

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA-QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DO SORO DE LEITE COMO COAGULANTE
DO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL**

LUCIANO BATELLO

Ilha Solteira-SP
2016



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Ilha Solteira

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

AVALIAÇÃO DO SORO DE LEITE COMO COAGULANTE DO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL

LUCIANO BATELLO

Orientador: Prof. Dr. José Antonio Malmonge

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia -
UNESP – Campus de Ilha Solteira, para obtenção do
título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada

Ilha Solteira – SP

Março/2016

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

Batello, Luciano.

B335a Avaliação do soro de leite como coagulante do látex de borracha natural /
Luciano Batello. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2016
59 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia
de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2016

Orientador: José Antonio Malmonge

Inclui bibliografia

1. Coagulação do látex de borracha natural. 2. Borracha natural. 3. Soro de
queijos. 4. Propriedades tecnológicas da borracha natural.

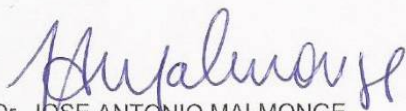
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Avaliação do soro de leite como coagulante do látex de borracha natural.

AUTOR: LUCIANO BATELLO

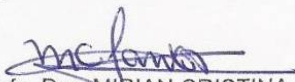
ORIENTADOR: JOSE ANTONIO MALMONGE

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:



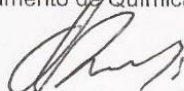
Prof. Dr. JOSE ANTONIO MALMONGE

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Profa. Dra. MIRIAN CRISTINA DOS SANTOS

Departamento de Química Analítica / Instituto de Química de Araraquara



Prof. Dr. CÍCERO RAFAEL CENA DA SILVA

Instituto de Física / Universidade Federal do Mato Grosso do Sul

Ilha Solteira, 03 de março de 2016

DEDICATÓRIA

A Minha esposa Katiuscy pelo amor e cumplicidade, ao meu filho Miguel que representa a alegria da minha vida, amor incondicional, aos meus pais José Carlos e Lucinéa pelo apoio e parceria, aos meus irmãos e cunhadas por sempre me apoiar.

AGRADECIMENTOS

A Deus, fonte de toda vida e sabedoria.

A minha esposa Katiusczy, que deixou tudo para realizar meu sonho, que ao meu lado representa amor, carinho e perseverança e que nas minhas quedas sempre me levanta. OBRIGADO!

Ao meu filho Miguel, que a cada sorriso e cada palavra traz a pureza e a esperança, alegrando meus dias.

Ao Prof. Dr^o José Antônio Malmonge, pela orientação, amizade, respeito, dedicação, conselhos, que se fez primordial para a conclusão deste trabalho.

Ao Sr. Amarildo, gerente do laticínio Tirolez de Monte Aprazível, por não medir esforço e atender-me sempre que precisei fornecendo soro de queijos.

Ao Sr. Adiel gerente da Braslátex Ind. e Com. de Borrachas LTDA por me receber e ceder o espaço do laboratório para a realização de análise.

Ao Sr. Benildes, analista responsável do laboratório de análises da Braslátex Ind. e Com. de Borrachas LTDA, por realizar as análises das propriedades tecnológicas da BN.

Aos amigos Doutorando Alex e Elisa, pela parceria e ajuda na realização das análises das propriedades da BN.

Aos Profs. do departamento de Física e Química, Dr. Luiz Francisco Malmonge, Dr. Keizo Yukimito, Dr. João Carlos Silos Moraes, Dr. Fernando Rogério de Paula, Dr. Fauze Ahmad Aouada, Dr^a. Márcia Regina de Moura Aouada, Dr^a. Mirian Cristina dos Santos, Dr. Rafael Zadorosny e a todos os professores e amigos do Departamento de Física e Química da UNESP de Ilha Solteira.

Aos meus pais José Carlos e Lucinéa que acreditaram e não mediram esforços para que realizasse meus sonhos, meus planos.

Aos meus irmãos João Carlos e Marcos e minhas cunhadas Guiomar e Adriana, por cada palavra de incentivo, pelo amor fraterno.

Aos meus sogros Baltazar e Adélia que sempre me apoiaram e acreditaram em minha capacidade e com palavras me motivaram.

E enfim a toda a minha família que de uma forma direta ou indireta contribuíram para a realização dos meus estudos.

RESUMO

A proporção aquosa liberada do leite durante a fabricação convencional de queijos é denominado soro de leite, este é considerado poluente devido a sua elevada carga orgânica, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO), como também pelo volume gerado. Para produzir 1 kg de queijo são gerados aproximadamente 9 kg de soro. Do total do soro produzido mundialmente estima-se que 50% sejam descartados em estações de tratamento de água ou reutilizados, como por exemplo, para alimentação de animais em fazendas. Também o fato do soro conter lactose, vitaminas e minerais, ele pode ser aproveitado principalmente para fabricação de alimentos. Procurando uma alternativa para este descarte produzido por pequenas e médias indústrias de laticínios e também com a necessidade de produzir materiais verdes e ecologicamente corretos, este trabalho avaliou a potencialidade do emprego do soro de leite como coagulante para látex de borracha natural (BN) e sua influência nas propriedades térmicas, mecânicas e tecnológicas da borracha crua da seringueira *Hevea brasiliensis* clone RRIM 600, cultivada na Fazenda Experimental da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – SP. Foram avaliados os soros resultantes da produção de queijos muçarela, minas e cottage e como referência foi utilizado o coagulante ácido acético 3 mol L⁻¹, o qual é utilizado pelas indústrias do setor. Para este estudo foi analisada a influência da temperatura e do tempo na acidez dos soros. Foram analisadas as propriedades: plasticidade Wallace (P₀), índice de retenção de plasticidade [PRI (%)], Viscosidade Mooney (V_R) e análise termogravimétrica (TG) das borrachas coaguladas utilizando os diferentes tipos e proporções do soro. Os resultados mostraram que a acidez do soro pode ser acelerada com o tratamento térmico, sendo a maior variação para temperatura de 45° C no intervalo de 24 horas, mantendo-se constante após esse tempo. As propriedades tecnológicas (P₀, V_R e PRI) apresentaram pequenas variações entre os diferentes soros sendo os resultados estatisticamente iguais (teste t) exceto para as borrachas coaguladas com soro muçarela nas proporções de 50 e 100%, mas todos os resultados estão dentro dos padrões estabelecidos pela norma da ABNT. Os termogramas e os ensaios de tração-deformação para as borrachas coaguladas com os soros apresentaram o mesmo comportamento e valores aos dos ensaios obtidos com a do ácido acético. Os resultados obtidos neste trabalho indicam que o soro de queijos pode ser utilizado como coagulante para o látex de BN em substituição ao ácido acético. Destaca-se que o soro cottage pode ser utilizado *in natura*, isto é, sem nenhum tratamento térmico prévio. Observa-se também que as borrachas coaguladas com soro

apresenta um cheiro menos intenso, o que não acontece quando ela é coagulada naturalmente ou com ácido.

Palavras chaves: Soro de Leite, Látex, Coagulação e Borracha Natural.

ABSTRACT

The aqueous released milk ratio during manufacturing of cheese is called whey, this is considered a pollutant because of its high organic load, Biochemical Oxygen Demand (BOD) and Chemical Oxygen Demand (COD), as well as by the volume generated. To produce 1 kg of cheese are generated approximately 9 kg of serum. Of the total serum produced worldwide it is estimated that 50% are dropped in water treatment plants or reused, e.g. for feeding of animals on farms. The serum also contain lactose, vitamins and minerals, it can be used mainly for food manufacturing. Looking for an alternative to this disposal produced by small and medium-sized dairy industries and also with the need to produce green materials and eco-friendly, this study assessed the employment potentiality of the whey as coagulant for natural rubber latex (BN) and its influence on thermal, mechanical and technological properties of raw rubber of rubber trees *Hevea brasiliensis* clone RRIM 600, grown in the Experimental Farm of the Faculty of engineering of Ilha Solteira-SP. Were evaluated the resulting from the production of mozzarella cheese, mines and cottage and as reference was used coagulant acetic acid 3 mol L⁻¹, which is used by the industries in the sector. This study examined the influence of temperature and time on acidity of serum. Were analyzed the properties: plasticity Wallace (P₀), plasticity retention index [PRI (%)], Mooney Viscosity (V_R) and thermogravimetric analysis (TG) of rubber coagulated using different types and proportions of the serum. The results showed that the acidity of the whey can be accelerated with heat treatment, being the largest variation for temperature of 45° C in the range of 24 hours, keeping constant after this time. The technological properties (P₀, V_R and PRI) showed small variations between the various serum being the results statistically equal (t test) except for the rubber coagulated with serum mozzarella in the proportions of 50 and 100%, but all results are within the standards established by ABNT. The thermograms and tensile-strain tests for rubber coagulated with serum exhibited the same behavior and the values of the tests obtained with acetic acid. The results obtained in this study indicate that the serum of cheeses can be used as coagulant for the BN latex instead of acetic acid. Highlights that the serum cottage can be used *in natura*, this is, without a prior heat treatment. It is observed that the rubber coagulated with serum offers a less intense smell, which doesn't happen when it is coagulated naturally or with acid.

Keywords: whey, latex, coagulation and Natural rubbe

Lista de Figuras

Figura 2.2 - Estrutura e composição da micela de caseína.....	17
Figura 2.3.1 - Esquema da ação do coalho na micela de caseína.	18
Figura 2.4 - Estruturas químicas dos poli-isopreno na forma trans e cis.	22
Figura 3.1: Soro após tratamento térmico armazenados em garrafas PET.	26
Figura 3.2 - Foto da extração do látex em corte meio espiral com inclinação de 25-30°.	27
Figura 3.3 - Foto da Coagulação da BN em bandeja, utilizando como coagulante soro do queijo cottage.....	28
Figura 3.3.1 - Foto da BN coagulada com soro cottage após vinte e quatro horas na estufa a 28	
Figura 3.7 - Padrão de corpos de prova utilizados.....	31
Figura 4.1 - Variação do pH do soro de queijos em função do tempo de tratamento térmico a 45°C.....	33
Figura 4.2 - Variação do DRC para as coletas realizadas em cinco meses de 2015.	34
Figura 4.3.1 - Tempo médio de coagulação do látex com diferentes coagulantes.	35
Figura 4.4.1 - Variação da VR, para as amostras de BN com diferentes tipos de coagulantes nas proporções de 25, 50 e 100%.	37
Figura 4.4.2 - Variação do P_0 , para as amostras de BN com diferentes tipos de coagulantes nas proporções de 25,50 e 100%.	39
Figura 4.4.3 - Variação do PRI, para as amostras de BN com diferentes tipos de coagulantes nas proporções de 25,50 e 100%.	40
Figura 4.5 - TG das amostras de BN coagulada com A. Acético, S. Cottage, S. Minas e S. Muçarela.....	42
Figura 4.5.1 - TG de amostras de BN coaguladas com 25, 50 e 100% de soro cottage.	43
Figura 4.5.2 - TG de amostras de BN coaguladas com 50 e 100% de soro minas.	43
Figura 4.5.3 - TG de amostras de BN coaguladas com 50 e 100% de soro muçarela.	44
Figura 4.6.1 - Ensaio de tração e deformação de amostras de BN coaguladas com soro de queijo muçarela nas proporções de (25, 50 e 100%) e ácido acético na proporção de 25%.	45
Figura 4.6.2 - Ensaio de tração e deformação de amostras de BN coaguladas com soro de queijo minas nas proporções de (25, 50 e 100%) e ácido acético na proporção de 25%..	45
Figura 4.6.3 - Ensaio de tração e deformação de amostras de BN coaguladas com soro de queijo cottage nas proporções de (25, 50 e 100%) e ácido acético na proporção de 25%.	46

Lista de Tabela

Tabela 2.2 - Classificação e composição do soro doce e soro ácido.	20
Tabela 3.6 - Composição do látex de seringueira hevea brasiliensis RRIM 600.	24
Tabela 4.6- Deformação e tensão no ponto de ruptura.	47
Tabela 4.6.1 - Valores das forças de tensão para as deformações de 100, 300 e 500%.	47
Tabela1 - DRC para coletas de látex de seringueira durante cinco meses de 2015.....	56
Tabela 1 - Tempo de coagulação do látex para os coagulantes A. Acético, S. Cottage, S. Minas e S. Muçarela.	57
Tabela 1 - Dados estatísticos para os ensaios de (P0),(PRI) e (VR), utilizando 25% de coagulante.....	58
Tabela 2 - Dados estatísticos para os ensaios de (P0),(PRI) e (VR), utilizando 50% de coagulantes.	59
Tabela 3 - Dados estatísticos para os ensaios de (P0),(PRI) e (VR), utilizando 100% de coagulantes.	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BN: borracha natural

DBO: demanda bioquímica de oxigênio

CMC: carboximetilcelulose

DRC: drying rubber content

V_R: Viscosidade Mooney

P₀: plasticidade Wallace

PRI: índice de retenção de plasticidade

P₃₀: termo degradados

TG: termogravimétrica

S. Cottage: soro do queijo cottage.

S. Muçarela: soro do queijo muçarela.

S. Minas: soro do queijo minas.

A. Acético: ácido acético 3N

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO.....	12
CAPÍTULO 2	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1. QUEIJO.....	15
2.1.1. Queijo Muçarela.....	15
2.1.2. Queijo Minas.....	15
2.1.3. Queijo Cottage	16
2.2. CASEÍNA	16
2.3. TIPOS DE COAGULAÇÃO	17
2.3.1. Coagulação Enzimática	17
2.3.2. Coagulação Ácida	19
2.4. SORO DE QUEIJO	19
2.4.1. Tipos de soro e sua composição.....	20
2.4.2. O poder poluente do soro.....	21
2.4.3. Utilização do soro	21
2.5. BORRACHA NATURAL	22
2.5.1. Propriedades físicas da borracha natural	23
2.6. LÁTEX	23
2.6.1. Composição do látex da seringueira.....	24
2.6.2. Coagulação natural do látex.....	24
2.6.3. Coagulação química do látex.....	25
2.6.4. Estado da arte.....	25
CAPÍTULO 3	26
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	26
3.1. COLETA E PREPARAÇÃO DO SORO DE QUEIJOS	26
3.2. COLETA DO LÁTEX.....	27
3.3. COAGULAÇÃO DO LÁTEX	27
3.4. ANÁLISE DE ROTINA NO LÁTEX.....	29
3.4.1. Conteúdo de borracha seca no látex (DRC)	29
3.5. ANÁLISE DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DA BN	29
3.5.1. Viscosidade Mooney (V_R).....	29

3.5.2. Plasticidade Wallace (P_0) e Índice de Retenção de Plasticidade (PRI).....	29
3.6. ANÁLISE TÉRMICA	30
3.6.1. Análise Termogravimétrica (TG)	30
3.7. ENSAIO MECÂNICO	30
3.7.1. Tração e Deformação	30
CAPÍTULO 4	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1. TRATAMENTO DO SORO DE QUEIJO	32
4.1.1. Medidas do pH do soro.....	32
4.2. ANÁLISE DO LÁTEX.....	33
4.2.1. Conteúdo de borracha seca no látex (DRC)	33
4.3. COAGULAÇÃO DO LÁTEX	34
4.3.1. Tempo de coagulação do látex.....	34
4.4. ANÁLISE DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DA BN	36
4.4.1. Viscosidade Mooney (V_R)	36
4.4.2. Plasticidade Wallace (P_0).....	38
4.4.3. Índice de retenção plástica (PRI)	40
4.5. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)	41
4.6. ENSAIO MECÂNICO	44
4.6.1. Tração e Deformação	44
CAPÍTULO 5	48
5. CONCLUSÃO.....	48
SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS	49
REFERÊNCIAS	50

CAPÍTULO 1

1- INTRODUÇÃO

A degradação do meio ambiente decorre direta ou indiretamente da ação humana. Pode-se perceber que ao longo de décadas, em todo o mundo o meio ambiente tem sofrido degradações severas tanto devido à exploração predatória dos recursos naturais, quanto de descartes de subprodutos e/ou resíduos industriais sem tratamento prévio. Todo e qualquer tipo de indústria gera resíduos e subprodutos que poderiam ser tratados antes de serem despejados no meio ambiente, porém em virtude dos custos econômicos, muitas indústrias realizam o descarte de forma “*in natura*” [1,2].

Porém, em decorrência da mudança postural das pessoas que optam por adquirir produtos que sejam considerados verdes e de uma legislação ambiental cada vez mais rígida, governos e indústrias têm buscado soluções para minimizar os impactos no meio ambiente. Para isso, as indústrias têm adotado sistema de gestão ambiental que permite controlar de forma eficiente os efeitos ambientais de todo o seu processo de produção, levando-as a atuarem de forma mais sustentável [1]. Contudo, esse processo tem sido bastante lento nos países subdesenvolvidos como o Brasil, exemplarmente, pode-se citar as pequenas e médias indústrias do setor de alimentos que têm forte impacto no descarte de resíduos e subprodutos na natureza, principalmente em rios e lagos [2-4]. Entre as indústrias alimentícias, destacam-se as indústrias de laticínio na produção de queijo e derivados de leite que tem como resíduo e/ou subproduto o soro de leite.

O soro gerado durante a fabricação do queijo ou manufatura da caseína representa 85-90% do volume do leite, ou seja, para cada quilo de queijo produzido, aproximadamente nove quilos de subproduto com alta concentração de matéria orgânica é gerado, tornando-se um grande problema para pequenas e médias empresas o descarte desse resíduo [37].

Esse soro, se rejeitado no leito de rios constitui-se em um potencial poluente, devido à elevada carga orgânica e conseqüentemente alta DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) [5-8]. Portanto, 50.000 litros de soro lançados nos leitos de rios, equivalem a um montante proporcional ao esgoto gerado por uma cidade de aproximadamente 25.000 habitantes [2].

Desse modo, faz-se necessário repensar sobre a reutilização desse subproduto, agregando valor ao mesmo e reduzindo a carga poluente gerada pelos laticínios [9-11], uma vez que apesar do seu potencial poluente, o soro de leite apresenta vantagem quando

reutilizado de forma correta. Assim, as alternativas destacadas para reuso do soro são: alimentação animal, fabricação de ricota e de bebida láctea, produção de soro em pó, bioenergia, secagem das proteínas e lactose [12-17].

Além de preocupar-se com a degradação e poluição do meio ambiente, que decorrem dos descartes de subprodutos industriais na natureza, as indústrias têm que se preocupar com o possível esgotamento de recursos naturais, como o petróleo e também com a necessidade de produzir materiais verdes e ecologicamente corretos [23,24]. Nesse sentido, materiais provenientes de fontes abundantes e naturais, como a borracha natural e a celulose vêm sendo cada vez mais requeridos.

Devido às excelentes propriedades da borracha natural, como elasticidade, flexibilidade, resistência à abrasão e à corrosão, fácil adesão a tecidos e alta impermeabilidade, a gama de aplicação desse material abrange um universo de mais de 50 mil produtos, entre eles destacam-se: adesivos, produtos pneumáticos, luvas descartáveis, material cirúrgico, preservativos, pisos e revestimentos, impermeabilização de fios e tecidos [25,26].

A borracha natural produzida pela seringueira (*Hevea brasiliensis*) é um polímero linear composto de unidades isoméricas do tipo *a cis 1,4-poli-isopreno* com configuração do tipo cabeça-cauda, de alto peso molecular [25-27]. No látex, a borracha natural encontra-se na forma de partícula envolvida por uma casca interna de fosfolipídios e outra externa de proteínas, que confere carga negativa à partícula. O diâmetro destas partículas varia de 5,0 a 3.000 nm, sendo que a maioria delas está na faixa de 1000 nm. No látex encontram-se também substâncias não borrachas que são [28]: aminoácidos, sais inorgânicos, ácidos nucléicos, lipídeos, proteínas, carboidratos, ácidos graxos etc. O teor de borracha seca no látex de seringueira está entre 30 e 45% e depende de diversos fatores como: clone, estação do ano, solo, etc. [29,33].

O processo de extração do látex ocorre por meio de circuncisão no tronco da árvore de seringueira, geralmente na forma espiral para baixo, com uma faca apropriada. O látex flui e escorre da circuncisão caindo dentro de potes plásticos. Dessa forma, o látex pode ser armazenado na sua forma líquida ou na forma de borracha bruta (látex coagulado). Para que o látex seja preservado na forma líquida, logo após a coleta é adicionada amônia (NH₃), que proporciona uma hidrólise lenta dos lipídios, formando ácidos graxos que são absvidos pela superfície das partículas [28]. Para obter a borracha bruta, o látex precisa ser coagulado. A coagulação pode ser espontânea, por defumação ou por ação de produtos químicos (processo convencional), sendo este último o mais utilizado.

No processo convencional de coagulação, os ácidos mais utilizados são o ácido acético e fórmico [30-32]. Dependendo do ácido utilizado na coagulação do látex, as propriedades tecnológicas da borracha como a plasticidade Wallace, viscosidade Mooney podem ser afetadas.

Mediante aos fatores apresentados, este trabalho tem como objetivo o estudo da utilização do soro do leite como coagulante substituindo o ácido acético no processo de coagulação convencional do látex de BN, avaliando sua influência nas propriedades, mecânica, térmicas e tecnológicas da borracha crua. Como consequência também deste trabalho, esperamos apresentar uma alternativa ambientalmente correta para a destinação do soro do leite.

Este estudo está disposto em 5 capítulos. No capítulo 1 está apresentada a introdução. O capítulo 2 consiste de uma breve revisão da literatura sobre soro de leite e sobre a borracha natural de *Hevea brasiliensis* na qual busca-se enfatizar o estado da arte. No capítulo 3 estão descritos os materiais e métodos utilizados. Já no capítulo 4 estão apresentados os resultados e discussão. No capítulo 5 têm-se as conclusões e finalmente estão apresentadas as referências

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. QUEIJO

Relatos mostram que descoberta do queijo é antiga, desde 7000 anos a.C. e que uma lenda deu origem a descoberta, esta diz que um legendário árabe durante uma de suas viagens pela Ásia, teria levado como alimento tâmaras secas e um pouco de leite em um cantil feito de estômago seco de carneiro. Depois de certo tempo, quando foi beber o leite, descobriu que ele havia se transformado em um sólido de sabor agradável (coalhada branca) [38].

O queijo é um concentrado lácteo constituído de proteínas, lipídios, carboidratos, sais minerais, cálcio, fósforo e vitaminas. Produzido à partir da coagulação enzimática (com renina) ou da adição de ácido lático seguido da dessoragem do coágulo [35,38].

Variações na origem do leite, nas técnicas de processamento de coagulação e no tempo de maturação criam a imensa variedade conhecida – cerca de 1.000 tipos [35], dos quais serão abordados três: queijo muçarela, minas e cottage.

2.1.1. Queijo Muçarela

É um dos queijos mais fabricados e consumidos no Brasil, de origem italiana, o queijo muçarela era fabricado com leite de búfala. Atualmente, é fabricado com leite de vaca pasteurizado e normalizado em teor de gordura. Sua massa é filada, isto é, após a dessoragem ela é finamente fatiada, aquecida e as fatias misturadas até formar um bloco liso e homogêneo com consistência firme e compacta. Apresenta composição média de umidade entre 43% e 46%, gordura 22% a 24%, teor de sal variando entre 1,6% a 1,8%; e pH entre 5,1 e 5,3 [35,44].

2.1.2. Queijo Minas

Queijo tipicamente brasileiro do estado de Minas Gerais, também está entre os mais consumidos no Brasil. Fabricado com leite pasteurizado com padrão de gordura entre 3,3-3,5%, apresenta textura aberta e consistência semidura, sabor levemente ácido e cor interna branco-creme; sua crosta é lisa, fina e amarelada. Possui aproximadamente 48% de umidade, 24% de gordura e pH entre 5,0 a 5,2 [35,45].

2.1.3. Queijo Cottage

De origem norte-americana o queijo cottage é uma coalhada rica em proteínas e com baixo teor de gorduras, de sabor suave, coagulado por coagulação ácida, drenado e não prensado resultando em uma coalhada com resíduo de soro. Sua massa é ácida e de cor branca, sem forma e de textura cremosa [35].

É um dos queijos mais popular nos Estados Unidos e recentemente sua oferta e consumo vem aumentando no Brasil principalmente por ser um queijo que apresenta poucas gorduras entre 5 a 15% e muitas proteínas ultrapassando 11%. Devido ao seu valor nutricional hoje ele é um ingrediente prescrito em dietas [35, 49].

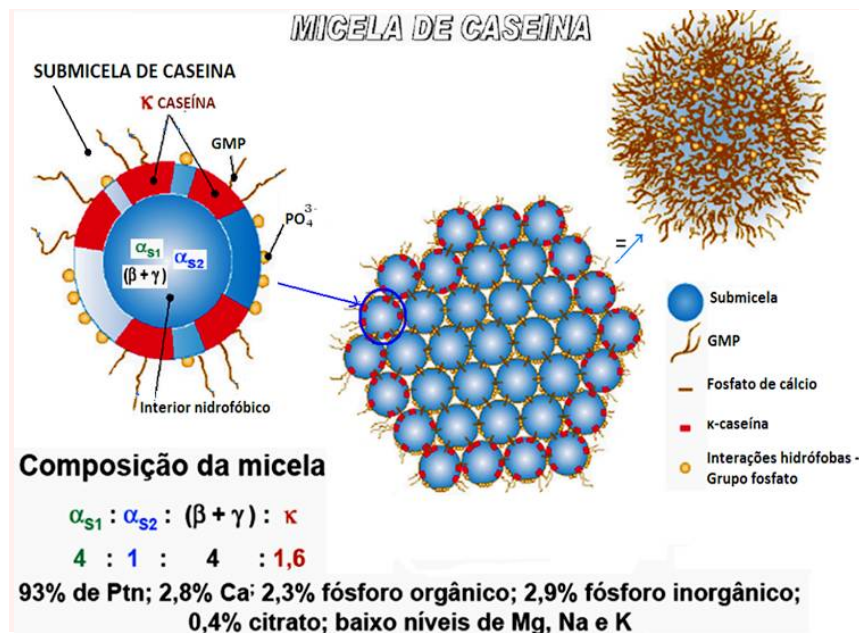
2.2. CASEÍNA

O conteúdo de proteína do leite varia entre 2,65 a 4,25% em média. As proteínas do leite podem ser classificadas em caseína (cerca de 80%), proteínas do soro (cerca de 20%) e nitrogênio não proteico que corresponde a cerca de 6% do total do nitrogênio do leite [64].

A maior e mais importante proteína do leite é a caseína, principalmente no que se refere à fabricação de queijos. Existem quatro tipos de moléculas de caseína, alfa (α_1 , α_2), beta (β), gama (γ) e kappa (κ) (Figura 2.2). Para manter a solubilidade dessa caseína no leite, ela se encontra na forma de micela, onde cada fração constitui uma submicela estabilizada por grupos fosfatos os quais estão esterificados a resíduos de serina. Esse fosfato une, através de cálcio, as submicelas, mantendo a integridade da mesma [46,64].

O conhecimento da estrutura da micela de caseína é de grande importância para a tecnologia do leite. Oitenta a 90% desta proteína encontra-se na forma de partículas coloidais aproximadamente esféricas, medindo de 50 a 200 nm de diâmetro de peso equivalente a 10^7 a 10^9 daltons (figura 2.2) [47, 64]

Figura 2.2 - Estrutura e composição da micela de caseína.



Fonte: ABREU, L. R. [64].

2.3. TIPOS DE COAGULAÇÃO

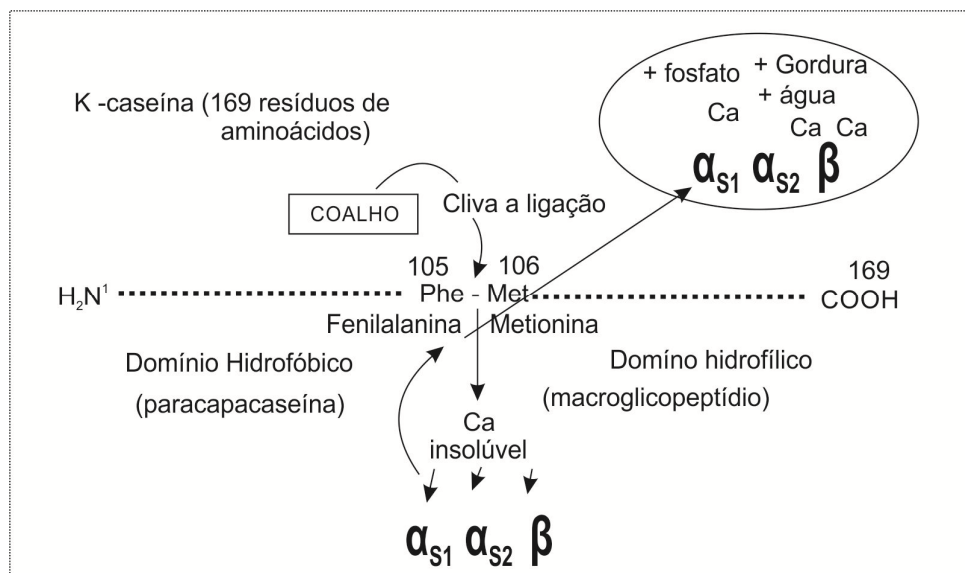
A coagulação do leite é a etapa fundamental para fabricação dos queijos. Para os queijos descritos anteriormente temos dois tipos de coagulações distintas que geram produtos e subprodutos (soro) diferentes. Os queijos Muçarela e Minas são obtidos por coagulação enzimática utilizando normalmente renina, e que origina um gel de fosfoparacaseinato e para o queijo Cottage tem-se a coagulação ácida adicionando ao leite ácido ou por meio de fermentação láctica até que atinja o ponto isoelétrico da caseína (pH 4,6).

2.3.1. Coagulação Enzimática

A coagulação enzimática do leite é o processo mais utilizado, devido, principalmente, ao maior rendimento obtido em relação à coagulação ácida. Esta é realizada por meio da adição de enzimas específicas, conhecidas como coalho ou coagulante oriundos de animais, vegetais e/ou de microrganismos, que podem ser usadas isoladamente ou misturadas entre si. [35,46].

A coagulação enzimática possui fases distintas: uma fase proteolítica em que as micelas de caseína se desestabilizam por hidrólise da caseína-K formando-se micelas de para-K-caseína (quebra da ligação peptídica Phe₁₀₅ – Met₁₀₆) provocadas pelas enzimas do coalho ou de coagulantes, e uma fase secundária, mediada pelo cálcio, em que as micelas de paracaseína se agregam (figura 2.3.1) Esta última fase requer condições de repouso e uma temperatura superior a 20° C [46,47].

Figura 2.3.1 - Esquema da ação do coalho na micela de caseína.



Fonte: adaptada de ABREU, L. R. [64].

A coagulação enzimática é influenciada fortemente por alguns fatores, tais como: para temperaturas inferiores a 18°C e superiores a 55°C, não ocorre coagulação (coalho inativado); temperaturas próximas a 40-45°C estimulam a ação do coalho e diminuem o tempo de coagulação; valores de pH próximo de 6,0 tem-se a melhor ação do coalho e maior força de interação da coalhada; maior a quantidade de cálcio solúvel presente no meio diminui o tempo de coagulação e garante maior a firmeza do coagulo; maior porcentagem de proteínas do leite melhor será a sua coagulação e quanto maior a concentração de enzimas, menor o tempo de coagulação do leite [47].

2.3.2. Coagulação Ácida

A coagulação ácida consiste em reduzir o pH do leite a aproximadamente 4,6 (ponto isoeletrico da caseína) proporcionada pela fermentação da lactose para ácido láctico pelas bactérias lácticas adicionadas ao leite ou pela acidificação direta com adição de ácido láctico em alguns casos [35]. No ponto isoeletrico ocorre anulação das cargas negativas dos grupos carboxílicos e das positivas dos grupos amina, as proteínas tendem a se aglomerar, em simultâneo os íons cálcio e fósforo da micela de caseína tem maior solubilidade, passando facilmente para o soro ocorrendo a desmineralização das caseínas, o deslocamento desses minerais é acompanhado de desestabilização das micelas formando o coágulo. Este é o resultado da formação de um resíduo protéico insolúvel, poroso, frágil, pouco contrátil e quebradiço [48].

A temperatura é o fator que mais interfere neste processo de coagulação ácida, em maiores temperaturas ocorre a coagulação antes que o pH atinja o ponto isoeletrico, e temperatura baixa entre 0 e 5°C, favorece a acidificação sem ocorrer coagulação [47].

2.4. SORO DE QUEIJO

O soro é a porção aquosa liberada do leite que se separa do coágulo durante a fabricação convencional de queijos e pode ser classificado segundo a sua acidez em duas classes: soro doce e ácido [2,3]. O soro doce é produzido na manufatura de queijos com uso de coagulantes de renina, nesse tipo de produção o soro apresenta baixos níveis de acidez. Por outro lado, na produção de caseína por adição de ácido, o soro é classificado como altamente ácido [2,37]. Em média para a fabricação de 1 quilo de queijo são necessários 10 litros de leite, levando a produção de 8 a 9 litros de soro [37].

Em termos da composição, o soro de leite é uma dispersão formada basicamente de água (93%), contudo, sua composição possui aproximadamente 7% de sólidos totais [5,8-11]. A massa seca encontrada no soro de leite é formada de 71% de lactose, 10% de proteínas, 12% de gorduras e 11% de minerais [57]. Essa composição pode variar dependendo da variedade de queijo produzido, bem como a metodologia utilizada para manufaturar a caseína.

As proteínas encontradas no soro de leite representam em torno de 20% de toda proteína do leite, entre elas destacam-se: beta-lactoglobulinas, alfa-lactalbuminas, imunoglobulinas [2]. As duas primeiras se destacam por possuir valores biológicos e PER (*Protein Efficiency Ratio*) elevados e excelentes propriedades nutricionais e funcionais.

O processo de separação do soro da matéria seca pode ser realizado por técnicas como osmose reversa, evaporação, cristalização e secagem por atomização. Depois de separado pelas diferentes formas, o soro pode ser utilizado como soro fresco, pasteurizado e condensado (contendo de 35 a 60% de sólidos).

Segundo dados do IBGE a produção nacional de leite cru, resfriado ou não e industrializado em 2014 atingiu 24,709 bilhões de litros [50]. Sendo que deste entre 25 e 30% é destinado à fabricação de queijos e sabendo que para cada 10 litros de leite resulta entre 8 e 9 litros de soro [37], isto significa que em 2014 foram gerados aproximadamente 5,9 bilhões de litros de soro.

2.4.1. Tipos de soro e sua composição

Como vimos anteriormente a coagulação do leite é a etapa fundamental para fabricação dos queijos; geram produtos e subprodutos (soro) diferentes. Sendo estes classificados como soro doce e soro ácido.

Soro doce: obtido por coagulação enzimática do leite. Os queijos maturados (muçarela e minas) apresentam soro doce com pH entre 5,9 e 6,5, valores estes que estão próximos de soluções neutras (pH 7,0) [42].

Soro ácido: obtido pela coagulação utilizando ácido. O queijo fresco (cottage) apresenta soro ácido com pH entre 4,4 e 4,8 [42].

Na tabela 2.1 estão representadas a composição de cada tipo de soro e as respectivas porcentagens.

Tabela 2.1 - Classificação e composição do soro doce e soro ácido.

Componentes	Soro doce (%)	Soro ácido (%)
Água	93-94	94-95
Sólidos Totais	6,0-7,0	5,0-6,0
Lactose	4,5-5,0	3,8-4,2
Proteínas	0,8-1,0	0,6-1,0
Nitrogênio Total	22	27
Ácido Lático	0,1-0,2	0,7-0,8
Cinzas	0,5-0,7	0,7-0,8

Fonte: adaptado de Costa [43]

2.4.2. O poder poluente do soro

A produção de queijo no Brasil tem crescido de forma acelerada ao longo dos últimos anos, alcançando no ano de 2014, aproximadamente 1,0 milhão de toneladas [33,34]. No entanto, com o crescimento da produção de queijo, também é crescente o volume de soro de leite gerado pelas indústrias de laticínios.

O soro de queijo constitui um grave problema ambiental, principalmente porque é gerado em grande escala (aproximadamente 5,9 bilhões de litros por ano no Brasil) e por ser ainda pouco utilizado, assim ao ser descartado junto com os demais resíduos líquidos das indústrias de laticínios é considerado resíduo industrial, poluindo rios e nascentes, pois possui alta concentração de DBO entre 25.000 e 80.000 mg/L [5,8]. Devido à elevada concentração de matéria orgânica, a porcentagem de nitrogênio não supre a carga orgânica desta forma sua estabilização por métodos convencionais de tratamento biológico torna-se difícil. Dentre os componentes do soro, a lactose é responsável por 80% da capacidade poluidora contra 20% da fração protéicas [8].

2.4.3. Utilização do soro

As alternativas destacadas para reuso do soro são: alimentação animal, fabricação de ricota e de bebida láctea, produção de soro em pó, bioenergia, secagem das proteínas e lactose [12-17]. As duas últimas alternativas demonstram o valor nutricional do soro de leite e a possibilidade de utilização na alimentação humana e animal, um bom exemplo disso, é a utilização das proteínas e sais minerais do soro de leite em bebidas lácteas. Silva, *et. al.* 2010, avaliou o uso de proteínas do soro recuperadas por coacervação complexa com o polissacarídeo carboximetilcelulose (CMC) em iogurte probiótico. Pelas análises os autores verificaram que coacervado protéico em iogurte probiótico é viável para a alimentação humana [4].

O agronegócio é outro setor que pode se beneficiar dos nutrientes do soro de leite que é rico em fontes de nitrogênio, fósforo e potássio, por isso tem sido comumente utilizado como fertilizante na agricultura [18]. De forma semelhante, a agropecuária pode utilizar dessa fonte de nutrientes para alimentação de gado, onde o soro pode ser utilizado na forma líquida, condensada e seca, misturado com silagem e grãos.

O processo de fermentação do soro de leite abre outro campo de aplicação desse subproduto, possibilitando sua aplicação no setor de energia [14,15]. Vários pesquisadores no

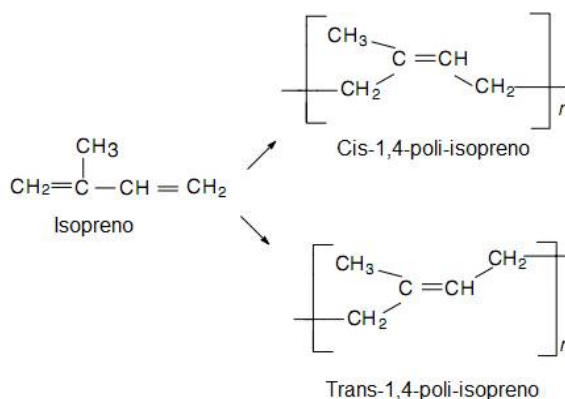
Brasil e no mundo têm demonstrado a potencialidade dele na produção de bioenergia, principalmente na produção de etanol [19-21]. Em artigo publicado na revista FAPESP, o grupo presidido pelo Professor Marco A. Z. Ayub, do Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, conseguiu obter etanol, utilizando biorreatores com leveduras do gênero *Kluyveromyces*, que fazem a transformação do material lácteo em biocombustível [22].

Dragone, *et. al.* (2011) [20] utilizando soro de leite na forma de pó e leveduras do gênero *Kluyveromyces*, também conseguiram resultados significativos na produção de etanol. Guo, *et. al.* (2011) [21] em seu trabalho utilizaram dois tipos de leveduras, *Kluyveromyces marxianus* e *Saccharomyces cerevisiae*, para transformação do material lácteo em biocombustível. Os resultados obtidos por cada cultura na fermentação do pó de soro de leite foram 3,8% v/v (*Kluyveromyces marxianus*) e 5,2% v/v e (*Saccharomyces cerevisiae*), demonstrando resultados satisfatórios na produção do etanol.

2.5. BORRACHA NATURAL

A borracha natural (BN) é um polímero de peso molecular elevado (~200.000) com cadeias lineares longas, formadas por unidades repetitivas tipo isoprênica, conhecido como poli-isopreno [27]. O poli-isopreno natural pode coexistir em duas formas estéreo-isoméricas, sendo elas, a *cis* 1,4-poli-isopreno e a *trans* 1,4-poli-isopreno. Conquanto, a estrutura química da BN extraída da seringueira é encontrada somente na forma *cis* 1,4-poli-isopreno [27]. As duas estruturas estão ilustradas na Figura 2.4.

Figura 2.4 - Estruturas químicas dos poli-isopreno na forma *trans* e *cis*.



Fonte: JOSEPH; JACOB; THOMAS, [27]

As principais características que fazem a borracha natural ser tão atraente ao setor tecnológico e industrial é a sua excelente propriedade mecânica, o custo de produção baixo e da sua matéria prima ser advinda de fontes renováveis [51].

A propriedade mecânica da borracha pode ser bastante melhorada por processo químico, como a vulcanização e também com a introdução de aditivos. No processo de vulcanização ocorre a formação de ligações cruzadas, originando uma estrutura tridimensional entre as moléculas do polímero ligadas ao agente de vulcanização [51,52]. O agente de vulcanização mais utilizado é o enxofre, podendo também ser utilizado o selênio, telúrio, monocloreto de enxofre, dissulfeto de tiurama e alguns alquifenolsulfetos. Também se utiliza aceleradores e ativadores juntamente com o agente de vulcanização, com intuito de reduzir o tempo e a temperatura do processo de vulcanização [51]. Aditivos (materiais orgânico e/ou inorgânico) como a sílica, o negro de fumo, a argila, entre outros são usados como reforços para melhorar o desempenho da borracha, tais como a resistência à tração, ao rasgo e à abrasão, além de aumentar o módulo de elasticidade, enquanto isso, outros são utilizados apenas para preenchimento, reduzindo o custo de produção.

2.5.1. Propriedades físicas da borracha natural

A borracha natural tem uma ampla gama de aplicações comercial por causa de suas características tais como elasticidade, termoplasticidade, resistência à abrasão e à corrosão, impermeabilidade a líquidos e gases, isolamento elétrico, bem como capacidade de adesão ao tecido e ao aço [33,53]. Embora a borracha natural, em alguns casos, possa ser substituída pela borracha sintética, a impossibilidade de se produzir quimicamente um polímero com as mesmas qualidades do natural, faz com que ela tenha características únicas. Ela é empregada, principalmente, na confecção de luvas cirúrgicas, preservativos, pneus de automóveis e caminhões. A indústria de pneumáticos consome aproximadamente 80% da borracha natural produzida [53].

2.6. LÁTEX

O látex de borracha natural é um sistema coloidal com partículas de borracha dispersas em um meio aquoso [28,29]. Nesse sistema, são encontrados cerca de 3-5% m/v de substâncias “não borracha” tais como: aminoácidos, sais inorgânicos, ácidos nucleicos, lipídeos, proteínas, carboidratos, ácidos graxos etc. [36]. O teor de borracha seca na

seringueira está entre 30 e 40%, que depende de diversos fatores como: clone, estação do ano, solo e sangria [29,33].

As partículas de borracha são envolvidas por uma casca interna de fosfolipídios e outra externa, de proteínas que conferem carga negativa à partícula. O diâmetro dessas partículas varia de 5,0 a 3000 nm, sendo que a maioria delas está na faixa de 1000 nm [28]. Para evitar a coagulação do látex, geralmente utiliza-se como estabilizador a amônia, que em alta concentração no látex ($\text{pH} > 8$), atua também como um bactericida.

2.6.1. Composição do látex da seringueira

A composição do látex depende de diversos fatores como: clone, estação do ano, solo e sangria [29,33]. A tabela 2.6 indica a composição média para a seringueira *Hevea brasiliensis* RRIM 600.

Tabela 3.6 - Composição do látex de seringueira hevea brasiliensis RRIM 600.

Composição	Porcentagem
Água	60%
Borracha seca	35%
Substâncias protéicas	1,5%
Substâncias resinosas	1,0-2,5%
Açúcares	1,0%
Cinza (sais minerais, etc.)	< 1,0%

Fonte: adaptado de Pierozan, [54]

2.6.2. Coagulação natural do látex

O látex apresenta estabilidade 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. O látex é praticamente neutro, com pH 7,0 a 7,2, mas quando exposto ao ar por um período de 12 a 24 horas, o pH cai para 5,0 e sofre coagulação espontânea, neste processo bioquímico envolve reações entre cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} e Na^{+}) e proteínas, além da ação de enzimas e de micro-organismos que reagem com compostos “não-borracha”, diminuindo o seu poder de estabilização, isto é, as cargas das partículas de

borracha são anuladas pela adsorção de íons de cargas opostas (cátions) ocorrendo a coagulação natural [54,55].

2.6.3. Coagulação química do látex

A adição de ácidos acelera a redução do pH do látex , até atingir o ponto isoeletrico, onde a carga elétrica é nula. Consequentemente diminui a força repulsiva entre as partículas para valores menores que kT , que é a energia devida ao movimento browniano, promovendo a coagulação [55]. Em geral são utilizados como coagulantes os ácidos acético e fórmico com finalidade de reduzir o tempo de coagulação.

2.6.4. Estado da arte

O látex de borracha natural pode ser utilizado e armazenado na forma líquida ou na forma de borracha crua (látex coagulado). A coagulação do látex pode ocorrer espontaneamente, levando quase dois dias para se realizar. Tal processo pode ser acelerado pela utilização de produtos químicos, em que os produtos mais utilizados pelas indústrias são: o ácido acético e o fórmico [30-32]. Novas propostas para a coagulação do látex têm sido sugeridas nas últimas décadas, destaca-se proposto por Ferreira *et. al.* (2005) [31] que fizeram um estudo do processo de coagulação do látex utilizando um método denominado fumaça ácida (*smoke acid*). Os resultados das propriedades mecânicas da BN obtidas pelos autores foram semelhantes à BN obtida por meio dos métodos convencionais.

Alternativas mais sustentáveis para obtenção de novos coagulantes têm sido propostas [30,33]. Bairmark e Niamsa (2009) [30] avaliaram as propriedades antifungo e coagulante do vinagre extraído da casca de coco, bambu e eucalipto para a borracha natural. Segundo os autores, o índice de retenção de plasticidade, as propriedades mecânicas e viscosidade Mooney da borracha coagulada com vinagre foram similares às propriedades da borracha coagulada com ácido acético e fórmico. John, *et al* 2013 [33] propuseram a utilização de micro-organismos biológicos (leveduras) como um método inovador no campo de coagulação de látex de borracha natural. Mesmo na fase de teste, os autores têm demonstrado que é possível e viável a utilização de micro-organismos biológicos no processo de coagulação do látex, evidenciando que não há variações consideráveis nas propriedades da BN

CAPÍTULO 3

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. COLETA E PREPARAÇÃO DO SORO DE QUEIJOS

O soro foi fornecido pelo laticínio “Tirolez”, localizado na cidade de Monte Aprazível - SP. Foram coletados separadamente soro proveniente da fabricação dos queijos cottage, muçarela e minas. Após a coleta, no laboratório, foi medido o pH com o uso de um pHmetro, fabricado pela TECNOPON e modelo mPA-210. Em seguida parte deste soro foi colocado em vários béqueres e realizado tratamento térmico em banho-maria a 45°C (temperatura propícia para fermentação láctica) por 40 horas medindo o pH a cada 8 horas. Após o tratamento térmico estes foram armazenados em garrafas PET (Figura 3.1) e colocados na geladeira em temperatura de $(5 \pm 2) ^\circ\text{C}$. A outra parte do soro foi colocada em garrafas PET e armazenada na geladeira à temperatura de $(5 \pm 2) ^\circ\text{C}$, para posterior utilização.

Figura 3.1: Soro após tratamento térmico armazenados em garrafas PET.



Fonte: Próprio autor

3.2. COLETA DO LÁTEX

A coleta do látex foi realizada em 30 árvores de seringueira clone RRIM 600 cultivadas na Fazenda Experimental da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus de Ilha Solteira, localizada no município de Selvíria – MS, nas coordenadas geográficas 20° 22' S de latitude e a 51° 22' W de longitude e 335 m de altitude. Estas árvores foram plantadas em 1987 com espaçamento entre linha de 5,0 m e entre plantas 3,0 m.

As sangrias foram realizadas no período da manhã, em corte meio espiral, com inclinação de 25-30° (Figura 3.2). O látex foi recolhido em pote de vidro fechado e levado ao laboratório sem tratamento prévio.

Figura 3.2 - Foto da extração do látex em corte meio espiral com inclinação de 25-30°.



Fonte: Próprio autor

3.3. COAGULAÇÃO DO LÁTEX

O látex foi filtrado com peneira para eliminação de possível sujeira (folhas, galhos, etc). Foram colocados 200 mL de látex em béqueres em seguida foi adicionado o coagulante, isto é, o soro de queijo cottage, muçarela e minas nas proporções em volume látex/soro de

25%, 50% e 100% e 25% para o ácido acético 3mol L^{-1} . Após adição do coagulante e misturado lentamente por aproximadamente 5 segundos com um bastão de vidro, estes foram derramados em bandejas retangulares com dimensões de $24,50 \times 15,00$ cm (Figura 3.3). Após a coagulação, as bandejas foram levadas à estufa a $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$ por uma hora, em seguida os coágulos foram laminados a uma espessura de 2-3 mm em calandra manual de 2 rolos e levados novamente a estufa por vinte e quatro horas (Figura 3.3.1). A borracha seca foi então envolta em papel alumínio e armazenada em caixa plástica fechada à temperatura ambiente $(28 \pm 5)^\circ\text{C}$.

Figura 3.3 - Foto da Coagulação da BN em bandeja, utilizando como coagulante soro do queijo cottage.



Fonte: Próprio autor

Figura 3.3.1 - Foto da BN coagulada com soro cottage após vinte e quatro horas na estufa a 60°C .



Fonte: Próprio autor

3.4. ANÁLISE DE ROTINA NO LÁTEX

3.4.1. Conteúdo de borracha seca no látex (DRC)

O conteúdo de sólidos no látex DRC (*Drying Rubber Content*) foi determinado calculando a razão massa/volume (m/v), por meio de ensaios de pesagem do conteúdo da solução inicial e conteúdo seco final. Em recipientes previamente pesados foi depositado 2,0 mL de látex; em seguida os recipientes foram colocados na estufa à temperatura de (60 ± 5) °C por 24 horas para adquirir massa constante. O teor de sólidos foi determinado por meio da Equação 1.

$$\%Sólidos = \frac{100 \times m_{sf}}{2}$$

onde m_{sf} é a massa seca final do látex após 24 horas na estufa. O número 2 no divisor aparece pelo fato de se usar 2 mL de látex.

3.5. ANÁLISE DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DA BN

Estas análises foram realizadas no laboratório de controle de qualidade da Braslátex Ind. e Com. de Borrachas LTDA situado na estrada municipal entre Bálamo a Mirassolândia, km 04 e pertencente ao município de Bálamo -SP.

3.5.1. Viscosidade Mooney (V_R)

A viscosidade é medida por um disco metálico envolto por uma amostra de borracha, contida numa câmara rígida que mantém a temperatura constante em $(100,0 \pm 0,5)$ °C. O disco é girado lentamente em uma direção, por um tempo de 4 minutos. A resistência oferecida pela borracha durante a rotação é medida em uma escala convencionada, definida como a viscosidade Mooney. Para cada análise, foram preparados dois corpos de prova com dimensões de 50 mm e 6 mm de diâmetro e de espessura, respectivamente, com um furo central de 8 mm de diâmetro e massa de (25 ± 2) g. As análises foram realizadas em um viscosímetro da ALPHA TECHNOLOGIES modelo MV 2000.

3.5.2. Plasticidade Wallace (P_0) e Índice de Retenção de Plasticidade (PRI)

Nestas análises, as amostras são colocadas entre dois pratos paralelos que mede a plasticidade em função do achatamento do corpo de prova submetido a uma compressão constante em condições padrão de temperatura, tempo de ação da força de compressão, forma e massa do corpo de prova. Para as análises foram utilizados 30 g de borracha seca em formato de filmes de aproximadamente 1,7 mm de espessura, onde 6 corpos de provas foram preparados e separados em dois grupos. A plasticidade Wallace (P_0) foi determinada em 3 corpos de prova não degradados e em 3 termo degradados (P_{30}). Para fazer a termo degradação, os corpos de provas foram submetidos a um tratamento térmico de 140°C por 30 minutos, em uma câmara de envelhecimento modelo Wallace Ageing Chamber, O14. Para as medidas da plasticidade foi utilizado o plasticímetro Wallace Rapid Plastimeter Mk V- P14. O PRI é expresso em porcentagem e calculado por:

$$PRI = \frac{P_{30}}{P_0} \times 100$$

3.6. ANÁLISE TÉRMICA

3.6.1. Análise Termogravimétrica (TG)

Na análise termogravimétrica a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura; o equipamento mede a variação da massa da amostra em função da temperatura e/ou tempo. Os ensaios termogravimétricos foram realizados em um equipamento Q600 da TA *Instruments*, em atmosfera de nitrogênio (fluxo 100 mL/min) na faixa de temperatura 25-700 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Para cada medida, foi utilizada (10,5 ± 0,5) mg de amostra de BN seca.

3.7. ENSAIO MECÂNICO

3.7.1. Tração e Deformação

Consiste na aplicação de carga de tração uniaxial crescente em um corpo de prova específico até a ruptura. Trata-se de um ensaio amplamente utilizado na indústria de componentes mecânicos, devido às vantagens de fornecer dados quantitativos das características mecânicas dos materiais.

Os ensaios de tração foram realizados segundo a ASTM D 412-97 [62], em um equipamento marca Instron, modelo 5960, a velocidade de 500 mm/min com célula de carga

de 500 N. Para cada amostra foi preparado 10 corpos de prova segundo a norma ASTM D 412-97 com comprimento útil de 22 mm (Figura 3.7). O corpo de prova é preso pelas extremidades nas garras de fixação do dispositivo de testes. A máquina de ensaio de tração é projetada para alongar o corpo de prova a uma taxa constante, além de medir contínua e simultaneamente a carga instantânea aplicada e os alongamentos resultantes, isso com o auxílio de extensômetros [63].

Figura 3.7 - Padrão de corpos de prova utilizados.



Fonte: Próprio autor

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. TRATAMENTO DO SORO DE QUEIJO

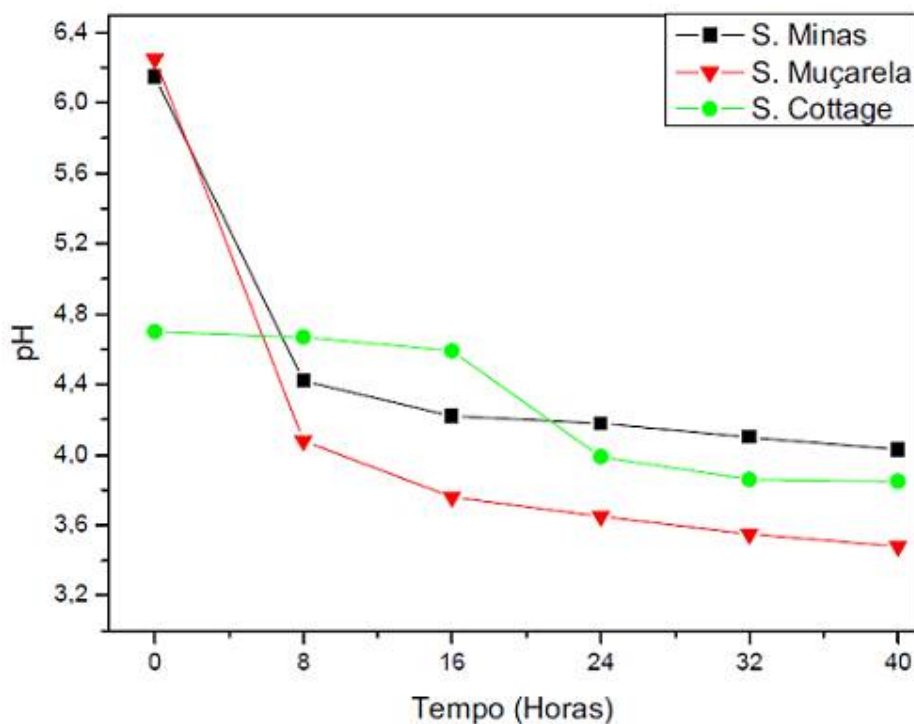
4.1.1. Medidas do pH do soro

O soro de queijo apresenta instabilidade quanto ao seu pH principalmente quando exposto à temperaturas entre 37 e 45°C. Neste intervalo de temperatura tem-se um maior crescimento das bactérias lácticas que são responsáveis pela transformação da lactose em ácido láctico (fermentação láctica). Para temperaturas acima de 55°C observa-se o início da pasteurização do soro [56].

No presente estudo foi avaliada a variação do pH do soro doce proveniente dos queijos muçarela, minas e do soro ácido proveniente do queijo cottage em função do tempo para a temperatura constante de 45°C, temperatura esta que estimula a fermentação láctica. O resultado está apresentado na Figura 4.1. Observa-se que, para o soro doce dos queijos muçarela e minas ocorre uma acentuada queda no pH nas primeiras 8 horas de tratamento térmico correspondendo a 34,72% e 28,13%, respectivamente, dos seus valores iniciais. Após 24 horas de tratamento térmico o pH tende a estabilizar em aproximadamente 3,6 para o soro muçarela e 4,1 para o soro minas. Para o soro ácido proveniente do queijo cottage observa-se maior queda no pH após 16 horas de tratamento térmico correspondendo a 13,07% do seu valor inicial. Após 32 horas de tratamento o pH tende a estabilizar a 3,85.

Dos resultados observa-se que o pH diminui no decorrer do tempo, indicando o aumento da acidez do soro do queijo, fato este explicado pelo processo de produção do ácido láctico obtido por fermentação láctica. A Tabela 2.1 apresenta as porcentagens de ácido láctico e lactose presente no soro doce e no soro ácido. Nota-se que o soro doce tem maior porcentagem de lactose e menor porcentagem de ácido láctico, fato este que favorece a fermentação láctica da lactose em ácido láctico quando exposto ao tratamento térmico de 45°C.

Figura 4.1 - Variação do pH do soro de queijos em função do tempo de tratamento térmico a 45°C.



Fonte: próprio autor

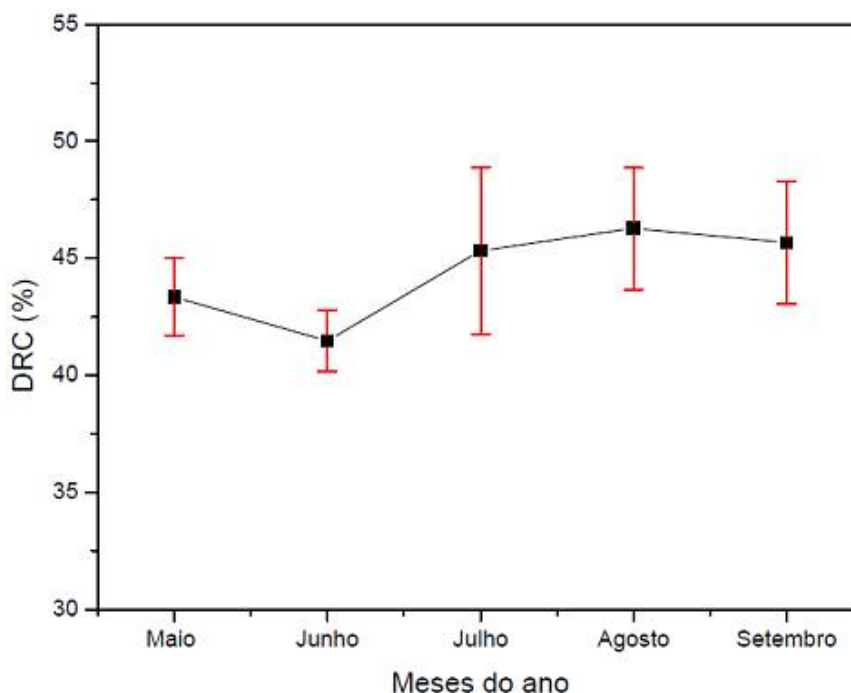
4.2. ANÁLISE DO LÁTEX

4.2.1. Conteúdo de borracha seca no látex (DRC)

O DRC é um parâmetro fisiológico do látex que mede a quantidade de borracha seca no látex. A variação do DRC está associada a alterações do metabolismo da planta influenciando no processo biossintético do poli-isopreno e nos vasos laticíferos da seringueira. Estas alterações podem ser explicadas por fatores como: intensidade de sangria, variações climáticas ao longo do ano, idade das árvores e estimulação do painel decorrente da aplicação de estimulantes. O DRC tende a diminuir com a queda da temperatura e das precipitações (entre maio e junho), neste período tem-se o processo de envelhecimento foliar da seringueira seguindo da queda das folhas, diminuindo a atividade biossintética da seringueira, portanto o DRC tende a diminuir.

Neste estudo o DRC foi obtido durante cinco meses de coleta e os resultados variaram entre 41,48 a 46,28% como mostrado na figura 4.2.

Figura 4.2 - Variação do DRC para as coletas realizadas em cinco meses de 2015.



Fonte: Próprio autor

Como apresentado na literatura [29,33] os menores valores estão dispostos em maio e junho com valores médio de 43,35 e 41,48 respectivamente. Tendo o maior valor para o mês de agosto (46,28), observando uma variação máxima ao longo dos cinco meses de 10,37% no valor do DRC. Após o mês de julho não foi observado variações consideráveis no DRC; os resultados obtidos estão acima dos valores encontrados na literatura, este fato pode ser explicado pela baixa intensidade de sangria das árvores. Para cada mês analisado foram realizadas três medidas de DRC e a média calculada (Tabela 1- Apêndice A).

4.3. COAGULAÇÃO DO LÁTEX

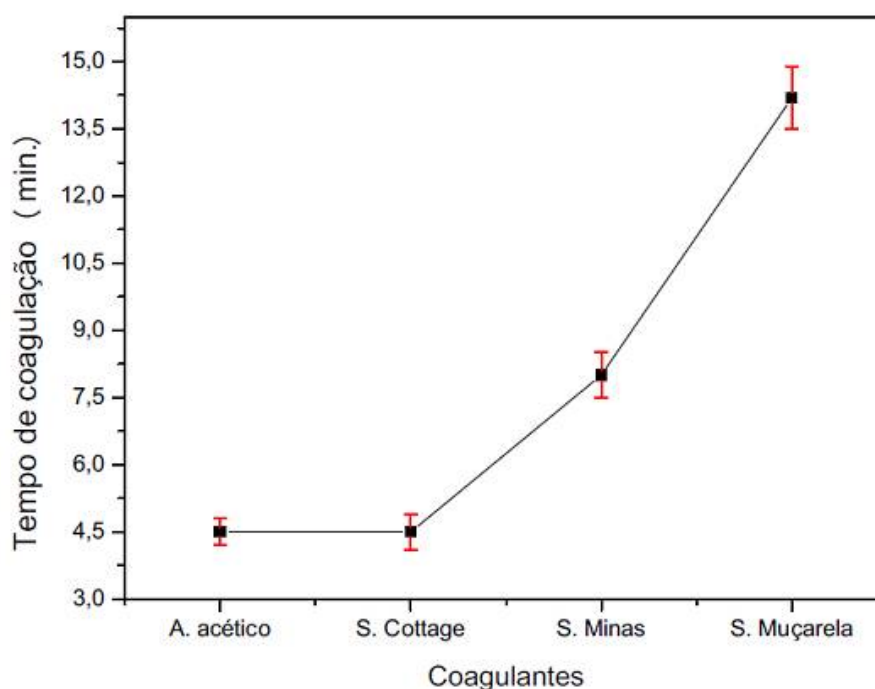
4.3.1. Tempo de coagulação do látex

A coagulação do látex ocorre de modo natural ou com a adição de coagulantes. A adição de coagulantes acelera o processo de coagulação diminuindo o fator tempo. Neste sentido os coagulantes são utilizados nos períodos de chuvas para evitar perda de produção uma vez que o contato direto do látex com água gera diluição deste, ocorrendo perda na produção. Os coagulantes também são utilizados quando se necessita de uma borracha com

menor índice de sujidade, ou seja, mais limpa. Com o uso de coagulantes, a coagulação do látex ocorre muito mais rápida do que a natural, diminuindo tempo de exposição ao meio evitando a presença de insetos, folha, galhos entre outras coisas.

No presente trabalho primeiramente investigou-se o efeito da adição do soro dos queijos cottage, minas e muçarela, *in natura*, no látex da borracha natural. Como esperado, não houve coagulação utilizando o soro proveniente do queijo minas e muçarela. No entanto, houve coagulação do látex para o soro proveniente do queijo cottage. Este resultado é explicado pela diferença de acidez que os soros apresentam *in natura*, conforme apresentado na Figura 4.1. O soro doce possui um pH mais elevado: 6,15 e 6,25 para o soro proveniente do queijo minas e muçarela, respectivamente. O soro proveniente do queijo cottage possui um pH de aproximadamente 4,7, ácido, o que propicia a coagulação do látex. O soro doce quando submetido tratamento térmico, sua acidez aumenta conforme foi ilustrado na Figura 4.1. Ao ser adicionado no látex ocorre então sua coagulação. O tempo médio estimado para os soros tratados por 24 horas esta apresentado na Figura 4.3, juntamente com o resultado do coagulante o ácido acético 3mol L⁻¹, o qual foi utilizado como referência. A proporção em volume látex/soro utilizada foi de 25%. Resultados similares foram observados para as proporções 50% e 100%.

Figura 4.31 - Tempo médio de coagulação do látex com diferentes coagulantes.



Fonte: Próprio autor.

Observa-se que o tempo de coagulação do látex utilizando como coagulante ácido acético e o soro cottage são praticamente o mesmo. Observa-se também que o tempo médio de coagulação do látex para os coagulantes soro minas e soro muçarela são de 8 e 14,2 minutos respectivamente. Esperava que quando mais ácido o soro menor tempo de coagulação ocorresse. Esse resultado indica que além da acidez do soro outros fatores devem estar influenciando no processo de coagulação do látex. Acredita-se que um desses fatores deve ser a matéria orgânica residual existente no soro que provavelmente deve ser diferente entre eles. Destaca-se aqui que o cheiro da borracha coagulada com os soros é bastante agradável, o que não ocorre quando a borracha é coagulada naturalmente ou com ácido as quais apresentam um cheiro muito desagradável após alguns dias de armazenamento.

Para cada tempo médio de coagulação foram realizadas três medidas uma em cada proporção e a média calculada (Tabela 1 - Apêndice B).

4.4. ANÁLISE DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DA BN

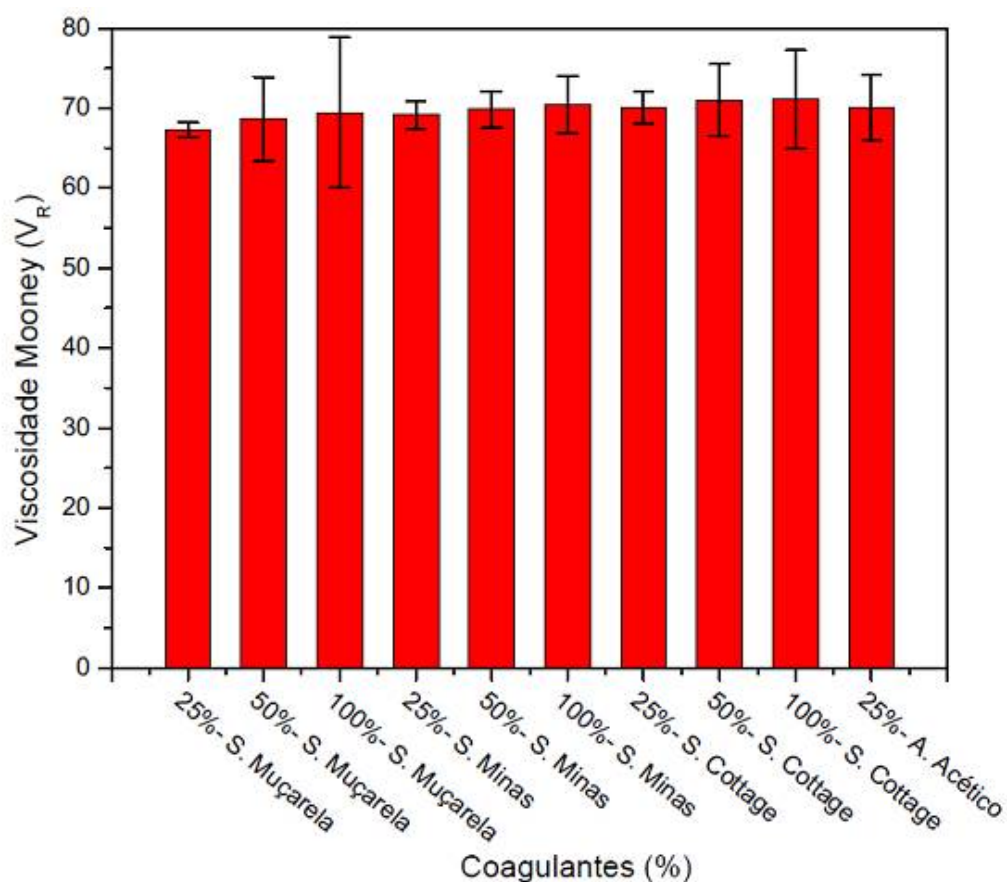
4.4.1. Viscosidade Mooney (V_R)

A V_R é um parâmetro muito usado pela indústria em geral. O valor da V_R varia com o tempo de estocagem. Com as condições de temperatura e umidade tenderão a aumentar a quantidade de ligações cruzadas ocasionando um aumento da V_R , devido às reações entre as moléculas de poli-isopreno envolvendo grupos aldeídos e a condensação de grupos aldeídos na fase não borracha incluindo alguns aminoácidos [58].

Para realizar processamento de borrachas duras com alta V_R , requerem longos tempos de pré – mastigação (requer mais energia) ou a necessidade de incorporação de aditivos de alto custo para tornar o material processável. Por outro lado borrachas moles, com baixa V_R , praticamente não requerem mastigação, mas não podem ser submetidas a determinados processamentos [58].

A figura 4.4.1 apresenta a variação V_R para amostras coaguladas com ácido acético na proporção de 25% e soro de queijos: Muçarela, Minas e Cottage nas proporções de 25, 50 e 100%.

Figura 4.4.1 - Variação da VR, para as amostras de BN com diferentes tipos de coagulantes nas proporções de 25, 50 e 100%.



Fonte: Próprio autor.

Os resultados mostram que os valores médios da V_R para as amostras ficaram entre 67,3 e 71,1 unidades. Observa-se uma tendência de quanto maior a porcentagem de coagulante (soro) maior será o valor da V_R . Observa-se também que a BN coagulada com soro de muçarela apresenta os menores valores e a BN coagulada com soro cottage apresenta os maiores valores de V_R . Estes fatos podem ser explicados pelos componentes presentes em cada tipo de soro principalmente pela interferência das proteínas presentes nos soros. Ao aumentar a quantidade de soro (porcentagem) aumenta a quantidade de proteínas na borracha.

As amostras coaguladas com soro de muçarela apresentam aumento de 1,78%, as de soro minas 1,8% e as de soro cottage 1,43% quando aumenta a quantidade de coagulante de 25% para 100%. Para a análise da viscosidade e é observado que os resultados obtidos com o uso de soro de queijo como coagulantes são estatisticamente iguais (teste t) ao resultado do coagulante ácido acético.

Para cada valor médio de V_R foram realizadas duas medidas e as médias calculadas (Tabelas 1, 2 e 3 – Apêndice C).

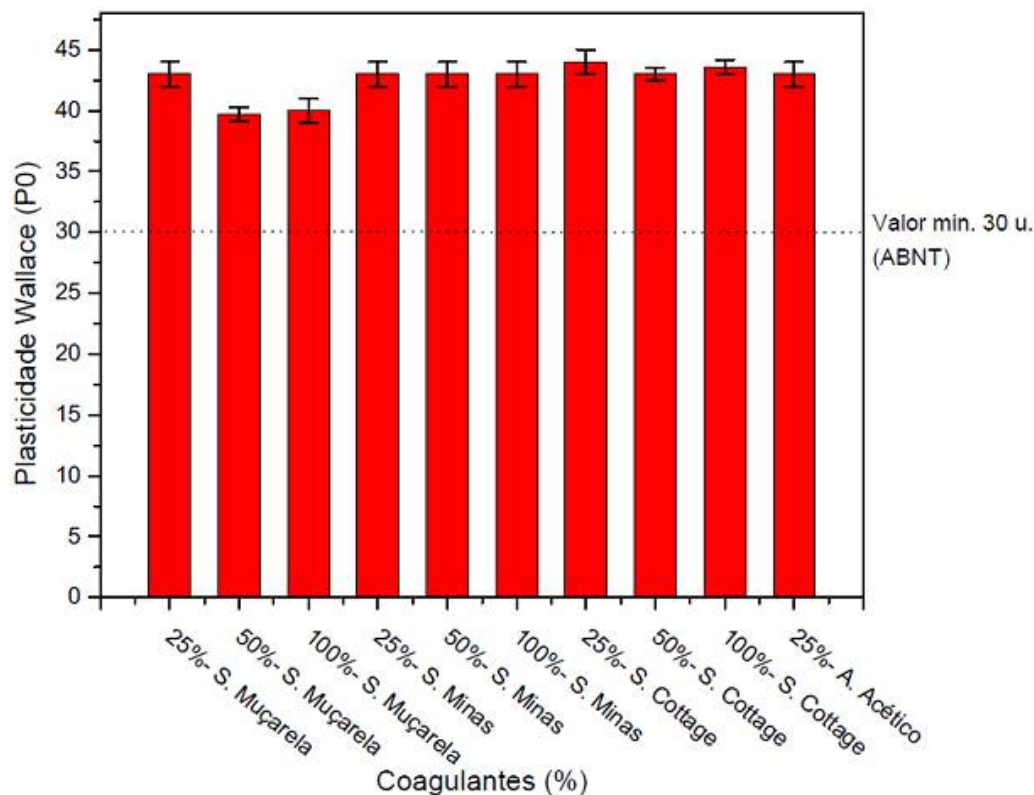
4.4.2. Plasticidade Wallace (P_0)

A plasticidade Wallace está relacionada ao comprimento da cadeia polimérica do poliisopreno, sendo uma medida do estado de degradação da borracha. O plastímetro Wallace de pratos paralelos utilizados nestas medidas mede a plasticidade com base no achatamento de um corpo de prova e a leitura é realizada em unidade na escala Wallace. Essas unidades podem variar de clone para clone e também entre coletas [58]. Para isso todas as análises foram realizadas de um mesmo clone (RRIM 600) e de uma mesma coleta, para que estes fatores não interferissem nos resultados e sim os coagulantes e suas respectivas proporções.

Para a plasticidade Wallace a norma da ABNT estabelece 30 unidades como valor mínimo, abaixo disso a borracha é considerada muito flexível (mole) [58].

A figura 4.4.2 apresenta a variação de P_0 para as amostras coaguladas com ácido acético na proporção de 25% e soro de queijos: Muçarela, Minas e Cottage nas proporções de 25, 50 e 100%.

Figura 4.4.2 - Variação do P_0 , para as amostras de BN com diferentes tipos de coagulantes nas proporções de 25,50 e 100%.



Fonte: Próprio autor

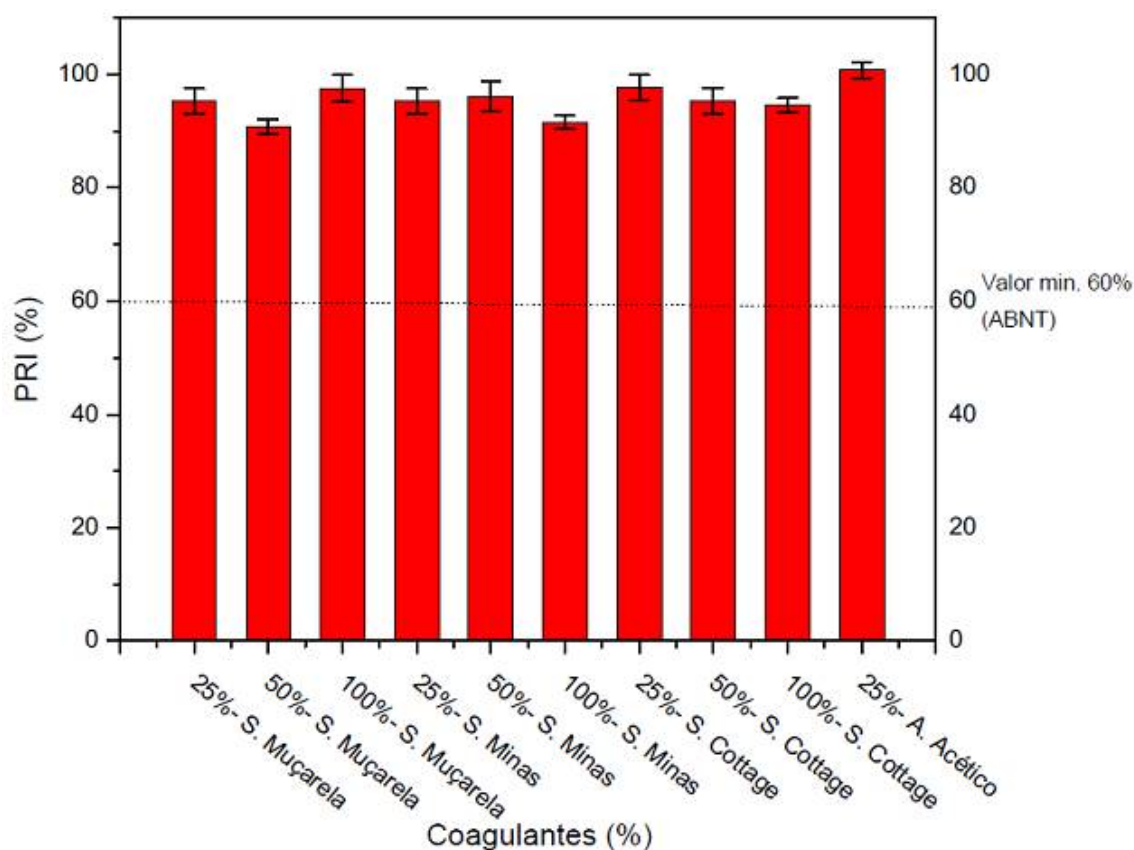
Analisando os resultados observa-se que os valores para a plasticidade Wallace apresentam uma variação de aproximadamente 11%, entre o menor valor (39,7) e o maior valor (44), estando estes acima do padrão mínimo de 30 unidades estabelecido pela ABNT. Observa-se também que as amostras coaguladas com soro de muçarela nas proporções de 50 e 100% apresentam os menores de P_0 , ficando próximos de 40 unidades, para os demais coagulantes e suas respectivas proporções os valores obtidos são estatisticamente iguais (teste t) e superiores a 43 unidades. Observa-se que as amostras coaguladas com soro minas não apresentaram variações nos valores de P_0 para as devidas proporções tendo o valor de 43 unidades para todas as proporções analisadas. Os resultados mostram ainda que os maiores valores de P_0 foram para as amostras coaguladas com soro cottage (44 unidades), mas que todos os resultados são iguais com exceção das BN coagulada com soro muçarela nas proporções de 50 e 100%.

Para cada valor médio de P_0 foram realizadas três medidas e as médias calculadas (Tabelas 1, 2 e 3 – Apêndice C).

4.4.3. Índice de retenção plástica (PRI)

O índice de retenção de plasticidade (PRI) é uma propriedade largamente usada pela indústria e avalia a estabilidade da BN sob condições controladas de calor ou oxidação. As variações no PRI podem ser influenciadas pelas diferenças genéticas clonais, alterações nas condições climáticas que atuam diretamente na síntese dos constituintes não borrachosos do látex coletado e até mesmo pelo uso de coagulantes [58,59]. Altos valores de PRI correspondem a uma boa resistência ao aquecimento, que leva a uma menor degradação termo-oxidativa. As especificações do SMR (Standar Malaysian Rubber) [60] e da norma brasileira (ABNT) [61], padronizam o valor mínimo de 60% como um mínimo necessário para todas as classes de borracha.

Figura 4.4.3 - Variação do PRI, para as amostras de BN com diferentes tipos de coagulantes nas proporções de 25,50 e 100%.



Fonte: Próprio autor

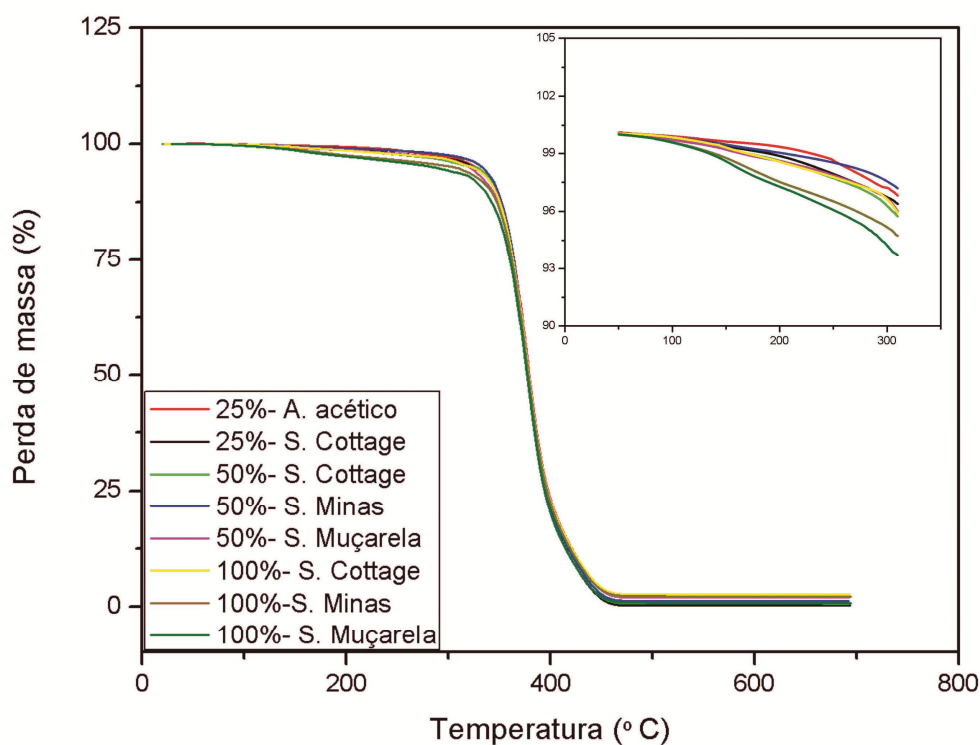
Analisando os resultados observa-se que os valores de PRI apresentam uma variação de aproximadamente 11%, sendo o valor mínimo (90%) e o valor máximo (100%). Sendo estes representados pelas médias das amostras coaguladas com ácido acético e o menor pelas

amostras coaguladas com soro de muçarela na proporção de 50%. Para o soro cottage observa-se uma menor variação (94,6 a 97,7%) que corresponde a uma variação de 3,24%, ficando evidenciado também para o soro cottage que quanto menor a proporção de coagulante maior será a porcentagem de PRI. Para todos os tipos de soro na proporção de 25% as amostras apresentam resultados de PRI iguais. Nas demais proporções não se tem um padrão definido. Esses resultados estão acima do padrão mínimos estabelecidos pela SMR e ABNT. Comparado com resultados encontrados na literatura, o PRI encontrado aqui apresenta valores maiores. Este fato está relacionado a pouca sangria realizada no seringal.

4.5. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

O comportamento térmico dos materiais é um parâmetro importante para a determinação das etapas de formulação e processamento da borracha natural. Neste sentido este estudo busca avaliar a estabilidade térmica e verificar a perda de massa. A estabilidade térmica da BN é determinada em função de três temperaturas: temperatura inicial de decomposição, temperatura de decomposição máxima e temperatura final de decomposição.

Figura 4.5 - TG das amostras de BN coagulada com A. Acético, S. Cottage, S. Minas e S. Muçarela.

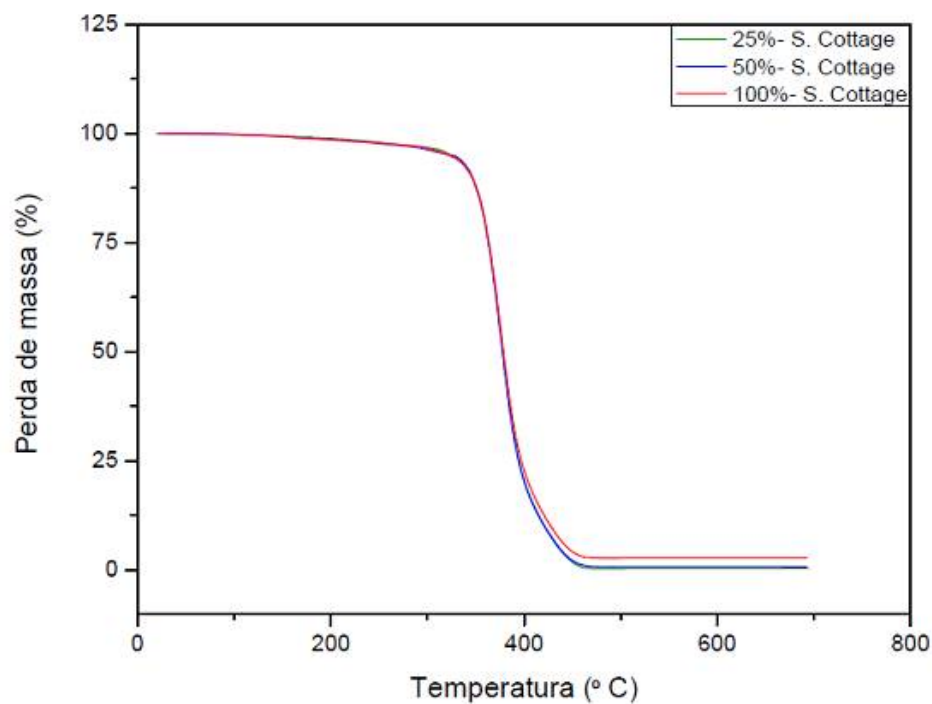


Fonte: Próprio autor

De acordo com a figura 4.5 observa-se que para os diferentes tipos e quantidades de soro, o intervalo de temperatura de decomposição máxima (300 - 397°C) basicamente foi o mesmo, que corresponde a pirólise ativa com degradação estrutural da borracha, a perda de massa corresponde a aproximadamente 74%. A última fase da perda de massa corresponde a etapa final da decomposição que ocorre em valores de temperaturas superior a 400°C a qual é atribuído a degradação de cadeias de alta massa molar que são produzidas durante o aquecimento e/ou resíduos poliméricos altamente reticulados [20, 59]. Para a região entre 150 a 300 °C, os termogramas obtidos com a borracha coagulada com ácido acético e com os diferentes soros na relação soro/latex 25% são semelhantes. No entanto, com o aumento dessa relação para 50% e 100%, observa-se um aumento na perda de massa nesse intervalo de temperatura para a borracha coagulada com o soro proveniente queijo Minas e Muçarela, como ilustram as figuras 4.5.1, 4.5.2 e 4.5.3. Esse perda provavelmente deve estar relacionada a componentes não borracha do latex e a matéria orgânica residual existente no soro que se decompõem no mesmo intervalo de temperatura [65, 66]. Este fato também pode ter relação com o pH do soro pois a maior perda de massa foi registrada para as amostras coaguladas com soro muçarela, e este apresenta o menor pH. Para as amostras coaguladas

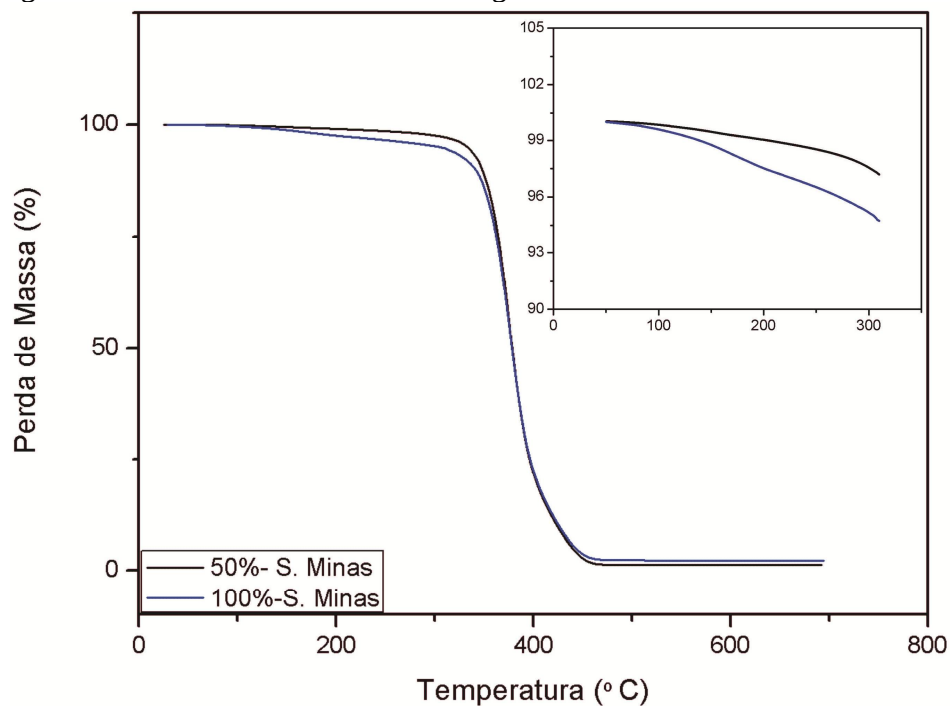
com soro proveniente do queijo cottage apresentaram o mesmo termograma independente da relação soro/latex utilizadas (Figura 4.5.1).

Figura 4.5.1 - TG de amostras de BN coaguladas com 25, 50 e 100% de soro cottage.



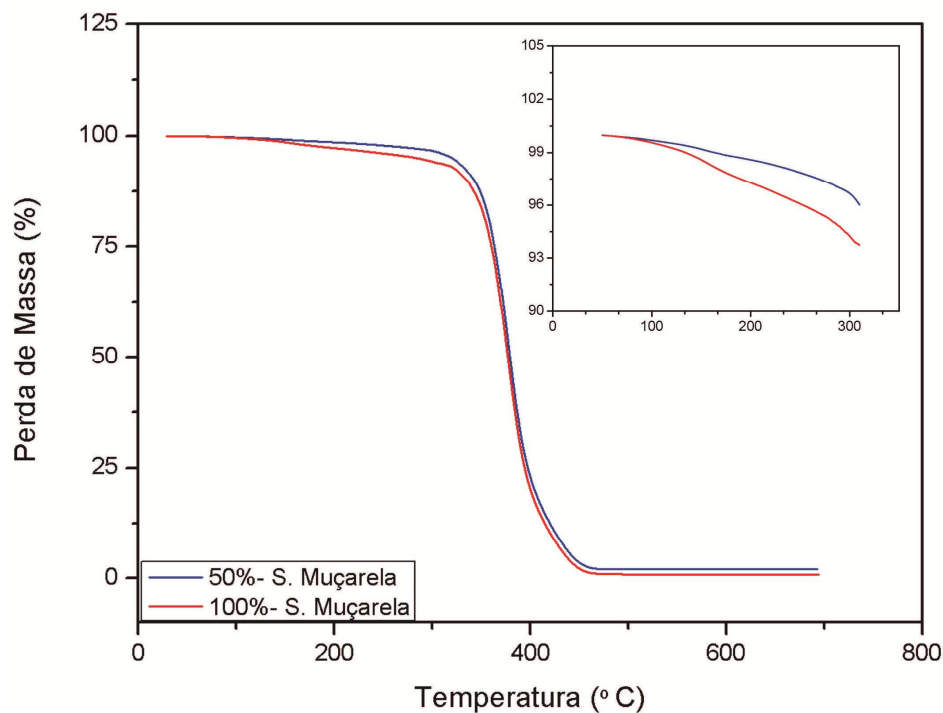
Fonte: Próprio autor

Figura 4.5.2 - TG de amostras de BN coaguladas com 50 e 100% de soro minas.



Fonte: Próprio autor

Figura 4.5.3 - TG de amostras de BN coaguladas com 50 e 100% de soro muçarela.



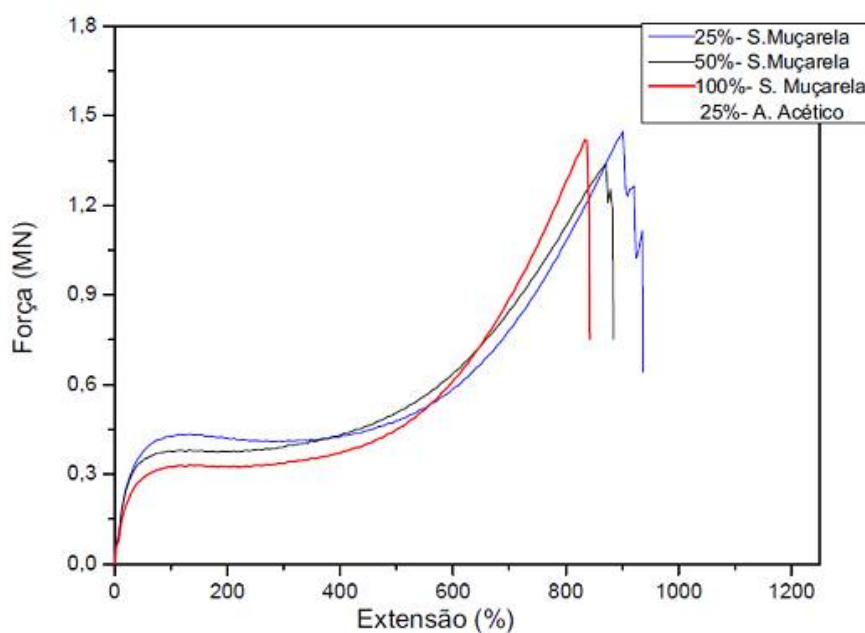
Fonte: Próprio autor

4.6. ENSAIO MECÂNICO

4.6.1. Tração e Deformação

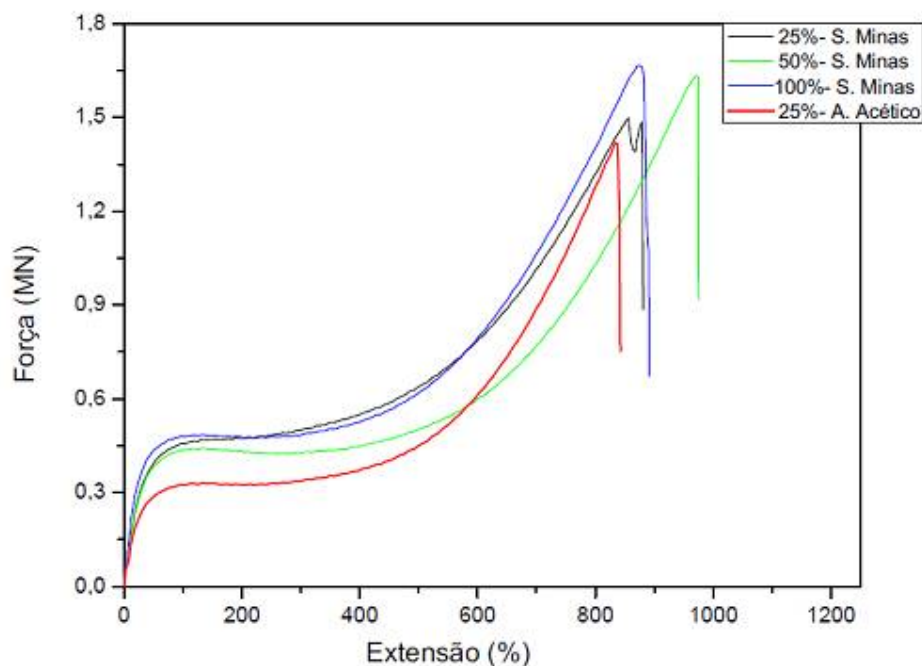
Na figura 4.6.4 tem se as curvas representativas dos ensaios de tensão deformação para a as amostras coaguladas com os diferentes tipos de soro. Os principais estão sumarizados na Tabela 4.6. Observa-se que as curvas apresentam o mesmo padrão. Nota-se uma leve tendência de aumento nas tensões, nas deformações avaliadas, à medida que a relação soro/látex também aumenta, com exceção do soro do queijo cottage. Os resultados mostram que a borracha coagulada com os soros apresentam propriedades mecânicas semelhantes a coagulada com ácido acético, demonstrando que a propriedade mecânica não é afetada, como esperado.

1Figura 4.6.1 - Ensaio de tração e deformação de amostras de BN coaguladas com soro de queijo muçarela nas proporções de (25, 50 e 100%) e ácido acético na proporção de 25%.



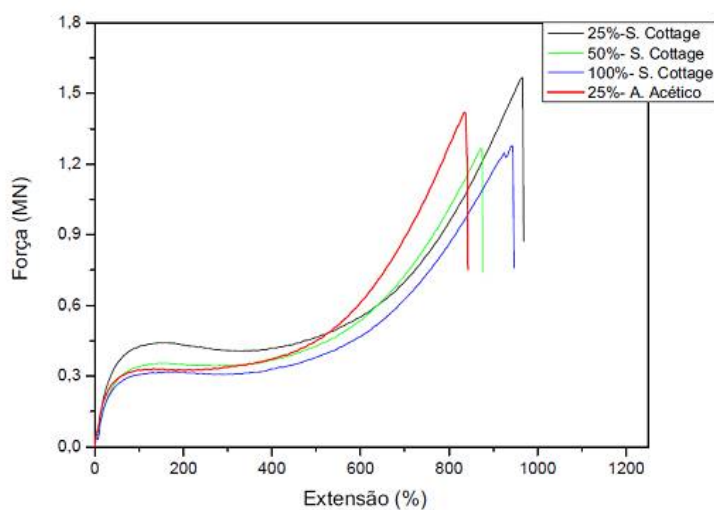
Fonte: Próprio autor

Figura 4.6.2 - Ensaio de tração e deformação de amostras de BN coaguladas com soro de queijo minas nas proporções de (25, 50 e 100%) e ácido acético na proporção de 25%.



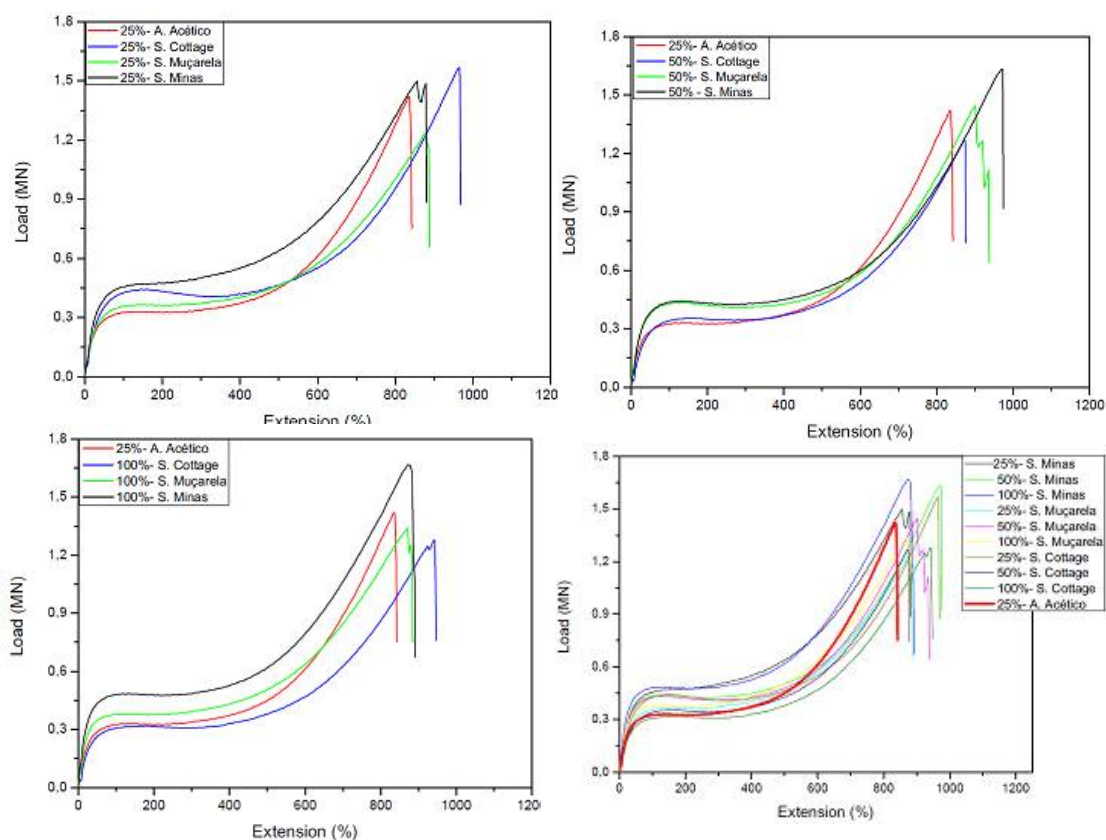
Fonte: Próprio autor

Figura 4.6.3 - Ensaio de tração e deformação de amostras de BN coaguladas com soro de queijo cottage nas proporções de (25, 50 e 100%) e ácido acético na proporção de 25%.



Fonte: Próprio autor

Figura 4.6.4 - Ensaio de tração e deformação de amostras de BN coaguladas com soro de queijo minas, muçarela e cottage nas proporções de (25, 50 e 100%) e ácido acético na proporção de 25%.



Fonte: Próprio autor

A Tabela 4.6, apresenta a média aritmética da força de ruptura (F), os desvios padrão (s) e os coeficientes de variação (C.V. %), bem como a porcentagem da deformação de ruptura (D) e a porcentagem de coagulante utilizado (C) dos ensaios de tensão e deformação.

Tabela 4.6- Deformação e tensão no ponto de ruptura.

C (%)	D (%)	Soro Muçarela			D (%)	Soro Minas			D (%)	Soro Cottage			D (%)	25%- Ácido Acético		
		F (MN)	s	C.V (%)		F (MN)	s	C.V (%)		F (MN)	s	C.V (%)		F(MN)	s	C.V (%)
25%	875	1,23	0,03	2,43	856	1,49	0,04	2,68	965	1,56	0,05	3,2	833	1,41	0,05	3,54
50%	901	1,44	0,04	2,77	969	1,63	0,06	3,68	871	1,27	0,03	2,36				
100%	871	1,34	0,03	2,23	878	1,66	0,06	3,61	943	1,27	0,04	3,14				

Fonte: Próprio autor

A Tabela 4.6.1, apresenta a média aritmética da força (F), os desvios padrão (s) e os coeficientes de variação (C.V. %), para as deformações (D) de 100, 300 e 500%, dos ensaios de tensão e deformação.

Tabela 4.6.1 - Valores das forças de tensão para as deformações de 100, 300 e 500%.

Tipo de Coagulante												
D(%)	25% - Soro Muçarela			25% - Soro Minas			25%- Soro Cottage			25%- Ácido acético		
	F (MN)	S	C.V (%)	F (MN)	S	C.V (%)	F (MN)	S	C.V (%)	F (MN)	S	C.V (%)
100	0,35	0,01	2,86	0,45	0,03	6,67	0,33	0,03	9,09	0,33	0,03	9,09
300	0,37	0,02	5,40	0,49	0,04	8,16	0,34	0,03	8,82	0,34	0,04	11,76
500	0,46	0,04	8,70	0,63	0,05	7,93	0,45	0,03	6,67	0,45	0,04	8,89
D(%)	50%- Soro Muçarela			50% - Soro Minas			50%- Soro Cottage			25%- Ácido acético		
	F (MN)	S	C.V (%)	F (MN)	S	C.V (%)	F (MN)	S	C.V (%)	F (MN)	S	C.V (%)
100	0,41	0,07	17,07	0,41	0,02	4,87	0,34	0,03	8,82	0,33	0,03	9,09
300	0,40	0,06	15	0,42	0,03	7,14	0,34	0,03	8,82	0,34	0,04	11,76
500	0,47	0,08	17,02	0,50	0,04	8	0,42	0,05	11,9	0,45	0,04	8,89
D(%)	100%- Soro Muçarela			100%- Soro Minas			100%- Soro Cottage			100%- Ácido acético		
	F (MN)	S	C.V (%)	F (MN)	S	C.V (%)	F (MN)	S	C.V (%)	F (MN)	S	C.V (%)
100	0,37	0,02	5,4	0,47	0,02	4,25	0,30	0,02	6,67	0,33	0,03	9,09
300	0,39	0,02	5,12	0,48	0,03	6,25	0,31	0,03	9,67	0,34	0,04	11,76
500	0,50	0,03	6	0,61	0,05	8,19	0,38	0,04	10,52	0,45	0,04	8,89

Fonte: Próprio autor

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos para os ensaios padrões realizados neste trabalho mostram que para as amostras de BN coaguladas com ácido acético e com soro de queijo muçarela, minas e cottage na proporção de 25% coagulante/látex, os valores são estatisticamente iguais. Para as amostras de BN coaguladas com soro de queijo muçarela, minas e cottage nas proporções de 50 e 100%, os resultados estão dentro dos padrões estabelecidos pela norma da ABNT.

O tratamento térmico do soro de queijos a 45°C acelera o processo de fermentação láctica, diminuindo o pH, observando uma queda mais acentuada do pH para o soro doce proveniente dos queijos muçarela e minas, estes tendem a estabilizar seu pH à 3,6 e 4,1 respectivamente após 24 horas de tratamento. Para o soro ácido proveniente do queijo cottage a queda é mais lenta, pois no processo de fabricação do mesmo, ocorre a fermentação láctica, diminuindo a quantidade de lactose e aumentando a quantidade de ácido láctico, portanto quando exposto ao tratamento térmico o pH diminui após 16 horas e estabiliza em 32 horas com pH de 3,8.

O tempo de coagulação mostra a eficiência do coagulante. Foi observado que o soro cottage coagula o látex sem nenhum tratamento térmico prévio, pois o mesmo passa pelo processo de fermentação láctica em sua fabricação. O tempo estimado de coagulação foi diferentes para os três tipos de coagulantes sendo que o soro cottage apresentou o menor tempo, sendo igual ao do ácido acético usado como referência. O soro muçarela foi que teve o maior tempo estimado (~14,2 min.) de coagulação, seguido do soro de minas (~8,0 min.).

As análises das propriedades tecnológicas da BN, viscosidade mooney (V_R), plasticidade Wallace (P_0) e índice de retenção de plasticidade (PRI), apresentaram poucas variações entre os coagulantes e também entre as relação soro/látex (25, 50 e 100% vol/vol). Os resultados estão estatisticamente iguais e acima dos padrões mínimos estabelecidos pelas normas SMR e ABNT.

Nas análises termogravimétricas observou-se que todas as amostras apresentam uma boa estabilidade térmica tendo a máxima degradação na região entre (300 - 397°C), atribuída à degradação estrutural da borracha. Uma perda de massa correspondente a 4% é observada no intervalo de aproximadamente 150 a 300 °C, para as amostras coaguladas com Soro Minas e Soro Muçarela na proporção 100%. Esta perda foi atribuída a componentes não borracha do latex e a matéria orgânica residual existente no soro.

As curvas de tração e deformação do ensaio mecânicos das amostras de BN coaguladas com soro de queijos apresentam o mesmo padrão comparando com as coaguladas com ácido acético, apresentando os valores de tensão em diferentes deformações estatisticamente iguais.

Finalizando, conclui-se que o soro obtido da produção dos queijos Muçarela, Minas e Cottage, podem ser utilizados como coagulantes de látex da borracha natural em substituição ao ácido acético. Particularmente o Soro Cottage apresenta uma vantagem em relação aos demais, pois o mesmo pode ser utilizado sem prévio tratamento, isto é, usado *in natura*. Salienta-se que além de dar uma nova alternativa para um descarte poluente, as borrachas coaguladas com o soro dos queijos apresentam um cheiro agradável, diferentemente do cheiro desagradável que fica quando a coagulação é feita naturalmente (microorganismo).

REFERÊNCIAS

1. Mazzer, C.; Cavalcanti, O. A., Introdução à gestão ambiental de resíduos, *Infarma*, 16, 67, 2004.
2. Mizubuti, I. Y., Soro de leite: composição, processamento e utilização da alimentação. *Semina: Ciências Agrárias*, 15, 80, 1994.
3. Oliveira, D. F.; Bravo, C. E. C.; Tonial, I. B., Soro de leite: um subproduto valioso. *Rev. Inst. Latic. "Cândido Tostes"*, 67, 64, 2012.
4. Silva, M. E. C.; Pacheco, M. T. B.; Antunes, A. E. C., Estudo da viabilidade tecnológica da aplicação de coacervado de proteínas de soro de leite com carboximetil celulose em iogurte probiótico *Braz. J. Food Technol.*, 13, 30, 2010.
5. Ghaly, A. E.; Kamal, M. A., Submerged yeast fermentation of acid cheese whey for protein production and pollution potential reduction. *Water Research*, 38, 631, 2004.
6. Marwaha, S. S.; Kennedy, J. F., Whey-pollution problem and potential utilization. *International Journal of Food Science & Technology*, 23, 323, 1988.
7. Carvalho, F.; Prazeres, A. R.; Rivas, J., Cheese whey wastewater: Characterization and treatment. *Science of the Total Environment*, 445–446, 385, 2013.
8. Ghaly, A. E.; Singh, R. K., Pollution Potential Reduction of Cheese Whey Through Yeast Fermentation. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 22, 181, 1989.
9. Siso, M. I. G., The biotechnological utilization of cheese whey: A Review. *Bioresource Technology*, 57, 1, 1996.
10. Pelegrini, D. H. G.; Carrasqueira, R. L. Aproveitamento do soro do leite no enriquecimento nutricional de bebidas. *Brazilian Journal Food Technology*, 62, 1004, 2008.
11. Gutiérrez, J. L. R.; Encina, P. A. G.; Polanco, F. F., Anaerobic treatment of cheese-production wastewater using a UASB reactor, *Bioresource Technology*, 37, 271, 1991.
12. Capitani, C. D.; Pacheco, M. T. B.; Gumerato, H. F.; Vitali, A.; Schmidt, F. L., Recuperação de proteínas do soro de leite por meio de coacervação com polissacarídeo. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 40, 1123, 2005.
13. Cuartas-Urbe, B.; Alcaina-Miranda, M.I.; Soriano-Costa, E.; Bes-Piá, A., Comparison of two nanofiltration membranes NF200 and Ds-5 DL to demineralize whey. *Desalination*, 199, 43, 2006.
14. Ariyanti, D.; Hadiyanto, H., Ethanol Production from Whey by *Kluyveromyces marxianus* in Batch Fermentation System: Kinetics Parameters Estimation. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 7, 179, 2013.

15. Sansonetti, S.; Curcio, S.; Calabro, V.; Iorio, G., Bio-ethanol production by fermentation of ricotta cheese whey as an effective alternative non-vegetable source. *Biomass and Bioenergy*, 33, 1687, 2009.
16. Raganati, F.; Olivieri, G.; Procentese, A.; Russo, M. E.; Salatino, P.; Marzocchella, A., Butanol production by bioconversion of cheese whey in a continuous packed bed reactor. *Bioresource Technology*, 138, 259, 2013.
17. Dalev, P. G., Utilization of waste whey as a protein source for production of iron proteinate: An antianaemic preparation. *Bioresource Technology*, 48, 75, 1994.
18. Gheri, E. O.; Ferreira, M. E.; Cruz, M. C. P. Resposta do capim-tanzânia à aplicação desoroácido de leite. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 38, 753, 2003.
19. Gabardo, S.; Rech, R.; Ayub, M. A. Z., Performance of different immobilized-cell systems to efficiently produce ethanol from whey: fluidized batch, packed-bed and fluidized continuous bioreactors *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 87, 1194, 2012.
20. Dragone, G.; Mussatto, S. I.; Silva, J. B. A.; Teixeira, J. A., Optimal fermentation conditions for maximizing the ethanol production by *Kluyveromyces fragilis* from cheese whey powder. *Biomass and Bioenergy*, 35, 1977, 2011.
21. Guo, X.; Zhou, J.; Xiao, D., Improved Ethanol Production by Mixed Immobilized Cells of *Kluyveromyces marxianus* and *Saccharomyces cerevisiae* from Cheese Whey Powder Solution Fermentation. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 160, 532, 2010.
22. Bilder, F., Laboratório produz etanol a partir de soro de leite. *Pesquisa Fapesp*, 199, 16, 2012. Disponível em: <http://revistapesquisa.fapesp.br/2012/09/14/laboratorio-produz-etanol-a-partir-de-soro-de-leite/> Acessado em 15/05/2013.
23. Deepa, B.; Abrahama, E.; Cherian, B.M.; Bismarck, A.; Blaker, J.J.; Pothan, L.A.; Leao, A.L.; Souza, S.F.; Kottaisamy, M. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. *Bioresource Technology*, 102, 1988, 2011.
24. Rosa, M.F.; Medeiros, E.S.; Malmonge, J.A.; Gregorski, K.S.; Wood, D.F.; Mattoso, L.H.C.; Glenn, G.; Orts, W.J.; Imam, S.H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*, 81, 83, 2010.
25. van Beilen, J. B.; Poirier, Y., Establishment of new crops for the production of natural rubber, *Trends in Biotechnology*, 25, 522, 2007.
26. Rippel, M. M.; Bragança, F. C., Borracha natural e nanocompósitos com argila. *Química Nova*, 32, 818, 2009.

27. Joseph, S.; Jacob, M.; Thomas, S. Natural Fiber–Rubber Composites and Their Applications. In: MOHANTY, A.K.; MISRA, M.; DRZAL, L.T. (Eds.). *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. New York, Taylor & Francis, 2005, 852 p.
28. Rippel, M.M.; Caracterização microestrutural de filmes e partículas de látex de borracha natural. 2005, 316 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2005.
29. Rao. P.S.; Saraswathamma, C.K.; Sethuraj, M.R.; Studies on the relationship between yield and meteorological parameters of para rubber tree (*Hevea brasiliensis*). *Agricultural and Forest meteorology*, 90, 235, 1998.
30. Baimark, Y.; Niamsa, N., Study on wood vinegars for use as coagulating and antifungal agents on the production of natural rubber sheets. *Biomass and Bioenergy*, 33, 994, 2009.
31. Ferreira, V. S.; Rêgo, I. N. C.; Jr. F. P.; Mandai, M. M.; Mendes, L. S.; Santos, K. A. M.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z., The use of smoke acid as an alternative coagulating agent for natural rubber sheets production. *Bioresource Technology*, 96, 605, 2005.
32. Best, L. L.; Morrell, S. H., Effect of Sulfuric Acid Coagulation on Properties of Natural Rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 28, 1185, 1995.
33. John, S.; Issac, J. M.; Joseph, R., Mechanical Properties of Natural Rubber Latex Coagulated by a Novel Coagulant-Yeast. *International Journal of Advanced Engineering Sciences and Technologies*, 8, 177, 2013.
34. Werathirachot, R.; Danwanichakul, P.; Kongkaew, C.; Loykulnant, S., Water Soluble Chitosan as an Environment-Friendly Coagulant in Removal of Rubber Particles from Skim Rubber Latex. *Journal of Metals, Materials and Minerals*. 18, 93, 2008.
35. Katia S. P.; Queijos: aspectos químicos, bioquímicos e microbiológicos. *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 2, 293-300, 2004.
36. American Society for Testing and Materials. ASTM D 412. “Standard Methods for Natural Rubber and Thermoplastic Elastomers: Tension” (1998).
37. Poppi FA, Costa MR, De Rensis CMVB, Sivieri K; Soro de Leite e Suas Proteínas: Composição e Atividade Funcional/ UNOPAR Cient., Ciênc. Biol. Saúde. 2010;12(2):31-7
38. VALSECHI, Octávio Antônio. O leite e seus derivados. Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciência Agrárias; Departamento de Tecnologia agroindustrial e socioeconômica rural. Araras, SP, 2001. Disponível em: <http://www.cca.ufscar.br/~vico/O%20LEITE%20E%20SEUS%20DERIVADOS.pdf>, acesso em: 26.set.2015.

39. ANTUNES, A. J. Funcionalidade de proteínas do soro de queijo bovino. Barueri: Manole, 2003. 135 p. ANUALPEC. Anuário da Pecuária Brasileira. São Paulo: Instituto FNP, 2006.
40. FOX, P. F. *Cheese: chemistry, physics and microbiology*. London: Elsevier applied Science, 1987, v.1.
41. SMITHERS, G.W. Whey and whey proteins: from “gutter to gold”. *International Dairy Journal*. v.18, p.695-704. 2008.
42. FERREIRA, R. M. Produção de etanol a partir do soro de queijo utilizando a levedura *Kluyveromyces marxianus*. Uberlândia; UFU, 2003. 69 f.
43. COSTA, Amália Michelle Gomes. **Desempenho de filtro anaeróbio no tratamento de efluentes formulado com diferentes concentrações de soro de queijo**. Viçosa, 2008. 93p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. Disponível em: http://www.tede.ufv.br/tesesimplificado/tde_arquivos/39/TDE-2009-06-02T073147Z-1640/Publico/texto%20completo.pdf , acesso em: 02.out.2015.
44. VIEIRA, Viviane Figueiredo. **Características físico-químicas e sensoriais de queijos mussarela elaborados a partir de leites com diferentes contagens de células somáticas**. Itapetinga, 2010. 71p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga. Disponível em: <http://www.uesb.br/ppgengalimentos/dissertacoes/2011/CARACTER%C3%8DSTICAS%20F%C3%8DSICOQU%C3%8DMICAS%20E%20SENSORIAIS%20DE%20QUEIJOS%20MUSSARELA%20ELABORADOS%20A%20PARTIR%20DE%20LEITES%20C.pdf>, acesso em: 03.out.2015.
- 45- BRUMANO, Larissa Pereira; COSTA JÚNIOR, Luiz Carlos Gonçalves; COSTA, Renata Golin Bueno; SOBRAL, Denise; **Avaliação de aspectos físico-químicos do queijo Minas padrão comercializado nos últimos 12 anos e suas variações**.Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica, 5p, 2011, Belo Horizonte. Disponível em: www.epamig.br/index.php?option=com_docman&task=doc_download&gid=2465, acesso em: 03.out.2015.
- 46- FOOD INGREDIENTS BRASIL Nº 16 – 2011, p38.DOSSIÊ ENZIMAS.A evolução das enzimas coagulantes. Disponível em: <http://www.revista-fi.com/materias/164.pdf>, acesso em : 04.out.2015.
- 47- PAULA, Junio César Jacinto de; CARVALHO, Antônio Fernandes de; FURTADO, Mauro Mansur; princípios básicos de fabricação de queijo: do histórico à salga. Rev. Inst.

Latic. “Cândido Tostes”, Mar/Jun, nº 367/368, 64: 19-25p, 2009. Disponível em : <http://www.revistadoilct.com.br/rilct/article/download/76/82> , acesso em : 04.out.2015.

48- AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W.; LIMA, U. A. *Biotecnologia industrial: biotecnologia na produção de alimentos*. São Paulo: Edgard Bllucger, 2001. v. 4. 523p.

49- Queijos no Brasil, Disponível em: <http://www.queijosnobrasil.com.br/portal/tudo-sobre-queijo/129-queijo-cottage> , acesso em: 08.out.2015.

50-Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Disponível em:<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/listabl.asp?c=1086&z=t&o=24>, **acesso em: 09.out.2015,** **disponível para download em:** <http://www.sidra.ibge.gov.br/download/excel-127.zip> .

51. Mark, H. F., Bikales, N. M., Oberberger, C. G., Menges, G.: **Encyclopedia of polymer science and technology**. 3ª ed., Vol. 9, New York: *John Wiley & Sons*, 2003, 3112 p.

52. Akida, M.; Hashim, A. S.; Vulcanization and crosslinking in elastomers. *Progress in Polymer Science*, 22, 475, 1997.

53- Revista Eletrônica de Ciências, A seringueira e a importância da borracha natural no Brasil e no mundo, disponível em: http://www.cdcc.sc.usp.br/ciencia/artigos/art_49/seringueiras.html , **acesso em:11.out.2015.**

54- Pierozan, Nilson José, DOSSIÊ TÉCNICO ,Fabricação de Artefatos de Látex, disponível em: <http://www.sbrt.ibict.br> , acesso em : 12.out.2015.

55- Collantes, Hugo David Chirinos; desenvolvimento do processo de fabricação de tubos hospitalares por rvnrl: otimização e protótipo de extrusão a baixas temperaturas, disponível em : <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-06112003-182641/publico/TDE-06112003-182641.pdf> ; acesso em : 13.out.2015.

56- BEAL, C.; LOUVET,P.; CORRIEU, G. Influence of controlled pH and temperature on the growth and acidification of pure cultures of *Streptococcus thermophilus* 404 and *Lactobacillus bulgaricus* 398. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 32, p. 148-154, 1989.

57- Marques, M. D.; Pedrosa, C.; Pierucci, A. P. T. R.; Esteves, A. C., Propriedades Biológicas das Proteínas do Soro do Leite Bovino Benéficas à Saúde Humana. *Ceres*,4; 87, 2009.

- 58- Nair, S. Dependence of bulk viscosities (Mooney and Wallace) on molecular parameter of natural rubber. **Journal of the Rubber Research Institute of Malaysia**, Kuala Lumpur, v.23, n.1, p. 76-86, 1970.
- 59- Galiani, Patrini Danielle. Avaliação e caracterização de borracha natural de diferentes clones de seringueira cultivadas nos estados de Mato Grosso e Bahia. São Carlos: (UFSCar, 2010) 178 f. Tese (doutorado), 2010.
- 60- Rubber Research Institute of Malaysia Revisions to Standard Malaysian Rubber Scheme, SMR Bulletin 9 (1979).
- 61- Norma NBR 1159 da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) – Borracha Natural (1996).
- 62- American Society for Testing and Materials. ASTM D 412. “Standard Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers: Tension” (1998).
- 63- Imagem disponível em:
http://www.urisan.tcche.br/~lemm/arquivos/ensaios_mecanicos.pdf , acesso em : 03.fev.2016.
- 64- ABREU, L. R. Processamento do Leite e Tecnologia de Produtos Lácteos. Lavras: UFLA/FAEPE, 2005. 194 p. (Texto acadêmico). Disponível em:
http://tecnologiadefabricacaodequeijo.blogspot.com.br/2009_03_01_archive.html , acesso em : 03.fev. 2016
- 65- Camilo. Egiane Carla. Caracterização do Látex e da Borracha Natural provenientes da Mangabeira e da Seringueira. Ilha Solteira (UNESP). 2005. 64f. Dissertação (mestrado). 2005.
- 66 - Alexander Jones, Abhyuday Mandal, Suraj Sharma, Protein-based bioplastics and their antibacterial potential J. APPL. POLYM. SCI. 2015, DOI: 10.1002/APP.41931

APÊNDICE A

A Tabela 1, apresenta as médias aritméticas ($\bar{X}$), os desvios padrão (s) e os coeficientes de variação (C.V. %) dos ensaios padrões de DRC para coletas de látex de seringueira durante cinco meses de 2015.

Tabela1 - DRC para coletas de látex de seringueira durante cinco meses de 2015.

Ensaio padrão	MESES DO ANO														
	maio			junho			julho			agosto			setembro		
	$\bar{X}$	s	c.v (%)	$\bar{X}$	s	c.v (%)	$\bar{X}$	s	c.v (%)	$\bar{X}$	s	c.v (%)	$\bar{X}$	s	c.v (%)
DRC (%)	43,35	1,65	3,8	41,48	1,32	3,18	45,33	3,57	7,87	46,28	2,6	5,62	45,68	2,61	5,71

Fonte: Próprio autor

APÊNDICE B

A Tabela 1, apresenta as médias aritméticas ($\bar{x}$), os desvios padrão (s) e os coeficientes de variação (C.V. %) dos ensaios padrões do tempo de coagulação (TC), para coagulação do látex de seringueira com os coagulantes A. Acético, S. Cottage, S. Minas e S. Muçarela.

Tabela 1 - Tempo de coagulação do látex para os coagulantes A. Acético, S. Cottage, S. Minas e S. Muçarela.

TIPOS DE COAGULANTES												
Ensaio Padrão	A. acético			S. Cottage			S. Minas			S. Muçarela		
	$\bar{x}$	S	C.V (%)	$\bar{x}$	S	C.V (%)	$\bar{x}$	S	C.V (%)	$\bar{x}$	S	C.V (%)
TC (min)	4,5	0,3	6,66	4,5	0,4	8,89	8	0,5	6,25	14,2	0,7	4,93

Fonte: Próprio autor

APÊNDICE C

As Tabelas 1 a 3 apresentam as médias aritméticas ($\bar{X}$), os desvios padrão (s) e os coeficientes de variação (C.V. %) dos ensaios padrões de plasticidade Wallace (P_0), índice de retenção de plasticidade (PRI) e viscosidade Mooney (V_R), para as amostras de BN coaguladas com 25, 50 e 100% de coagulantes.

Tabela 1 - Dados estatísticos para os ensaios de (P_0), (PRI) e (V_R), utilizando 25% de coagulante.

TIPOS DE COAGULANTES												
Ensaio padrão	25%- S. Muçarela			25%- S. Minas			25%- S. Cottage			25%- A. Acético		
	$\bar{X}$	s	c.v (%)	$\bar{X}$	s	c.v (%)	$\bar{X}$	s	c.v (%)	$\bar{X}$	s	c.v (%)
P_0 (%)	43	1	2,33	43	1	2,33	44	1	2,27	43	1	2,33
PRI (%)	95,3	2,2	2,32	95,3	2,2	2,36	97,7	2,2	2,27	100,8	1,4	1,36
V_R (%)	67,3	0,9	1,36	69,1	1,8	2,66	70,1	2	2,85	70	4,1	5,95

Fonte: Próprio autor

Tabela 2 - Dados estatísticos para os ensaios de (P0),(PRI) e (VR), utilizando 50% de coagulantes.

TIPOS DE COAGULANTES									
Ensaio padrão	50%- S. Muçarela			50%- S. Minas			50%- S. Cottage		
	$\bar{X}$	s	c.v (%)	$\bar{X}$	s	c.v (%)	$\bar{X}$	s	c.v (%)
P0 (%)	39,7	0,6	1,45	43	1	2,33	43	0,5	1,16
PRI (%)	90,8	1,3	1,47	96,1	2,6	2,68	95,3	2,3	2,44
VR (%)	68,6	5,3	7,73	69,8	2,3	3,24	71	4,5	6,37

Fonte: Próprio autor

Tabela 3 - Dados estatísticos para os ensaios de (P0),(PRI) e (VR), utilizando 100% de coagulantes.

TIPOS DE COAGULANTES									
Ensaio padrão	100%- S. Muçarela			100%- S. Minas			100%- S. Cottage		
	$\bar{X}$	s	c.v (%)	$\bar{X}$	s	c.v (%)	$\bar{X}$	s	c.v (%)
P0 (%)	40	1	2,5	43	1	2,32	43,6	0,6	1,32
PRI (%)	97,5	2,4	2,5	91,5	1,2	1,3	94,6	1,2	1,35
VR (%)	69,4	9,4	13,56	70,4	3,6	5,12	71,1	6,1	8,55

Fonte: Próprio autor