67] MAKUUCHI, K. Industrial application of electron beams for grafting and vulcanization. In: NATIONAL SEMINAR ON APPLICATION OF ELECTRON ACCELERATORS: ELECTRON ACCELERATOR FOR INDUSTRIAL PROCESS. **Proceedings...** Malaysia: Nuclear Energy Unit, 1994. p. 125.
- [68] MAKUUCHI, K. **Progress in radiation vulcanization of natural rubber latex through international cooperation**. Japan, January 1990. (JAERI-M-89-228).
- [69] MAKUUCHI, K. Progress in radiation vulcanization of natural rubber latex. In: INTERNATIONAL RUBBER CONFERENCE, Kuala Lumpur, Malaysia. **Proceedings...** Malaysia, 1997. p. 107-16.
- [70] MAKUUCHI, K.; YOSHII, F.; GUNewardena, J.A.G.S.G. Radiation vulcanization of nr latex with low energy electrons beams. **Radiat. Phys. Chem.** v. 46, n. (4-6), p. 979-82, 1995.
- [71] MAKUUCHI, K.; YOSHII, F.; TAKEMI, T.; KINOSHITA, S.; FERROZA A. Vulcanization of natural rubber latex with low energy electron accelerator. **J. Soc. Rubber Ind. Japan.** v. 19, n. 7, p. 500, 1996.
- [72] MASON, P.; THROWER, E. N.; SMITH, L. M. The influence of rubber on the brittleness and viscosity of bituminous materials. **J. Appl. Chem.**

- the brittleness and viscosity of bituminous materials. *J. Appl. Chem.*, n. 7, p. 451, 1957.
- [73] MAUSSER, R.F. *The Vanderbilt latex handbook*. 3 ed, Vanderbilt Company Inc. 1987.
- [74] McROBERTS, T.S. Stability of ammoniated latex and soap-stabilized emulsions in the presence of complex zinc salts. In: 3rd RUBBER TECHNOLOGICAL CONFERENCE. London. *Proceedings...* Cambridge: W. Heffer, 1954. p. 38.
- [75] MDS NORDION. *Gamma radiation sterilization: effects on medical devices*. New York, N.Y.:MD&DI, 1980.
- [76] MINOURA, Y.; ASAO, M. Studies on the gamma-irradiation of natural rubber latex: the effects of organic halogen compounds on crosslinking by gamma-irradiation. *J. Appl. Polym. Sci.* n. 5, p. 401, 1961.
- [77] MOHID, N.; MAKUUCHI, K.; YOSHI, F.; ISHIGAKI, I. *Characterization of NR latex and vulcanization: effect of non-rubber components on sensitized RVNRL*. Japan, January 1990. (JAERI-M-89-228).
- [78] MULLINS, L. Natural rubber in asphalt pavements. *NR. Technol.* n. 23, p. 1-17, 1971.
- [79] MULLINS, L., The technical merits of rubber as an additive to road binders: the present position. In: NATURAL RUBBER CONFERENCE,. Malaysia. *Proceedings....*, Kuala Lumpur: Rubber Research Institute of Malaysia, 1960. p. 978.
- [80] NAKAMURA, A.; IKARASHI, Y.; TSUCHIYA, T.; KANIWA, M. *Radiation vulcanized of natural rubber latex is not cytotoxic*. Japan, January 1990. (JAERI-M-89-228).
- [81] NEIMAN, M.B. *Ageing and stabilization of polymers*. Nauka, Moscow, 1964.
- [82] NIEPEL, H. *RVNRL in Europe*. Japan, January 1990. (JAERI-M-89-228).
- [83] NURULHUDA, O; WAN, M.W.Z. Determination of soluble proteins contents from RVNRL. In: THE 2ND INTERNATIONAL SYMPOSIUM

ON RADIATION VULCANIZATION OF NATURAL RUBBER LATEX,
June 7-10, 1996, Kuala Lumpur, Malaysia. **Proceedings...** Malaysia,
1997. p. 115.

- [84] O'DONNELL, J. H.; SANGSTER, D. F. **Principles of radiation chemistry**. London, Edward arnold, 1970.
- [85] PEARSON, W. R. Effects of high energy radiation on rubbers. **Trans. Inst. Rubb. Ind**, v. 38, n. 1, T1-T15, 1962.
- [86] PEETHAMBARAN, N.R.; KURIAKOSE, B.; RAJAN, M.; KURIAKOSE, A. P. Rheological behavior of natural rubber latex in the presence of surface-active agents. **J. Applied Pol. Sc.** n. 41, p. 975-83, 1990.
- [87] PHILPOTT, M.W. Activation of sulphur bearing vulcanization accelerators and curing agents. In: 4th RUBBER TECHNOLOGICAL CONFERENCE. London. **Proceedings...** London, 1962. p. 470.
- [88] PUIG, J. R. Radiation curing of natural rubber latex. **Atomic Energy Review**. v. 9, n. 2, p. 337-79, 1971.
- [89] RANBY, B.; RABEK, J.F. **Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of polymers**. London: John Wiley & Sons Ltda., 1975.
- [90] RAY RUSSELL-FELL. **Latex protein allergy: Introductory paper**. Vrije Universiteit: Amsterdam. 1993. Latex protein allergy: the present position.
- [91] RAYMOND, B.; SEYMOUR, C.E.C.Jr. **Polymer chemistry an introduction**. New York, N.Y.: McGraw-Hill, 2 ed. 1987.
- [92] REICH, L.; STIVA, S.S. **Elements of polymer degradation**. New York, N.Y.: McGraw-Hill, 1971.
- [93] REKERS, J.W., US Patents 4431497, 4460445, 1985.
- [94] RHODES, E.; SMITH, H.F. The viscosity of preserved and concentrated latex I: relation between dry rubber content and viscosity. **J. Rubber Res. Inst. Malaya**, n. 9, p. 171-88, 1939.
- [95] RHODES, E. the viscosity of preserved and concentrated latex II: viscosity-temperature relationship of latex. **J. Rubber Res. Inst.**

Malaya, n. 9, p. 189-99, 1939.

- [96] ROY, G. O. **Origin and source of latex protein allergy**. Vrije Universiteit: Amsterdam. 1993. Latex protein allergy: the present position.
- [97] SABARINAH, Y.; SUNDARDI, F.; KUNCORO, H. Radiation vulcanization of natural rubber latex using a combination of monofunctional acrylic monomer and CCl₄. **Radiat. Phys. Chem.** v. 36, n. 6, p. 815-18, 1990.
- [98] SCOTT, G. **Mechanisms of polymer degradation and stabilization**. London: Elsevier Applied Science. 1990.
- [99] SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides**. São Paulo, SP: Ed. Edgard Blucher Ltd., 1995.
- [100] SHIMAMURA, Y. **Development of optical laser ballon and drainage from radiation vulcanized NR latex**. Japan, January 1990. (JAERI-M-89-228).
- [101] SIVAGURUNATHAN, L.; BLACKLEY, D. C.; GORTON, A. D. T., Heat-sensitive natural rubber latex concentrate. In: INTERNATIONAL RUBBER CONFERENCE, **Proceedings...** Sri Lanka: Plastics and Rubber Institute, 1985.
- [102] SKIENS, W.E. Sterilization radiation effects on selected polymers. **Radiat. Phys. Chem.** n. 15, p. 47-57, 1980.
- [103] SMITH, H.F. The viscosity of preserved and concentrated latex. III. relationship of viscosity to temperture and dry-rubber-content. **J. Rubber Res. Inst.**, n. 11, p. 44-58, 1941.
- [104] SOUTHORN, W.A.; ESAH YIP. Latex flow studies III: electrostatic considerations in the colloidal stability of fresh hevea latex. **J. Rubber Res. Inst.**, v. 20, n. 4, p. 201-15, 1968.
- [105] SOUZA, A. **Comportamento do A-nB/KOH/HPt-B na vulcanização do látex de borracha natural induzida com raios gama**. São Paulo: 1994. Dissertação (mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- [106] SUMARNO, K.; SUNDARDI, F. Studies on the preparation and usses of Co-60 gamma ray irradiated natural rubber latex. **J. Appl. Polym. Sci.**

- Co-60 gamma rays irradiated natural rubber latex. *J. Appl. Polym. Sci.*, n. 21, p. 192, 1977.
- [107] SUNDARDI, F. Review of radiation processing for natural rubber latex in Indonesia. *Plastic Rubber Process. Appl.*, n. 5, p. 95, 1985.
- [108] TABATA, Y.; ITO, Y.; TAGAWA, S. *Radiation Effects on Engineering Material. CRC Handbook of Radiation Chemistry*. Boston, USA: Ed. Y. Tabata, CRC Press., 1991.
- [109] TALALAY, L. & WATERS, G. F., Latex foam rubber, USP., 2, 984, 1983.
- [110] THIANGCHANYA, A.; MAKUUCHI, K.; YOSHI, F. Degradability testing of radiation-vulcanized natural rubber latex films. *Journal of Applied Polymer Science.*, n. 54, p. 525-31, 1994.
- [111] THOMAS, E. *Effect of non-rubber solids and stabilizing agents on radiation vulcanization of natural rubber latex*. Japan, January 1990. (JAERI-M-89-228).
- [112] THOMPSON, P.D. Natural rubber as an additive to road materials. *Rubb. J.*, v. 149, n. 5, p. 135, 1971.
- [113] THOMPSON, P.D. *Natural rubber in road surfacings*. Hertford: 1964 (MRPRA-Technical Bulletin-9).
- [114] TODOROV, M. I. The mechanism of radiation vulcanization of latex. In: SECOND TIHANY SYMPOSIUM ON RADIATION CHEMISTRY, Budapest. *Proceedings...* Budapest: Akademiai Kiado, 1967. p. 749-56.
- [115] TSHUSHIMA, K.; MAKUUCHI, K.; YOSHII, F.; ISHIGAKI, I. *Commercial application of RVNRL: commercialization of productive rubber gloves by radiation vulcanization*. Japan, January 1990. (JAERI-M-89-228).
- [116] UTAMA, M. Rubber thread made from a mixture of RVNRL and NR-g-MMA. In: THE 2ND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RADIATION VULCANIZATION OF NATURAL RUBBER LATEX, June 7-10, 1996, Kuala Lumpur, Malaysia. *Proceedings...* Malaysia, 1997. p. 159.
- [117] UTAMA, M. *Irradiated latex and its application*. Viena: 1990. (IAEA-RU-2000)

2080).

- [118] VERHAAR, G. The structure and viscosity of hevea latex I. **Rubber Chem. Tech.**, n. 29, p. 1474-83, 1956.
- [119] VERHAAR, G. The Structure of hevea latex and its viscosity II. **Rubber Chem. Tech.**, n. 29, p. 1484-95, 1956.
- [120] VERWEY, E.J.W.; OVERBEEK, J.Th.G. **Theory of the stability of lyophobic colloids**. Amsterdam: Elsevier, 1948.
- [121] VILLAR, G. E. **Coloides**. Montevideo, Uruguay: McGraw-Hill, 1863.
- [122] WAN MANSHOL BIN W.Z. Radiation vulcanized natural rubber latex (RVNRL): pilot scale preparation, cost and applications. In: THE 2ND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RADIATION VULCANIZATION OF NATURAL RUBBER LATEX, June 7-10, 1996, Kuala Lumpur, Malaysia. **Proceedings...** Malaysia, 1997, p. 117-21.
- [123] WAN MANSHOL BIN W. Z. Stability of RVNRL upon storage and the degradability of its film vulcanisates. In: THE 2ND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RADIATION VULCANIZATION OF NATURAL RUBBER LATEX, June 7-10, 1996, Kuala Lumpur, Malaysia. **Proceedings...** Malaysia, 1997. p. 274.
- [124] WAN MANSHOL BIN W. Z.; MEOR, Y. R.; NORJANAH, M. Processing Cost of RVNRL. In: THE 2ND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RADIATION VULCANIZATION OF NATURAL RUBBER LATEX, June 7-10, 1996, Kuala Lumpur, Malaysia. **Proceedings...** Malaysia, 1997., 233, 1996.
- [125] WEAST, R.C. **Handbook of chemistry and physics**, 70th ed, Florida: CRC Press, Inc., 1990.
- [126] WINDHOLZ, M. **The merck index**: an encyclopedia of chemicals and drugs. 9th ed., Rahway, N.J.: Merck & Co. Inc., 1976.
- [127] WOLFF, M.E. **Burger's medicinal chemistry and drug discovery**. NY, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons. Inc., 1995.
- [128] YANTI, S. S. Application of radiation vulcanised natural rubber in Indonesia. In: THE 2ND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON

- indonesia. In: THE 2ND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RADIATION VULCANIZATION OF NATURAL RUBBER LATEX, June 7-10, 1996, Kuala Lumpur, Malaysia. **Proceedings...** Malaysia, 1997. p. 173.
- [129] YOSHII, F. Inhibition of oxidative degradation of polymer materials in radiation sterilization. **J. Radiat. Sterilization.**, n. 1, p. 171-94, 1993.
- [130] YOSHII, F.; SAMANTHA K.; MAKUUCHI K. Improvement of aging properties of rubber films prepared from radiation-vulcanized natural rubber latex. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie.**, n. 205, p. 107-15, 1993.
- [131] ZHONGAI, C.; MAKUUCHI, K. ***n-Butyl acrylate as a sensitizer for radiation vulcanization of natural rubber latex***. Japan, January 1990. (JAERI-M-89-228).
- [132] ZHU, N.; WANG, C.; MAKUUCHI, K; YOSHII, F. Study on radiation vulcanization of natural rubber latex. **Nuclear Sc. Tech.**, v. 8, n. 1, p. 51-2, 1997.
- [133] ZIN, W,M; MOHID, N; RAZALI, M. RVNRL a potencial material in latex dipped products manufacturing. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 46, n. 4-6, p. 1019-23, 1995.

APÊNDICE I

MONITORAÇÃO PÓS-IRRADIAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO GAMATEX

As Tabelas 1 a 15 correspondem a alíquotas extraídas após Ter transcorridos intervalos de tempo de 112,5h a 676h após o término da irradiação.

São apresentados os valores de $\tau_{(25^{\circ}\text{C})}$ quando o GAMATEX foi agitado e quando permaneceu em repouso, em função da $\dot{\gamma}$.

TABELA 1 – Tempo pós-irradiação: 112,5h.

Taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$)		Tensão de cisalhamento - $\tau_{(25^{\circ}\text{C})}$ (Pa)	
(s^{-1})	(rpm)	Repouso	Agitado
0,36	0,3	914,4	113,2
0,73	0,6	953,9	241,6
1,83	1,5	1149	266,4
3,67	3,0	1402	495,5
7,34	6,0	1705	631,5
14,68	12	2021	811,3
36,71	30	2635	1161
73,42	60	3221	1547

TABELA 2 – Tempo pós-irradiação: 136,5h.

Taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$)		Tensão de cisalhamento - $\tau_{(25^{\circ}\text{C})}$ (Pa)	
(s^{-1})	(rpm)	Repouso	Agitado
0,36	0,3	1016	82,8
0,73	0,6	1139	167,9
1,83	1,5	1320	292,8
3,67	3,0	1462	418,4
7,34	6,0	1708	558,1
14,68	12	2109	742,3
36,71	30	2725	1100
73,42	60	3402	1483

TABELA 3 – Tempo pós-irradiação: 160,5h.

Taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$)		Tensão de cisalhamento - $\tau_{(25^{\circ}\text{C})}$ (Pa)	
(s^{-1})	(rpm)	Repouso	Agitado
0,36	0,3	1004	68,4
0,73	0,6	1097	135,1
1,83	1,5	1324	241,6
3,67	3,0	1495	351,5
7,34	6,0	1806	484,9
14,68	12	2133	653,3
36,71	30	2854	991,2
73,42	60	3507	1363

TABELA 4 – Tempo pós-irradiação: 184,5h.

Taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$)		Tensão de cisalhamento - $\tau_{(25^{\circ}\text{C})}$ (Pa)	
(s^{-1})	rpm	Repouso	Agitado
0,36	0,3	954	72
0,73	0,6	963,6	147,2
1,83	1,5	1218	268,4
3,67	3,0	1401	386,6
7,34	6,0	1674	526,5
14,68	12	2168	699,3
36,71	30	2833	1038
73,42	60	3478	1422

TABELA 5 – Tempo pós-irradiação: 208,5h.

Taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$)		Tensão de cisalhamento - $\tau_{(25^{\circ}\text{C})}$ (Pa)	
(s^{-1})	(rpm)	Repouso	Agitado
0,36	0,3	914,4	61,2
0,73	0,6	1049	111,9
1,83	1,5	1210	200,1
3,67	3,0	1390	296,3
7,34	6,0	1637	422,8
14,68	12	1967	590,1
36,71	30	2665	921,4
73,42	60	3301	1326

TABELA 6 – Tempo pós-irradiação: 232,7h.

Taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$)		Tensão de cisalhamento - $\tau_{(25^{\circ}\text{C})}$ (Pa)	
(s^{-1})	(rpm)	Repouso	Agitado
0,36	0,3	690	45,6
0,73	0,6	897,9	88,82
1,83	1,5	1097	174,8
3,67	3,0	1287	269,5
7,34	6,0	1546	393,7
14,68	12	1894	559,8
36,71	30	2522	881
73,42	60	3223	1278

TABELA 7 – Tempo pós-irradiação: 280h.

Taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$)		Tensão de cisalhamento - $\tau_{(25^{\circ}\text{C})}$ (Pa)	
(s^{-1})	(rpm)	Repouso	Agitado
0,36	0,3	622,8	43,2
0,73	0,6	795,7	73,05
1,83	1,5	1009	143,1
3,67	3,0	1209	231,6
7,34	6,0	1478	355,3
14,68	12	1815	519,2
36,71	30	2457	841,9
73,42	60	3130	1231

TABELA 8 – Tempo pós-irradiação: 304h.

Taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$)		Tensão de cisalhamento - $\tau_{(25^{\circ}\text{C})}$ (Pa)	
(s^{-1})	(rpm)	Repouso	Agitado
0,36	0,3	502,8	33,648
0,73	0,6	650,67	52,414
1,83	1,5	868,03	94,123
3,67	3,0	1044,7	153,28
7,34	6,0	1289,4	251,52
14,68	12	1624,6	389,02
36,71	30	2314	679,14
73,42	60	2990,6	1035,2

TABELA 9 – Tempo pós-irradiação: 326,5h.

Taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$)		Tensão de cisalhamento - $\tau_{(25^{\circ}\text{C})}$ (Pa)	
(s^{-1})	(rpm)	Repouso	Agitado
0,36	0,3	471,6	33,648
0,73	0,6	591,06	52,414
1,83	1,5	736,27	94,123
3,67	3,0	899,15	153,28
7,34	6,0	1135,3	251,52
14,68	12	1463,6	389,02
36,71	30	2113,3	679,14
73,42	60	2767,9	1035,2

TABELA 10 – Tempo pós-irradiação: 374h.

Taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$)		Tensão de cisalhamento - $\tau_{(25^{\circ}\text{C})}$ (Pa)	
(s^{-1})	(rpm)	Repouso	Agitado
0,36	0,3	292,32	27,66
0,73	0,6	442,38	45,09
1,83	1,5	632,57	79,483
3,67	3,0	795,17	128,82
7,34	6,0	1003,1	211,15
14,68	12	1278,6	336,17
36,71	30	1875,9	598,37
73,42	60	2511	937,33

TABELA 11 – Tempo pós-irradiação: 433h.

Taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$)		Tensão de cisalhamento - $\tau_{(25^{\circ}\text{C})}$ (Pa)	
(s^{-1})	(rpm)	Repouso	Agitado
0,36	0,3	149,2	31,27
0,73	0,6	248,9	42,66
1,83	1,5	385,5	67,28
3,67	3,0	515	112,9
7,34	6,0	684,1	190,4
14,68	12	911,1	305,3
36,71	30	1389	561,7
73,42	60	1924	895,7

TABELA 12 – Tempo pós-irradiação: 481h.

Taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$)		Tensão de cisalhamento - $\tau_{(25^{\circ}\text{C})}$ (Pa)	
(s^{-1})	(rpm)	Repouso	Agitado
0,36	0,3	114,5	31,27
0,73	0,6	191,5	46,31
1,83	1,5	311,1	78,26
3,67	3,0	428,2	126,4
7,34	6,0	572,8	208,7
14,68	12	771,7	330,3
36,71	30	1210	592,3
73,42	60	1716	934,9

TABELA 13 – Tempo pós-irradiação: 529h.

Taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$)		Tensão de cisalhamento - $\tau_{(25^{\circ}\text{C})}$ (Pa)	
(s^{-1})	(rpm)	Repouso	Agitado
0,36	0,3	85,2	33,65
0,73	0,6	142,4	43,87
1,83	1,5	237,9	72,16
3,67	3,0	337,9	117,1
7,34	6,0	470,5	194,5
14,68	12	651,8	312,7
36,71	30	1054	570,2
73,42	60	1539	908

TABELA 14 – Tempo pós-irradiação: 607h.

Taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$)		Tensão de cisalhamento - $\tau_{(25^{\circ}\text{C})}$ (Pa)	
(s^{-1})	(rpm)	Repouso	Aagitado
0,36	0,3	67,2	24
0,73	0,6	101	30,5
1,83	1,5	171	45,2
3,67	3,0	251	71
7,34	6,0	362	123
14,68	12	509	206
36,71	30	864	411
73,42	60	1344	677

TABELA 15 – Tempo pós-irradiação: 676h.

Taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$)		Tensão de cisalhamento - $\tau_{(25^{\circ}\text{C})}$ (Pa)	
(s^{-1})	(rpm)	Repouso	Aagitado
0,36	0,3	56,4	24,04
0,73	0,6	80,3	30,49
1,83	1,5	135,6	45,2
3,67	3,0	210,8	70,95
7,34	6,0	329,8	122,8
14,68	12	502,1	205,5
36,71	30	828,4	411,2
73,42	60	1231	676,9

APÊNDICE II

EFEITO DO TEOR DE BORRACHA SECA NO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL

As Tabelas 1 a 7 correspondem a amostras de misturas de látex-água com concentrações de teor de borracha seca de 60,44% até 37,24%. São apresentados os valores da $\tau_{(25^{\circ}\text{C})}$ em função da $\dot{\gamma}$.

TABELA 1 – Amostra com concentração de borracha seca 60,44%.

Taxa de cisalhamento $(\dot{\gamma})$		Tensão de cisalhamento - $\tau_{(25^{\circ}\text{C})}$
(s^{-1})	(rpm)	(Pa)
0,36	0,3	38,40
0,73	0,6	43,87
1,83	1,5	55,08
3,67	3,0	86,87
7,34	6,0	137,01
14,68	12	224,60
36,71	30	439,30
73,42	60	734,20

TABELA 2 – Amostra com concentração de borracha seca 59,54%.

Taxa de cisalhamento $(\dot{\gamma})$		Tensão de cisalhamento - $\tau_{(25^{\circ}\text{C})}$
(s^{-1})	(rpm)	(Pa)
0,36	0,3	30,07
0,73	0,6	40,22
1,83	1,5	54,35
3,67	3,0	77,07
7,34	6,0	122,83
14,68	12	198,18
36,71	30	384,23
73,42	60	648,30

TABELA 3 – Amostra com concentração de borracha seca 56,0%.

Taxa de cisalhamento $(\dot{\gamma})$		Tensão de cisalhamento - $\tau_{(25^{\circ}\text{C})}$
(s^{-1})	(rpm)	(Pa)
0,36	0,3	14,44
0,73	0,6	17,52
1,83	1,5	18,30
3,67	3,0	29,43
7,34	6,0	52,70
14,68	12	80,89
36,71	30	170,46
73,42	60	296,37

TABELA 4 – Amostra com concentração de borracha seca 51,7%.

Taxa de cisalhamento $(\dot{\gamma})$		Tensão de cisalhamento - $\tau_{(25^{\circ}\text{C})}$
(s^{-1})	(rpm)	(Pa)
0,36	0,3	10,84
0,73	0,6	7,29
1,83	1,5	16,16
3,67	3,0	12,93
7,34	6,0	13,68
14,68	12	28,63
36,71	30	66,20
73,42	60	163,48

TABELA 5 – Amostra com concentração de borracha seca 44,7%.

Taxa de cisalhamento $(\dot{\gamma})$		Tensão de cisalhamento - $\tau_{(25^{\circ}\text{C})}$
(s^{-1})	(rpm)	(Pa)
0,36	0,3	3,6
0,73	0,6	5,62
1,83	1,5	3,76
3,67	3,0	5,14
7,34	6,0	10,33
14,68	12	18,11
36,71	30	38,55
73,42	60	78,80

TABELA 6 – Amostra com concentração de borracha seca 43,7%.

Taxa de cisalhamento $(\dot{\gamma})$		Tensão de cisalhamento - $\tau_{(25^{\circ}\text{C})}$
(s^{-1})	(rpm)	(Pa)
0,36	0,3	4,50
0,73	0,6	4,48
1,83	1,5	4,94
3,67	3,0	6,66
7,34	6,0	10,33
14,68	12	15,66
36,71	30	45,15
73,42	60	66,74

TABELA 7 – Amostra com concentração de borracha seca 37,2%.

Taxa de cisalhamento $(\dot{\gamma})$		Tensão de cisalhamento - $\tau_{(25^{\circ}\text{C})}$
(s^{-1})	(rpm)	(Pa)
0,36	0,3	3,67
0,73	0,6	3,17
1,83	1,5	2,68
3,67	3,0	6,12
7,34	6,0	7,60
14,68	12	13,73
36,71	30	32,13
73,42	60	52,47