



Bruna Filipa Ramos dos Santos

# ABORDAGEM MULTIDISCIPLINAR PARA DISCRIMINAÇÃO FORENSE DE LUVAS DE LÁTEX

Mestrado em Química Forense

Departamento de Química

FCTUC

Setembro 2017



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



Bruna Filipa Ramos dos Santos

**ABORDAGEM MULTIDISCIPLINAR PARA  
DISCRIMINAÇÃO FORENSE DE LUVAS DE  
LÁTEX**

**Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química Forense**

Orientadores:

Professora Doutora Maria Ermelinda da Silva Eusébio

Professor Doutor Arménio Coimbra Serra

**Setembro de 2017**

**Universidade de Coimbra**



**“Põe quanto és no mínimo que fazes”**

Fernando Pessoa



## Agradecimentos

Passaram dois anos desde que começou esta aventura em Química Forense. Um percurso marcado por “sangue, suor e lágrimas”, mas sobretudo pela minha evolução científica e como ser humano, que se deve às pessoas que me acompanharam, e que não posso deixar de agradecer.

À Prof. Doutora Maria Ermelinda da Silva Eusébio, que me deu a oportunidade de desenvolver este projeto. Pela partilha dos seus conhecimentos científicos e da sua experiência, pelo acompanhamento constante e confiança, pela sua generosidade, paciência, simpatia e incentivo, depositadas ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

À Professora Doutora Teresa Margarida Roseiro Estronca, por todo o acompanhamento ao longo deste projeto, pela sua ajuda, disponibilidade e simpatia.

Aos Professores Dr. Arménio Coimbra Serra, Dr. João Carlos Canotilho Lage, Dr. Ricardo António Esteves de Castro e ao Dr. Alberto António Caria Canelas Pais, por todas as suas contribuições científicas, disponibilidade permanente e simpatia.

À Professora Doutora Margarida Castro por todo o seu apoio, simpatia e disponibilidade constantes ao longo destes cinco anos em Coimbra.

À Jessica Silva, por toda a ajuda, incentivo, companheirismo e boa-disposição, ao longo deste ano.

Ao Ricardo, pelo apoio incondicional, por acreditares em mim mesmo quando eu não acreditava, e pela paciência principalmente nesta etapa final.

À minha família, especialmente à mãe Cristina e ao pai Carlos, por sempre acreditarem em mim, e me incentivarem a ir mais além.

Aos meus amigos sourenses, à Sara Resende, à Rita, à Adriana e ao Gonçalo, aos bioquímicos de Coimbra, aos químicos e químicos forenses, por estarem sempre presentes e tornarem este percurso memorável.

A ti Coimbra, pelos melhores cinco anos da minha vida.





# Índice

1. Introdução .....	3
1.1. Contextualização forense .....	3
1.2. Polímeros - da estrutura às propriedades .....	4
1.2.1. Comportamento térmico .....	5
1.2.2. Transição vítrea .....	7
1.3. Borracha natural – Látex.....	8
1.3.1. Biossíntese da borracha natural.....	9
1.4. Poli-isoprenos.....	12
1.4.1. Borracha natural vs. Borracha sintética.....	13
1.5. Luvas Descartáveis .....	14
1.5.1. Manufatura das luvas de látex .....	14
1.5.2. Protocolos secundários no processo de manufatura .....	22
1.6. Análise de luvas de látex em contexto forense (revisão de literatura).....	23
1.7. Objetivo.....	26
2. Materiais e Métodos .....	29
2.1. Materiais .....	29
2.2. Métodos de caracterização.....	30
2.2.1. Espectroscopia de Infravermelho.....	30
2.3. Métodos de análise térmica .....	32
2.3.1. DSC.....	32
2.3.2. TGA .....	34
2.4. XRPD .....	35
2.5. TD-NMR .....	36
2.6. Análise estatística multivariada.....	38
2.6.1. ANOVA .....	39
2.6.2. PCA.....	41
2.6.3. HCA .....	42
2.6.4. Random forest.....	44
3. Resultados e Discussão.....	49
3.1. Análise por FTIR-ATR.....	49
3.1.1. Variabilidade intra-marca .....	49
3.1.2. Variabilidade entre marcas.....	50
3.2. Análise por DSC .....	54
3.2.1. Variabilidade intra-marca .....	54
3.2.2. Variabilidade entre marcas .....	56
3.3. Análise por TGA.....	57

3.3.1. Variabilidade intra-marca e entre marcas.....	58
3.4. Análise por XRPD.....	62
3.4.1. Variabilidade intra-marca .....	62
3.4.2. Variabilidade inter-marcas.....	63
3.5. Análise por TD-RMN .....	66
3.5.1. Variabilidade intra-marca .....	66
3.5.2. Variabilidade inter-marca .....	69
3.6. Amostras cegas .....	71
3.6.1. FTIR-ATR.....	72
3.6.2. DSC.....	75
3.6.3. TGA .....	77
3.6.4. XRPD.....	79
3.6.5. TD-RMN.....	82
3.7. Análise estatística multivariada.....	84
3.7.1. HCA .....	84
3.7.2. PCA.....	88
3.7.3. Random Forest .....	94
4. Conclusões e perspectivas futuras .....	99
Referências.....	103
Anexo A.....	111
Anexo B.....	113
Anexo C.....	120
Anexo D.....	125
Anexo E.....	127
Anexo F.....	137
Anexo G.....	141

## Índice de Figuras

Figura 1.1– Triângulo das correlações, baseado no princípio de Locard. Retirado de [4] .....	3
Figura 1.2 – Recolha da borracha natural de Hevea, após o rosqueamento. Retirado de [25] ...	9
Figura 1.3 – A) Polímeros do isopreno. B) Estrutura molecular do cis-1,4-poliisopreno. Adaptado de [7, 32].....	12
Figura 1.4-Estrutura do DL-limoneno.....	13
Figura 1.5 – Esquema representativo dos passos principais do processamento de luvas de látex. Adaptado de [11] .....	15
Figura 1.6– Representação das estruturas químicas para os antioxidantes polifenólicos Vulcanox BFK e Wingstay L. Adaptado de [44, 45] .....	17
Figura 1.7- Representação do processo de imersão das luvas no compósito de látex. Retirado de [46] .....	18
Figura 1.8- Alterações estruturais na borracha durante o processo de vulcanização. Adaptado de [51].....	19
Figura 1.9- Estruturas químicas dos aceleradores CBS, TBBS, MBS, MBT, MBTS, TMTD, ZMBT e DPG. Retirado de [53] .....	20
Figura 2.1– Esquema representativo do funcionamento de um acessório de ATR. Adaptado de [71] .....	31
Figura 2.2– Esquema representativo do bloco calorimétrico de um DSC de potência compensada. Adaptado de [72] .....	33
Figura 2.3– Esquema representativo dos componentes principais de um equipamento de termogravimetria. Adaptado de [77] .....	34
Figura 2.4– Esquema representativo de um difratómetro de raios-X. Adaptado de [7].....	36
Figura 2.5- Representação gráfica do primeiro e do segundo Componente Principal de um conjunto de dados. Adaptado de [103].....	41
Figura 2.6- Representação gráfica exemplificativa de um dendrograma. Adaptado de [88].....	42
Figura 2.7 – Distâncias obtidas entre grupos, pelos diferentes critérios de agregação. Adaptado de [97].....	44
Figura 2.8 – Representação de uma árvore de decisão resultante do algoritmo Random Forest. A azul encontram-se representados os nós de decisão, a verde os nós terminais, e a vermelho, uma exemplificação das decisões tomadas para chegar a uma classificação final. O nó de raiz, encontra-se assinalado com um asterisco (*). Adaptado de [92] .....	45
Figura 3.1- Espetros FTIR- ATR para as luvas da marca Home 7.....	50
Figura 3.2 – Espetros FTIR-ATR representativos das seis marcas de luvas de látex.....	51
Figura 3.3- Sobreposição dos espectros FTIR-ATR para as amostras Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar e para o carbonato de cálcio, entre os 1700 e os 750 $\text{cm}^{-1}$ .....	53
Figura 3.4– Curvas de DSC obtidas para a marca Home 7, para o primeiro aquecimento, $\beta = 25$ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , $m \sim 4$ mg.....	54
Figura 3.5– Curvas de DSC representativas do comportamento térmico de luvas das marcas Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar, no primeiro aquecimento, $\beta = 25$ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , $m \sim 4$ mg. ....	56
Figura 3.6– Termogramas e respetivas curvas termogravimétricas diferenciais (derivadas) obtidas por TGA, para as marcas a) Home 7, b) Luna, c) Vileda, d) Spontex, e) Solgant e f) Silmoar, $\beta = 20$ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , $m \sim 15$ mg, $\text{N}_2$ 20 mL/min. ....	58
Figura 3.7– Termogramas e respetivas curvas termogravimétricas diferenciais (derivadas) obtidas por TGA, para as marcas Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar, $\beta = 20$ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , $m \sim 15$ mg, $\text{N}_2$ 20 mL/min. ....	59
Figura 3.8– Difratogramas de raios-X obtidos para as luvas da marca Home 7.....	63

Figura 3.9– Difratoogramas de raios-X de luvas das seis marcas analisadas. O difratograma do suporte utilizado e o do carbonato de cálcio(CCDC:1423726) também são incluídos. ....	64
Figura 3.10– Decaimento exponencial $T_2$ para as amostras Vileda (a) e Home 7 (b). ....	67
Figura 3.11– Decaimento exponencial $T_2$ para as amostras Home 7 1a, Luna 1a, Vileda 1a, Spontex 1a, Solgant 1a e Silmoar 1a. ....	70
Figura 3.12- Sobreposição dos espectros FTIR-ATR para as amostras Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar e para as amostras cegas I e VI, a e b, respectivamente. ....	72
Figura 3.13- Sobreposição dos espectros FTIR-ATR para as amostras Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar e para as amostras cegas IIa e IIb. ....	73
Figura 3.14 - Sobreposição dos espectros FTIR-ATR para as amostras Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar e para as amostras cegas IIIa e IIIb. ....	73
Figura 3.15 - Sobreposição dos espectros FTIR-ATR para as amostras Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar e para as amostras cegas IVa, IVb, VIIa e VIIb. ....	74
Figura 3.16- Sobreposição dos espectros FTIR-ATR para as amostras Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar e para as amostras cegas Va, Vb, VIIa e VIIb.....	74
Figura 3.17- Sobreposição das curvas de DSC obtidas para as amostras cegas Ia e Ib.....	75
Figura 3.18 – Termogramas e respectivas curvas termogravimétricas diferenciais para a amostra I (vermelho), II (azul), III (verde), IV (rosa), V (azul claro), VI (verde claro), VII (laranja) e VIII (amarelo). As repetições a encontram-se representadas por uma linha e as repetições b por pontos.....	77
Figura 3.19 – Difratoogramas de raios-X para as amostras Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar, suporte, $CaCO_3$ , e para as amostras cegas Ia, Ib, VIa e VIb. ....	79
Figura 3.20– Difratoogramas raios-X para as amostras Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar, suporte, $CaCO_3$ , e para as amostras cegas IIa e IIb. ....	80
Figura 3.21– Difratoogramas de raios-X para as amostras Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar, suporte, $CaCO_3$ , e para as amostras cegas IIIa e IIIb.....	80
Figura 3.22-Difratoogramas de raios-X para as amostras Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar, suporte, $CaCO_3$ , e para as amostras cegas IVa, IVb, VIIa e VIIb. ....	81
Figura 3.23 – Difratoogramas de raios-X para as amostras Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar, suporte, $CaCO_3$ , e para as amostras cegas Va, Vb, VIIa e VIIb. ....	81
Figura 3.24 – Curvas de decaimento exponencial $T_2$ para as amostras cegas Ia_1, IIa_1, IIIa_1, IVa_1, Va_1, VIa_1, VIIa_1 e VIIIa_1.....	82
Figura 3.25 – Dendrograma construído por HCA para o conjunto de dados obtidos para as seis marcas de luvas de látex (72 amostras), usando FTIR-ATR, DSC, TGA, XRPD e TD-RMN. O dendrograma foi construído usando a distância Euclidiana e o método de ligação média. Os grupos são representados por cores diferentes. ....	86
Figura 3.26– Dendrograma construído por HCA para o conjunto de dados obtidos para as seis marcas de luvas de látex (72 amostras), e as oito amostras cegas (I-VIII) usando FTIR-ATR, DSC, TGA, XRPD e TD-RMN. O dendrograma foi construído usando a distância Euclidiana e o método de ligação média. Cada grupo é representado por uma cor diferente.....	87
Figura 3.27– Scree plot: representação da variância explicada para os 10 primeiros componentes principais obtidos na análise de 72 amostras de luvas de látex, com 18 variáveis.....	88
Figura 3.28 – Representação das 72 amostras de luvas das marcas Home 7 (vermelho), Luna (azul), Vileda (verde), Spontex (rosa), Solgant (azul claro) e Silmoar (verde claro) no novo sistema de eixos PC1 vs PC2. ....	89
Figura 3.29– Scree plot: representação da variância explicada para os 10 primeiros componentes principais obtidos considerando o conjunto de dados para as 88 amostras de luvas de látex, com 18 variáveis.....	90

Figura 3.30– Representação das 88 amostras de luvas das marcas Home 7 (vermelho), Luna (azul), Vileda (verde), Spontex (rosa), Solgant (azul claro) e Silmoar (verde claro), e das amostras cegas I a VIII (preto), no novo sistema de eixos PC1 vs PC2.....	91
Figura 3.31- Representação das 88 amostras das marcas Home 7 (vermelho), Luna (azul), Vileda (verde), Spontex (rosa), Solgant (azul claro) e Silmoar (verde claro), e das amostras cegas I a VIII (preto), no novo sistema de eixos PC1 vs PC2 (com recuperação de 75.9 % da variabilidade original), com as metodologias analíticas FTIR-ATR, XRPD e TGA. ....	92
Figura 3.32 - Representação das 88 amostras das marcas Home 7 (vermelho), Luna (azul), Vileda (verde), Spontex (rosa), Solgant (azul claro) e Silmoar (verde claro), e das amostras cegas I a VIII (preto), no novo sistema de eixos PC1 vs PC2 (com recuperação de 79.8 % da variabilidade original), com as metodologias analíticas FTIR-ATR, XRPD e TD-RMN.....	93
Figura 3.33 – Representação da importância das variáveis utilizadas para a construção do modelo de previsão. A identificação das variáveis de V1 a V18, utilizadas no modelo, encontram-se em Anexo G.....	95
Figura A 1 - Espectros FTIR- ATR para as luvas da marca Luna.....	111
Figura A 2 – Espectros FTIR-ATR para as luvas da marca Vileda.....	111
Figura A 3 – Espectros FTIR-ATR para as luvas da marca Spontex.....	111
Figura A 4 – Espectros FTIR-ATR para as luvas da marca Solgant.....	112
Figura A 5 – Espectros FTIR-ATR obtidos para as luvas da marca Silmoar.....	112
Figura B 1- Curvas de DSC representativas do comportamento térmico de luvas da marca Luna no primeiro aquecimento, $\beta = 25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , $m \sim 4 \text{ mg}$ .....	113
Figura B 2 - Curvas de DSC representativas do comportamento térmico de luvas da marca Vileda no primeiro aquecimento, $\beta = 25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , $m \sim 4 \text{ mg}$ .....	113
Figura B 3 - Curvas de DSC representativas do comportamento térmico de luvas da marca Spontex no primeiro aquecimento, $\beta = 25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , $m \sim 4 \text{ mg}$ .....	113
Figura B 4 - Curvas de DSC representativas do comportamento térmico de luvas da marca Solgant no primeiro aquecimento, $\beta = 25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , $m \sim 4 \text{ mg}$ .....	114
Figura B 5 - Curvas de DSC representativas do comportamento térmico de luvas da marca Silmoar no primeiro aquecimento, $\beta = 25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , $m \sim 4 \text{ mg}$ .....	114
Figura B 6 - Curvas de DSC representativas do comportamento térmico da amostra cega II no primeiro aquecimento, $\beta = 25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , $m \sim 4 \text{ mg}$ .....	114
Figura B 7 - Curvas de DSC representativas do comportamento térmico da amostra cega III no primeiro aquecimento, $\beta = 25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , $m \sim 4 \text{ mg}$ .....	115
Figura B 8 - Curvas de DSC representativas do comportamento térmico da amostra cega IV no primeiro aquecimento, $\beta = 25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , $m \sim 4 \text{ mg}$ .....	115
Figura B 9 - Curvas de DSC representativas do comportamento térmico da amostra cega V no primeiro aquecimento, $\beta = 25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , $m \sim 4 \text{ mg}$ .....	115
Figura B 10 - Curvas de DSC representativas do comportamento térmico da amostra cega VI no primeiro aquecimento, $\beta = 25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , $m \sim 4 \text{ mg}$ .....	116
Figura B 11 - Curvas de DSC representativas do comportamento térmico da amostra cega VII no primeiro aquecimento, $\beta = 25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , $m \sim 4 \text{ mg}$ .....	116
Figura B 12- Curvas de DSC representativas do comportamento térmico da amostra cega VIII no primeiro aquecimento, $\beta = 25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , $m \sim 4 \text{ mg}$ .....	116

Figura D 1- Difractogramas de raios-X obtidos para as luvas da marca Luna.....	125
Figura D 2 - Difractogramas de raios-X obtidos para as luvas da marca Vileda. ....	125
Figura D 3 - Difractogramas de raios-X obtidos para as luvas da marca Spontex. ....	125
Figura D 4 – Difractogramas de raios-X obtidos para as luvas da marca Solgant.....	126
Figura D 5 – Difractogramas de raios-X obtidos para as luvas da marca Silmoar. ....	126
Figura E 1 – Decaimento exponencial $T_2$ para as amostras Home 7 e Home 7’.....	127
Figura E 2 - Decaimento exponencial $T_2$ para as amostras Luna e Luna’.....	127
Figura E 3 - Decaimento exponencial $T_2$ para as amostras Vileda e Vileda’.....	127
Figura E 4- Decaimento exponencial $T_2$ para as amostras Spontex e Spontex’.....	128
Figura E 5- Decaimento exponencial $T_2$ para as amostras Solgant.....	128
Figura E 6 - Decaimento exponencial $T_2$ para as amostras Silmoar e Silmoar’.....	128
Figura E 7- Decaimento exponencial $T_2$ para a amostra cega I.....	134
Figura E 8- Decaimento exponencial $T_2$ para a amostra cega II. ....	134
Figura E 9- Decaimento exponencial $T_2$ para a amostra cega III.....	134
Figura E 10- Decaimento exponencial $T_2$ para a amostra cega IV.....	135
Figura E 11- Decaimento exponencial $T_2$ para a amostra cega V. ....	135
Figura E 12- Decaimento exponencial $T_2$ para a amostra cega VI.....	135
Figura E 13- Decaimento exponencial $T_2$ para a amostra cega VII.....	136
Figura E 14- Decaimento exponencial $T_2$ para a amostra cega VIII. ....	136

## Índice de Tabelas

Tabela 1.1– Composição de um sistema de vulcanização para a produção de luvas de látex. Adaptado de [54] .....	21
Tabela 1.2– Aditivos utilizados no processo de manufatura das luvas, e a sua respetiva função. [15, 19, 25, 40, 43, 53] .....	22
Tabela 1.3- Métodos analíticos utilizados para a análise dos materiais poliméricos em contexto forense. Adaptado de [1, 7] .....	24
Tabela 2.1- Identificação das luvas de látex utilizadas neste trabalho.....	29
Tabela 2.2-. Análise de variância de fator único.....	40
Tabela 3.1- Atribuição dos modos vibracionais do <i>cis</i> -1,4-poli-isopreno e de possíveis aditivos utilizados na produção de luvas. <sup>[22, 34, 61, 112-117]</sup> .....	52
Tabela 3.2– Temperaturas de transição vítrea obtidas para as amostras Home 7, com respetivas médias ( $\bar{x}$ ) e desvio padrão ( $s$ ).....	55
Tabela 3.3 – ANOVA de fator único, para a marca Home 7: estudo da temperatura de transição vítrea .....	55
Tabela 3.4 - Valores de prova obtidos pela ANOVA de fator único para as marcas Luna, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar: estudo da temperatura de transição vítrea. ....	56
Tabela 3.5- Valores médios de $T_g$ e respetivo desvio padrão, para as marcas Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar. ....	56
Tabela 3.6– ANOVA de fator único para as marcas Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar: estudo da temperatura de transição vítrea. ....	57
Tabela 3.7– Temperaturas dos máximos para a primeira e segunda etapas de degradação e respetivas perdas de massa obtidos por TGA, e percentagem de carbonato de cálcio, para as luvas de látex de diferentes marcas, estudadas neste trabalho. ....	60
Tabela 3.8– ANOVA de fator único para as marcas Home 7, Luna, Vileda, Solgant e Silmoar: estudo das temperaturas dos máximos na primeira e segunda etapas de degradação, e perdas de massa para cada uma delas, respetivamente (TGA). ....	61
Tabela 3.9- Reflexões observadas nos difratogramas de raios-X para as luvas de látex e atribuições possíveis. ....	64
Tabela 3.10- $T_2$ e $I_{0m\acute{a}x}/m$ médios obtidos para as marcas Home 7 e Vileda. ....	66
Tabela 3.11– ANOVA de fator único de $T_2$ e $I_{0m\acute{a}x}/mg$ para as marcas Home 7 e Vileda....	68
Tabela 3.12- $T_2$ e $I_{0m\acute{a}x}/m$ obtidos para as medições da amostra Vileda 1a. ....	69
Tabela 3.13- Valores médios de $T_2$ e $I_{0m\acute{a}x}/m$ e respetivo desvio padrão, para as marcas Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar. ....	70
Tabela 3.14- ANOVA de fator único entre marcas para $T_2$ e $I_{0m\acute{a}x}/m$ . ....	71
Tabela 3.15– Atribuições obtidas para as oito amostras cegas por FTIR-ATR e respetiva marca de origem. ....	75
Tabela 3.16 - $T_g$ para as amostras cegas I-VIII, repetições a e b. ....	76
Tabela 3.17- Temperaturas máximas para a primeira e segunda etapas de degradação e respetivas perdas de massa, e percentagem de carbonato de cálcio (Anexo C, Tabela C3), para as amostras I-VIII, a e b.....	78
Tabela 3.18– Atribuições obtidas por termogravimetria para as oito amostras cegas e respetiva marca de origem.....	79
Tabela 3.19– Atribuições obtidas por difração de raios-X para as oito amostras cegas e respetiva marca de origem.....	82
Tabela 3.20- Valores de $T_2$ e de $I_{0m\acute{a}x}/m$ obtidos para as amostras cegas I, II, III, IV, V, VI, VII e VIII, a e b. ....	83

Tabela 3.21 – Atribuições obtidas por $^1\text{D-RMN}$ para as oito amostras cegas e respetiva marca de origem. ....	84
Tabela 3.22– Componentes principais e respetiva variância explicada e variância explicada cumulativa obtida para as 72 amostras. ....	89
Tabela 3.23– Componentes principais, respetivas variâncias explicada e cumulativa obtidas para o conjunto de dados correspondente às 88 amostras analisadas. ....	90
Tabela 3.24 - Resultados obtidos na validação cruzada e para OOB, com número de árvores 5, 10, 15, 35, 50, e 70. ....	94
Tabela B 1– Valores de $T_g$ obtidos para as 12 amostras, analisadas de cada uma das marcas Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar.....	117
Tabela B 2- ANOVA de fator único para a temperatura de transição vítrea das marcas Luna, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar.....	118
Tabela B 3– Aplicação sucessiva da ANOVA de fator único para a temperatura de transição vítrea para todas as marcas. ....	119
Tabela C 1- Temperaturas dos máximos para a primeira e segunda etapas de degradação e respetivas perdas de massa, e percentagem de carbonato de cálcio, para as 12 amostras de luvas de látex de diferentes marcas, estudadas neste trabalho. ....	120
Tabela C 2- Cálculo da percentagem de carbonato de cálcio presente nas amostras de cada marca, com base na segunda etapa de degradação.....	121
Tabela C 3- Cálculo da percentagem de carbonato de cálcio presente nas amostras cegas, com base na segunda etapa de degradação. ....	121
Tabela C 4- Aplicação sucessiva da ANOVA de fator único, para as temperaturas dos máximos na primeira etapa de degradação.....	122
Tabela C 5– ANOVA de fator único para as temperaturas dos máximos na segunda etapa de degradação. ....	122
Tabela C 6- Aplicação sucessiva da ANOVA de fator único, para as perdas de massa da primeira etapa de degradação.....	123
Tabela C 7– Aplicação sucessiva da ANOVA de fator único, para as perdas de massa da segunda etapa de degradação.....	124
Tabela E 1- $T_2$ e $I_0\text{máx}/m$ médios obtidos para as marcas Luna, Spontex, Solgant e Silmoar.	129
Tabela E 2- ANOVA de fator único para os tempos de relaxação $T_2$ das marcas Luna, Spontex, Solgant e Silmoar. ....	130
Tabela E 3- ANOVA de fator único para $I_0\text{máx}/m$ das marcas Luna, Spontex, Solgant e Silmoar. ....	131
Tabela E 4- Aplicação sucessiva da ANOVA de fator único para os tempos de relaxação $T_2$ das marcas analisadas. ....	132
Tabela E 5– Aplicação sucessiva da ANOVA de fator único para $I_0\text{máx}/m$ das marcas analisadas.....	133
Tabela G 1– Variáveis utilizadas na análise estatística multivariada.....	141



## Resumo

As luvas de látex são comumente utilizadas por criminosos para evitar deixar impressões digitais ou ADN, e são muitas vezes descartadas no local do crime ou nas suas imediações. Apesar de serem itens produzidos em massa, comuns, podem fornecer informação relevante aos investigadores forenses, por exemplo comparando luvas encontradas no local do crime com luvas apreendidas na casa/ pertences dos suspeitos.

As luvas de látex são compostas por *cis*-1,4-poli-isopreno, que é produzido por mais de 2500 espécies de plantas. A manufatura de luvas inclui uma etapa de aditivação, que permite melhorar as suas propriedades finais. Esta etapa revela-se importante na discriminação de luvas de látex dado que, cada produtor utiliza diferentes aditivos de acordo com o produto final e a razão preço/qualidade pretendida.

Com base nestas premissas, neste trabalho foi usada uma abordagem multidisciplinar com recurso ao potencial combinado de um conjunto de metodologias analíticas, espectroscopia de infravermelho no modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR), calorimetria diferencial de varrimento (DSC), termogravimetria (TGA), difração de raios – X de pó (XRPD) e ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (TD-RMN), que requerem pouca ou nenhuma preparação da amostra, para diferenciar luvas de látex com origens diferentes.

Foram analisadas 24 luvas de látex de seis marcas distintas, cada uma delas em 3 locais aleatórios. Os resultados obtidos nas cinco metodologias foram avaliados por análise estatística multivariada com recurso à análise de componentes principais (PCA) e à análise de agrupamentos hierárquicos (HCA). Esta análise conduziu à formação de cinco grupos, sendo duas das marcas indistinguíveis.

A eficácia de discriminação da metodologia foi comprovada com a análise adicional de oito amostras cegas, algumas do conjunto inicial, outras de origem distinta, as quais foram corretamente atribuídas. O algoritmo Random Forest foi também utilizado com resultados muito promissores.

**Palavras-chave:** luvas de látex, *cis*-1,4-poli-isopreno, FTIR-ATR, DSC, TGA, XRPD, TD-RMN, HCA, PCA, RF, química forense



## Abstract

Latex gloves are commonly used by felons to avoid leaving fingerprints and DNA when committing crimes. Most felons discard the gloves at the crime scene or nearby. Although latex gloves are mass produced items, they can provide important information to crime scene investigators, for instance by comparing gloves found at crime scene with gloves seized at the suspect's premises.

Latex is a highly regular cis-1,4-polyisoprene produced by more than 2500 species of plants. The manufacture of latex gloves includes a compounding step, which allows to improve their final properties. This step proves to be important in the discrimination of latex gloves since each producer uses different additives according to the final product and the desired price /quality ratio.

Based on these premises, we propose a multidisciplinary approach using the combined potential of analytical methodologies such as attenuated total reflectance infrared spectroscopy (FTIR-ATR), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA), X-ray powder diffraction (XRPD) and nuclear magnetic resonance in the time domain (TD - NMR), without any sample preparation, to differentiate latex gloves of different origin.

Twenty-four latex gloves of six different brands were analyzed, each of them at 3 random locations. The results obtained by the five experimental methods were evaluated by multivariate statistical analysis using principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA). This analysis led to the formation of five groups, being two of the brands indistinguishable.

The discrimination efficacy of the proposed methodology was further confirmed by the additional analysis of eight blind samples, some of them belonging to the initial set, others of different origin. The blind samples were successfully grouped, allowing validation of the results obtained. The Random Forest algorithm was also used with quite promising results.

**Keywords:** latex gloves, cis-1,4- polyisoprene, FTIR-ATR, DSC, TGA, XRPD, TD-NMR, HCA, PCA, RF, forensic chemistry



## Lista de Abreviaturas

- ANOVA- do inglês *Analysis of Variance*
- ATR- do inglês *Attenuated total reflection*
- CBS- N-ciclohexil- 2 benzotiazol-sulfenamida
- CPMG- do inglês *Carr- Purcell-Meiboom-Gill*
- DPG- Difenil Guanidina
- DSC- do inglês *Differential Scanning Calorimetry*
- DT- do inglês *Decision tree*
- FID- do inglês *Free Induction Decay*
- FTIR – do inglês *Fourier Transformed Infrared Spetroscopy*
- FTIR-ATR – do inglês *Fourier Transformed Infrared Spetroscopy – attenuated total reflection*
- HCA- do inglês *Hierarchical Component Analysis*
- Hev – Marcadores alérgicos
- IR- Infravermelho
- MBS- N-Oxi-dietileno-2-benzotiazol-sulfenamida
- MBT- Mercaptobenzotiazol
- MBTS- Dissulfeto de mercaptobenzotiazol
- OOB- do inglês *Out of the bag*
- PC- do inglês *Principal Component*
- PCA- do inglês *Principal Component Analysis*
- PLM – do inglês *Polarize Light Microscopy*
- REF – do inglês *Rubber Elongation Factor*
- RF- do inglês *Random Forest*
- SEM- do inglês *Scanning Electron Microscopy*
- TBBS-N-terc-butil-2-benzotiazol-sulfenamida
- TD-NMR – do inglês *Time Domain Nuclear Magnetic Resonance*
- $T_{\text{fus}}$  – Temperatura de fusão
- $T_g$  – Temperatura de transição vítrea
- TG ou TGA – do inglês *Thermogravimetric Analysis*
- TMTD – Dissulfureto de tetrametiluramo
- $T_{\text{trs}}$ - Temperatura de transição sólido- sólido

XRD – do inglês *X-ray Diffraction*

XRPD – do inglês *X-ray Powder Diffraction*

ZEH – 2-etil- Hexanoato de Zinco

ZMBT – 2-mercaptobenzotiazol de Zinco

# Capítulo 1

Introdução





# 1. Introdução

## 1.1. Contextualização forense

Nos últimos anos, as ciências forenses têm despertado um grande interesse da população mundial, não só devido à sua interligação com o rigor da ciência e a complexidade da lei<sup>[1]</sup>, como também pelo seu aparecimento em diversos programas de televisão, e à quantidade de informação disponível na internet, jornais e livros. O acesso fácil a este tipo de informação permite que os criminosos cometam crimes quase perfeitos, onde as evidências são ocultadas, dissimuladas ou evitadas, dificultando o papel dos investigadores forenses na análise dos locais do crime. Apesar de possíveis tentativas de supressão das provas nos locais do crime, pelo princípio de *Locard*, qualquer contacto que exista entre um criminoso, o local do crime e/ou com uma vítima deixa um vestígio, as chamadas testemunhas mudas do crime. Consequentemente, quando o autor do crime contacta com as vítimas e/ ou com os objetos presentes no local do crime, este deixa vestígios e leva vestígios das vítimas ou dos materiais em que tocou, **Figura 1.1.**<sup>[2-4]</sup> É com base neste princípio que se desenvolveram as ciências forenses.<sup>[5]</sup>



Figura 1.1– Triângulo das correlações, baseado no princípio de Locard. Retirado de[4]

As ciências forenses compreendem um conjunto de áreas interdisciplinares, que estudam as evidências resultantes de atividades geralmente criminosas, em contexto legal. Numa investigação criminal, surgem questões, como por exemplo, qual a origem de uma fibra, de um pedaço de plástico ou de uma luva descartada encontrada no local do crime, para as quais a química forense pode dar um contributo importante. Enquanto que a química analítica

engloba a análise qualitativa e quantitativa da amostra, a química forense adiciona a estas valências, uma componente de análise comparativa, útil para diferenciar as amostras, possivelmente encontrar a sua origem, tendo como objetivo fornecer evidência que contribua para ilibar ou incriminar suspeitos pela prática de um crime.<sup>[6]</sup>

A identificação da fonte de um vestígio ou a reconstituição da dinâmica de um crime não estão apenas dependentes do processo analítico e de recolha de provas realizados, mas também de uma variedade de informações e circunstâncias fulcrais que necessitam ser avaliadas e extensivamente estudadas em cada situação.<sup>[1, 7]</sup> Em alguns casos os resultados obtidos necessitam de uma pesquisa extensiva para serem enquadrados nas circunstâncias do crime. Os polímeros podem dar informações valiosas, uma vez que estão presentes em variados objetos que nos rodeiam no dia a dia, e que podem ser transferidos ou danificados durante um crime. As luvas de látex são um exemplo muito comum de objetos feitos de polímeros, neste caso poliisopreno, vulgarmente conhecido como borracha natural ou látex, encontrados nos locais do crime ou nas suas proximidades<sup>[8, 9]</sup>, uma vez que servem como barreira protetora na transferência de impressões digitais ou vestígios biológicos entre as vítimas, locais e/ou objetos.<sup>[1, 7]</sup> A vulgarização da utilização de polímeros, dificulta a análise forense. No entanto, apesar de grande parte das luvas que se encontram no mercado serem de látex e de a sua produção resultar de um processo automatizado em massa, é possível, em princípio, diferenciá-las, uma vez que o produto final está dependente, não só da qualidade e da origem da matéria prima utilizada, a borracha natural, que é diferente de acordo com as circunstâncias em que é produzida, bem como do processo de fabrico principalmente da mistura de aditivos utilizada.<sup>[7]</sup>

A nível forense, o vestígio polimérico, terá maior importância quanto maior for a sua individualização face a outros vestígios semelhantes <sup>[7]</sup>, daí que o objetivo deste trabalho seja perceber se será ou não possível distinguir luvas de látex diferentes, pela sua composição, estabilidade térmica, morfologia, marcas de fabrico, ou pela presença de contaminantes.<sup>[6, 7]</sup>

## **1.2. Polímeros - da estrutura às propriedades**

O Homem começou a utilizar os polímeros muito antes de compreender a sua natureza. Hoje em dia, os polímeros encontram-se presentes numa vasta gama de materiais, desde embalagens, resinas, luvas, sacos de plástico, papel, pneus, entre outros.<sup>[1, 7, 10]</sup> Têm ganho cada vez mais importância pois, na sua manufatura são utilizadas matérias primas baratas e prontamente disponíveis, permitindo que sejam produzidas grandes quantidades de material com baixo custo comparativamente às alternativas não poliméricas, e ainda com propriedades físico-químicas mais desejáveis em muitos aspetos.<sup>[11]</sup>

A palavra polímero deriva do grego, *poly* (muitas) e *meros* (partes), ou seja, muitas unidades repetidas, termo este criado por Berzelius, em 1832, no entanto, com significado diferente daquele que é utilizado atualmente. Só em 1929, Carothers, com o seu trabalho, introduziu uma nova definição de polímero, que ainda hoje é aceite.<sup>[11]</sup> Os polímeros, são moléculas de grandes dimensões, com uma massa molecular, que pode chegar aos milhares de grama por mole.<sup>[7]</sup> São constituídos por unidades repetidas, ligadas covalentemente entre si, iguais (homopolímero) ou diferentes (copolímero).<sup>[11]</sup> A grande diversidade de materiais poliméricos, leva a que sejam classificados de acordo com a sua origem, a sua estrutura, o seu comportamento térmico, o seu desempenho mecânico, etc.

Do ponto de vista forense, é importante classificar os polímeros quanto à sua origem.<sup>[6]</sup> Quando se trata de polímeros de origem natural, biopolímeros, o processo de síntese é controlado enzimaticamente pelos organismos celulares de onde são originários. Podem provir de animais, como é o caso da lã e da seda, ou então provir de plantas como é o caso, da borracha natural ou látex, ou celulose.<sup>[6, 7, 12, 13]</sup>

Por outro lado, polímeros que sejam produzidos total ou parcialmente pelo Homem, com vista a satisfazer as necessidades mecânicas e morfológicas, de desempenho e de aplicação, são denominados de sintéticos, ou semi-sintéticos, respetivamente.<sup>[6, 7]</sup> Os polímeros sintéticos que originam os plásticos, geralmente são produzidos a partir de um material simples, como o petróleo.<sup>[6, 7]</sup> Já os semi-sintéticos, como o rayon e o celofane, são primeiro polimerizados pela natureza, e só depois sofrem modificações das suas propriedades físico-químicas.<sup>[6, 7, 12]</sup>

Neste trabalho o polímero de interesse é a borracha natural ou látex, que tem a sua origem na natureza, e que depois sofre modulação das suas propriedades com vista à sua utilização nos produtos finais.

### 1.2.1. Comportamento térmico

Os sólidos poliméricos também podem ser diferenciados de acordo com o seu grau de ordenação. Podem apresentar-se como cristais ordenados, polímeros cristalinos, ou no estado amorfo, em que só há ordem de muito curto alcance.<sup>[6]</sup>

A classificação térmica dos polímeros é fundamental para perceber como se comportam quando são aquecidos, e em que materiais podem ser utilizados com vista às suas aplicações.<sup>[6, 7]</sup> Os polímeros denominados termoplásticos são sólidos à temperatura ambiente que quando aquecidos amolecem e tornam-se líquidos viscosos, podendo ser moldados em qualquer forma.<sup>[7, 11, 13]</sup> Este processo pode ser repetido inúmeras vezes, ainda que algum do material possa ser perdido e inutilizado.<sup>[7, 11]</sup> Todas estas características permitem um fácil processamento e reciclagem.

Em oposição, os polímeros termoendurecíveis ou termofixos, sólidos ou líquidos à temperatura ambiente, quando aquecidos sofrem alterações químicas, ligações cruzadas, do inglês *crosslinking*, que transformam o material precursor numa massa insolúvel, dado que este processo, adiciona ligações covalentes que unem as cadeias entre si para além das ligações covalentes que unem os átomos na cadeia polimérica de partida.<sup>[7, 11-13]</sup> As cadeias individuais do polímero são unidas formando uma única massa compacta de grandes dimensões, que faz estes materiais duradouros, impermeáveis a agentes químicos e a efeitos térmicos, o que impede a sua reciclagem e dificulta a sua moldagem. A sua maleabilidade tem uma gama muito estreita, e falhas no processo de fabrico impedem a repetição do mesmo.<sup>[7, 11, 12]</sup>

As ligações cruzadas, formam-se por um processo de aquecimento chamado de vulcanização ou cura, muito conhecido para as borrachas.<sup>[11-13]</sup> Os processos de reticulação, permitem que as estruturas poliméricas, tanto naturais como sintéticas, adquiram memória impedindo o movimento livre da cadeia, o que tem impacto nas propriedades físicas. A reticulação pode também ser um processo físico. A reticulação física ocorre de dois modos principais. O primeiro, envolve o emaranhamento das cadeias, que passam a atuar como um todo. No segundo, uma zona cristalina, atua para bloquear determinadas zonas do polímero dentro de um agrupamento amorfo. A porção cristalina, tipicamente, aumenta a resistência de um material, assim como atua para reduzir o movimento da cadeia como um todo. Muitas propriedades, como a resistência à tração, estão dependentes do comprimento da cadeia, e verificam um aumento à medida que cresce o emaranhamento da cadeia.<sup>[12]</sup>

A formação de ligações cruzadas por via química ocorre frequentemente a partir de ligações duplas. Pode ocorrer sem a adição de um agente químico externo, ou como no caso da vulcanização das borrachas, com a adição de um agente externo de reticulação, o enxofre. A reticulação química pode resultar de aquecimento, de ação mecânica, da ação da radiação ionizante ou não ionizante, da exposição a substâncias químicas, ou da combinação destes processos. Como resultado, obtém-se um material insolúvel, em que há aumento da resistência e diminuição da flexibilidade. A maioria das reticulações químicas não são facilmente reversíveis, e à medida que a extensão da reticulação aumenta, há um aumento na viscosidade da massa fundida. A determinado momento, há um aumento rápido na viscosidade, a mistura torna-se elástica, e começa a comportar-se como uma borracha, um polímero insolúvel.<sup>[12, 13]</sup>

A reticulação da borracha com enxofre, resulta num produto que não flui com o aquecimento.<sup>[13]</sup> O enxofre é muitas vezes utilizado como átomo espaçador entre duas cadeias ligadas, devido à capacidade para formar ligações covalentes fortes. Esta ligação dissulfeto permite boa flexibilidade e resistência do material, que resulta em elasticidade. Assim, quando o material é deformado, permite-lhe voltar à sua forma original. Estes polímeros são designados por elastómeros ou borrachas.<sup>[11]</sup>

Num elastómero vulcanizado, as ligações cruzadas podem ocorrer a cada 500 a 1000 átomos de carbono. Alguns destes materiais podem sofrer alongamentos e deformações elevados, e ainda assim retornar ao seu estado inicial sem deformação.<sup>[11, 14]</sup>

### 1.2.2. Transição vítrea

Quando uma substância de baixo peso molecular cristaliza, todos os seus átomos ou moléculas ficam ordenados, na forma cristalina. O mesmo não acontece com os polímeros. Os polímeros capazes de cristalizar são normalmente semi-cristalinos, porque devido a restrições entrópicas, um número elevado de cadeias moleculares não participa na estrutura cristalina formada na restante amostra. Estes polímeros possuem porções amorfas na sua estrutura. Os polímeros poderão também ser totalmente amorfos. A borracha natural insere-se no grupo dos polímeros amorfos.<sup>[7, 11]</sup>

Dependendo da temperatura e da estrutura, os polímeros amorfos exibem diferentes propriedades físicas e mecânicas. A temperaturas acima da transição vítrea, os polímeros amorfos assemelham-se a borrachas, no caso de terem ligações cruzadas. Caso contrário, aproximam-se de líquidos muito viscosos.<sup>[6, 11, 14]</sup> No processo de arrefecimento de polímeros amorfos, a mobilidade das regiões amorfas vai diminuindo progressivamente. Quanto mais baixa for a temperatura, maior é a viscosidade até que atinja um valor para o qual o movimento dos segmentos das cadeias é impedido. Esta transição é chamada de transição vítrea. A temperatura a que esta ocorre, é designada de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Não acontece a uma temperatura definida, mas sim num dado intervalo de temperaturas.<sup>[11]</sup> Para além do polímero se tornar mais rijo, manifestam-se outras alterações nomeadamente no volume, na condutividade térmica, no índice de refração, entre outras.<sup>[11, 14]</sup> A variação da capacidade calorífica observada na transição de um líquido em equilíbrio interno para o estado vítreo, é uma característica importante da transição vítrea.

Abaixo de  $T_g$ , as cadeias poliméricas tem um movimento cooperativo localizado, no entanto, a energia não é suficiente para que se movam segmentos inteiros da cadeia polimérica. A estrutura é rígida, frágil e resiste a alguma deformação. Quando uma quantidade de energia térmica suficiente é fornecida, e a temperatura sobe acima de  $T_g$ , há um movimento maior envolvendo um movimento coordenado. Este requer mais espaço, logo o volume específico também aumenta e o polímero encontra-se num estado plástico ou borrachoso. Aqui, são possíveis grandes deformações elásticas, o que torna o polímero mais flexível e resistente. Os elastómeros devem ser utilizados acima de  $T_g$ , para não se comportarem como um vidro quebradiço.<sup>[11, 13, 14]</sup> A temperatura de transição vítrea, é muitas vezes modificada e/ou modulada

pela adição de plastificantes, ou pelo controlo da estrutura e da morfologia. A  $T_g$  é um indicador do processo de manufatura e pode ser útil em investigação forense.

### 1.3. Borracha natural – Látex

A borracha natural era desconhecida, na Europa, até ao século XV, quando Cristóvão Colombo fez a sua primeira descrição, na sua segunda viagem ao Brasil, quando se deparou com índios americanos a jogar um jogo com bolas de borracha, sapatos e roupas impermeabilizadas com borracha.<sup>[13, 15-17]</sup>

No início do século XIX, na fábrica de experimentação de produtos de borracha em Massachusetts, Charles Goodyear, acidentalmente fez uma descoberta que estaria na vanguarda da manufatura dos produtos de borracha, ao deixar cair uma mistura de borracha e enxofre num fogão quente. A borracha não fundiu, havendo uma melhoria significativa nas suas propriedades. Esta descoberta, que viria a ser chamada de vulcanização, foi a chave para a comercialização da borracha. Desde então foram feitos novos avanços científicos, nas suas propriedades e funcionalidades, que permitiram considerar a borracha como uma mercadoria industrial principal.<sup>[7, 10, 11, 13, 18]</sup> Desde então, o Brasil, os países adjacentes da América Latina, e os países do sudeste da Ásia, dominam a produção de borracha em mais de 90%, devido às suas condições climáticas ideais para o crescimento da planta de que é extraída.<sup>[16, 18]</sup>

A borracha natural, pode ser extraída de mais de 2500 espécies, na sua maioria pertencentes à família Euphorbiaceae.<sup>[19]</sup> A fonte primária para a borracha comercial é a seringueira *Hevea Brasiliensis*, originária de zonas tropicais, que permite a obtenção de borracha económica e de boa qualidade, e é responsável por cerca de 42% dos elastómeros consumidos.<sup>[16, 20-23]</sup>

A variabilidade genética de *Hevea* é muito reduzida, pelo que se encontra em risco constante de eliminação natural. Atualmente 90% da borracha natural é obtida a partir de árvores introduzidas na Ásia, e os restantes 10 % são produzidos pela América latina. É dos únicos biopolímeros que é composto apenas por átomos de carbono e hidrogénio, sem estar ligado covalentemente a impurezas com azoto, oxigénio e enxofre.<sup>[17]</sup>

De um modo geral, o látex é extraído por rosqueamentos periódicos da casca da árvore, **Figura 1.2.** O material é recolhido para um recipiente, durante algumas horas, até que se formem coágulos no corte que obstruam a sua saída. Como todas as matérias primas naturais, o produto bruto extraído possui componentes provenientes do crescimento da planta, como proteínas, hidratos de carbono, ácidos gordos, lípidos e outros constituintes orgânicos e inorgânicos.<sup>[17, 24]</sup> O tipo de substâncias pode mudar com a idade da planta.<sup>[17]</sup> A *Hevea* não acumula mais do que certa quantidade de látex nas suas vesículas, pelo que os rosqueamentos vão estimular a sua produção.<sup>[19]</sup>



Figura 1.2 – Recolha da borracha natural de *Hevea*, após o rosqueamento. Retirado de [25]

### 1.3.1. Biossíntese da borracha natural

O látex é produzido numa rede de anéis laticíferos, que se encontra em todas as partes da planta, desde a raiz até às folhas. A exploração e recolha é feita no tronco da árvore por razões de conveniência, e pelo facto desta rede de anéis ser especialmente desenvolvida na casca macia do tronco. No citoplasma das células encontra-se a composição organomineral comum das plantas, com exceção da presença do conteúdo borrachoso.<sup>[17]</sup>

O sistema laticífero na planta é articulado e disposto num sistema para-circulatório. As trocas que ocorrem neste sistema, levam à criação de uma camada celular que origina os anéis laticíferos, que não se encontram interligados. As células das quais se forma diferenciam-se rapidamente e tornam-se pontos de junção entre vasos, onde se forma um fluxo de *cis*-poli-isopreno.<sup>[18, 19, 24]</sup>

A pressão existente no sistema de anéis laticíferos permite que o látex seja expelido num fluxo contínuo e em grande quantidade, quando a casca é cortada. Após um período de tempo variável, o látex coagula na zona do corte/rosqueamento e bloqueia a sua saída. A coagulação é conseguida por lutóides com fatores de coagulação, algumas enzimas e iões, bem como pela elevada pressão osmótica. O sistema regenera a porção celular degradada, antes do próximo corte que é realizado em intervalos periódicos regulares de 2 ou 3 vezes por semana. Esta regeneração só é conseguida porque, organelos celulares como as mitocôndrias e o núcleo, devido às suas posições na célula, não são eliminados durante o rosqueamento.<sup>[19]</sup>

O crescimento da árvore produtora de borracha está dependente do número de vezes que esta é rosqueada. Após este processo todos os nutrientes fornecidos são deslocados para a

regeneração dos cortes, o que vai atrasar o seu crescimento. A intensidade, a duração e a regeneração do látex determinam assim a produção. Existem alguns métodos que permitem controlar o funcionamento fisiológico do sistema laticífero, como abastecendo a árvore com sucrose e a sua proteção contra o stress oxidativo.<sup>[18, 24, 26]</sup> O látex proveniente de *Hevea* é convertido em dois tipos de matéria prima, um látex líquido concentrado e uma borracha sólida seca. O látex concentrado é obtido por centrifugação do látex extraído da árvore, para recolher a maior parte dos constituintes não pretendidos do sêrum, que se encontram na composição da matéria prima bruta extraída. É este látex que é utilizado para a manufatura de diversos produtos, desde luvas a tubos.<sup>[25, 27]</sup>

### 1.3.1.1. Composição química

O látex bruto extraído da seringueira apresenta-se como uma mistura de diversos constituintes. Cerca de 25 a 45 % do conteúdo é látex - *cis*-1,4-poli-isopreno, denominado de elemento isoprénico ou borrachoso, enquanto que, apenas uma pequena parte, é constituída por substâncias não isoprénicas ou não borrachosas, como partículas de *Frey Wjysling* (1%), proteínas extraíveis solúveis (1 a 1,5 %), lutóides (10 a 20 %), hidratos de carbono, aminoácidos, minerais e água.<sup>[19, 22, 25]</sup>

O conteúdo das células presentes no sistema laticífero encontra-se na forma de um sistema coloidal polifásico com os vários constituintes. Trata-se de um citoplasma produzido no citosol, que contém predominantemente partículas de borracha, geralmente esféricas ou ovóides, que consistem maioritariamente em *cis*-1,4 poli-isopreno.<sup>[16, 24]</sup> A estabilidade coloidal destas partículas deve-se à sua carga negativa.<sup>[19]</sup> As partículas da borracha estão rodeadas por uma membrana de fosfolipoglicoproteínas, com carga negativa externa que garante a estabilidade coloidal do látex antes da coagulação, e permite a proteção da borracha contra a degradação oxidativa. Entre elas, ainda se encontra uma enzima responsável pela elongação das cadeias de poli-isopreno, *REF* (do inglês *Rubber Elongation Factor*).<sup>[16, 24]</sup>

Outros dos constituintes presentes neste sistema coloidal são os lutóides. São pequenas vesículas que formam vacúolos dispersos, que compreendem 10 a 20% do volume do látex bruto, contendo magnésio, cobre, cálcio, sucrose, citrato e aminoácidos. Mantêm a homeostasia celular no sistema laticífero e também estão envolvidos no processo de coagulação do látex. Apresentam maiores dimensões do que as partículas de borracha.<sup>[19, 24]</sup>

As partículas de *Frey Wjysling*, também são constituintes do látex. São limitadas por uma membrana dupla, com invaginações na membrana interna, apresentando uma estrutura muito semelhante à dos cloroplastos. Contém lípidos, e carotenóides responsáveis pela coloração



amarelada da borracha. Os lípidos rodeiam as vesículas de látex, e são responsáveis pela estabilidade da borracha quando esta é estabilizada com sais de amónia.<sup>[19, 24, 25]</sup>

Os organelos são facilmente separados do citosol por ultracentrifugação. O citosol é responsável por cerca de 50 % do volume do látex extraído, e é o local onde ocorre a síntese de borracha e o metabolismo geral da planta, fazendo com que este contenha grande variedade de constituintes. No citosol existem alguns minerais como o magnésio, fósforo inorgânico, cobre, cálcio, zinco, ferro, entre outros; hidratos de carbono solúveis, como é caso da sucrose, precursor do látex e responsável principal pelo metabolismo dos vasos laticíferos, glucose, frutose, etc; alguns ácidos orgânicos (acético, fórmico, láctico, pirúvico, etc), que funcionam como intermediários metabólicos; agentes redutores; proteínas solúveis, que interatuam com as partículas de borracha e afetam a estabilidade do látex, e algumas delas com propriedades alérgicas.<sup>[24, 27]</sup>

Sabe-se que existem mais de 200 proteínas diferentes na borracha natural. Até à data foram identificadas 15 (Hev b 1–15) como sendo responsáveis pelas alergias. O conteúdo das proteínas extraíveis solúveis, é uma das principais preocupações nos produtos de látex. É determinado pelo processo de manufatura utilizado na produção dos produtos de látex, como luvas, preservativos, cateteres, ligaduras, entre outros.<sup>[17, 24]</sup> A incidência de alergias ao látex, aumentam com o grau de exposição.<sup>[28-30]</sup>

Para utilização do látex a nível industrial, este deve conter especificações padrão a nível das proteínas alérgicas, contendo menos de 200 mg de proteína total por grama de peso seco de látex.<sup>[17]</sup> Para além das alergias provenientes do produto natural do látex, também surgem algumas alergias de contacto, devido aos aditivos utilizados durante o processo de fabrico das luvas, como aceleradores, mas que são muito menos frequentes do que as referidas anteriormente.<sup>[31]</sup>

Os próprios processos de manufatura das luvas, já contém procedimentos específicos para reduzir o conteúdo destas proteínas, descrito em **1.5.2**.<sup>[24, 28]</sup>

## 1.4. Poli-isoprenos

Os poli-isoprenos são polímeros de 2-metil-1,3-butadieno, isopreno. Trata-se de polímeros com cadeia linear longa, que podem ser descritos pela fórmula empírica  $(C_5H_8)_n$ , em que  $n$  pode variar de 150 a 2000000. A polimerização do isopreno pode ocorrer de quatro formas diferentes, dando origem a 1,2-poli-isopreno, 3,4-poli-isopreno, *trans*-1,4-poli-isopreno e *cis*-1,4-poli-isopreno, **Figura 1.3**, apesar de nem todas elas terem aplicabilidade industrial.<sup>[7, 11]</sup>

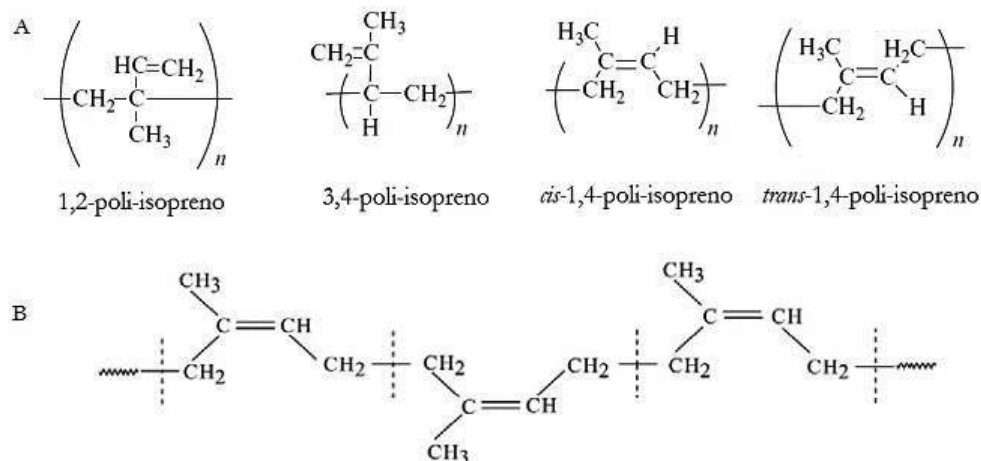


Figura 1.3 – A) Polímeros do isopreno. B) Estrutura molecular do *cis*-1,4-poli-isopreno. Adaptado de [7, 32]

Na borracha de *Hevea*, encontram-se as unidades *cis*-1,4-poli-isopreno, em grande quantidade (97%), 1% *trans*-1,4-poli-isopreno e 2% de unidades 3,4 – poli-isopreno.<sup>[7, 14]</sup> *Cis*-1,4- poli-isopreno, possui uma ligação dupla entre os carbonos C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub>.<sup>[19]</sup> O polímero *cis*-1,4-poli-isopreno, possui propriedades elásticas, devido à irregularidade que resulta da posição da ligação dupla. Já para a configuração *trans*, as propriedades mudam drasticamente, tornando-se num termoplástico sólido, sem aplicação industrial. Na configuração *trans*, a configuração em ziguezague vai facilitar interações entre as cadeias poliméricas, originando um polímero rígido, enquanto que a configuração *cis*, não permite um empacotamento linear destas unidades resultando num comportamento mais flexível. A cristalização da forma *trans* é consistente com a cristalização de outros polímeros.<sup>[7, 11, 33]</sup>

No polímero da borracha, há uma proporção de cerca de 10 000 unidades *cis*-isoprénicas, responsáveis pela porção amorfa, para 3 unidades *trans*, responsáveis pela parte cristalina. Desta proporção, resulta uma estrutura essencialmente amorfa, mas no seu todo devido à presença destas duas diferentes zonas de cristalinidade, resulta numa estrutura semi-cristalina.<sup>[14, 19]</sup> O facto de se tratar de um polímero amorfo, leva-o a apresentar transição vítrea, entre -65 °C e -72 °C.<sup>[11, 19]</sup> A porção cristalina, leva a que exista uma fusão do poli-isopreno aos 28 °C, com uma entalpia de 4,40 kJ/mol.<sup>[7, 13, 17]</sup>

A borracha natural é estável acima dos 200 °C, e só há decomposição significativa do poli-isopreno em isopreno entre os 290 - 300 °C. Quando a temperatura é elevada a 450 °C, o principal produto da pirólise da borracha natural é o DL-limoneno, **Figura 1.4**.<sup>[17]</sup>

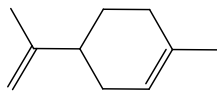


Figura 1.4-Estrutura do DL-limoneno.

### 1.4.1. Borracha natural vs. Borracha sintética

A borracha natural é o quarto recurso natural mais importante, na era da terra moderna, depois do ar, da água e do petróleo. A sua utilidade é diversa, desde os setores militares, dos transportes, industriais e de consumo, havendo muitas patentes mundiais relacionadas com produtos de borracha natural.<sup>[16, 17, 34, 35]</sup>

Possui características e propriedades químicas que se devem em grande parte à sua estrutura e ao seu elevado peso molecular (mais de  $1 \times 10^6$  Da), que lhe permitem ter a capacidade de deformar por ação de uma força e retomar ao seu estado inicial (resiliência), elasticidade, resistência ao impacto e à abrasão, que não conseguem ser mimetizadas pelas borrachas sintéticas. Principalmente, devido à sua durabilidade e resistência, revela ser um dos materiais mais satisfatórios para a produção de luvas.<sup>[16, 26]</sup>

As propriedades mecânicas distintas e superiores da borracha natural, são atribuídas aos constituintes não borrachosos provenientes da planta, que interagem com o poli-isopreno, e influenciam as suas propriedades mecânicas e as condições de processamento antes da vulcanização.<sup>[22, 24, 25, 34]</sup>

Ao longo dos anos têm sido estabelecidos diversos protocolos para a polimerização de borracha sintética.<sup>[23, 36]</sup> Na preparação do látex utilizado na indústria das borrachas sintéticas, não estão contidos os componentes minerais e orgânicos do látex bruto extraído da planta. É a falta deles que impede que os poli-isoprenos sintéticos, obtenham as propriedades dos poli-isoprenos naturais. De uma forma geral a borracha sintética, tem um maior conteúdo de *cis*- 1,4- poli-isopreno.<sup>[24]</sup>

As borrachas sintéticas, obtidas a partir de derivados do petróleo, têm como objetivo melhorar as propriedades da borracha natural, sem apresentarem o conteúdo de proteínas solúveis que causam alergias.<sup>[14, 24]</sup> No entanto as borrachas sintéticas não estão isentas de efeitos alérgicos causados por produtos químicos residuais. Na maioria dos casos estas reações alérgicas revelam-se mais graves do que as causadas pelas proteínas extraíveis.<sup>[37]</sup> Embora a sua

composição química seja quase a mesma da borracha natural, as suas propriedades tornam inviável a manufatura de alguns produtos como luvas cirúrgicas, preservativos, pneus e revestimentos diversos, apresentando menor resistência à tração e à deformação.<sup>[38]</sup>

As luvas de látex, são biodegradáveis, enquanto que a eliminação da maioria das luvas sintéticas requer incineração, que causa libertação de substâncias tóxicas e nocivas para o ambiente.<sup>[37]</sup> Ainda assim, as luvas sintéticas custam na maioria das vezes o dobro das luvas de látex.<sup>[39]</sup>

## **1.5. Luvas Descartáveis**

As luvas descartáveis são bastante comuns. A sua disponibilidade em inúmeras lojas, o seu preço, o facto de se ajustarem à mão, de não causarem perda de mobilidade e sensibilidade aos utilizadores, faz com que sejam utilizadas em inúmeras atividades do dia-a-dia, como barreira protetora, por médicos, donas de casa, estudantes, trabalhadores, etc.<sup>[7, 25, 37]</sup> Todas estas vantagens podem ser apetecíveis para utilização por criminosos, não só pela sua vulgaridade, que os leva a pensar que não são rastreáveis e associáveis a locais e a pessoas, por serem bastante discretas e passarem despercebidas em assaltos e por evitarem a transferência de elementos biológicos inequivocamente identificativos.<sup>[3, 7]</sup> Hoje em dia, a oferta de luvas é diversa, porém as luvas mais comuns, mais baratas e conhecidas são as de látex, borracha natural.

### **1.5.1. Manufatura das luvas de látex**

Para iniciar o processo de manufatura, é necessária a obtenção da matéria prima extraída da seringueira, a borracha natural, látex, como descrito anteriormente em **1.3.**<sup>[25]</sup> Assim que é extraído, o látex, é preservado para evitar pré-coagulação. A combinação de agentes químicos utilizada para este fim, deve suprimir a atividade de microorganismos e ter uma natureza alcalina que permita aumentar a estabilidade das partículas de borracha (através do aumento da carga elétrica negativa). Para preservar o látex por algumas horas são utilizadas doses muito baixas de formalina (0.02 %), sulfato de sódio (0.05 %) e amónia (0.01 %). Esta mistura diluída é adicionada aos copos e baldes para onde o látex é recolhido.<sup>[19, 25]</sup>

Como o látex extraído, possui constituintes resultantes do crescimento da planta e elevado conteúdo em água, este é geralmente ultracentrifugado, a aproximadamente 60 000 g. A força centrífuga crescente, vai permitir a separação dos constituintes da mistura pelo tamanho. Uma vez que as partículas de borracha suspensas são mais leves do que o sêrum onde estão dispersas, estas vão sedimentar mais próximo da tampa do tubo da centrífuga, enquanto que o sêrum se vai apresentar na parte inferior.<sup>[19, 25, 27, 40]</sup> Após a centrifugação é possível diferenciar três fases: o sêrum B, a fração mais densa onde se encontram as partículas não isoprénicas,

principalmente lutóides; sobre esta encontra-se o s erum C, onde estão dispersas algumas vesículas de látex, e na fase superior a este encontra-se o látex.<sup>[19, 25, 27]</sup> As proteínas podem ser encontradas nestas três fases, em quantidades diferentes, mas apresentam-se na sua maioria no B-s erum.<sup>[27]</sup>

O cont duo não isopr nico, vai ver reduzido em grande parte, ao longo do processo de manufatura.<sup>[19]</sup> As proteínas solúveis extraíveis, são removidas na sua grande maioria, mas existe uma pequena fra o que permanece no produto. Algumas delas resistem ao processo de manufatura, outras podem ser eliminadas na totalidade ou na quase totalidade. A quantidade final destas proteínas al rgenas depende sempre das condi es utilizadas ao longo do processo. No fim da ultracentrifuga o, são adicionados sais de am nia,   matéria prima, para evitar o crescimento de microorganismos bacterianos.<sup>[25]</sup>

O processamento da borracha natural, vai ser dividido em quatro passos fundamentais: mastiga o; incorpora o de aditivos ou *compounding*; moldagem e a vulcaniza o, como esquematizado na **Figura 1.5**.

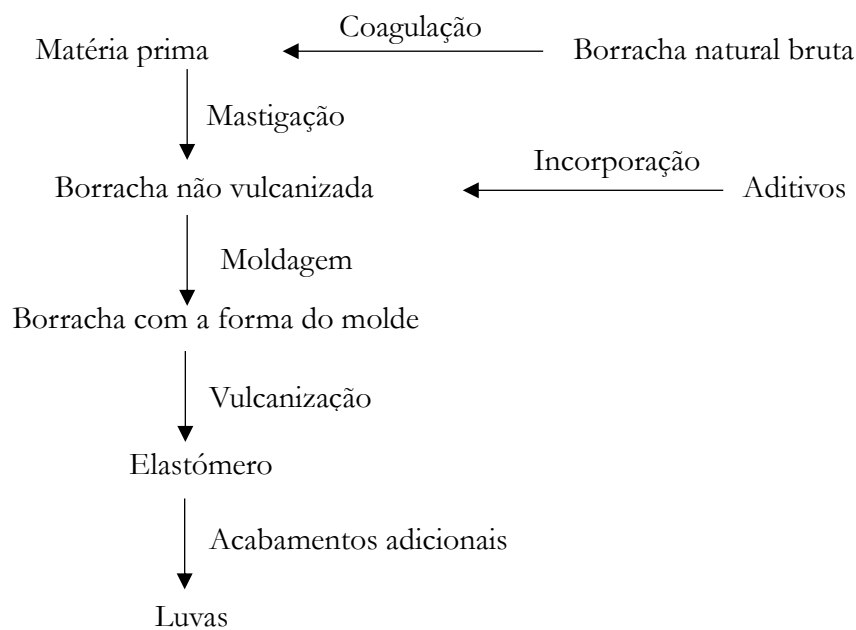


Figura 1.5 – Esquema representativo dos passos principais do processamento de luvas de látex. Adaptado de [11]

A mastiga o destina-se a levar a borracha   consistência necessária para aceitar os aditivos utilizados ao longo de todo o processo de produ o das luvas. Este processo resulta numa diminui o do comprimento médio das cadeias do polímero.<sup>[11, 19]</sup>

Após a mastiga o da matéria prima, segue-se a incorpora o de aditivos. Geralmente a matéria prima, necessita de uma melhoria ou de uma modula o das suas propriedades físicas, para obter o produto final desejado para determinada aplica o bem como uma redu o do custo do processo de fabrico.<sup>[11, 15]</sup> Geralmente o látex   deixado amadurecer durante um período

de 24 a 36 horas, numa mistura de enxofre, óxido de zinco, aceleradores, pigmentos, estabilizadores, agente de desengorduramento e antioxidantes.<sup>[40]</sup>

### 1.5.1.1. Aditivos

Os aditivos são utilizados em pequenas quantidades, para melhorar o processamento, o desempenho, a aparência, durante o processo de fabrico e a utilização do material.<sup>[7, 41]</sup> Nesta etapa a presença de borracha na forma cristalina, vai dificultar a sua incorporação com os aditivos, logo esta deve ser aquecida antes de se realizar a mistura.<sup>[11]</sup> Os aditivos típicos podem ser divididos de acordo com a sua função: orgânicos ou inorgânicos, podem melhorar o enchimento, auxiliar no processamento, ter ação de coagulantes, de agentes antioxidantes, estabilizadores, diluentes, plastificantes, aceleradores, entre outros.<sup>[7, 11]</sup>

Os enchimentos, *fillers* do inglês, servem para melhorar o desempenho mecânico da matriz polimérica, aumentando a resistência ao impacto mecânico e à força tênsil. A finalidade básica é preencher o composto, aumentando o seu volume a baixo custo.<sup>[7, 11, 41]</sup> São predominantemente inorgânicos, como o talco, o carbonato de cálcio, a sílica e o dióxido de titânio, entre outros. Uma vez que são utilizados em quantidades consideráveis, o seu preço deve ter em consideração o efeito funcional resultante nos itens onde é utilizado.<sup>[1, 7, 11, 41]</sup> O carbonato cálcio, em termos de peso, é um dos enchimentos mais importantes, utilizados em borrachas. Pode ser utilizado em substituição de pigmentos brancos para obter brilho, sendo bastante resistente ao desgaste. Outro aditivo muito utilizado, é o talco, que apresenta a sua estrutura na forma de folhas finas de hidróxido de magnésio intercaladas com sílica, originando um equilíbrio entre rigidez e resistência. Alta pureza deste composto, proporciona estabilidade térmica a longo prazo.<sup>[41]</sup> A borracha natural pode, no entanto, ser composta sem qualquer enchimento, para dar um material vulcanizado com grande capacidade de deformação e resistência.

Os plastificantes são utilizados para modular a flexibilidade dos polímeros, através do incremento da mobilidade das macromoléculas, aumentando a capacidade do polímero ser trabalhado, e a sua dispensabilidade. Os plastificantes devem ser não voláteis, inertes, baratos, não tóxicos e compatíveis com o sistema polimérico onde vão ser inseridos. A sua adição pretende diminuir a viscosidade, e a temperatura de transição vítrea.<sup>[7, 11]</sup> A migração deste tipo de aditivos para fora do polímero deve ser evitada, uma vez que, pode aumentar a rigidez do material, o que reduz o efeito do plastificante. Plastificantes de baixo peso molecular como os ftalatos, são comumente utilizados na produção de luvas de látex sintéticas.<sup>[7, 11, 42]</sup> O seu baixo peso molecular faz com que tenham alguma tendência para migrar. Os plastificantes

oligoméricos têm sido introduzidos no mercado com sucesso, porque são eficientes a melhorar a flexibilidade da matriz polimérica, e ao mesmo tempo, dado que o seu tamanho é superior ao de os ftalatos, migram com maior dificuldade para fora do material. Não são encontrados nas luvas de látex.<sup>[11]</sup>

Os estabilizadores, são outro grupo de aditivos muito utilizados. Têm o papel de melhorar as propriedades mecânicas e proteger os polímeros da degradação, nomeadamente oxidativa. A degradação é normalmente despoletada pela exposição a temperaturas elevadas ou à radiação ultravioleta. Nestas condições, as reações químicas podem começar por segmentar a cadeia, com diminuição do peso molecular e alterando as propriedades. Como os estabilizadores térmicos são muitas das vezes utilizadas aminas e fenóis. Este grupo não é encontrado nas luvas de látex.<sup>[7, 11]</sup> São exemplos de antioxidantes utilizados para a produção de luvas, o *Vulcanox BFK* e o *Wingstay L* (**Figura 1.6**), ambos polifenóis que dão proteção contra ataques de oxigénio, evitando a degradação e descoloração do produto durante o processamento e armazenamento.<sup>[43]</sup>

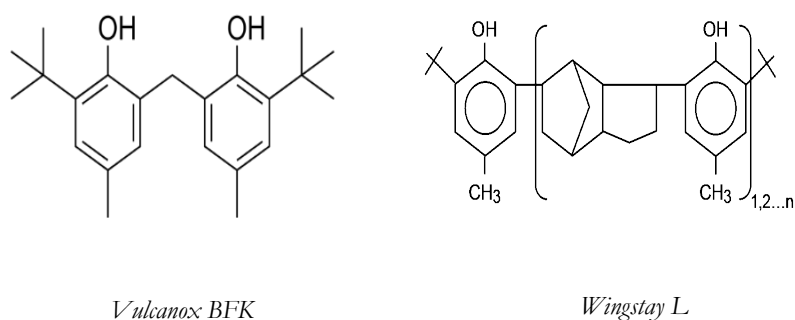


Figura 1.6– Representação das estruturas químicas para os antioxidantes polifenólicos *Vulcanox BFK* e *Wingstay L*. Adaptado de [44, 45]

Os corantes e pigmentos constituem outro grupo de aditivos. São utilizados na indústria polimérica para conferir aos materiais um aspeto mais agradável e comercial. Os consumidores são bastante rigorosos neste aspeto, na maioria dos casos a compra dos polímeros tem em conta a sua aparência final. A homogeneidade destes aditivos, é importante para evitar alguma degradação ao longo do tempo. Um requisito fundamental para a utilização destes aditivos, é que sejam resistentes à oxidação e à luz UV, de forma a que o aspeto do material permaneça o mais inalterado possível dentro do seu tempo de vida útil.<sup>[7, 11]</sup>

Além destes aditivos, para a vulcanização da borracha natural, descrita em **1.5.2**, são-lhe também adicionados um conjunto de agentes de cura. A etapa seguinte, será a moldagem da mistura obtida na aditivação.

O compósito obtido, após a aditivação, é colocado em depósitos de grandes dimensões, onde os moldes das luvas vão ser inseridos, como mostrado na **Figura 1.7**.<sup>[7, 15, 25, 39]</sup>



Figura 1.7- Representação do processo de imersão das luvas no compósito de látex. Retirado de [46]

Antes de serem imersos no compósito de látex, os moldes são mergulhados numa solução coagulante, a 52°- 59 °C, com nitrato de cálcio, cloreto de cálcio e nitrato de zinco. Estes constituintes vão permitir formar uma camada uniforme e homogénea do látex. A solução coagulante contém também um agente de libertação do molde, carbonato de cálcio ou carbonato de magnésio e um agente molhante como *Surfynol TG*, *Teric 320* ou *Triton X100*. [40, 43, 47].

Após o revestimento dos moldes com coagulante, estes são secos num forno, entre 10 a 15 segundos, e depois são mergulhados nos tanques com o compósito de látex.

As partículas de látex carregadas negativamente, são desestabilizadas devido à presença de iões positivos em solução, agregando-se. O carbonato de cálcio insolúvel é depositado na superfície do molde atuando como agente de libertação.<sup>[48]</sup>

Forma-se uma camada sobre o molde, que passa por algumas lavagens com água quente e detergente, para remover o excesso de coagulante utilizado, bem como proteínas solúveis. [25, 40, 43] A quantidade de coagulante, e o tempo de deposição no molde vão determinar a espessura da luva.<sup>[15, 43]</sup>

Em seguida os moldes são inseridos nos fornos, onde vai decorrer a vulcanização. [7, 15, 25, 43]



### 1.5.1.2. Vulcanização

A vulcanização é um dos passos fundamentais na manufatura das luvas. Consiste na formação de reações cruzadas com o enxofre na presença de aceleradores e antioxidantes a elevada temperatura, nos pontos de insaturação da molécula do poli-isopreno, **Figura 1.8**. Vai permitir a transformação da mistura formada anteriormente num elastómero, reduzindo a quantidade de deformação permanente, e ao mesmo tempo permitir uma deformação instantânea eficiente e reversível. Como resultado vão ser melhoradas as características para o processamento e manufatura.<sup>[7, 15, 17, 19, 49, 50]</sup> Geralmente, o enxofre é adicionado, 1 a 5 % em peso, levando à transformação das cadeias lineares de isopreno numa rede tridimensional.

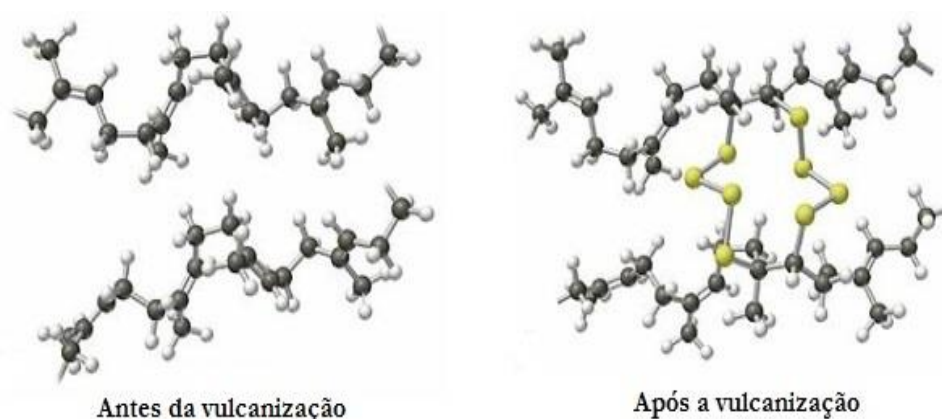


Figura 1.8- Alterações estruturais na borracha durante o processo de vulcanização. Adaptado de [51]

O mecanismo de reação do enxofre com a borracha, passa primeiramente pela formação de um agente de sulfuração ativo a partir de enxofre, aceleradores, ativadores (óxido de zinco (ZnO) ou óxido de magnésio (MgO), e ácido esteárico ou um substituto como ZEH (2-etil hexanoato de Zinco), e um antioxidante (*Wingstay L* e *Vulcanox BFK*).<sup>[43]</sup> Dá-se a formação de um intermediário polissulfídico, entre os hidrogénios do hidrocarboneto da borracha dos grupos metilo ou metileno, com o enxofre, levando à formação das ligações cruzadas de enxofre. Os ativadores de vulcanização devem ser mantidos em concentrações suficientes para se obterem propriedade ótimas da borracha. Os óxidos metálicos como o ZnO e o MgO, são fundamentais para potenciar o efeito do enxofre e reduzir o tempo necessário para a vulcanização. Todas estas substâncias químicas participantes na vulcanização são adicionadas à borracha durante a aditivação.<sup>[19, 49, 50]</sup>

As sulfonamidas são os aceleradores mais utilizados na vulcanização da borracha natural, porque permitem obter uma elevada taxa de vulcanização. As sulfonamidas mais vulgarmente utilizadas são a N-ciclohexil benzotiazol-2-sulfenamida (CBS) e os derivados de tert-butilo e morfilo (TBBS e MBS, respetivamente). Em alguns casos, também são utilizados aceleradores de tiazol, como o mercaptobenzotiazol (MBT) ou o dissulfeto de mercaptobenzotiazol (MBTS).

É possível encontrar outros aceleradores como os dissulfuretos de tiuramo como o TMTD (dissulfureto de tetrametiltiuramo), que são utilizados como dadores de enxofre em sistemas em que é necessária resistência ao calor e como aceleradores secundários para aumentar a taxa de vulcanização.<sup>[19]</sup> O TMTD, faz parte da família dos ultra-aceleradores que permitem a cura da borracha a temperaturas moderadas e pode ser utilizado na ausência de enxofre.<sup>[11]</sup> Podem ser adicionados outros aceleradores como, ZMBT também conhecido como *Captax* (2-mercaptobenzotiazol de zinco) ou difenil guanidina (DPG).<sup>[11, 43, 52]</sup> A escolha do acelerador está dependente da taxa de vulcanização requerida pelo produtor, bem como da relação preço/qualidade que pretende ser obtida.<sup>[53]</sup>

Na **Figura 1.9**, encontram-se representadas as estruturas químicas dos aceleradores descritos anteriormente.

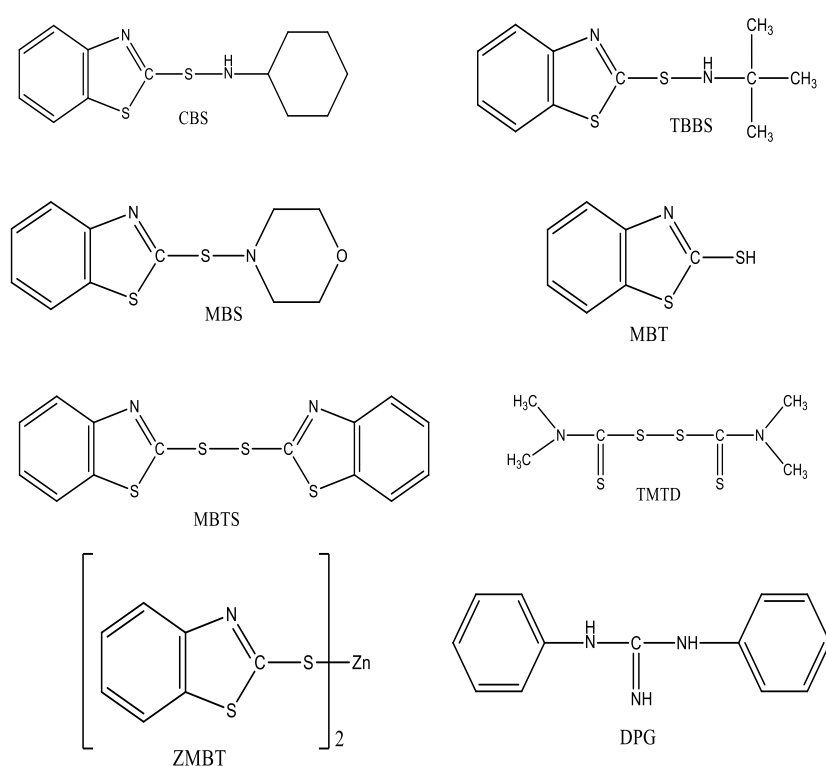


Figura 1.9- Estruturas químicas dos aceleradores CBS, TBBS, MBS, MBT, MBTS, TMTD, ZMBT e DPG. Retirado de [53]

A mistura é aquecida num forno, entre 100 °C e 120 °C, durante 10 segundos, para o material assentar no molde.<sup>[17, 43, 50]</sup> A junção de uma dispersão de enxofre com um acelerador e óxido de zinco permite obter produtos finais com boa qualidade de resistência à tração, bem como um aumento da taxa de vulcanização. A classe de aceleradores escolhida vai determinar a que temperatura o enxofre fica ativo.<sup>[15]</sup>

A estrutura das reticulações bem como a sua extensão, tem efeitos muito importantes nas propriedades físico-químicas da borracha. Quanto maior a quantidade de ligações cruzadas, maior será a resistência à tração, maior será a resiliência, bem como a capacidade de recuperação

da deformação à temperatura ambiente. No entanto a resistência à temperatura e à oxidação são limitadas.<sup>[17, 19, 49, 50]</sup> Também é possível realizar a vulcanização sem enxofre, com peróxidos orgânicos, benzoquinonas, uretanos e algumas resinas.<sup>[15, 19, 49]</sup>

Os sistemas de vulcanização, são desenvolvidos de uma forma geral, por tentativa e erro e cada companhia desenvolve as suas próprias metodologias, de acordo com as necessidades dos clientes. É importante salientar que a vulcanização só pode decorrer após o artigo de borracha estar inserida no molde com a forma final pretendida, uma vez que o resultado final deste processo leva a uma borracha insolúvel que não pode fluir.<sup>[15, 49]</sup>

Na **Tabela 1.1** encontra-se um exemplo de uma mistura usada num processo de vulcanização.

Tabela 1.1– Composição de um sistema de vulcanização para a produção de luvas de látex. Adaptado de [54]

Formulação	Massa por cem partes de borracha
Borracha	100
Ácido esteárico	1
Óxido de Zinco	5
Aceleradores (ex: CBS)	1
Enxofre	1.5

Após a vulcanização, os moldes revestidos com o látex passam por um ou mais fornos de ar quente para gelificar a película. Os excedentes químicos do processo de produção e as proteínas extraíveis, são removidos por sucessivas lavagens em água quente e detergente.<sup>[40, 43]</sup> O passo final envolve a remoção das luvas dos moldes através de jatos de ar.<sup>[40]</sup>

Os possíveis aditivos utilizados ao longo do processo de manufatura de luvas de látex, encontram-se sumariados na **Tabela 1.2**.

Tabela 1.2– Aditivos utilizados no processo de manufatura das luvas, e a sua respetiva função. [15, 19, 25, 40, 43, 53]

<b>Aditivos</b>	<b>Função</b>
Sulfato de Sódio, Formalina, Amónia	Preservação do látex
Carbonato de Cálcio	<i>Filler</i> e agente de libertação do molde
Carbonato de Magnésio	Agente de libertação do molde
Nitrato de Cálcio, Cloreto de Cálcio, Nitrato de Zinco	Coagulante
<i>Surfynol TG, Teric 320, Triton X100</i>	Agente molhante
$S_g$	Agente de reticulação
CBS, TBBS, MBS, MBT, MBTS, TMTD, ZMBT, DPG, ZEH	Aceleradores de vulcanização
ZnO, MgO, Ácido Esteárico	Ativador de vulcanização
<i>Vulcanox BFK, Wingstay L</i>	Antioxidante

### 1.5.2. Protocolos secundários no processo de manufatura

Existem ainda processos secundários que podem ser adotados ou não, na produção, o que está dependente do objetivo e da razão preço/qualidade.<sup>[40, 43]</sup> Estes protocolos são utilizados para melhorar as propriedades das luvas, desde desproteínização enzimática, tratamento com cloro nas luvas sem aplicação de pó, aplicação de revestimentos, entre outros. [25, 40, 55]

A redução de proteínas é realizada quando o látex se encontra líquido e pode ser feita por meios físicos, centrifugação e por tratamento enzimático com recurso a uma enzima proteolítica.<sup>[15, 25, 37]</sup>

O tratamento com cloro, bromo ou com uma solução de hipoclorito de sódio, é utilizado para produzir artigos de látex sem proteínas extraíveis, funcionando também como alternativa à adição de pó, amido ou talco, para a redução de aderência nas próprias luvas. [15, 25, 37, 43] O tratamento de halogenação para reduzir a aderência é mais eficiente, uma vez que é permanente, enquanto que os pós com o manuseamento e uso são eliminados. Esta alternativa de tratamento, pode ser identificada por infravermelho, pela presença de bandas adicionais de modos vibracionais envolvendo átomos de cloro e bromo.<sup>[15, 37]</sup> Também surgem tratamentos alternativos, como o revestimento da luva interiormente com um polímero, para reduzir a resistência. A luva é revestida com um hidrogel, de poliuretano acrílico, um polímero de silicone, ou uma mistura de polímeros. Em casos mais recentes surgem revestimentos de misturas como copolímeros de 2-hidroxietilmetacrilato com ácido metacrílico (MAA) ou com 2-etilhexilacrilato

(EHA).<sup>[43]</sup> Em alguns casos pode ser utilizada uma abordagem dupla, em que primeiro se reveste o interior da luva e exteriormente é aplicado o tratamento com cloro.<sup>[40, 56, 57]</sup>

## **1.6. Análise de luvas de látex em contexto forense (revisão de literatura)**

Como se mostrou nas secções anteriores, ao longo do processo de manufatura há diversos fatores, que podem ser fundamentais para a discriminação e diferenciação de luvas de látex. O primeiro, será a qualidade do látex obtido que estará dependente de vários fatores externos, como a idade da árvore, as condições climáticas, a frequência de recolha, manutenção e tratamento das seringueiras.<sup>[19]</sup>

Em segundo lugar a aditivização, pode ser variável tanto em quantidade como em qualidade de aditivos, de produtor para produtor. A maquinaria utilizada também pode ser um fator de variabilidade, uma vez que cada indústria ou empresa, terá a sua própria máquina de produção, e na maioria dos casos, cada uma delas ou cria a sua própria máquina ou adquire máquinas criadas por outras empresas e faz alterações que lhe sejam favoráveis. É também de realçar, que os contaminantes presentes na maquinaria também podem ser variáveis, bem como as marcas de manufatura deixadas pelas respetivas máquinas.<sup>[19, 25, 48]</sup>

O processo de manufatura segue um conjunto de passos gerais, descritos em **1.5.1**. No entanto, pode sofrer algumas alterações dependendo do produtor, que lhe pode adicionar passos extra que confirmam alguma variabilidade ao produto final, como, adição de pó nas luvas, tratamento com cloro, aplicação de revestimentos, tratamento enzimático, entre outros. É todo este conjunto de pontos de variabilidade que pode permitir a diferenciação das luvas de látex, de marcas diferentes ou iguais. No âmbito da análise forense a questão que se coloca será a de, com elevada probabilidade responder à questão: a luva X (ou um vestígio) provém da caixa encontrada em casa ou nos pertences do suspeito / a luva X não pertence à caixa encontrada em casa ou nos pertences do suspeito; o fragmento da luva pertence às luvas da caixa encontrada em casa do suspeito / o fragmento de luva não pertence às luvas da caixa encontrada em casa ou nos pertences do suspeito.<sup>[1]</sup>

Na análise de luvas de látex em contexto forense, como para outro tipo de evidências, desde o local do crime, até à análise laboratorial, devem ser seguidos um conjunto de protocolos para manter a integridade das provas. No contexto do local do crime, os investigadores seguem uma abordagem sistemática e sequencial, na recuperação dos itens. Em primeiro lugar, deve-se garantir que a prova é identificada, fotografada e catalogada. Seguidamente, as evidências macroscópicas devem ser recolhidas, como fibras ou vestígios inorgânicos, de acordo com os protocolos de recolha estabelecidos, mas sempre tendo em atenção a existência de impressões

digitais, manchas de sangue ou fluídos biológicos, que são tidas como prioritárias para recolha. Deve-se garantir que os itens são preservados de forma a permanecerem, na medida do possível, no seu estado original, para que em tribunal possam ser produzidos nas condições em que foram encontrados.<sup>[3,7]</sup> No laboratório, é feita a observação macroscópica das luvas, num papel branco. São observadas a cor, a forma, os defeitos ou marcas existentes. São medidas as dimensões da luva, na zona do punho e dedos, e também são realizadas medidas da sua espessura. Em seguida, são feitas observações ao microscópio, onde se analisa a textura, bem como a presença de pó.  
[6, 58]

Para identificar a variabilidade causada pelo processo de manufatura, é necessário estabelecer um protocolo analítico extensivo que permita caraterizar as luvas de látex. Em primeiro lugar devem ser avaliadas as caraterísticas gerais, e só depois partir para as caraterísticas individualizadoras, que são mais informativas e discriminatórias.<sup>[3,6]</sup> Uma vez que cada produtor usa a sua própria formulação para a produção de luvas, o conhecimento da formulação seria uma peça de informação muito importante, e pode ser obtida de diversos modos, no entanto algumas vezes requer degradação da amostra.<sup>[1,7]</sup>

Na caraterização de um material polimérico, de um modo geral, começa-se por identificar a matriz polimérica, e os aditivos, e por fim os parâmetros dependentes do processamento, como por exemplo, a cristalinidade, a mobilidade da cadeia, polimorfismo, marcas de processamento, etc. Vários métodos analíticos, como exemplificado na **Tabela 1.3**, podem fornecer informação relevante.<sup>[7]</sup>

Tabela 1.3- Métodos analíticos utilizados para a análise dos materiais poliméricos em contexto forense. Adaptado de [1, 7]

<b>Método analítico</b>	<b>Alvo da análise</b>
Infravermelho ( <b>IR</b> )	Matriz polimérica; Aditivos
Termogravimetria ( <b>TGA</b> )	Matriz polimérica; Aditivos
Calorimetria Diferencial de Varrimento ( <b>DSC</b> )	Matriz polimérica; Aditivos
Ressonância Magnética Nuclear no domínio do tempo ( <b>TD-NMR</b> )	Matriz polimérica; Aditivos
Difração de raios-X ( <b>XRPD</b> )	Matriz polimérica; Aditivos
Microscopia com luz polarizada ( <b>PLM</b> )	Contaminantes; Marcas de fabrico
Microscopia Eletrónica de Varrimento ( <b>SEM</b> )	Aditivos; Morfologia

A presença de contaminantes e as marcas de fabrico, podem ser fatores determinantes para a diferenciação de polímeros de marcas diferentes, que podem ser analisadas por PLM. A morfologia e composição também pode ser alterada pela formulação utilizada. Estas alterações

podem ser visualizadas por SEM. Os estudos desenvolvidos por PLM e SEM, na composição e morfologia, de filmes de polietileno, podem ser aplicados no contexto forense para as luvas de látex.<sup>[59, 60]</sup>

Diversos estudos foram publicados que visam a caracterização da borracha natural, em diversos contextos, desde a análise da composição até à microestrutura, como matéria prima utilizada para diversas aplicações. Estes estudos elementares da borracha natural, fornecem informações base, que permitem edificar e fundamentar possibilidades e conceitos fundamentais para aplicações poliméricas futuras, da borracha natural.<sup>[22, 43, 61]</sup>

Rao *et al* em 2008, analisaram o comportamento térmico de misturas de quitosano e borracha natural. Este estudo, evidencia as alterações provocadas pelas diferentes razões da mistura destes dois polímeros no seu comportamento térmico e na temperatura de transição vítrea,  $T_g$ . Estes resultados, permitem prever em análises futuras, a possibilidade de registar alterações no comportamento de degradação térmica e em valores de  $T_g$ , em luvas de látex, devidas a diferenças de formulação utilizada, por exemplo.<sup>[62]</sup>

Sébastien Rolere *et al.*, em 2015, analisaram o conteúdo proteico e lipídico, em simultâneo, na borracha natural com recurso a FTIR. Identificaram e quantificaram, os diversos componentes não isoprénicos na composição da borracha natural, responsáveis pelas propriedades superiores relativas às borrachas sintéticas.<sup>[22]</sup>

A caracterização das metodologias de fabrico das luvas, tem vindo a ser desenvolvida ao longo dos anos. Sumit Sen *et al.*, em 2001, desenvolveram um estudo para a caracterização de luvas de látex tratadas com cloro, no sentido de avaliar o impacto que este tratamento tinha no produto final. Analisaram também a homogeneidade do conteúdo dos compostos utilizados na manufatura, ao longo da luva.<sup>[37]</sup>

A aplicabilidade das luvas de látex em diversas frentes, faz com que surjam estudos da caracterização da sua eficácia, como barreiras protetoras. Jun Kyun Oh *et al.*, em 2016, analisaram a possibilidade de contaminação, ou de transmissão de agentes patogénicos com a utilização de luvas, na segurança e higiene alimentar, recorrendo a microscopia eletrónica de varrimento, SEM. Esta técnica permite analisar a morfologia das luvas de látex, o que poderá também ser de interesse em contexto forense.<sup>[63]</sup>

As luvas de látex até há uns anos atrás, não eram vistas como tendo relevância forense, devido ao seu carácter vulgarizado resultante da produção industrial. Estes artigos são muito similares em estrutura e propriedades, mas pode, no entanto, existir um certo grau de diferenciação entre eles, como se mostrou nas secções anteriores, devido às variações na matéria prima, no processo de fabrico e nos aditivos utilizados.<sup>[1, 7]</sup>

Em contexto forense, a informação é mais limitada, mas ao longo dos últimos anos, Valerio Causin *et al.*, têm desenvolvido alguns estudos de caracterização que demonstram a

relevância forense de luvas de látex. Em 2009, Valerio Causin *et al.*, desenvolveram um estudo de análise térmica, por calorimetria diferencial de varrimento e termogravimetria, em que foram analisadas diferentes luvas de látex. As amostras foram analisadas em atmosfera oxidativa e em ambiente inerte, atmosfera de N<sub>2</sub>, permitindo distinguir entre três e duas etapas de degradação, respetivamente.

Foram recolhidas amostras cegas, para testar o carácter discriminante das metodologias, e foi possível fazer a atribuição das marcas das luvas, através dos seus perfis térmicos. Os resultados permitiram concluir que se trata de um método eficaz na discriminação de luvas, e com potencial aplicação prática.<sup>[61, 64]</sup>

Outra metodologia proposta por Valerio Causin, em 2011, sugere a discriminação de luvas de látex, em contexto forense, com recurso à ressonância magnética nuclear no domínio do tempo, TD-RMN. Este estudo surge como método de comparação entre luvas encontradas em locais do crime, com luvas encontradas nas residências dos suspeitos, vindo complementar o estudo realizado em 2009. Neste caso propõe-se a comparação destes itens com base no tempo de relaxação T<sub>2</sub> e no conteúdo protónico, que são parâmetros únicos para cada formulação da matéria prima. Foi possível distinguir 88% das amostras, demonstrando ser promissor na discriminação de luvas de látex.<sup>[9]</sup>

## 1.7. Objetivo

Em contexto forense, são encontradas, muitas vezes, luvas ou fragmentos de luvas que haverá interesse em identificar ou excluir por comparação com material apreendido a um suspeito.<sup>[3, 6, 7]</sup>

O objetivo deste trabalho é a investigação da viabilidade de discriminação de luvas de látex, indistinguíveis a olho nu, usando uma abordagem multidisciplinar, que combina metodologias analíticas que requerem quantidade reduzida de amostra e pouca preparação, nomeadamente espectroscopia de infravermelho no modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR), calorimetria diferencial de varrimento (DSC), termogravimetria (TGA), difração de raios-X de pó (XRPD) e ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (TD-RMN), com métodos de análise estatística multivariada.



# Capítulo 2

Materiais e Métodos



## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Materiais

Para a recolha das amostras utilizadas neste trabalho, foram adquiridas caixas de luvas de látex de seis marcas diferentes, em pequenas lojas ou supermercados. De cada uma destas marcas, foram recolhidas duas caixas com o mesmo número de lote, excetuando-se a marca Solgant, para a qual só foi adquirida uma caixa. Na **Tabela 2.1**, apresentam-se as marcas das luvas, o local da sua compra, o número de unidades em cada caixa, e o lote, respetivamente.

Tabela 2.1- Identificação das luvas de látex utilizadas neste trabalho.

<b>Luvas de látex</b>	<b>Local de compra</b>	<b>Número de unidades</b>	<b>Lote</b>
Vileda	E. leclerc - Figueira de Foz	10	23036501
Vileda'	E. leclerc - Figueira de Foz	10	23036501
Home 7	Pingo Doce - Soure	10	Não definido
Home 7'	Pingo Doce - Soure	10	Não definido
Silmoar	Baú da Casa - Soure	8	1514016
Silmoar'	Baú da Casa - Soure	8	1514016
Luna	Lapo e Temido - Soure	8	30068597
Luna'	Lapo e Temido - Soure	8	30068597
Spontex	Intermarché - Soure	50	L12520003
Spontex'	Intermarché - Soure	50	L12520003
Solgant	Lapo e Temido - Soure	100	3203101

As amostras foram denominadas pela respetiva marca. Servindo como exemplo geral, luvas da marca Vileda, foram denominadas de Vileda. Já as luvas retiradas da segunda caixa da mesma marca, com o mesmo lote, foram denominadas de Vileda'. De cada uma das caixas, foram retiradas duas luvas de forma totalmente aleatória, em que à primeira foi atribuído o número 1 (Vileda 1) e à segunda o número 2 (Vileda 2). Cada uma destas luvas foi analisada em três locais aleatórios distintos, designados de a, b e c (por exemplo, Vileda 1a).

Para a marca Solgant foram recolhidas aleatoriamente 4 luvas da mesma caixa, designadas por 1, 2, 3 e 4, também cada uma delas analisada em três locais aleatórios distintos, denominados de a, b e c.

Para termogravimetria, foi estudada uma luva de cada uma das marcas, submetida a análise em três locais distintos (a, b e c). Em TD-RMN, de cada caixa foram recolhidas duas luvas, cada uma delas submetida a análise em triplicado em dois locais aleatórios distintos (a e

b).

Foram também analisadas oito amostras cegas, fornecidas por um colaborador. As amostras foram denominadas de I – VIII, tendo cada uma delas sido analisada em dois locais aleatórios distintos, designados por a e b.

## 2.2. Métodos de caracterização

Para a caracterização das amostras ao longo deste trabalho, foram utilizados métodos espectroscópicos, como a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier no modo refletância total atenuada (FTIR-ATR, do inglês, “*Fourier transform infrared spectroscopy – attenuated total reflectance*”), métodos de caracterização térmica, como a calorimetria diferencial de varrimento (DSC, do inglês, “*differential scanning calorimeter*”) e termogravimetria (TGA ou TG, do inglês “*termogravimetric analysis*”), métodos cristalográficos, difração de raios-X de pó (XRPD, do inglês “*X-ray powder diffraction*”) e ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (TD-NMR, do inglês, “*time domain nuclear magnetic resonance*”).

### 2.2.1. Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é uma das metodologias mais poderosas para a análise qualitativa de materiais poliméricos.<sup>[7, 65]</sup> Permite caracterizar os materiais com base na interação da radiação eletromagnética na zona do infravermelho, com a matéria. Diferentes grupos funcionais vão ter sinais característicos correspondentes aos respectivos modos de vibração, resultando num espectro único e identificativo para cada molécula.<sup>[65-67]</sup> É possível registrar sinais que resultam de modos vibracionais da matriz polimérica, identificando assim o polímero. A presença de modos vibracionais adicionais dá indicação dos aditivos utilizados na sua produção.<sup>[1]</sup> Alterações na microestrutura do polímero, como nas ligações cruzadas, cristalinidade, quantidade relativa dos constituintes, podem ser visualizadas por variações de intensidade dos modos vibracionais.<sup>[68]</sup> Esta metodologia, é bastante útil, pois como pouca quantidade de amostra, sem preparação, pode permitir obter informações sobre a formulação e microestrutura.<sup>[1, 7, 37]</sup>

A radiação eletromagnética do infravermelho pode ser subdividida em três zonas principais, o infravermelho próximo ( $25000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ), o infravermelho médio ( $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) e o infravermelho distante ( $400 - 10 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[66, 67]</sup> Neste trabalho, a gama de estudo será o infravermelho médio, onde é feito o estudo das vibrações fundamentais. A absorção de

radiação na zona do infravermelho pelas moléculas, só acontece se o modo vibracional for acompanhado de variação do momento dipolar, e obviamente se a energia de radiação fornecida for igual à diferença energética entre os níveis vibracionais.<sup>[67, 69, 70]</sup>

A refletância total atenuada, geralmente, é utilizada quando as amostras são difíceis de analisar. É ideal para estudar a superfície das amostras, em vários estados físicos, com tratamento quase nulo e com pouca quantidade de amostra, o que se torna ideal em contexto forense.<sup>[67]</sup> Em ATR, o feixe de radiação no infravermelho incide num cristal (diamante, germânio, ZnSe, etc), com elevado índice de refração. A amostra encontra-se posicionada sobre o cristal e pressionada contra ele. A radiação incide na interface cristal/amostra com um ângulo superior ao ângulo crítico, sendo o feixe refletido totalmente. O feixe penetra na amostra, para além da superfície, e esta absorve seletivamente radiação, dependendo da energia dos níveis vibracionais dos componentes da amostra e da regra de seleção. A radiação chega ao detetor na forma atenuada, originando um espectro com características da amostra analisada.<sup>[7, 65, 67]</sup> Na **Figura 2.1**, encontra-se representado o modo de funcionamento do aparelho de ATR.

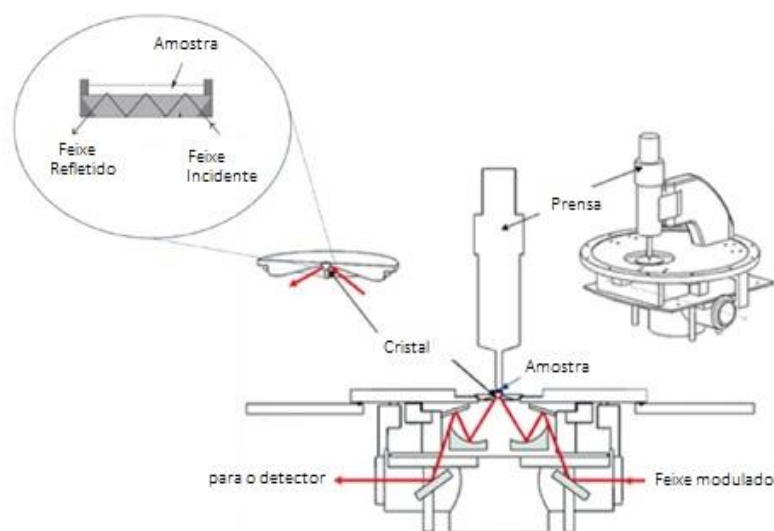


Figura 2.1– Esquema representativo do funcionamento de um acessório de ATR. Adaptado de [71]

### Condições experimentais:

Para recolha dos espectros ATR, foi utilizado um espectrómetro Thermo Scientific Nicolet 380, com transformada de Fourier, utilizando um detetor DTGS. O acessório ATR utilizado, foi o Smart Orbit Diamond ATR da Thermo Scientific Nicolet, com um cristal de diamante de uma reflexão, que permite obter espectros num gama de  $30000 - 200 \text{ cm}^{-1}$ .

A amostra em análise é colocada sobre o cristal, numa área de cerca de  $13 \text{ mm}^2$ , onde posteriormente é pressionada com a torre de pressão. O software utilizado para adquirir os espectros foi o OMNIC 8.0 Thermo Scientific. Foi utilizada uma resolução de  $2 \text{ cm}^{-1}$ , 128 scans, entre os  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2.3. Métodos de análise térmica

Os métodos de análise térmica compreendem um conjunto de técnicas que avaliam uma propriedade do material em função da temperatura. Têm como objetivo estabelecer uma relação entre propriedades físico-químicas e a temperatura.<sup>[72-74]</sup>

De forma geral, as amostras são colocadas numa cápsula ou num cadinho, que é inserido num forno sujeito ao programa de temperatura desejado e sobre condições controladas.<sup>[74]</sup>

As técnicas de análise térmica, são muito úteis no estudo de materiais poliméricos. Os resultados obtidos tanto por DSC como por TGA, estão dependentes da formulação utilizada, podendo ser afetados por ligeiras variações na aditivação. A quantidade de amostra necessária para fazer estas análises, entre 5 e 10 mg, de forma geral é facilmente obtida na recolha de luvas nos locais do crime.<sup>[7, 10]</sup>

### 2.3.1. DSC

A calorimetria diferencial de varrimento possibilita a caracterização de polímeros, dando informação sobre transições físicas, transições vítreas, cristalização, fusão por exemplo, e das possíveis reações químicas que acontecem em diferentes condições térmicas. Nos polímeros, a temperatura e o calor latente das transições dependem da estrutura do material e de como essa estrutura foi obtida. A presença de aditivos na formulação pode ser detetada no termograma, porque estes degradam ou evaporam quando aquecidos, ou porque modificam o comportamento térmico da matriz, alterando a temperatura de transição vítrea, por exemplo.  
[1, 7, 8, 10, 72, 73]

O mecanismo de operação do DSC utilizado neste trabalho, foi o de potência compensada, representado na **Figura 2.2**. Neste modo, a amostra e a referência são colocadas em fornos diferentes, e submetidas ao mesmo programa de temperatura. Ao longo do tempo, qualquer diferença de temperatura entre elas é detetada por sensores termopares que se encontram em cada forno. Para a amostra e a referência se encontrarem à mesma temperatura, o aparelho ajusta a potência fornecida a cada forno. As diferenças ajustadas, o sinal medido, coincidem com a quantidade de energia absorvida ou irradiada pela amostra de acordo com os processos endotérmicos e/ou exotérmicos, que nela ocorrem, permitindo assim, obter informação qualitativa e quantitativa da amostra.<sup>[72, 73, 75]</sup>

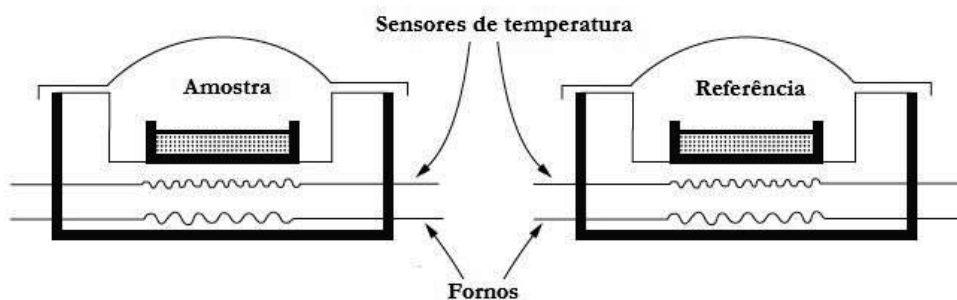


Figura 2.2– Esquema representativo do bloco calorimétrico de um DSC de potência compensada. Adaptado de [72]

Como se referiu, na área dos polímeros, a temperatura e o tipo de transições entre os diferentes estados físicos, estão dependentes da estrutura do material. O grau de cristalinidade também pode ser identificado pelas transições existentes. A presença de aditivos, pode ser detetada no termograma, devido a alterações que induzem no comportamento térmico da amostra.<sup>[1, 7]</sup>

O DSC apresenta-se como um método muito utilizado em diversas áreas da ciência e tecnologia de materiais. Permite a obtenção de resultados com pouca quantidade de amostra e com preparação muito reduzida, o que geralmente é um entrave noutras metodologias, e também a nível forense. Além disto, estes aparelhos são bastante comuns nos laboratórios académicos e industriais, facilmente manipuláveis e com uma vasta gama de temperaturas de trabalho.<sup>[7, 73]</sup>

### Condições experimentais:

O calorímetro utilizado neste trabalho foi um Perkin Elmer Pyris 1, de potência compensada. Foi utilizado He gasoso como gás de purga, com um fluxo constante de 20 mL/min. Como acessório de arrefecimento do calorímetro, foi utilizado um Cryofill da Perkin Elmer, com N<sub>2</sub> líquido. O software utilizado para a recolha dos dados obtidos foi o Pyris Manager, versão 3.50.

As amostras foram preparadas com cerca de 4 mg da luva cortada em pequenas porções, em cápsulas de alumínio de 30 µL da Perkin Elmer. Foram ainda preparadas cápsulas de referência, do mesmo tipo, mas vazias. Todas as cápsulas foram seladas, com recurso a uma prensa.

Foram definidos programas de aquecimento dos -125 °C até aos 25 °C, e de arrefecimento dos 25 °C aos -125 °C, a uma taxa de varrimento linear de  $\beta = |25| \text{ °C/min}$ . Foi efetuada ainda a calibração recorrendo a padrões puros e referenciados pela Merck para cromatografia gasosa, de pureza superior a 99.9 %. Os padrões utilizados foram o ciclo-hexano

( $T_{\text{fus}}=6.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{trs}}= -86.9^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta H_{\text{fus}}= 31.5\text{ J/g}$ ) e o ciclo-pentano ( $T_{\text{fus}}= -93.43\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\Delta H_{\text{trs}}= 8.6\text{ J/g}$ ).<sup>[76]</sup>

### 2.3.2. TGA

A termogravimetria baseia-se na monitorização da massa de amostra, em função da temperatura e/ou do tempo, enquanto esta é submetida a um programa de temperatura definido e atmosfera controlada.<sup>[7, 72, 74]</sup>

A amostra é inserida numa termobalança, que possui um forno e uma balança de precisão incorporada, que permite que a amostra seja simultaneamente pesada e submetida a aquecimento, arrefecimento, ou a um tratamento isotérmico, sempre num ambiente controlado por um gás de purga, como representado esquematicamente na **Figura 2.3**. Como resultado, obtém-se um termograma, que resulta da sequência de etapas de degradação ou adsorção/desorção, que permitem obter informação sobre a estabilidade térmica e composição da amostra, que é estritamente dependente dos seus constituintes. A relação do comportamento térmico com a estrutura, faz com que esta seja uma técnica muito útil a nível forense, permitindo, por exemplo, averiguar a natureza do polímero, a presença de aditivos a partir das alterações de massa observadas. São obtidos diferentes termogramas para itens poliméricos com diferentes formulações. Como o TGA não é uma metodologia seletiva, no caso das amostras se encontrarem contaminadas com material inorgânico, este vai permanecer na massa residual não fazendo parte da formulação do polímero. Nestes casos pode ser necessário um pré-tratamento da amostra.<sup>[1, 7, 64, 72, 74]</sup>

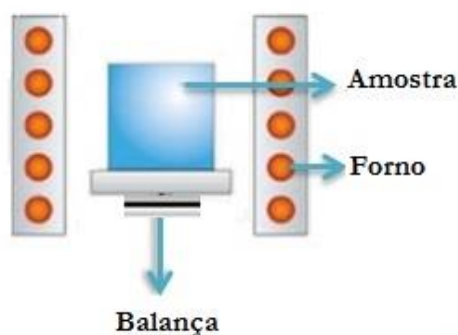


Figura 2.3– Esquema representativo dos componentes principais de um equipamento de termogravimetria. Adaptado de [77]

Esta metodologia de análise é útil na análise forense de polímeros, apesar de resultar em degradação das amostras. Requer pequena quantidade de amostra e uma preparação



relativamente simples. Também possui uma ampla gama de temperatura de trabalho, geralmente até aos 3000 °C.<sup>[7, 74]</sup>

### Condições experimentais:

O aparelho utilizado foi um TG/DTA Perkin Elmer modelo STA6000. O sistema de refrigeração utilizado encontrava-se a 15 °C. Foi utilizada uma purga de N<sub>2</sub> com fluxo constante de 20 mL/min. O programa utilizado para recolha dos termogramas obtidos foi o Pyris Manager.

As amostras foram preparadas em cadinhos de alumina, utilizando-se massas entre 10 - 15 mg, que foram analisadas em ensaios de aquecimento de 20 °C a 800 °C, com uma velocidade de varrimento de 20°C/min.

Foi efetuada calibração com recurso a calibrantes puros e materiais de referência da Perkin Elmer, nomeadamente, para a calibração de temperatura o zinco ( $T_{fus} = 419.217$  °C), estanho ( $T_{fus} = 231.93$  °C) e o índio ( $T_{fus} = 156.6$  °C) e para a verificação da calibração de massa o carbonato de cálcio.<sup>[76]</sup>

## 2.4. XRPD

A difração de raios-X é uma metodologia reconhecida para estudar amostras poliméricas. Permite obter informações qualitativas sobre a matriz polimérica, a sua estrutura, formulação inorgânica, identificar contaminantes presentes e ainda analisar a sua cristalinidade.<sup>[1, 7, 78]</sup>

A difração de raios-X é um fenómeno físico, que resulta da interferência de um feixe de raios-X (radiação monocromática) com uma estrutura cristalina.<sup>[7, 79]</sup> A organização dos constituintes numa amostra cristalina resulta em planos cristalográficos. Quando se dá a incidência de raios-X, estes são dispersos, resultando num padrão de interferências que depende do arranjo da estrutura cristalina. A interação dos raios-X com a estrutura cristalina pode ser explicada pela lei de *Bragg* (**Equação 2.1**).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Equação 2.1}$$

( $n$  é a ordem da difração;  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação raios-X;  $d$  é a distância interplanar num conjunto de planos de uma estrutura cristalina;  $\theta$  é o ângulo de incidência dos raios-X).<sup>[7]</sup>

Considerando dois planos, que estão a uma distância interplanar  $d$  um em relação ao outro, verifica-se uma interferência construtiva só quando os feixes refletidos pelos dois planos estão em fase um com o outro, ou seja, quando a diferença de caminho ótico é igual a um

número inteiro de comprimento de onda. Destas interferências resultam sinais afilados no difratograma. Já para substâncias amorfas, com estruturas desordenadas no espaço, ou seja, sem planos cristalográficos ordenados, as interferências são destrutivas, originando sinais pouco distintos. Assim, cada estrutura dá origem a um padrão de interferências únicas que lhe é característico.<sup>[7, 78, 79]</sup>

Na **Figura 2.4**, apresenta-se um esquema de um difratómetro de raios X.<sup>[7]</sup>

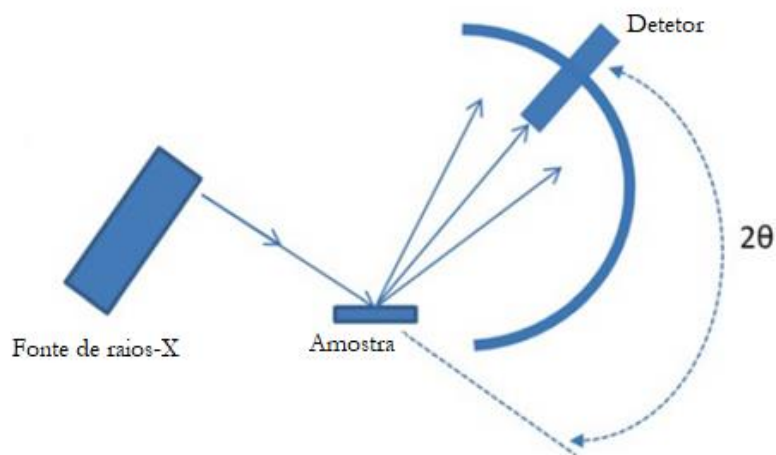


Figura 2.4– Esquema representativo de um difratómetro de raios-X. Adaptado de [7]

### Condições experimentais:

O aparelho utilizado para a difração de raios-X, foi o difratómetro Rigaku Miniflex 600 da Paralab, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , com  $\lambda = 1,541862 \text{ \AA}$ . Para a amostragem foram recolhidas porções circulares de luva, colocadas num suporte de alumínio. Os difratogramas foram adquiridos com recurso ao programa PDLX 2, entre  $2\theta = 5^\circ$  e  $35^\circ$ . Os estudos de XRD foram realizados na Faculdade de Farmácia da Universidade de Coimbra, no laboratório da UCQ Farma.

## 2.5. TD-NMR

Esta metodologia apresenta-se como complementar às descritas anteriormente. Foca-se na medida da mobilidade do núcleo de protão ( $^1\text{H}$ ) presente no polímero.<sup>[80]</sup> Envolve o estudo direto do sinal de decaimento de indução livre (FID, do inglês “*free induction decay*”), permitindo obter informação sobre a morfologia e a dinâmica do arranjo da microestrutura polimérica. Poderá permitir identificar diferenças resultantes de diferentes processos de manufatura das luvas.<sup>[7, 9, 80]</sup>

O protão possui spin de  $1/2$ , que quando imerso num campo magnético externo estático ( $B_0$ ), orienta o seu momento magnético ao longo do campo, a favor ou contra este. A orientação

preferencial eletrônica, acontece em níveis energéticos mais baixos a favor do campo. Estas orientações vão ter como resultado um vetor de magnetização  $M$ , paralelo ao campo magnético. A aplicação dos pulsos de radiofrequências, vai perturbar o equilíbrio termodinâmico dos elétrons, fazendo com que existam transições entre os níveis, resultando com que o vetor  $M$ , rode num ângulo que dependa da duração do pulso.

Quando o pulso cessa, os núcleos vão retornar à orientação mais favorável ao longo do campo. Este retorno ao equilíbrio é denominado de relaxação longitudinal. Mas não é o único tipo de relaxação: a alta densidade de spins nucleares nas amostras permite trocas energéticas entre spins vizinhos. Este processo é definido como relaxação transversal ou spin-spin, é descrito pela constante  $T_2$  e expressa-se na forma de um FID, no domínio do tempo. As curvas de relaxação são ajustadas segundo a **Equação 2.2**, em que  $I$  é a intensidade;  $A$  o fator pré-exponencial;  $t$  o tempo e  $T_2$  o tempo de relaxação transversal. [7, 80]

$$I(t) = Ae^{-t/T_2} \quad \text{Equação 2.2}$$

O  $T_2$  representa a taxa com qual as moléculas são capazes de relaxar face à excitação provocada pelo impulso de radiofrequências, elucidando sobre a homogeneidade e mobilidade molecular presente. Zonas com mais rigidez relaxam mais rapidamente, do que zonas mais móveis, pois a mobilidade das suas moléculas é menor. [7, 80]

O TD-NMR, oferece um conjunto de vantagens em relação ao NMR tradicional. Não requer a utilização de um ímã supercondutor, mas sim um ímã simples, não necessitando de um sistema de arrefecimento de hélio líquido, nem de um operador especializado. O espaço que ocupa no laboratório é pequeno. Requer pouca quantidade de amostra (35 - 45 mg) e não a destrói o que é ideal em contexto forense. Trata-se ainda de um método facilmente explicado em tribunal. [7, 91]

### **Condições experimentais:**

Os estudos para TD-NMR foram realizados com o relaxómetro Bruker Minispec mq20, de 20 MHz, com um campo magnético de 0,47 T, à temperatura de 25 °C, sem recurso a solventes. As amostras de lúva foram preparadas com recurso a um fura rolhas, entre 35 - 40 mg, e colocadas em tubos de 10 mm de diâmetro externo e 8 mm de diâmetro interno.

Os tubos foram colocados na cavidade do aparelho, sempre com os discos da amostra posicionados de forma homogénea, para garantir a homogeneidade do campo magnético e das radiofrequências. A sequência de pulsos utilizado para medir o  $T_2$ , foi a CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill), que consiste na aplicação de um pulso de 90° seguido por um conjunto de pulsos de 180° igualmente espaçados.

O CPMG, foi realizado adquirindo 8 ecos. O comprimento do primeiro pulso foi

ajustado a 2,85 ms, enquanto que o dos seguintes foi ajustado para 5,6 ms. A curva experimental foi obtida com 64 scans.

Os estudos de TD-NMR foram realizados no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Centro de Química da Universidade de Coimbra.

## 2.6. Análise estatística multivariada

Nas diversas áreas das ciências forenses, é requerido que os métodos sejam cada vez mais objetivos para a obtenção e validação de resultados complexos. As ferramentas estatísticas são fulcrais para a sua simplificação, processamento e análise.<sup>[81-83]</sup>

A análise multivariada de dados apresenta-se como uma metodologia poderosa, que recorre a um conjunto de ferramentas estatísticas e matemáticas para recolher a informação relevante de um conjunto de dados experimentais, e estabelecer uma relação entre eles.<sup>[84, 85]</sup> Existem várias metodologias que podem ser aplicadas, dependendo do objetivo pretendido. As técnicas podem ser divididas em não supervisionadas e supervisionadas. Uma técnica não supervisionada trata conjuntos de dados, sem qualquer tipo de informação externa, contrastando com as supervisionadas, que recorrem a conjuntos de dados já classificados. Os objetos conhecidos são utilizados para encontrar uma regra de decisão e atribuir um objeto desconhecido a um grupo.<sup>[86-88]</sup>

A Análise de Componentes Principais (do inglês “*Principal Component Analysis – PCA*”) e a Análise de Agrupamento Hierárquico (do inglês “*Hierarchical Cluster Analysis – HCA*”), são não supervisionados. Têm como finalidade estabelecer se o conjunto de dados, contém estruturas de agrupamento naturais, especialmente no segundo caso.<sup>[87]</sup> Podem ser consideradas complementares, uma vez que, a HCA se torna útil em situações em que há pouco conhecimento *a priori* da estrutura de dados, mas o dendrograma resultante não indica a posição relativa dos grupos. Na PCA já se permite, em casos favoráveis, obter uma representação bidimensional ou tridimensional dos dados, e os grupos obtidos no HCA já podem ser inspecionados.<sup>[88]</sup>

Neste trabalho para a classificação foi utilizada uma metodologia de aprendizagem *machine learning*, que permite a utilização de mais que duas classes de amostras diferentes. Baseia-se na recolha automática de informação de conjuntos de dados com recurso a algoritmos, que combinam informação computacional e estatística.<sup>[89]</sup> O algoritmo utilizado foi *Random Forest (RF)*, que permite a criação de um modelo de previsão aleatório com base nos dados conhecidos, para enquadrar amostras de origem desconhecida. Diversos estudos demonstram que estes algoritmos são precisos, rápidos e eficazes em conjuntos de dados complexos.<sup>[89-94]</sup>

Também foi utilizada a ferramenta estatística ANOVA (do inglês “*Analysis of Variance*”), para verificar se fatores como a luva, dentro de uma mesma marca, ou a marca, têm influência na variabilidade dos resultados.

### 2.6.1. ANOVA

A ANOVA é uma metodologia essencial para distinguir as diversas contribuições para a variância total observada. Dentro dos valores experimentais, permite distinguir contribuições puramente aleatórias e sistemáticas, estimar as diversas contribuições da variabilidade e verificar se as amostras (fatores) exercem um efeito significativo sobrepondo-se à componente aleatória.<sup>[95, 96]</sup>

Para a realização da ANOVA existem dois requisitos fundamentais, nomeadamente as distribuições em causa devem ser normais e independentes e deverá haver homogeneidade da variância.<sup>[95]</sup>

A homogeneidade da variância do conjunto de dados pode ser analisada recorrendo ao teste de Cochran, antes da realização da ANOVA. Caso se encontre um valor de variância discrepante, este deve ser retirado do conjunto de dados e a ANOVA será aplicada aos dados restantes. A hipótese nula ( $H_0$ ) deste teste assume que não há diferença estatística entre as variâncias observadas, e a hipótese alternativa indica que há um valor estatisticamente superior na população.<sup>[95, 97, 98]</sup>

$$H_0: s_{max}^2 \leq s_i^2$$

$$H_1: s_{max}^2 > s_i^2$$

O valor experimental (C) é calculado pela **Equação 2.3**:

$$C = \frac{s_{max}^2}{\sum_{i=1}^n s_i^2} \quad \text{Equação 2.3}$$

(Onde  $s_{max}^2$  é a variância máxima, e  $\sum_{i=1}^n s_i^2$  é a soma de todas as variâncias). O valor experimental calculado é comparado com valores tabelados para um nível de significância,  $\alpha = 0.05$  para o teste de Cochran (n representa o número de amostras que é igual ao número de variâncias calculadas e m o número de réplicas para cada amostra).

A versão da ANOVA utilizada neste trabalho é a ANOVA de fator único, que estuda o efeito de um fator, designado de A, sobre a variabilidade do sistema em análise. A variabilidade

total ( $SS_T$ ) pode ser decomposta nas componentes puramente aleatória ( $SS_{pe}$ ) e na componente devida ao fator A ( $SS_A$ ), **Equação 2.4**.<sup>[95, 98]</sup>

$$SS_T = SS_{pe} + SS_A \quad \text{Equação 2.4}$$

Quando os termos da **Equação 2.4** são divididos pelos respectivos graus de liberdade ( $n \cdot m - 1$ ),  $(n(m-1))$  e  $(n-1)$ , obtém-se a variância total, puramente aleatória e devida ao fator, representadas na **Equação 2.5**.

$$\sigma_T^2 = \sigma_{pe}^2 + \sigma_A^2 \quad \text{Equação 2.5}$$

Se o fator A não tiver efeito na variabilidade, a sua contribuição aproxima-se da componente puramente aleatória, caso contrário o fator manifesta-se através da sua contribuição específica  $\sigma_A^2$ . Sendo esta superior à aleatória, é responsável pela introdução de variabilidade nos dados para além da contribuição aleatória.

$$H_0: \sigma_A^2 \leq \sigma_{pe}^2$$

$$H_1: \sigma_A^2 > \sigma_{pe}^2$$

A hipótese nula ( $H_0$ ) propõe que o fator não apresenta efeito sobre a variabilidade observada, enquanto que  $H_1$  (hipótese alternativa) sugere que o fator tem efeito sobre a variabilidade dos dados. O valor de prova,  $\alpha = p[H_0]$ , traduz a probabilidade de aceitação da hipótese nula e dá informação sobre o efeito do fator. Valores de prova superiores a 0.05 indicam a aceitação de  $H_0$  enquanto que valores inferiores a 0.01 sugerem a sua rejeição. Valores intermédios revelam que a aceitação de  $H_0$  é dúbia.<sup>[95, 97]</sup>

Na **Tabela 2.2** encontra-se representado o resultado típico obtido para a ANOVA de fator único.

Tabela 2.2-. Análise de variância de fator único.

<b>ANOVA de fator único</b>					
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	F crítico
Entre grupos	$SS_A$	$n - 1$	$SS_A / n - 1$	$\sigma_A^2 / \sigma_{pe}^2$	Tabelado
Dentro de grupos	$SS_{pe}$	$n(m - 1)$	$SS_{pe} / (n(m - 1))$		
Total	$SS_{pe} + SS_A$	$n \cdot m - 1$			

SQ- soma de quadrados; gl – graus de liberdade; MQ =  $S^2$  - média quadrática; F crítico

-  $F_{\alpha}^u(n - 1, n(m - 1))$

## 2.6.2. PCA

A análise de componentes principais é considerada a mãe dos métodos de análise multivariada.<sup>[84, 99]</sup> Em muitos casos os resultados experimentais são complexos e com um grande número de variáveis, geralmente inter-relacionadas, que na sua totalidade, nem sempre são relevantes para a interpretação.<sup>[97, 99, 100]</sup>

Esta metodologia estatística tem como objetivo a extração da informação mais importante de um conjunto de dados, expressando-os em novas variáveis ortogonais designadas de componentes principais (do inglês “*Principal Components – PC’s*”).<sup>[87, 101, 102]</sup>

Considerando que uma amostra caracterizada por  $n$  variáveis, representa um ponto no espaço  $n$ -dimensional, a PCA vai operar rodando os eixos do espaço, de forma a que o primeiro eixo corresponda à direção da máxima variância ( $PC_1$ ), e os restantes eixos representem a variância residual ( $PC_n$ ), **Figura 2.5**.

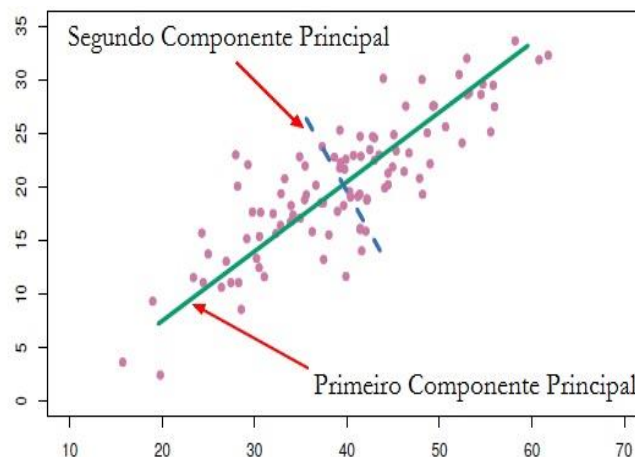


Figura 2.5- Representação gráfica do primeiro e do segundo Componente Principal de um conjunto de dados. Adaptado de [103]

As PC são obtidas por combinações lineares das variáveis originais (centradas), que maximizam sucessivamente a variância e não estão correlacionadas entre si. Por outras palavras, os parâmetros que contribuem para uma discriminação mais eficiente entre amostras, pesam mais do que aqueles que não variam muito na população, ou seja, o  $PC_1$  tem a direção da maior variância.<sup>[7, 84, 99, 100, 104, 105]</sup> A escolha do número de componentes principais, pode ser feita pelo critério de *Pearson* (regra dos 80%) ou através da análise do *scree plot*.<sup>[88]</sup>

As variáveis iniciais encontram-se agora representadas num novo sistema de coordenadas, no qual a posição dos diversos objetos corresponde aos *scores*. Os coeficientes das combinações lineares, são chamados de *loadings*, e representam o peso das variáveis originais nas novas. A cada PC está associada uma fração da variância total, que é expressa em percentagem

e se designa variância explicada.<sup>[7, 100, 102]</sup> A dimensionalidade dos dados é reduzida, de forma a que a menor quantidade possível de informação seja perdida, e que ainda se encontre representada a variabilidade inicial.<sup>[101, 104]</sup>

### 2.6.3. HCA

A HCA utiliza um procedimento hierárquico para definir agrupamentos em conjuntos de dados, através da representação gráfica de um dendrograma, **Figura 2.6.**<sup>[84, 87, 88, 106]</sup> No dendrograma, as amostras são sucessivamente agrupadas de acordo com as suas semelhanças, permitindo observar o número de grupos bem como as suas relações hierárquicas.<sup>[84, 87, 105]</sup>

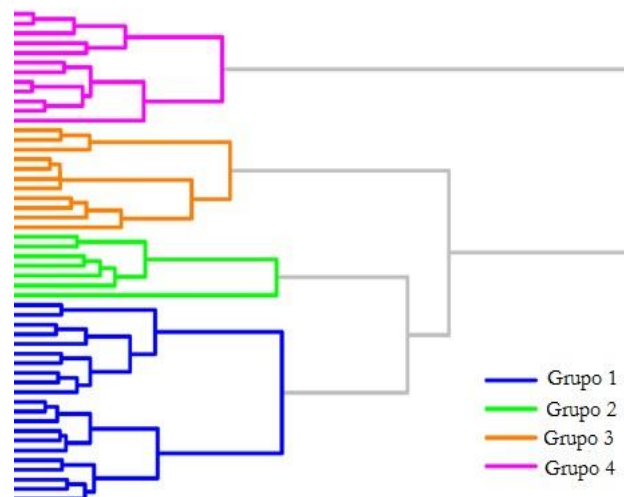


Figura 2.6- Representação gráfica exemplificativa de um dendrograma. Adaptado de [88]

Nos agrupamentos hierárquicos cada objeto é inicialmente considerado um grupo, que vai sendo aglomerado com as outras amostras de acordo com as suas semelhanças. Os grupos são, genericamente, criados de forma a minimizar a variância dentro de um grupo, e a maximizar a variância entre grupos diferentes.<sup>[87]</sup> Tal é formalmente imposto no método de Ward. Na estrutura do dendrograma, cada nível de associação corresponde á divisão dos dados num número específico de grupos. O número final de grupos obtidos não está dependente de um critério definido, mas mais frequentemente de um critério de senso comum.<sup>[7, 88]</sup>

Existem duas escolhas importantes na aplicação desta metodologia, que são a escolha da medida de similaridade entre objetos e/ou grupos e o critério de ligação. O primeiro passo consiste em determinar as semelhanças numéricas entre  $n$  objetos com a construção de uma matriz de semelhanças, que é obtida por  $n \times n$ . Trata-se de uma matriz simétrica, em que a diagonal é zero (distância do objeto a si próprio é nula).<sup>[7, 88, 105]</sup>



A distância pode ser definida como uma medida quantitativa de proximidade ou similaridade. Existem diversas formas de calcular a distância entre objetos, mas a mais comum, é a distância euclidiana. Agrupa os elementos mais próximos, e substitui-os por um novo ponto localizado a meia distância entre eles. A **Equação 2.6**, descreve o cálculo desta distância ( $d_{12}$ ) entre dois objetos 1 ou 2, onde  $x_{1j}$  e  $x_{2j}$  são os valores das variáveis correspondentes.<sup>[7, 97, 105]</sup>

$$d_{12} = \sqrt{\sum_j (x_{1j} - x_{2j})^2} \quad \text{Equação 2.6}$$

O próximo passo será o agrupamento ou desagrupamento dos objetos. A abordagem mais comum é a aglomerativa, em que cada objeto é um grupo singular e único, que vai sendo gradualmente ligado a outros objetos e/ou grupos. O primeiro agrupamento vai consistir na ligação dos objetos mais similares.<sup>[7, 88, 97, 107]</sup>

Uma vez formado o primeiro grupo é necessário definir a similaridade entre o novo grupo e os restantes objetos. A semelhança é definida de acordo com um critério de agregação, e pode ser calculada de várias formas: por ligação simples (do inglês “*single linkage*”), ligação completa (do inglês “*complete linkage*”), pela média das distâncias (do inglês “*average linkage*”), entre outras.<sup>[7, 86]</sup> Nos métodos de ligação completa ou de ligação simples, as distâncias de cada elemento ao grupo com os outros objetos da população são medidos. Na ligação completa, as distâncias entre grupos coincidem com a distância entre os dois elementos em cada grupo, que estão mais distantes um do outro. Já na ligação simples, a distância entre grupos, é calculada entre elementos mais próximos, dos dois grupos diferentes. Para a ligação média, a distância entre dois grupos é definida com a média das distâncias entre objetos de cada grupo. Na **Figura 2.7**, encontram-se representados estes critérios de agregação.<sup>[7, 39, 86, 88]</sup> Uma vez definida a medida de semelhança e o critério de agregação, o agrupamento dos objetos e dos grupos em cada passo segue a ordem da maior similaridade. Para um número inicial de  $n$  objetos, ocorrem  $n-1$  associações.<sup>[86, 88, 97, 105]</sup>

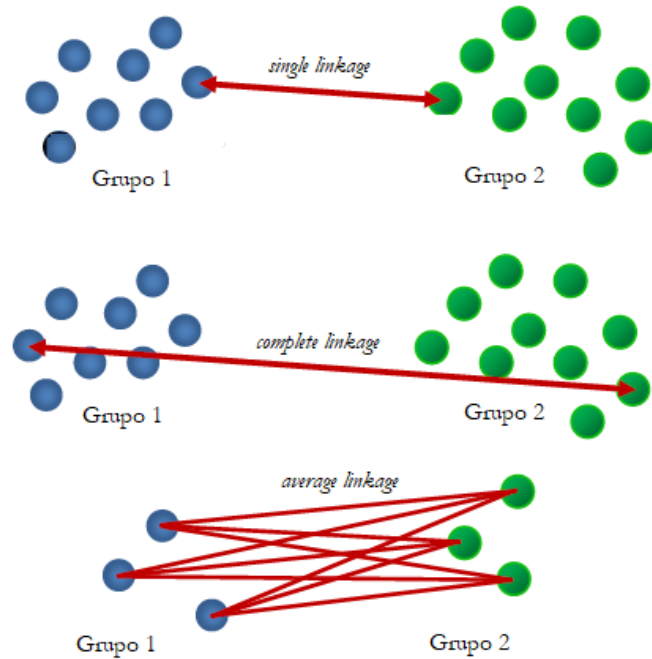


Figura 2.7 – Distâncias obtidas entre grupos, pelos diferentes critérios de agregação. Adaptado de [97]

#### 2.6.4. Random forest

O algoritmo *Random Forest* foi proposto por Leo Breiman em 2001. É utilizado em muitas vertentes desde medicina, economia, geologia, ecologia, identificação de pessoas, entre outras.<sup>[91, 92, 94, 108, 109]</sup> Insere-se no conjunto dos algoritmos das árvores de classificação múltipla (do inglês – “*decision trees, DT*”), que originam um classificador final para amostras de origem desconhecida.<sup>[89, 91]</sup>

O algoritmo constrói cada árvore de decisão através de uma seleção aleatória de frações do conjunto de dados disponível, designado de *Bootstrap*.<sup>[89, 91, 94]</sup> Este procedimento evita que exista correlação entre diferentes árvores, fazendo-as crescer com base em diferentes conjuntos de aprendizagem. A escolha aleatória dá-se sempre no conjunto de dados originais, sem exclusão dos dados que já tenham sido utilizados, para gerar um próximo subconjunto.<sup>[89, 91]</sup> Alguns dados podem ser utilizados várias vezes para a criação de conjunto de aprendizagem, enquanto que outros podem nunca ser usados, tornando-a uma metodologia robusta, e que retira importância aos *outliers*.<sup>[89]</sup>

O número de variáveis utilizadas para a construção de cada árvore de decisão, é dado pela raiz quadrada do número de variáveis presentes no conjunto de dados, e é mantido constante ao longo de todo o processo.<sup>[91, 93, 94]</sup>

As árvores de decisão encontram-se divididas em nós de decisão, que representam uma decisão interna para subdividir o subconjunto aleatório das variáveis selecionadas, e em nós terminais, que representam a classificação final obtida pelos nós de decisão. O nó onde começa

a árvore é designado de nó raiz.<sup>[91, 92, 108, 110]</sup> No RF cada nó de decisão é dividido de acordo com a melhor variável presente nesse subconjunto aleatório.<sup>[109, 111]</sup> Na **Figura 2.8**, encontra-se representada uma árvore de decisão.

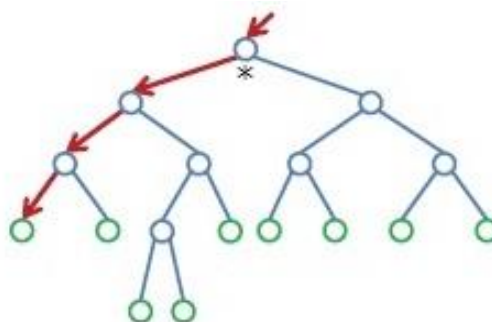


Figura 2.8 – Representação de uma árvore de decisão resultante do algoritmo *Random Forest*. A azul encontram-se representados os nós de decisão, a verde os nós terminais, e a vermelho, uma exemplificação das decisões tomadas para chegar a uma classificação final. O nó de raiz, encontra-se assinalado com um asterisco (\*). Adaptado de [92]

Geralmente  $1/3$  amostras não foram selecionadas para os conjuntos de aprendizagem, e são incluídas no subconjunto denominado de OOB (do inglês “*out of the bag*”).<sup>[89, 91, 93, 108, 110]</sup> Este subconjunto permite avaliar o desempenho de cada árvore, através de uma estimativa do erro médio de previsão ou de generalização da classificação das amostras desconhecidas. O erro de generalização converge com o aumento do número de árvores, para os resultados mais representativos.<sup>[89, 91, 93]</sup>

A previsão de agregação dos novos dados pode ser realizada por duas metodologias distintas, a de regressão e a de classificação. Na de classificação o resultado final advém do voto maioritário de cada árvore, enquanto que, na regressão esta já é feita através do voto médio das previsões das árvores individuais.<sup>[89, 93, 94]</sup>

Em métodos com conjuntos de aprendizagem, geralmente, é necessária uma validação cruzada (do inglês “*crossvalidation*”) para estimar o seu desempenho.<sup>[108]</sup> Neste caso o subconjunto OOB, já faz em paralelo uma estimativa da proporção de classificações erradas, pelo que não há necessidade da criação de um novo conjunto de teste em separado.<sup>[93, 110]</sup>

### Condições experimentais:

Os cálculos da ANOVA de um fator foram realizados no programa Excel, com recurso à ferramenta de análise de dados. Foi construída uma tabela, sem omissões de valores, organizada com as amostras em colunas (n) e as réplicas (m) em linhas. Na análise da variabilidade intra-marca n representa o fator luvas (n=4) e m as réplicas das análises realizadas para cada luva. No estudo da variabilidade inter-marcas o fator n representa as marcas estudadas (n=6) e m as réplicas das análises a ser realizadas para cada marca. Foi realizada a ANOVA de um fator para cada uma das variáveis: temperatura de transição vítrea ( $T_g/^\circ\text{C}$ ) em DSC; em TGA

as temperaturas dos picos da primeira e da segunda etapas de degradação ( $T/^\circ\text{C}$ ), as perdas de massa da primeira e da segunda etapas de degradação (%); e em TD-RMN o tempo de relaxação transversal ( $T_2/\text{ms}$ ) e a intensidade inicial do decaimento exponencial de  $T_2$  normalizado pela massa ( $I_{0\text{máx}}/m$  (%/mg)). O nível de significância utilizado para o teste de Cochran e para a ANOVA foi de 5%.

A análise estatística por HCA, PCA e RF foi realizada com recurso ao programa R 3.1.1, com interface Rstudio. Foi construída uma matriz de dados com os 72 ensaios realizados para as seis marcas distintas, por cada um dos métodos usados. Posteriormente, foram adicionadas oito amostras cegas à matriz inicial. Em ambas as matrizes, as amostras encontram-se representadas nas linhas, e as variáveis nas colunas da matriz. Em ATR e XRPD foram usadas como variáveis a presença ou a ausência de bandas/reflexões em números de onda  $/2\theta$  característicos; em DSC a temperatura de transição vítrea ( $T_g/^\circ\text{C}$ ); em TGA as temperaturas dos picos da primeira e da segunda etapas de degradação ( $T/^\circ\text{C}$ ), e as respetivas perdas de massa (%); e em TD-RMN o tempo de relaxação transversal ( $T_2/\text{ms}$ ) e a intensidade inicial do decaimento exponencial de  $T_2$  normalizado pela massa ( $I_{0\text{máx}}/m$  (%/mg)).

Os dados experimentais foram pré-processados antes da realização da análise estatística. Os dados foram centrados e escalados para a HCA e para PCA, para garantir que todas as variáveis se encontram iguais em termos de variância.

Encontram-se no **Anexo F** os *scripts* utilizados para a realização do estudo por HCA, PCA e RF.

# Capítulo 3

Resultados e Discussão



### **3. Resultados e Discussão**

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos por análise multidisciplinar, utilizando FTIR-ATR, DSC, TGA, XRPD e TD-RMN, das seis marcas distintas de luvas de látex, bem como de oito amostras cegas. Os resultados serão analisados por métodos estatísticos multivariados nomeadamente HCA, PCA e RF.

#### **3.1. Análise por FTIR-ATR**

A análise por FTIR-ATR, como se referiu na introdução deste trabalho, pode permitir identificar, com base em modos vibracionais, a presença de aditivos. Neste método como nos restantes, começou-se por analisar a variabilidade dos resultados para uma mesma marca, estudando a mesma luva em diferentes locais, luvas distintas da mesma caixa, e luvas da mesma marca, mas de caixas diferentes. Este procedimento foi realizado para as seis marcas em análise.

##### **3.1.1. Variabilidade intra-marca**

Foi estudada a variabilidade dentro de cada luva, através da sua análise em três locais aleatórios distintos, e ainda a variabilidade dentro da mesma marca, pela análise de duas luvas de duas caixas distintas, num total de 12 ensaios. Encontram-se representados na **Figura 3.1**, a título de exemplo, os espetros de FTIR-ATR obtidos para a marca Home 7.

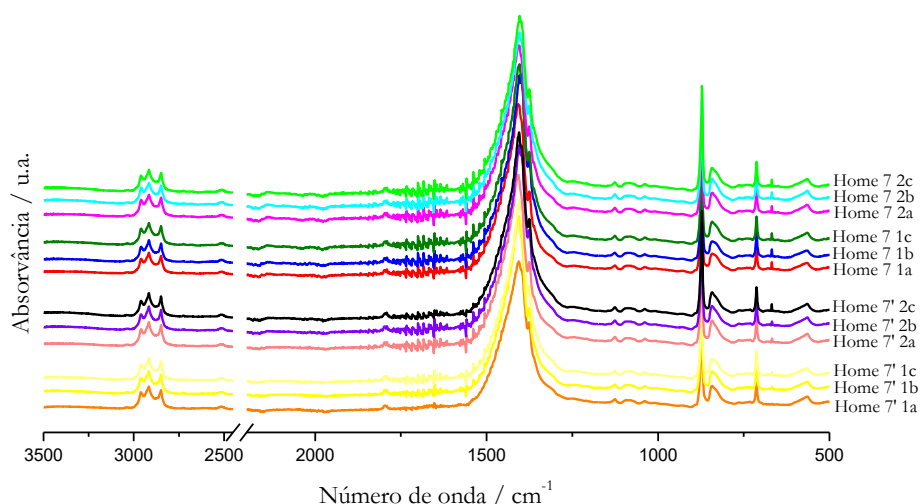


Figura 3.1- Espectros FTIR- ATR para as luvas da marca Home 7.

Pela análise dos espectros da **Figura 3.1**, é possível verificar a presença das mesmas bandas vibracionais, sendo os espectros indistinguíveis. Este resultado permite deduzir que não existe variabilidade na mesma luva e entre luvas de caixas diferentes da mesma marca, o que é expectável uma vez que se trata de objetos produzidos em massa, geralmente com a mesma composição e nas mesmas condições. Não é possível, portanto, discriminar, luvas da marca Home 7.

Para as restantes marcas, Luna, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar, também se verificou a ausência de variabilidade para luvas da mesma marca, não sendo possível discriminar entre luvas diferentes para a mesma caixa e entre luvas de caixas diferentes da mesma marca. Os espectros FTIR-ATR obtidos para as marcas Luna, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar apresentam-se no **Anexo A (Figuras A1-A5)**.

### 3.1.2. Variabilidade entre marcas

Como mencionado anteriormente, a manufatura de luvas de látex é um processo complexo que segue um conjunto de etapas gerais comuns, do qual pode resultar alguma variabilidade, introduzida, especialmente, pelos aditivos utilizados por cada produtor. A variabilidade entre marcas foi avaliada por comparação dos resultados obtidos anteriormente para cada uma. Tendo em conta que os resultados intra-marca apontam para ausência de variabilidade, foi escolhido um espectro representativo, para cada uma das seis marcas, **Figura 3.2**.

Com base em atribuições descritas na literatura, para o que é conhecido da manufatura



de luvas de látex, foi possível identificar modos vibracionais do *cis*-1,4-poli-isopreno e de possíveis aditivos utilizados na produção das luvas, que se apresentam na **Tabela 3.1**.

Para todas as marcas, como se esperaria, foi possível identificar modos vibracionais do *cis*-1,4-poli-isopreno entre 3034 e 2846  $\text{cm}^{-1}$ , a 1663  $\text{cm}^{-1}$ , entre 1375 e 932  $\text{cm}^{-1}$ , a 842 e 567  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>[22, 61, 112, 113]</sup> Foi possível também identificar três modos vibracionais a 1440, 872 e 713  $\text{cm}^{-1}$  relativos ao carbonato de cálcio.<sup>[114-116]</sup>

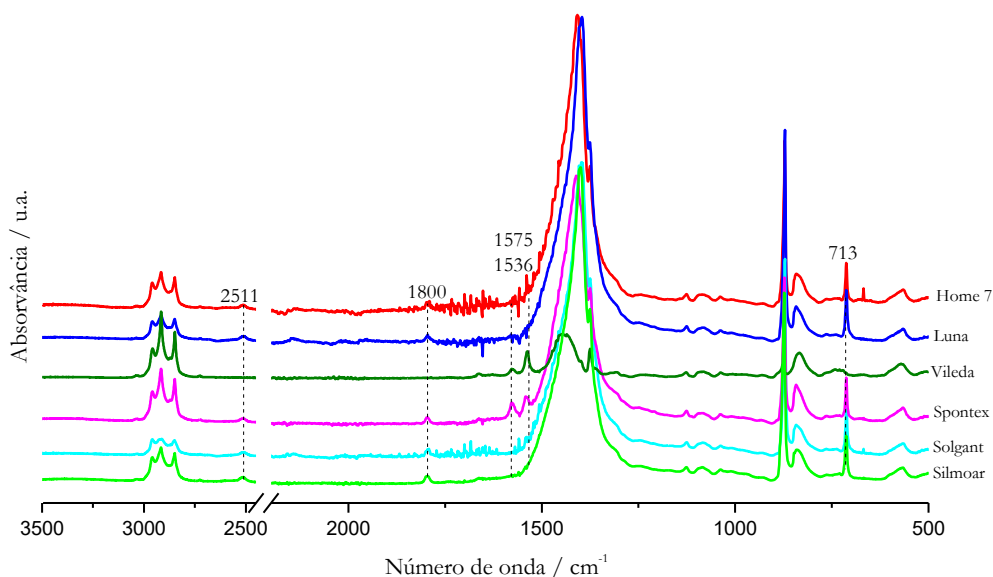


Figura 3.2 – Espectros FTIR-ATR representativos das seis marcas de luvas de látex.

Como descrito em **1.5** o carbonato de cálcio é utilizado como *filler* e como agente de remoção do molde na manufatura de luvas, daí que fosse esperada a presença de modos vibracionais que lhe são característicos. Além destas bandas, surgiram sinais aos 2511, 1800, 1575 e 1536  $\text{cm}^{-1}$ , que possivelmente são referentes a outros aditivos utilizados na produção destes itens de látex.

Todas as marcas apresentam entre os 3034 – 2846  $\text{cm}^{-1}$  os modos vibracionais de *stretching* dos CH do *cis*-1,4-poli-isopreno. Numa análise mais detalhada, é possível observar uma alteração de intensidade relativa das bandas nesta gama, especialmente para as marcas Luna e Solgant, quando comparadas com Home 7, Vileda, Spontex e Silmoar.

A 2511  $\text{cm}^{-1}$  e a 1800  $\text{cm}^{-1}$ , surgem duas bandas que se pensa resultarem de aditivos utilizados na produção de luvas, para as marcas Home 7, Luna, Spontex, Solgant e Silmoar. A banda de *stretching* dos carbonos da dupla ligação do *cis*-1,4-poli-isopreno, presente em todas as marcas, tem máximo a 1663  $\text{cm}^{-1}$ . Seguidamente surgem dois sinais a 1575 e 1536  $\text{cm}^{-1}$ , para as marcas Vileda e Spontex, que possivelmente são de aditivos utilizados na manufatura das luvas. Entre os 1375 e 932  $\text{cm}^{-1}$ , 842 e a 567  $\text{cm}^{-1}$ , surgem os restantes modos vibracionais referentes à cadeia carbonada do polímero, para todas as marcas.

Aos 1080  $\text{cm}^{-1}$  observa-se uma banda de absorção com baixa intensidade em todas as

marcas que resulta do processo de vulcanização a que o polímero é sujeito. Segundo Gunasekaran *et.al*, esta banda deve-se ao *stretching* da ligação C-S, entre átomos de carbono e o enxofre nas pontes dissulfeto.<sup>[112]</sup> A baixa intensidade do sinal, deve-se sobretudo, ao facto do resultado da vulcanização envolver mudanças num número reduzido de locais no polímero, não havendo alterações apreciáveis no espetro final obtido.

Tabela 3.1- Atribuição dos modos vibracionais do *cis*-1,4-poli-isopreno e de possíveis aditivos utilizados na produção de luvas.<sup>[22, 34, 61, 112-117]</sup>

Número de onda / cm <sup>-1</sup>	Atribuições	Marcas
3034	<i>stretching</i> do CH (HC=CH)	Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar
2959	<i>stretching</i> assimétrico do CH <sub>3</sub>	Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar
2915	<i>stretching</i> assimétrico do CH <sub>2</sub>	Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar
2846	<i>stretching</i> simétrico do CH <sub>2</sub>	Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar
2511	Aditivos possíveis	Home 7, Luna, Spontex, Solgant, Silmoar
1800	Aditivos possíveis	Home 7, Luna, Spontex, Solgant, Silmoar
1663	<i>stretching</i> C=C do <i>cis</i> -1,4	Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar
1575	Aditivos possíveis	Vileda e Spontex
1536	Aditivos possíveis	Vileda e Spontex
1440	<i>stretching</i> assimétrico do C-O do Carbonato de Cálcio/ <i>bending</i> do CH <sub>2</sub>	Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar
1375	<i>bending</i> assimétrico do CH <sub>3</sub>	Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar
1126	<i>stretching</i> C-C	Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar
1080	<i>stretching</i> simétrico do C-S em C-S-C	Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar
1039	<i>rocking</i> do CH <sub>3</sub>	Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar
932	<i>stretching</i> C-C	Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar
872	<i>bending</i> fora do plano C-O do Carbonato de Cálcio	Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar
842	<i>bending</i> fora do plano C-H do <i>cis</i> - 1,4	Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar
713	<i>bending</i> no plano do C-O do Carbonato de Cálcio	Home 7, Luna, Spontex, Solgant, Silmoar
567	<i>bending</i> C-C-C	Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar

**Stretching** - alongação; **bending** - deformação; **rocking** - deformação simétrica no plano

É possível verificar a presença de carbonato de cálcio pelas bandas a  $1440\text{ cm}^{-1}$ , a  $872\text{ cm}^{-1}$ , e a  $713\text{ cm}^{-1}$  presentes em todas as marcas, com exceção da marca Vileda, como visível na **Figura 3.3**. É ainda possível prever algumas diferenças na quantidade relativa de carbonato de cálcio entre as marcas Home 7, Luna, Spontex, Solgant e Silmoar e a marca Vileda. A diminuição de intensidade relativa do sinal a  $1440\text{ cm}^{-1}$  e ausência do sinal a  $713\text{ cm}^{-1}$ , é indicativa de uma diminuição da quantidade relativa de carbonato de cálcio utilizado na produção das luvas Vileda. Como conclusão, é possível fazer a discriminação das seis marcas analisadas em três grupos distintos: 1) Home 7, Luna, Silmoar e Solgant; 2) Spontex e 3) Vileda. As marcas Home 7, Luna, Silmoar e Solgant, apresentam um perfil espectroscópico semelhante, com a coincidência dos mesmos modos vibracionais, não sendo possível discriminá-las por FTIR-ATR. A discriminação da marca Spontex é possível, pela presença de modos vibracionais a  $1575$  e  $1536\text{ cm}^{-1}$  (provavelmente de aditivos).

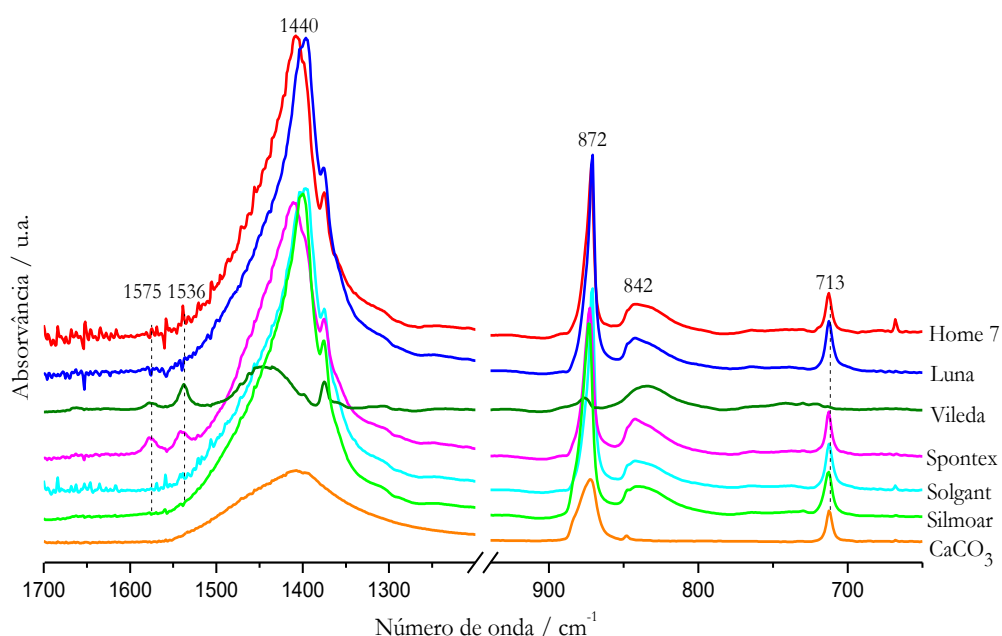


Figura 3.3- Sobreposição dos espectros FTIR-ATR para as amostras Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar e para o carbonato de cálcio, entre os  $1700$  e os  $750\text{ cm}^{-1}$ .

Vileda é a marca que mais se diferencia das restantes por um conjunto de alterações nos modos vibracionais. Estas alterações incidem nos modos vibracionais do carbonato de cálcio, com a ausência da banda a  $713\text{ cm}^{-1}$  (**Figura 3.3**) e diminuição da intensidade dos modos vibracionais aos  $1440\text{ cm}^{-1}$  e  $872\text{ cm}^{-1}$ , pela presença de potenciais aditivos com bandas a  $1575$  e  $1536\text{ cm}^{-1}$ , e pela ausência dos modos vibracionais aos  $2511\text{ cm}^{-1}$  e  $1800\text{ cm}^{-1}$ , também eles devidos a potenciais aditivos.

Para a realização da análise estatística multivariada foram selecionados os sinais diferenciadores entre marcas, nomeadamente a presença ou ausência de bandas centradas a  $713$ ,  $1536$ ,  $1575$ ,  $1800$  e  $2511\text{ cm}^{-1}$ .

## 3.2. Análise por DSC

As transições físicas em polímeros estão dependentes da sua estrutura e assim alterações na formulação poderão resultar em modificações no comportamento térmico, que serão visualizadas no termograma. A propriedade do polímero que foi estudada por calorimetria diferencial de varrimento foi a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), em que há a passagem de um estado vítreo para um estado mais maleável. A  $T_g$  para o *cis*-1,4-poli-isopreno está descrita entre  $-65\text{ }^\circ\text{C}$  e  $-72\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>[7, 11, 19]</sup>

### 3.2.1. Variabilidade intra-marca

A variabilidade intra-marca foi analisada segundo a metodologia descrita na secção 3.1.1. Encontram-se representadas na **Figura 3.4**, a título de exemplo, as curvas DSC obtidas para a marca Home 7, para o primeiro aquecimento.

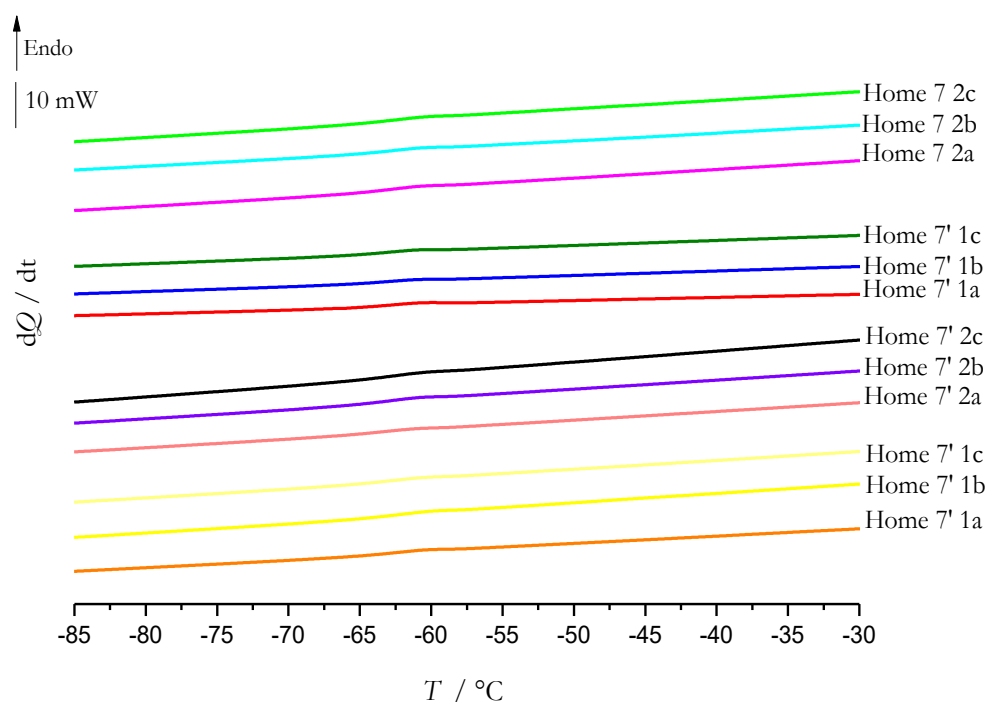


Figura 3.4– Curvas de DSC obtidas para a marca Home 7, para o primeiro aquecimento,  $\beta = 25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $m \sim 4\text{ mg}$ .

Pela análise da **Figura 3.4**, é possível registar a ocorrência de uma transição vítrea, resultado que era esperado de acordo com os dados referidos na literatura.

Na **Tabela 3.2** apresentam-se os valores de temperaturas de transição vítrea obtidos para as amostras Home 7.

Tabela 3.2– Temperaturas de transição vítrea obtidas para as amostras Home 7, com respectivas médias ( $\bar{x}$ ) e desvio padrão (s).

Amostra	$T_g / ^\circ\text{C}$	$\bar{x} / ^\circ\text{C}$	s / $^\circ\text{C}$
Home 7 1a	-63.81		
Home 7 1b	-64.05	-64.1	0.3
Home 7 1c	-64.44		
Home 7 2a	-64.17		
Home 7 2b	-64.12	-64.0	0.2
Home 7 2c	-63.97		
Home 7' 1a	-63.85		
Home 7' 1b	-63.68	-63.9	0.2
Home 7' 1c	-64.17		
Home 7' 2a	-64.30		
Home 7' 2b	-64.37	-64.3	0.0
Home 7'2c	-64.34		
<b><math>T_g</math> global / <math>^\circ\text{C}</math></b>		-64.1	0.3

Foi realizada a análise de variância, ANOVA de fator único, para a marca Home 7. Os resultados obtidos apresentam-se na **Tabela 3.3**.

Tabela 3.3 – ANOVA de fator único, para a marca Home 7: estudo da temperatura de transição vítrea

<b>ANOVA</b>						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	0.312922	3	0.104307	1.89	0.21	4.07
Dentro de grupos	0.442125	8	0.055266			
Total	0.755047	11				

Obteve-se um valor de prova para a hipótese nula de 0.21. Como  $p[H_0] > 0.05$ , a  $H_0$  deve ser aceite ( $H_0: \sigma_A^2 \leq \sigma_{pe}^2$ ), indicando que o efeito fator (A), luva neste caso, não influencia os resultados obtidos dentro da marca. Pela ANOVA de fator único é possível concluir que não há variabilidade entre luvas na marca Home 7.

As curvas de DSC registadas para as amostras das marcas Luna, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar, encontram-se representadas em Anexo B (**Figuras B1 – B5**), e os valores de  $T_g$ , compilados na **Tabela B1**.

O estudo da ANOVA realizado, **Anexo B (Tabela B2)**, permite concluir que também nestas marcas não é observada variabilidade intra-marca. Os valores de prova obtidos estão compilados na **Tabela 3.4**.

Tabela 3.4 - Valores de prova obtidos pela ANOVA de fator único para as marcas Luna, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar: estudo da temperatura de transição vítrea.

Marca	$p[H_0]$
Luna	0.39
Vileda	0.48
Spontex	0.57
Solgant	0.88
Silmoar	0.16

### 3.2.2. Variabilidade entre marcas

A variabilidade entre marcas também foi avaliada por DSC, tendo mais uma vez por base a comparação dos resultados obtidos em cada uma. A ausência de variabilidade intra-marca permitiu a escolha de uma curva de DSC representativa para cada uma das marcas, que se encontram representadas na **Figura 3.5**.

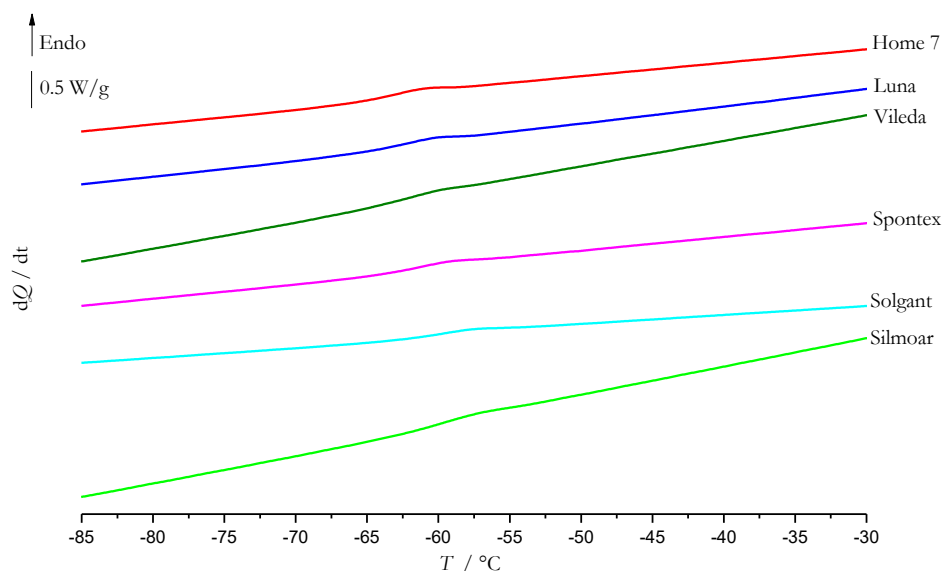


Figura 3.5– Curvas de DSC representativas do comportamento térmico de luvas das marcas Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar, no primeiro aquecimento,  $\beta = 25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $m \sim 4 \text{ mg}$ .

Os valores médios de  $T_g$ , média de 12 medidas, foram calculados para cada marca (**Tabela 3.5**).

Tabela 3.5- Valores médios de  $T_g$  e respetivo desvio padrão, para as marcas Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar.

Amostras	$T_g / ^\circ\text{C}$	
	$\bar{x} / ^\circ\text{C}$	$s / ^\circ\text{C}$
Home 7	-64.1	0.3
Luna	-63.4	0.6
Vileda	-62.6	0.5
Spontex	-62.5	0.5
Solgant	-61.5	0.4
Silmoar	-60.4	0.4

Foi realizada a análise de variância, ANOVA de fator único, para todas as marcas, de forma a verificar, se a marca influencia os resultados. Os resultados obtidos apresentam-se na **Tabela 3.6**.

Tabela 3.6– ANOVA de fator único para as marcas Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar: estudo da temperatura de transição vítrea.

<b>ANOVA</b>						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	101.491	5	20.2982	98.0	3.58x10 <sup>-29</sup>	2.34
Dentro de grupos	13.66811	66	0.207093			
Total	115.1591	71				

O valor de prova obtido para a hipótese nula foi de 3.58x10<sup>-29</sup>. Como  $p[H_0] < 0.05$ , a  $H_0$  não pode ser aceite ( $H_0: \sigma_A^2 \leq \sigma_{pe}^2$ ), indicando que o efeito do fator marca, influencia os resultados obtidos por DSC. Este método permite, portanto, discriminar luvas de marcas distintas.

As marcas Vileda e Spontex, apresentam valores de  $T_g$  muito próximos entre si. Para analisar se estes resultados são similares entre estas marcas, aplicou-se sucessivamente a ANOVA, como apresentado no **Anexo B (Tabela B3)**. Nestes cálculos foram sendo sucessivamente excluídas as marcas que mais se afastavam das restantes. Da análise dos resultados das seis marcas iniciais, a primeira a ser excluída foi a marca Silmoar. Apenas para as marcas Vileda e Spontex se obteve um valor de prova superior a 0.05 (0.51), indicando a franca aceitação da hipótese nula: não há efeito da marca entre os valores de  $T_g$  obtidos para estas duas marcas, concluindo-se que são estatisticamente iguais. Todas as outras são diferenciáveis por este método.

Para esta metodologia o parâmetro utilizado para a análise estatística foi a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).

### 3.3. Análise por TGA

A análise térmica de luvas de látex pode ser bastante informativa para a sua discriminação a nível forense. A degradação térmica do composto polimérico de *cis*-1,4-poli-isopreno vai depender da sua formulação, e mesmo pequenas variações de aditivação entre produtores, podem provocar alterações mensuráveis no comportamento térmico que facilitem a discriminação entre diferentes marcas de luvas.<sup>[7, 64]</sup>

### 3.3.1. Variabilidade intra-marca e entre marcas

A abordagem analítica utilizada para termogravimetria foi diferente da das outras metodologias. Por constrangimento de utilização do equipamento, foi analisada uma luva de cada marca, em três locais aleatórios, a, b e c. Encontram-se representados na **Figura 3.6**, os termogramas e as respectivas derivadas para as diferentes marcas estudadas.

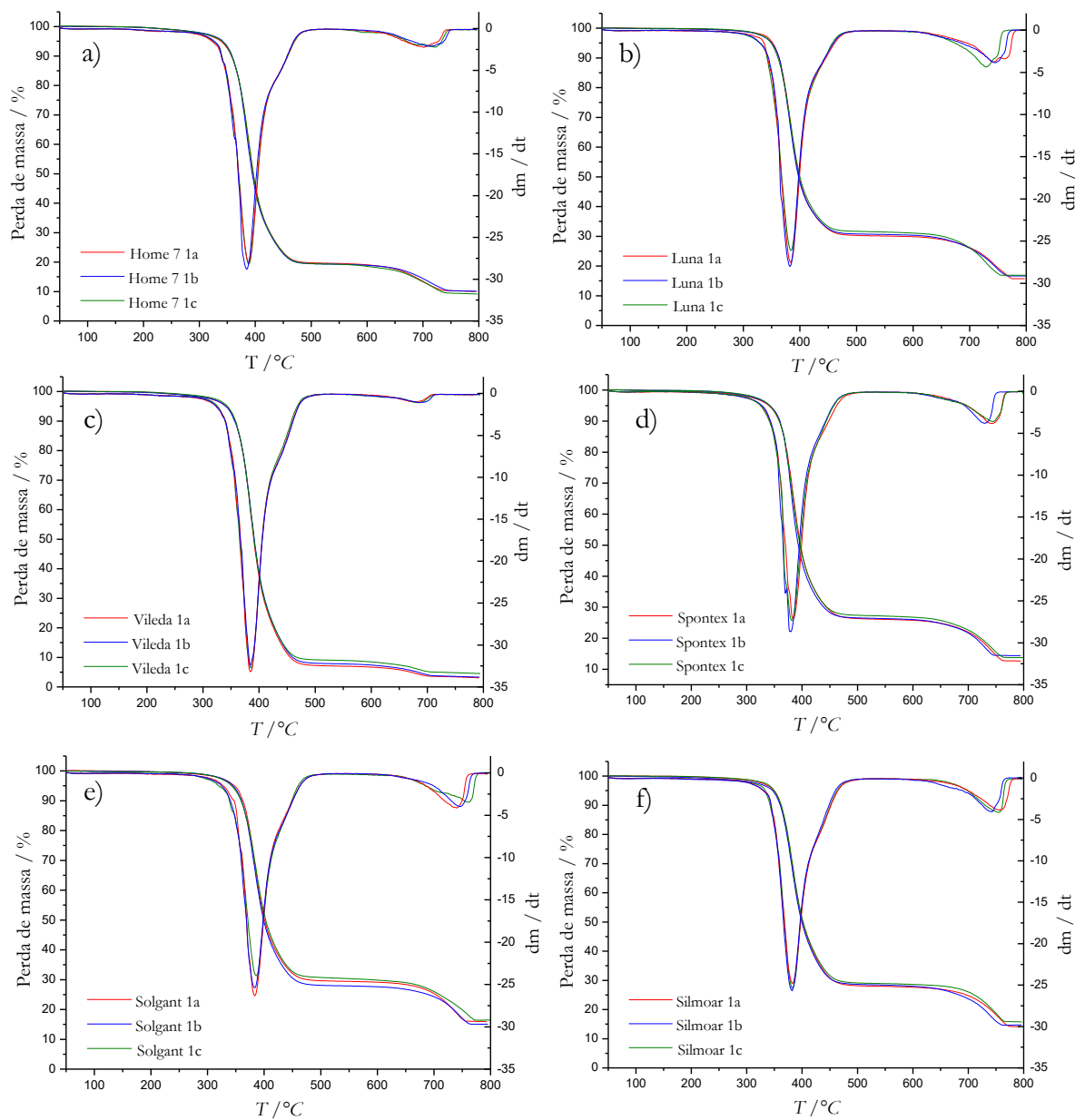


Figura 3.6– Termogramas e respectivas curvas termogravimétricas diferenciais (derivadas) obtidas por TGA, para as marcas a) Home 7, b) Luna, c) Vileda, d) Spontex, e) Solgant e f) Silmoar,  $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $m \sim 15 \text{ mg}$ ,  $\text{N}_2 \text{ } 20 \text{ mL}/\text{min}$ .

Verifica-se para cada marca a sobreposição do perfil das curvas termogravimétricas, bem como das respectivas derivadas, obtidas nos ensaios replicados. Há, no entanto, diferenças visíveis entre algumas marcas, **Figura 3.7**.

Todas as amostras apresentam um perfil térmico com duas etapas de degradação, uma



primeira entre os 300 – 400 °C, onde há a decomposição do *cis*-1,4-poli-isopreno e de possíveis aditivos orgânicos (ainda que em pequena quantidade pois não surgem bandas características em FTIR-ATR), e outra entre os 700 - 800 °C, onde ocorre a degradação de aditivos inorgânicos, como o carbonato de cálcio.<sup>[32, 62, 64, 118]</sup>

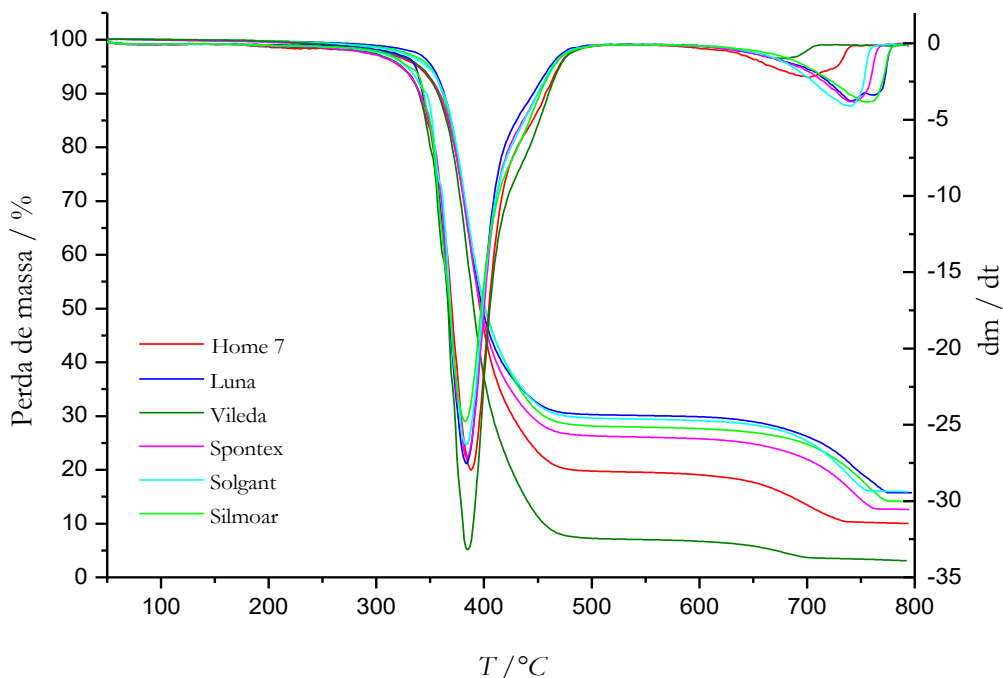


Figura 3.7– Termogramas e respectivas curvas termogravimétricas diferenciais (derivadas) obtidas por TGA, para as marcas Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar,  $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $m \sim 15 \text{ mg}$ ,  $\text{N}_2 \text{ } 20 \text{ mL}/\text{min}$ .

Nas curvas diferenciais, a derivada da massa em função da temperatura, podem ver-se dois picos principais, coincidentes com o intervalo de temperaturas do termograma onde ocorrem os dois eventos de degradação térmica do polímero.

Dos resultados de TGA podem obter-se quatro potenciais diferenciadores entre marcas que são as temperaturas dos máximos nas duas etapas de degradação, e as respectivas perdas de massa. Na **Tabela 3.7** apresentam-se os valores médios obtidos para as temperaturas da primeira e da segunda etapas de degradação, as perdas de massa, e percentagem de carbonato de cálcio, para as marcas Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar. Os valores individuais obtidos em cada ensaio são apresentados em **Anexo C, Tabela C1**.

A partir da massa residual no final de cada ensaio e da percentagem de perda de massa na segunda etapa de degradação, **Anexo C- Tabela C2**, pode concluir-se que esta se deve à decomposição de carbonato de cálcio. As percentagens de carbonato de cálcio determinadas indicam que Vileda apresenta a menor quantidade de carbonato de cálcio com cerca de 8 %, a marca Home 7 tem cerca de 21 %, seguindo-se as marcas Spontex, Solgant e Silmoar com 29 % respetivamente, e por fim Luna com 32 %.

Os resultados obtidos por TGA são concordantes com os de FTIR-ATR, quanto à menor quantidade relativa de carbonato de cálcio na marca Vileda.

Tabela 3.7– Temperaturas dos máximos para a primeira e segunda etapas de degradação e respectivas perdas de massa obtidos por TGA, e percentagem de carbonato de cálcio, para as luvas de látex de diferentes marcas, estudadas neste trabalho.

Amostras			T <sub>pico</sub> / °C	Perda de massa /%	CaCO <sub>3</sub> /%
<i>Home 7</i>	1°	$\bar{x}$	387.2	79.6	21.0 ± 1.1
		<b>s</b>	2.1	0.6	
	2°	$\bar{x}$	710.7	9.2	
		<b>s</b>	9.3	4.6	
<i>Luna</i>	1°	$\bar{x}$	383.1	68.7	31.8 ± 0.6
		<b>s</b>	1.1	0.7	
	2°	$\bar{x}$	739.5	14.0	
		<b>s</b>	8.7	0.3	
<i>Vileda</i>	1°	$\bar{x}$	384.5	91.0	8.3 ± 0.7
		<b>s</b>	0.6	1.0	
	2°	$\bar{x}$	683.6	3.7	
		<b>s</b>	2.7	0.3	
<i>Spontex</i>	1°	$\bar{x}$	381.6	72.7	28.6 ± 2.0
		<b>s</b>	2.0	0.7	
	2°	$\bar{x}$	738.5	12.6	
		<b>s</b>	8.5	0.9	
<i>Solgant</i>	1°	$\bar{x}$	384.4	70.1	29.3 ± 1.0
		<b>s</b>	2.4	1.2	
	2°	$\bar{x}$	748.8	12.9	
		<b>s</b>	10.8	0.4	
<i>Silmoar</i>	1°	$\bar{x}$	382.3	70.8	28.9 ± 0.8
		<b>s</b>	0.4	0.5	
	2°	$\bar{x}$	751.1	12.7	
		<b>s</b>	7.3	0.3	

Foi realizada a ANOVA de fator único, entre todas as marcas, para as temperaturas dos máximos na primeira e segunda etapas de degradação e respectivas perdas de massa, de forma a verificar se a marca influencia os resultados obtidos para cada um destes parâmetros. Os resultados apresentam-se na **Tabela 3.8**.

Os valores de prova obtidos para a hipótese nula foram de 0.01, 2.12x10<sup>-6</sup>, 1.53x10<sup>-11</sup> e 6.85x10<sup>-6</sup>, respetivamente. Como os valores de prova obtidos de p[H<sub>0</sub>] < 0.05, a H<sub>0</sub> não pode ser aceite (H<sub>0</sub>:  $\sigma_A^2 \leq \sigma_{pe}^2$ ), indicando que o efeito marca, influencia os resultados obtidos para cada um dos parâmetros analisados.

Tabela 3.8– ANOVA de fator único para as marcas Home 7, Luna, Vileda, Solgant e Silmoar: estudo das temperaturas dos máximos na primeira e segunda etapas de degradação, e perdas de massa para cada uma delas, respetivamente (TGA).

<b>ANOVA temperatura dos máximos na primeira etapa de degradação</b>						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	59.65833333	5	11.93166667	4.58	0.01	3.11
Dentro de grupos	31.26666667	12	2.605555556			
Total	90.925	17				

<b>ANOVA temperatura dos máximos na segunda etapa de degradação</b>						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	10411.62444	5	2082.324889	30.2	$2.12 \times 10^{-6}$	3.11
Dentro de grupos	827.4933333	12	68.95777778			
Total	11239.11778	17				

<b>ANOVA perda de massa da primeira etapa de degradação</b>						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	1053.693333	5	210.7386667	235	$1.53 \times 10^{-11}$	3.11
Dentro de grupos	10.74666667	12	0.895555556			
Total	1064.44	17				

<b>ANOVA perda de massa da segunda etapa de degradação</b>						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	222.2844444	5	44.45688889	183	$6.85 \times 10^{-6}$	3.11
Dentro de grupos	2.92	12	0.243333333			
Total	225.2044444	17				

As marcas Luna, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar apresentam resultados para as temperaturas dos máximos da primeira etapa de degradação que são muito próximos entre si. Para verificar se os resultados são estatisticamente similares para estas cinco marcas, aplicou-se sucessivamente a ANOVA com critério de exclusão indicado na secção 3.2.2, para o estudo da temperatura de transição vítrea (**Anexo C, Tabela C4**).

O valor de prova obtido foi de 0.15, superior a 0.05, indicando a aceitação de  $H_0$ : não há efeito da marca entre os resultados obtidos. As marcas Luna, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar dão resultados estatisticamente iguais para a temperatura dos máximos da primeira etapa de degradação.

Na segunda etapa de degradação, as temperaturas dos máximos são muito próximas para as marcas Luna, Spontex, Solgant e Silmoar. Para analisar se estes resultados são estatisticamente similares, aplicou-se, também sucessivamente a ANOVA (resultados no **Anexo C (Tabela C5)**).

As marcas Vileda e Home 7 apresentam valores estatisticamente diferentes entre si e dos

restantes para estes últimos quatro, para os máximos da segunda etapa de degradação, obteve-se um valor de prova de 0.3.  $p[H_0]$  é superior a 0.05, indicando a aceitação da hipótese nula, em que não há efeito da marca entre os resultados obtidos para as marcas Luna, Spontex, Solgant e Silmoar, concluindo-se que os valores são estatisticamente iguais, para estas quatro marcas.

Para a percentagem de perda de massa da primeira e segunda etapas de degradação, Luna, Spontex, Solgant e Silmoar, apresentam entre si resultados muito similares. Pela aplicação sucessiva da ANOVA, verificou-se que para a perda de massa da primeira etapa Luna, Solgant e Silmoar são estatisticamente iguais, uma vez que se obteve  $p[H_0]=0.07$ , indicando franca aceitação da hipótese nula. Já para a perda de massa da segunda etapa obteve-se  $p[H_0]=0.83$ , superior a 0.05, indicando que a  $H_0$  deve ser aceite, e que os resultados obtidos para as marcas Spontex, Solgant e Silmoar não são influenciadas pela marca, ou seja, são estatisticamente iguais. Os resultados obtidos por ANOVA para estes dois parâmetros são apresentados no **Anexo C (Tabelas C6 e C7)**.

As marcas Solgant e Silmoar apresentam resultados estatisticamente iguais para os quatro parâmetros analisados, indicando que não são distinguíveis entre si por análise termogravimétrica.

Desta metodologia, os parâmetros utilizados na análise multivariada foram as temperaturas dos máximos na primeira e segunda etapas de degradação e respetivas perdas de massa.

### **3.4. Análise por XRPD**

A matriz da luva é amorfa, no entanto a análise dos padrões de difração de raios-X de pó obtidos para as luvas de diferentes marcas pode permitir identificar elementos discriminatórios, como a presença ou ausência de diferentes aditivos utilizados por cada produtor.

#### **3.4.1. Variabilidade intra-marca**

Tal como nas outras metodologias, foi estudada a variabilidade em cada marca. Para tal, cada luva foi analisada em três locais aleatórios distintos, tendo sido analisadas duas luvas de cada uma das caixas, num total de doze ensaios. Encontram-se representados na **Figura 3.8**, como exemplo, os difratogramas obtidos para a marca Home 7.

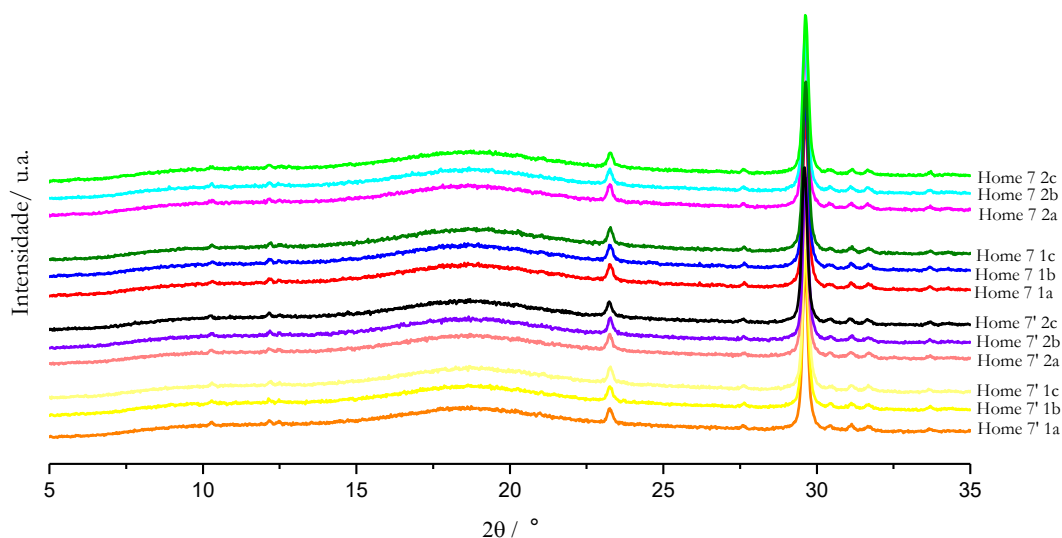


Figura 3.8– Difratoogramas de raios-X obtidos para as luvas da marca Home 7.

Os difratogramas da **Figura 3.8**, apresentam o mesmo número de reflexões nos mesmos valores de ângulos de difração. Estes resultados levam-nos a concluir que não existe variabilidade entre amostras de luvas da marca Home 7.

Os difratogramas obtidos para as luvas das marcas Luna, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar, são apresentados no **Anexo D (Figuras D1-D5)**. Para estas cinco marcas, também não se detetaram diferenças nos difratogramas obtidos nas doze réplicas de cada uma. Como não há variabilidade, não é possível discriminar luvas da mesma marca, quer sejam retiradas da mesma caixa ou de caixas diferentes da mesma marca.

### 3.4.2. Variabilidade inter-marcas

O processo de manufatura de luvas está dependente do produto final desejado pelo produtor, daí que muitas vezes os aditivos utilizados entre produtores sejam variados de acordo com a relação preço/qualidade que é pretendida.

Também foi examinada a variabilidade entre marcas por comparação dos resultados obtidos anteriormente em cada marca. Como os resultados dentro da mesma marca apontam para uma ausência de variabilidade, foi escolhido um difratograma representativo, para cada uma das seis marcas, que se apresentam na **Figura 3.9**.

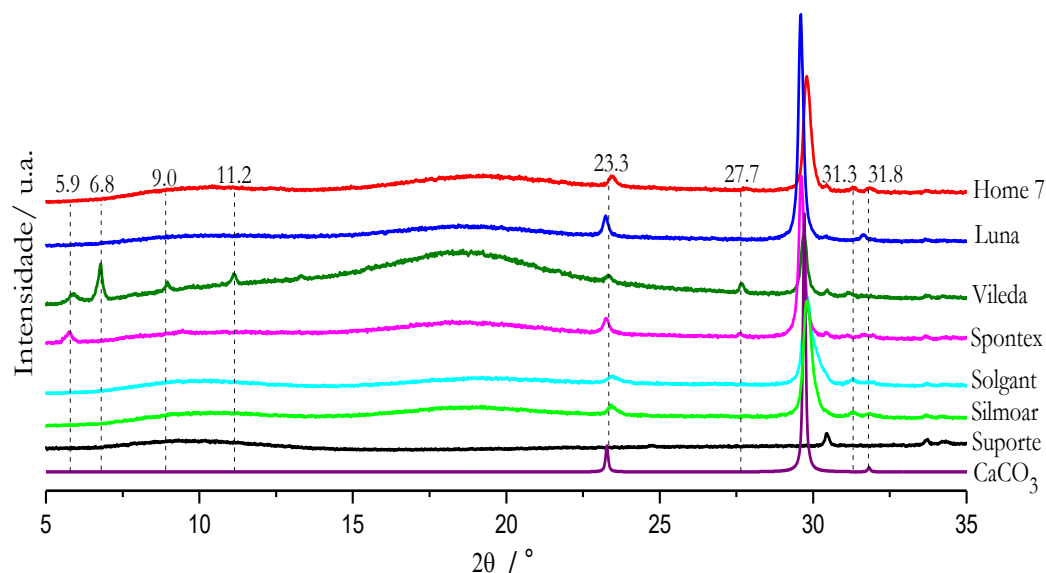


Figura 3.9– Difratoogramas de raios-X de luvas das seis marcas analisadas. O difratograma do suporte utilizado e o do carbonato de cálcio(CCDC:1423726) também são incluídos.

Com base nos padrões de difração obtidos na **Figura 3.9** foi elaborada a **Tabela 3.9**.

Tabela 3.9- Reflexões observadas nos difratogramas de raios-X para as luvas de látex e atribuições possíveis.

$2\theta / ^\circ$	Atribuição	Marca
5.9	Possíveis Aditivos	Vileda e Spontex
6.8	Possíveis Aditivos	Vileda
9.0	Possíveis Aditivos	Home 7, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar
11.2	Possíveis Aditivos	Vileda
18.3	<i>cis</i> -1,4-poli-isopreno	Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar
23.3	Carbonato de Cálcio	Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar
27.7	Possíveis Aditivos	Home 7, Vileda e Spontex
29.7	Carbonato de Cálcio	Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar
30.5		Suporte
31.3	Possíveis Aditivos	Home 7, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar
31.8	Carbonato de Cálcio	Home 7, Luna, Spontex, Solgant, Silmoar
33.7		Suporte

A estrutura das luvas de látex é semi-cristalina, como dito anteriormente em **1.4**. A presença maioritária das unidades *cis*-isopreno na sua estrutura, é responsável pela fração amorfa do polímero, enquanto que, os aditivos presentes são responsáveis pela fração cristalina. Consequentemente, os difratogramas obtidos na análise de luvas de látex resultam num padrão

de difração que tem reflexões afiladas dos aditivos e reflexões largas da fração amorfa.

A ausência de planos cristalográficos ordenados na fração amorfa do polímero, ou seja, um arranjo aleatório da estrutura polimérica, têm como resultado o aparecimento de uma reflexão pouco definida centrada aos  $2\theta = 18.3$ , para as seis marcas apresentadas na **Figura 3.9**. Ao analisar os padrões de difração da **Figura 3.9**, é possível verificar a presença de reflexões a  $2\theta = 5.9^\circ$ ,  $6.8^\circ$ ,  $9.0^\circ$ ,  $11.2^\circ$ ,  $23.3^\circ$ ,  $27.7^\circ$ ,  $29.7^\circ$ ,  $31.3^\circ$  e  $31.8^\circ$  que provavelmente se devem a aditivos utilizados no processo de manufatura das luvas, e que demonstram potencial discriminativo. O aparecimento destes sinais é concordante com os resultados obtidos em FTIR-ATR, para possíveis aditivos. As reflexões a  $2\theta = 23.3^\circ$ ,  $29.7^\circ$ , e  $31.8^\circ$ , são devidas a carbonato de cálcio, calcite. A presença deste *filler* já era esperada, uma vez que é utilizado na composição das luvas de látex. Este resultado vem suportar os resultados obtidos em FTIR-ATR e TGA.

As marcas Silmoar e Solgant têm as mesmas reflexões pelo que não são diferenciáveis entre si por este método. A discriminação de luvas das marcas Luna e Silmoar, também não foi possível por infravermelho, mas por XRD já é possível pelo aparecimento da reflexão adicional aos  $2\theta = 31.3^\circ$  em Silmoar, atribuída a possíveis aditivos. Luna diferencia-se de Silmoar e Solgant, pela ausência da reflexão a  $2\theta = 9^\circ$ .

As marcas Home 7 e Solgant distinguem-se, pela presença de uma reflexão adicional a  $2\theta = 27.7^\circ$ , possivelmente devido à contribuição de um aditivo na Home 7, que não era visível em IR-ATR.

A marca Spontex apresenta duas reflexões adicionais a  $2\theta = 5.9^\circ$  e  $27.7^\circ$ , atribuídas a possíveis aditivos

O padrão de difração da Vileda é o que mais se distingue das seis marcas analisadas, pois apresenta duas reflexões adicionais a  $2\theta = 6.8^\circ$  e  $11.2^\circ$ . Além disso, não surge a reflexão a  $2\theta = 31.8^\circ$ , devida ao carbonato de cálcio, o que é concordante com uma menor quantidade relativa presente nas luvas da marca Vileda, e coincidente com os resultados de FTIR-ATR e TGA.

Esta metodologia permite discriminar quatro das seis marcas de luvas de látex, uma vez que, Silmoar e Solgant apresentam o mesmo padrão de difração.

As variáveis a considerar no tratamento estatístico multivariado são a presença ou ausência das reflexões a  $2\theta = 5.9^\circ$ ,  $6.8^\circ$ ,  $11.2^\circ$ ,  $27.7^\circ$ ,  $31.3^\circ$  e  $31.8^\circ$ .

### 3.5. Análise por TD-RMN

A ressonância magnética nuclear no domínio do tempo, TD-RMN, pode ser útil na discriminação de luvas de látex. Os parâmetros utilizados para uma tentativa de discriminação foram o  $T_2$ , o tempo de relaxação transversal, que está intimamente relacionado com a dinâmica da cadeia polimérica, e  $I_0$ , a intensidade máxima do sinal de decaimento  $T_2$ , normalizada pela massa da amostra. De notar que em todos os ensaios se usaram massas próximas, compreendidas entre 35 e 40 mg.

#### 3.5.1. Variabilidade intra-marca

A amostragem para TD-RMN foi um pouco diferente da utilizada nos outros métodos. Foram analisadas duas luvas para cada uma de duas caixas de cada marca, nos locais aleatórios, a e b, cada ensaio em triplicado, num total de 24 ensaios.

Na **Figura 3.10**, apresentam-se, como exemplo, os resultados obtidos para as marcas Home 7 e Vileda, e na **Tabela 3.10** encontram-se os valores médios de  $T_2$  e de  $I_{0\text{máx}}$  normalizado pela massa obtidos em cada ensaio, e o erro associado às medições.

Tabela 3.10-  $T_2$  e  $I_{0\text{máx}}/m$  médios obtidos para as marcas Home 7 e Vileda.

Marca	$T_2$ /ms		$I_{0\text{máx}}/m$ (%/mg)	
	$\bar{x}$	$s$	$\bar{x}$	$s$
Home 7 1a	5.8	0.1	1.18	0.01
Home 7 1b	6.1	0.1	1.14	0.02
Home 7 2a	6.0	0.2	1.17	0.03
Home 7 2b	5.9	0.2	1.12	0.02
Home 7' 1a	6.0	0.2	1.17	0.01
Home 7' 1b	5.7	0.1	1.13	0.01
Home 7' 2a	6.5	0.1	1.00	0.01
Home 7' 2b	5.7	0.1	1.20	0.01
Home 7	6.0	0.3	1.14	0.06
Vileda 1a	5.5	0.1	1.44	0.02
Vileda 1b	5.2	0.1	1.39	0.01
Vileda 2a	5.7	0.2	1.26	0.02
Vileda 2b	5.6	0.1	1.39	0.03
Vileda' 1a	5.7	0.1	1.37	0.01
Vileda' 1b	5.7	0.1	1.40	0.02
Vileda' 2a	5.8	0.1	1.38	0.01
Vileda' 2b	5.6	0.2	1.30	0.02
Vileda	5.6	0.2	1.36	0.06



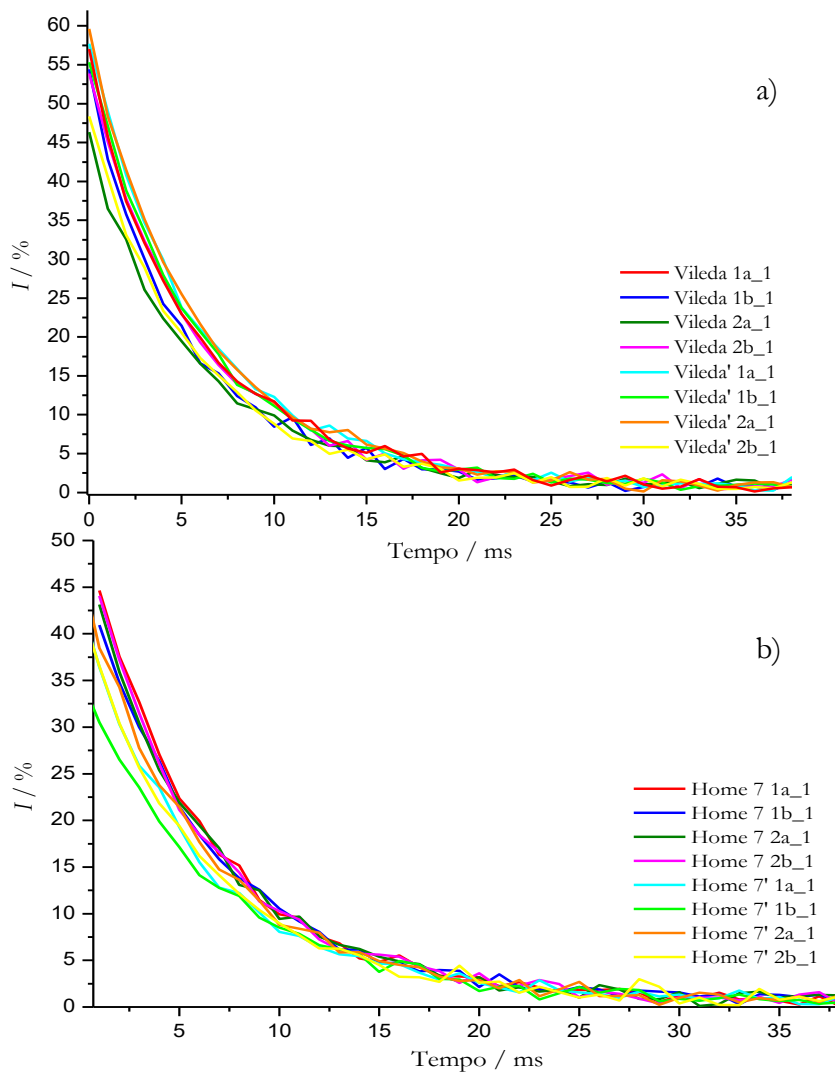


Figura 3.10– Decaimento exponencial T<sub>2</sub> para as amostras Vileda (a) e Home 7 (b).

Pela análise da **Figura 3.10**, é possível verificar a proximidade dos perfis de relaxação e também da intensidade máxima do decaimento, para as réplicas em cada marca.

Foi realizada a ANOVA de fator único, para os tempos de relaxação T<sub>2</sub> e I<sub>0</sub>máx/m das marcas Home 7 e Vileda. Os resultados obtidos apresentam-se na **Tabela 3.11**.

Os valores de prova obtidos na marca Home 7 para T<sub>2</sub> foram de 0.69, e para I<sub>0</sub>máx/m de 0.62. Ambos os valores de prova são superiores a 0.05, indicando franca aceitação da H<sub>0</sub> (H<sub>0</sub>:  $\sigma_A^2 \leq \sigma_{pe}^2$ ). A aceitação da hipótese nula indica que o fator luva não influencia os resultados obtidos para os parâmetros T<sub>2</sub> e I<sub>0</sub>máx/m, na marca Home 7.

Para a marca Vileda, os valores de prova obtidos para T<sub>2</sub> foram 0.00, e para I<sub>0</sub>máx/m de 0.01. Ambos os valores de prova são inferiores a 0.05, indicando que H<sub>0</sub> não deve ser aceite e que o fator luva influencia os resultados para estes dois parâmetros.

Tabela 3.11– ANOVA de fator único de T<sub>2</sub> e I<sub>0</sub>máx/mg para as marcas Home 7 e Vileda.

<b>ANOVA T<sub>2</sub> Home 7</b>						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	0.032011	2	0.016006	0.37	0.69	3.68
Dentro de grupos	0.642367	15	0.042824			
Total	0.674378	17				
<b>ANOVA I<sub>0</sub>máx/m Home 7</b>						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	0.00072274	2	0.000361	0.49	0.62	3.68
Dentro de grupos	0.01106783	15	0.000738			
Total	0.01179057	17				
<b>ANOVA T<sub>2</sub> Vileda</b>						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	0.462146	3	0.154049	6.90	2.26x10 <sup>-3</sup>	3.10
Dentro de grupos	0.446517	20	0.022326			
Total	0.908662	23				
<b>ANOVA I<sub>0</sub>máx/m Vileda</b>						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	0.03160427	3	0.010535	4.64	0.01	3.10
Dentro de grupos	0.04538472	20	0.002269			
Total	0.07698899	23				

(O número de gl na ANOVA da marca Home 7 é de 2, para ambos os parâmetros, uma vez que se verificou a presença de *outliers*, em Home 7 2)

Foram ainda feitas medições replicadas para uma amostra (Vileda 1a), ao longo de oito horas, **Tabela 3.12**, e cerca de 3 meses após a realização dos ensaios apresentados na **Tabela 3.11**.

Os valores médios obtidos neste ensaio são ( $5.9 \pm 0.1$ ) ms para T<sub>2</sub> e ( $1.34 \pm 0.02$ ) %/mg para I<sub>0</sub>máx/m que comparam favoravelmente com os valores médios obtidos anteriormente para a marca Vileda, **Tabela 3.10**, respetivamente T<sub>2</sub> ( $5.6 \pm 0.2$ ) e I<sub>0</sub>máx/m ( $1.36 \pm 0.06$ ) %/mg.

Os tempos de relaxação T<sub>2</sub> e I<sub>0</sub>máx/m para as marcas Luna, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar, apresentam-se no **Anexo E (Figuras E1-E6 e Tabela E1)**.

Para as marcas Spontex e Silmoar, verificou-se que o fator luva não influencia os resultados obtidos para T<sub>2</sub>, recorrendo à ANOVA de fator único. Já para Luna e Solgant, o fator luva influencia a variabilidade dos resultados obtidos,  $p[H_0] < 0.05$ . (**Anexo E, Tabela E2**).

Em  $I_0\text{máx}/m$ , verificou-se que para as marcas Luna, Spontex, Solgant e Silmoar, o efeito luva influencia os resultados obtidos ( $p[H_0] < 0.05$ ). (**Anexo E – Tabela E3**).

Tabela 3.12-  $T_2$  e  $I_0\text{máx}/m$  obtidos para as medições da amostra Vileda 1a.

Amostra	$T_2 / \text{ms}$	$I_0\text{máx}/m$ (%/mg)
<i>Vileda 1a_1</i>	5.9	1.31
<i>Vileda 1a_2</i>	5.8	1.33
<i>Vileda 1a_3</i>	6.0	1.31
<i>Vileda 1a_4</i>	5.8	1.34
<i>Vileda 1a_5</i>	5.9	1.36
<i>Vileda 1a_6</i>	6.0	1.34
<i>Vileda 1a_7</i>	5.9	1.36
<i>Vileda 1a_8</i>	5.9	1.34
<i>Vileda 1a_9</i>	6.0	1.35
<i>Vileda 1a_10</i>	6.1	1.32
<i>Vileda 1a_11</i>	5.5	1.32
<i>Vileda 1a_12</i>	5.8	1.34
<i>Vileda 1a_13</i>	5.9	1.35
<i>Vileda 1a_14</i>	5.8	1.31
<i>Vileda 1a_15</i>	5.8	1.36
<i>Vileda 1a_16</i>	5.9	1.32
<i>Vileda 1a_17</i>	5.9	1.38
<i>Vileda 1a_18</i>	6.0	1.35
<i>Vileda 1a_19</i>	6.0	1.34
<i>Vileda 1a_20</i>	6.0	1.34
$\bar{x}$	<b>5.9</b>	<b>1.34</b>
$s$	<b>0.1</b>	<b>0.02</b>

### 3.5.2. Variabilidade inter-marca

Uma representação gráfica do decaimento exponencial para cada uma das seis marcas, está coligida na **Figura 3.11**.

A análise da **Figura 3.11**, aponta para dois grupos distintos no que diz respeito à intensidade relativa inicial do decaimento  $T_2$ . O primeiro engloba as marcas Vileda e Home 7, e o segundo as marcas Luna, Spontex, Solgant e Silmoar.

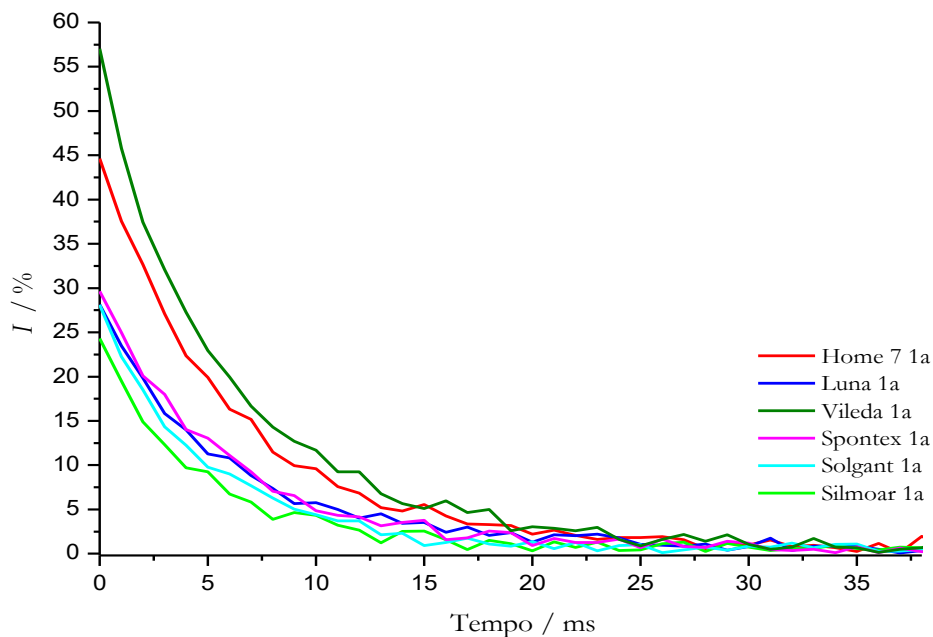


Figura 3.11– Decaimento exponencial  $T_2$  para as amostras Home 7 1a, Luna 1a, Vileda 1a, Spontex 1a, Solgant 1a e Silmoar 1a.

Na **Tabela 3.13** apresentam-se os valores médios de  $T_2$  e  $I_{0\text{máx}}/m$  e o erro a eles associado, para as marcas Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar.

Tabela 3.13- Valores médios de  $T_2$  e  $I_{0\text{máx}}/m$  e respectivo desvio padrão, para as marcas Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar.

<i>Amostras</i>	$T_2$ /ms		$I_{0\text{máx}}/m$ (%/mg)	
	$\bar{x}$	<i>s</i>	$\bar{x}$	<i>s</i>
<i>Home 7</i>	6.0	0.3	1.14	0.06
<i>Luna</i>	5.7	0.3	0.86	0.10
<i>Vileda</i>	5.6	0.2	1.36	0.06
<i>Spontex</i>	5.3	0.2	0.83	0.07
<i>Solgant</i>	4.9	0.2	0.75	0.03
<i>Silmoar</i>	4.4	0.2	0.77	0.07

Aplicando a ANOVA de um fator, entre marcas para  $T_2$  e  $I_{0\text{máx}}/m$ , é possível verificar se a marca influencia os resultados. Na **Tabela 3.14**, apresentam-se os resultados obtidos.

Os valores de prova obtidos são muito inferiores a 0.05 tanto para  $T_2$  como para  $I_{0\text{máx}}/m$ , indicando franca rejeição da  $H_0$  ( $H_0: \sigma_A^2 \leq \sigma_{pe}^2$ ). Desta forma, pode-se concluir que entre marcas para  $T_2$  e  $I_{0\text{máx}}/m$ , há alterações nos resultados de acordo com a marca, ou seja, há variabilidade inter-marca.

Tabela 3.14- ANOVA de fator único entre marcas para  $T_2$  e  $I_0\text{máx}/m$ .

<b>ANOVA entre marcas <math>T_2</math></b>						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	38.69681	5	7.739362	149	$7.79 \times 10^{-54}$	2.28
Dentro de grupos	7.160488	138	0.051888			
Total	45.8573	143				

<b>ANOVA entre marcas <math>I_0\text{máx}/m</math></b>						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	6.991761	4	1.74794	484	$5.97 \times 10^{-71}$	2.45
Dentro de grupos	0.414981	115	0.003609			
Total	7.406742	119				

(O número de gl para  $I_0\text{máx}/m$  é de 4, uma vez que se verificou a presença de um *outlier*, na marca Luna)

A aplicação sucessiva da ANOVA, que se apresenta no **Anexo E (Tabelas E4 e E5)**, permite concluir que para  $T_2$  não há efeito da marca entre os valores obtidos para as marcas Luna e Vileda, concluindo-se que são estatisticamente iguais. Todas as outras marcas são diferenciáveis por este parâmetro. Já para  $I_0\text{máx}/m$ , as marcas Solgant e Silmoar são estatisticamente iguais ( $p[H_0]=0.3$ ), sendo todas as outras diferenciáveis por este parâmetro.

O  $I_0$  tem sido utilizado como critério de discriminação de luvas de látex, no entanto, com sequências de pulsos diferentes da utilizada neste trabalho.<sup>[9, 80]</sup> Foi definido como parâmetro de discriminação neste trabalho, uma vez que se notaram diferenças entre as marcas.

Apesar de alguma variabilidade observada intra-marca, os resultados obtidos na comparação inter-marcas levaram-nos a incluir os parâmetros  $T_2$  e  $I_0\text{máx}/m$  na análise estatística multivariada.

### 3.6. Amostras cegas

Para testar a eficácia de discriminação das luvas de látex com as metodologias analíticas aplicadas, foram realizados testes com amostras cegas. Foram selecionadas por um colaborador, obviamente sem conhecimento do investigador envolvido na realização do trabalho, algumas amostras do conjunto de marcas original, e ainda foram adicionadas duas novas marcas que não faziam parte do conjunto inicial. No total foram selecionadas oito amostras cegas (I-VIII), e cada uma delas foi analisada em dois locais aleatórios a e b. Nas secções **3.6.1 a 3.6.5** são apresentados os resultados obtidos para estas amostras com cada um dos métodos

experimentais utilizados, e é feita uma primeira análise, apenas qualitativa, dos resultados. A análise estatística, e as conclusões fundamentadas nesse estudo, são apresentadas na secção 3.7.

### 3.6.1. FTIR-ATR

Na apresentação dos resultados obtidos por FTIR-ATR para as amostras cegas, os espectros respectivos foram agrupados de acordo com as semelhanças que apresentam entre si. Na **Figura 3.12**, encontram-se os espectros FTIR-ATR representativos de cada uma das marcas e para as amostras cegas I e VI.

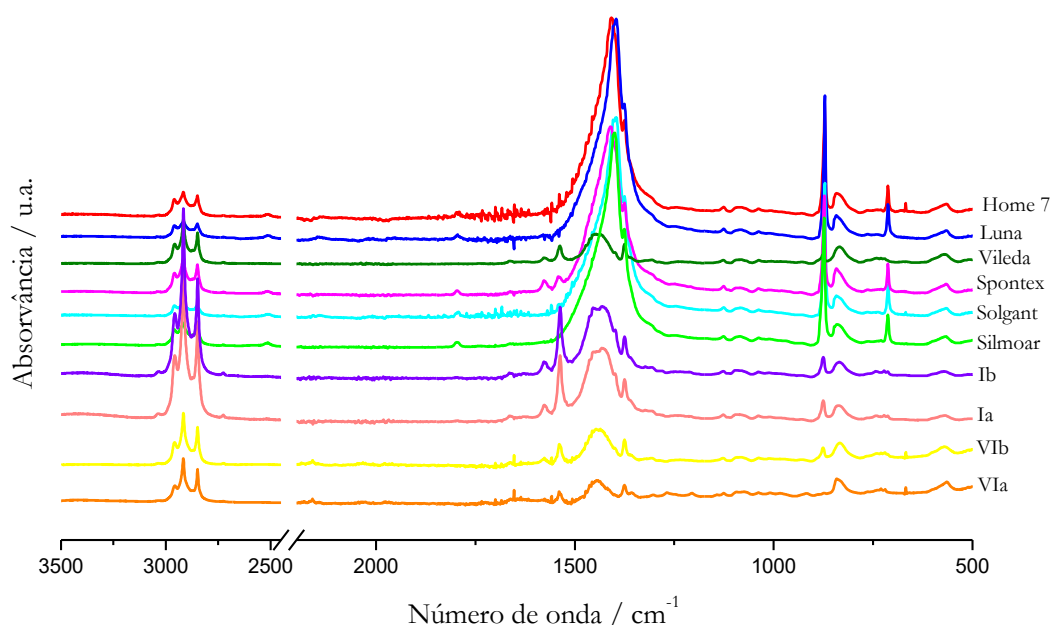


Figura 3.12- Sobreposição dos espectros FTIR-ATR para as amostras Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar e para as amostras cegas I e VI, a e b, respetivamente.

Por inspeção visual verifica-se a sobreposição dos espectros para as réplicas de cada uma das amostras cegas Ia e Ib, e VIa e VIb, indicando ausência de variabilidade intra-luva. O mesmo se verificou nos ensaios replicados efetuados sobre as restantes amostras cegas, **Figura 3.13 a 3.16**. A comparação com os espectros das marcas Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar, permite verificar semelhanças entre as amostras cegas I e VI e a marca Vileda.

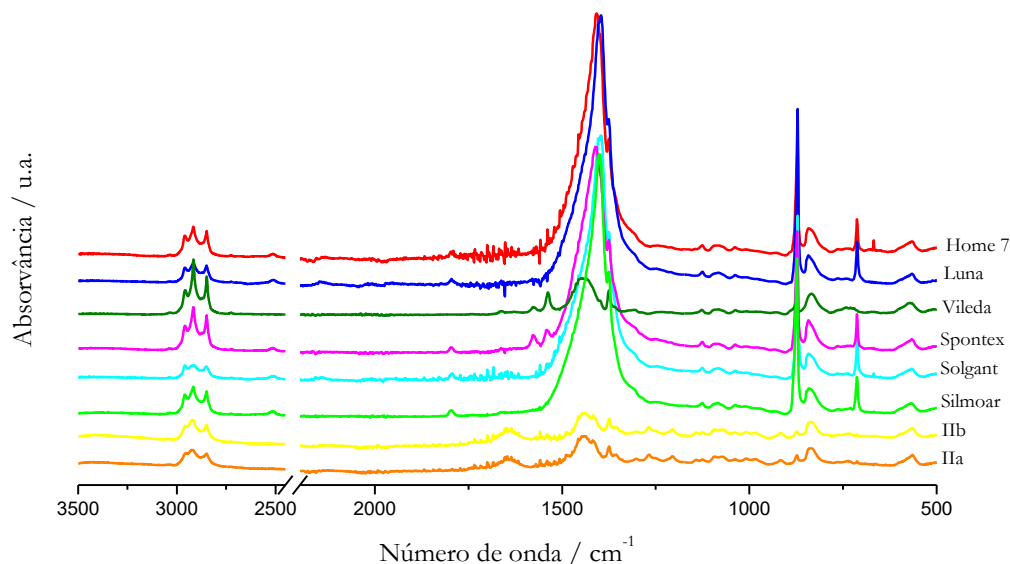


Figura 3.13- Sobreposição dos espectros FTIR-ATR para as amostras Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar e para as amostras cegas IIa e IIb.

A comparação dos espectros das amostras IIa e IIb, com os das marcas Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar, **Figura 3.13**, não permite correlacionar a amostra II com nenhuma das marcas. Este resultado corresponde a um falso negativo, uma vez que se trata de uma luva da marca Home 7.

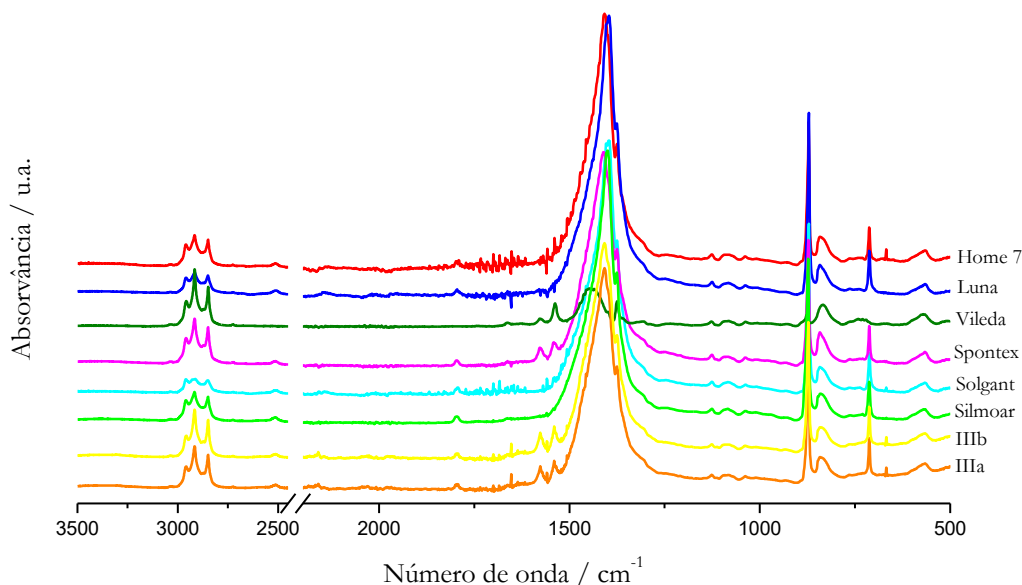


Figura 3.14 - Sobreposição dos espectros FTIR-ATR para as amostras Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar e para as amostras cegas IIIa e IIIb.

No que diz respeito à amostra III (IIIa e IIIb), **Figura 3.14**, é possível verificar a sobreposição das bandas vibracionais obtidas com a marca Spontex, a marca de origem desta amostra.

Em seguida foram analisadas as amostras cegas IV e VIII, **Figura 3.15**.

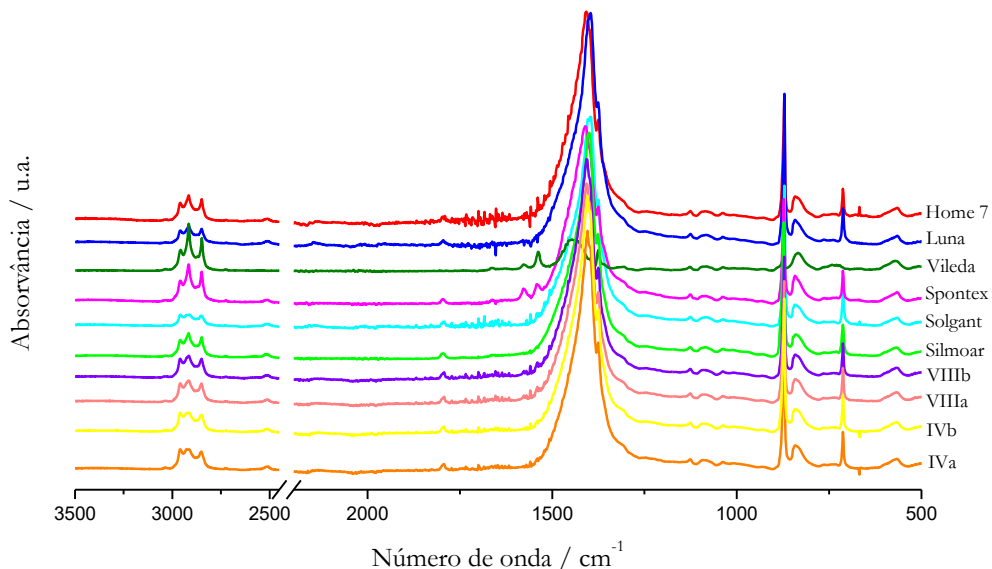


Figura 3.15 - Sobreposição dos espectros FTIR-ATR para as amostras Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar e para as amostras cegas IVa, IVb, VIIIa e VIIIb.

Os espectros obtidos são coincidentes com os das marcas Home 7, Luna, Solgant e Silmoar. Estas luvas pertencem a uma nova marca, Auchan, que não consta no conjunto inicial.

No que diz respeito às amostras V e VII, **Figura 3.16**, verificamos a concordância dos espectros com os das marcas Home 7, Luna, Solgant e Silmoar. Na realidade estas duas amostras cegas são da marca Silmoar.

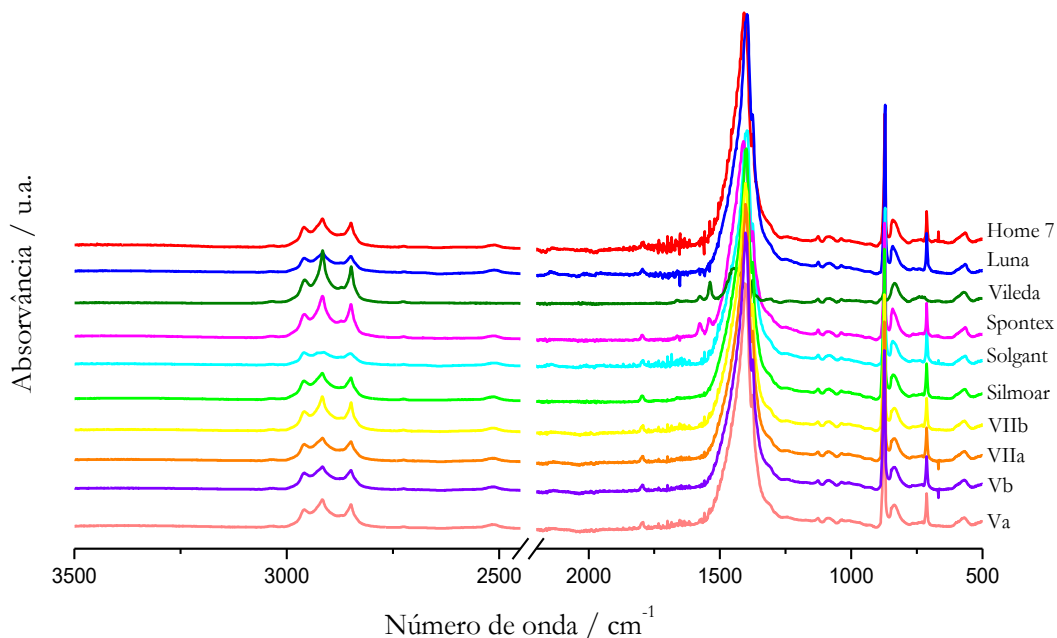


Figura 3.16- Sobreposição dos espectros FTIR-ATR para as amostras Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar e para as amostras cegas Va, Vb, VIIa e VIIb.

Na **Tabela 3.15**, encontram-se sumariadas as atribuições das amostras cegas I a VIII com base nos resultados FTIR-ATR obtidos, e a respetiva marca de origem.



Tabela 3.15– Atribuições obtidas para as oito amostras cegas por FTIR-ATR e respetiva marca de origem.

Amostras cegas	Atribuição FTIR-ATR	Marca
<i>I</i>	Vileda	Vileda novo lote
<i>II</i>	-	Home 7
<i>III</i>	Spontex	Spontex
<i>IV</i>	Home 7, Luna, Solgant ou Silmoar	Auchan
<i>V</i>	Home 7, Luna, Solgant ou Silmoar	Silmoar
<i>VI</i>	Vileda	Vileda
<i>VII</i>	Home 7, Luna, Solgant ou Silmoar	Silmoar
<i>VIII</i>	Home 7, Luna, Solgant ou Silmoar	Auchan

### 3.6.2. DSC

As amostras cegas (I-VIII) também foram analisadas por DSC. Na **Figura 3.17**, encontram-se representadas, como exemplo, as curvas de DSC obtidas para as amostras Ia e Ib. Os resultados obtidos para as restantes amostras de II a VIII, encontram-se em anexos (**Anexo B – Figuras B6-B12**).

Em todos os casos foi registada uma transição vítrea, como se esperaria. Para cada uma das amostras cegas foram calculadas as temperaturas de transição vítrea,  $T_g$ , que se apresentam na **Tabela 3.16**.

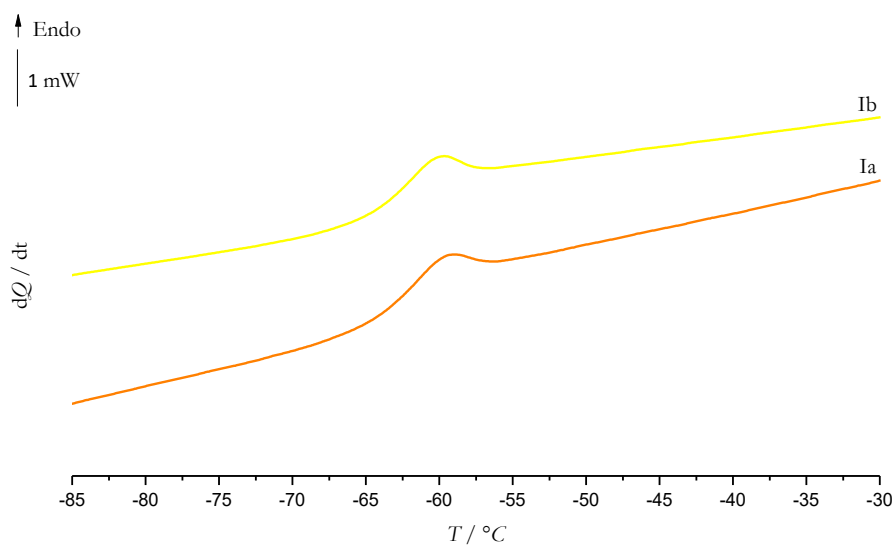


Figura 3.17- Sobreposição das curvas de DSC obtidas para as amostras cegas Ia e Ib.

Tabela 3.16 -  $T_g$  para as amostras cegas I-VIII, repetições a e b.

<b>Amostras cegas</b>	<b><math>T_g</math> /°C</b>
<b>Ia</b>	-63.5
<b>Ib</b>	-63.5
<b>IIa</b>	-64.5
<b>IIb</b>	-64.2
<b>IIIa</b>	-63.5
<b>IIIb</b>	-64.5
<b>IVa</b>	-63.9
<b>IVb</b>	-65.1
<b>Va</b>	-61.2
<b>Vb</b>	-61.1
<b>VIa</b>	-63.0
<b>VIb</b>	-63.0
<b>VIIa</b>	-58.7
<b>VIIb</b>	-61.0
<b>VIIIa</b>	-64.7
<b>VIIIb</b>	-63.3

Para as réplicas Ia e Ib, IIa e IIb, Va e Vb, VIa e VIb, os valores de  $T_g$  são concordantes entre si; nas restantes amostras existem algumas variações entre réplicas. Estas pequenas variações de  $T_g$  dificultam a atribuição direta a uma marca. Para este método, a realização de um número superior de réplicas é aconselhável, o que dependerá obviamente da quantidade de material disponível.

As atribuições que podem ser feitas têm por base os valores extremos de  $T_g$  obtidos. As amostras cegas VII a e b apresentam o valor de  $T_g$  mais alto, respetivamente -58.7 °C e -61.0 °C, que é concordante com os resultados médios obtidos anteriormente para a marca Silmoar ((-60.4 ± 0.4)°C). Com a  $T_g$  mais baixa surgem as amostras II e IV, com valor próximo dos resultados médios anteriormente obtidos para a marca Home 7 ((-64.1 ± 0.3)°C). A amostra II é de facto da marca Home 7 e a IV, Auchan, pertence a uma marca que não consta no grupo de trabalho inicial. Os valores de  $T_g$  da amostra cega V, -61.2 °C e -61.1°C coincidem com os valores médios obtidos para a marca Solgant ((-61.5 ± 0.4)°C). A origem desta amostra é a marca Silmoar.

### 3.6.3. TGA

Na **Figura 3.18** estão representados os termogramas e respectivas derivadas, obtidos para as oito amostras cegas.

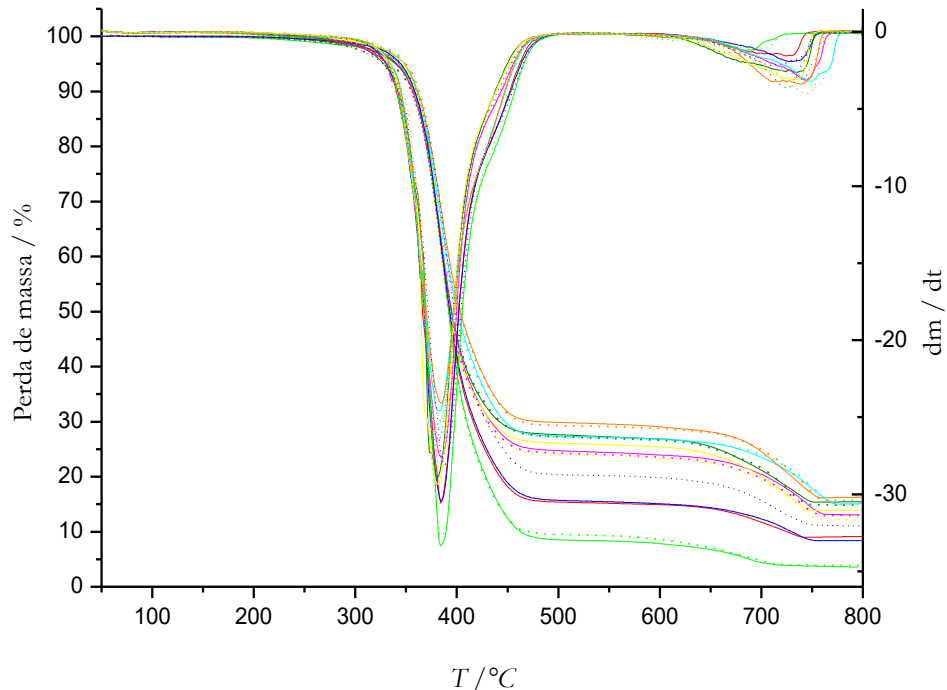


Figura 3.18 – Termogramas e respectivas curvas termogravimétricas diferenciais para a amostra I (vermelho), II (azul), III (verde), IV (rosa), V (azul claro), VI (verde claro), VII (laranja) e VIII (amarelo). As repetições **a** encontram-se representadas por uma linha e as repetições **b** por pontos.

É possível verificar, na generalidade dos casos, a concordância quer do termograma quer da derivada entre as repetições **a** e **b**, para cada uma das amostras, indicando que não se observa variabilidade dentro da luva a que pertencem.

Na **Tabela 3.17** apresentam-se os parâmetros obtidos por termogravimetria para as oito amostras cegas.

Os valores obtidos para os quatro parâmetros (temperaturas para a primeira e segunda etapas de degradação e perdas de massa para cada etapa) foram utilizados na análise multivariada que se apresenta na secção **3.7**, para serem comparados e enquadrados em simultâneo com os resultados obtidos anteriormente para cada uma das marcas.

De forma geral os resultados obtidos para os quatro parâmetros para a amostra I (Vileda novo lote) apontam para que esta amostra pertença à marca Home 7 ou à Vileda. Os resultados obtidos para a amostra IIa e IIb (Home 7) apontam também para a marca Home 7. Os resultados obtidos para III (Spontex), e V e VII (ambas Silmoar), são os esperados para as marcas Silmoar, Spontex ou Solgant. As amostras IV e VIII (ambas Auchan), apresentam

valores concordantes entre si, que são também próximos dos das três marcas referidas anteriormente. A amostra VI apresenta valores que são compatíveis com os obtidos para a marca Vileda.

Tabela 3.17- Temperaturas máximas para a primeira e segunda etapas de degradação e respectivas perdas de massa, e percentagem de carbonato de cálcio (**Anexo C, Tabela C3**), para as amostras I-VIII, a e b.

<i>Amostras cegas</i>	Etapa de degradação	T <sub>pico</sub> /°C	Perda de massa /%	CaCO <sub>3</sub> /%
<b>IA</b>	1 <sup>a</sup>	384.2	83.7	13.5
	2 <sup>a</sup>	730.2	5.9	
<b>IB</b>	1 <sup>a</sup>	384.2	83.8	15.0
	2 <sup>a</sup>	728.2	6.6	
<b>IIA</b>	1 <sup>a</sup>	384.2	83.7	14.6
	2 <sup>a</sup>	728.2	6.4	
<b>IIB</b>	1 <sup>a</sup>	387.6	78.7	19.6
	2 <sup>a</sup>	710.8	8.6	
<b>IIIA</b>	1 <sup>a</sup>	380.9	72.2	25.8
	2 <sup>a</sup>	734.4	11.3	
<b>IIIB</b>	1 <sup>a</sup>	382.6	72.1	26.9
	2 <sup>a</sup>	724.9	11.8	
<b>IVA</b>	1 <sup>a</sup>	384.0	74.9	24.5
	2 <sup>a</sup>	743.9	10.8	
<b>IVB</b>	1 <sup>a</sup>	383.3	75.4	23.6
	2 <sup>a</sup>	740.6	10.4	
<b>VA</b>	1 <sup>a</sup>	382.1	72.1	26.9
	2 <sup>a</sup>	748.4	11.8	
<b>VB</b>	1 <sup>a</sup>	381.2	72.1	26.9
	2 <sup>a</sup>	753.3	11.8	
<b>VIA</b>	1 <sup>a</sup>	384.1	90.3	10.0
	2 <sup>a</sup>	684.1	4.4	
<b>VIB</b>	1 <sup>a</sup>	384.5	90.1	12.5
	2 <sup>a</sup>	697.9	5.5	
<b>VIIA</b>	1 <sup>a</sup>	385.3	69.3	29.6
	2 <sup>a</sup>	739.3	12.2	
<b>VIIB</b>	1 <sup>a</sup>	384.5	70.3	29.8
	2 <sup>a</sup>	744.0	13.1	
<b>VIIIA</b>	1 <sup>a</sup>	381.6	73.9	26.5
	2 <sup>a</sup>	733.1	11.6	
<b>VIIIB</b>	1 <sup>a</sup>	384.5	75.9	25.0
	2 <sup>a</sup>	739.7	11.0	

Na **Tabela 3.18** encontram-se sumariadas as possíveis atribuições obtidas por TGA, para as oito amostras cegas analisadas, bem como a sua marca de origem.

Tabela 3.18– Atribuições obtidas por termogravimetria para as oito amostras cegas e respetiva marca de origem.

Amostras cegas	Atribuição TGA	Marca
<i>I</i>	Home 7 ou Vileda	Vileda novo lote
<i>II</i>	Home 7	Home 7
<i>III</i>	Spontex, Solgant ou Silmoar	Spontex
<i>IV</i>	Spontex, Solgant ou Silmoar	Auchan
<i>V</i>	Spontex, Solgant ou Silmoar	Silmoar
<i>VI</i>	Vileda	Vileda
<i>VII</i>	Spontex, Solgant ou Silmoar	Silmoar
<i>VIII</i>	Spontex, Solgant ou Silmoar	Auchan

### 3.6.4. XRPD

As amostras cegas também foram analisadas por difração de raios-X. Encontram-se representados na **Figura 3.19** os difratogramas de raios-X representativos de cada uma das marcas estudadas anteriormente e os obtidos para as amostras cegas I e VI, a e b. O mesmo padrão de difração foi obtido para as réplicas Ia e Ib, e VIa e VIb, indicando que não é observada variabilidade intra-luva. O mesmo se verificou para todas as réplicas das diferentes amostras cegas. A amostra VI apresenta o mesmo padrão de difração da marca Vileda. As amostras Ia e Ib apresentam as mesmas reflexões que a marca Vileda, com alterações na intensidade relativa das reflexões a  $2\theta = 5.9^\circ$ ,  $6.8^\circ$ ,  $9^\circ$  e  $11.2^\circ$ .

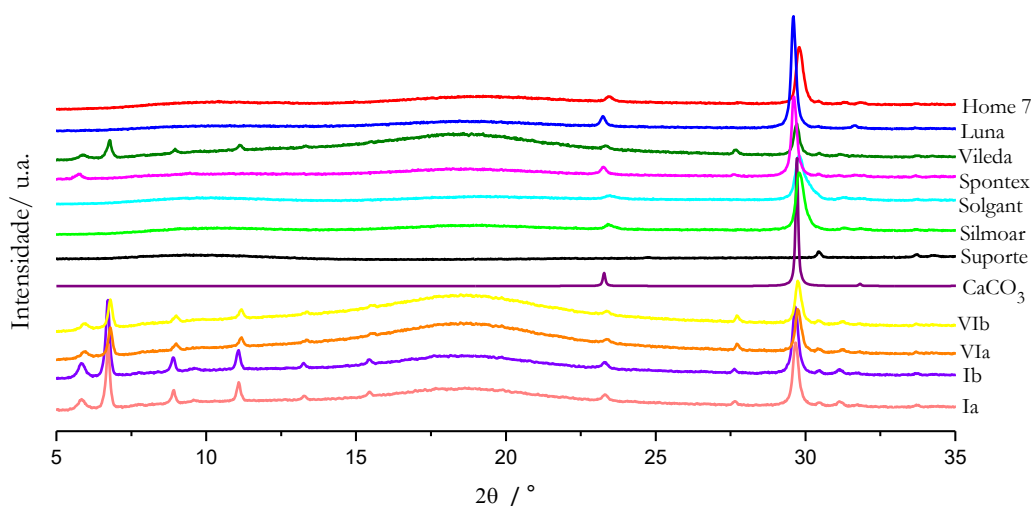


Figura 3.19 – Difratogramas de raios-X para as amostras Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar, suporte,  $\text{CaCO}_3$ , e para as amostras cegas Ia, Ib, VIa e VIb.

Pela análise da **Figura 3.20**, verifica-se que as amostras IIa e IIb apresentam as mesmas reflexões que a marca Home 7. Este resultado é concordante com a verdadeira origem das amostras II.

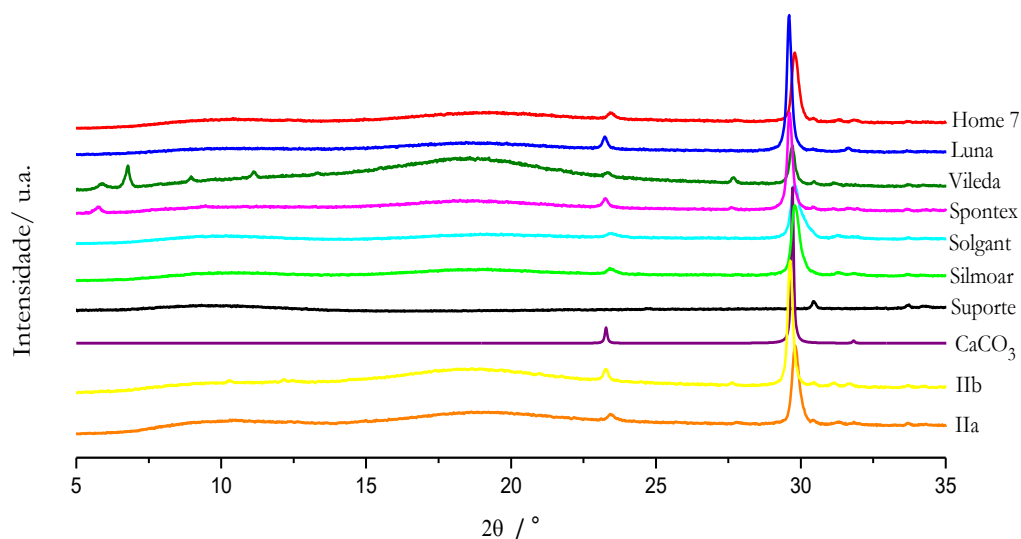


Figura 3.20– Difratomogramas raios-X para as amostras Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar, suporte, CaCO<sub>3</sub>, e para as amostras cegas IIa e IIb.

Os difratogramas das amostras cegas IIIa e IIIb (Spontex), encontram-se representados na **Figura 3.21**, e permitem concluir que estas amostras apresentam as mesmas reflexões que a marca Spontex.

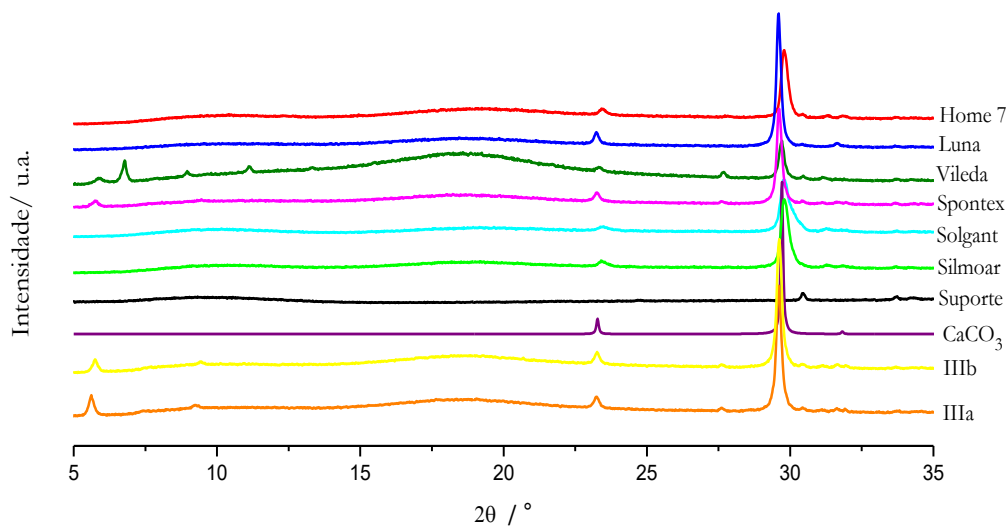


Figura 3.21– Difratomogramas de raios-X para as amostras Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar, suporte, CaCO<sub>3</sub>, e para as amostras cegas IIIa e IIIb.

Seguidamente foram analisadas as amostras cegas IV e VIII, a e b, apresentando-se na **Figura 3.22**, os difratogramas de raios-X representativos de cada uma das marcas estudadas anteriormente e os obtidos para estas amostras cegas. Para as amostras cegas IVa e IVb, e VIIIa e VIIIb o padrão de difração é o mesmo. Ambas as amostras (marca Auchan) apresentam as mesmas reflexões que a marca Home 7.

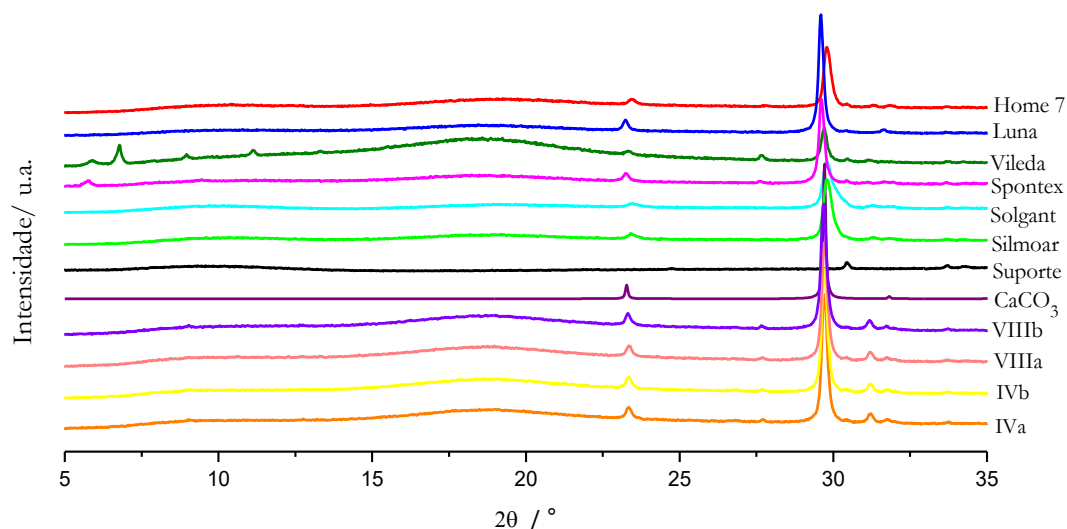


Figura 3.22-Difratogramas de raios-X para as amostras Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar, suporte, CaCO<sub>3</sub>, e para as amostras cegas IVa, IVb, VIIIa e VIIIb.

Por último na **Figura 3.23**, estão representados os difratogramas das amostras cegas V e VII, a e b.

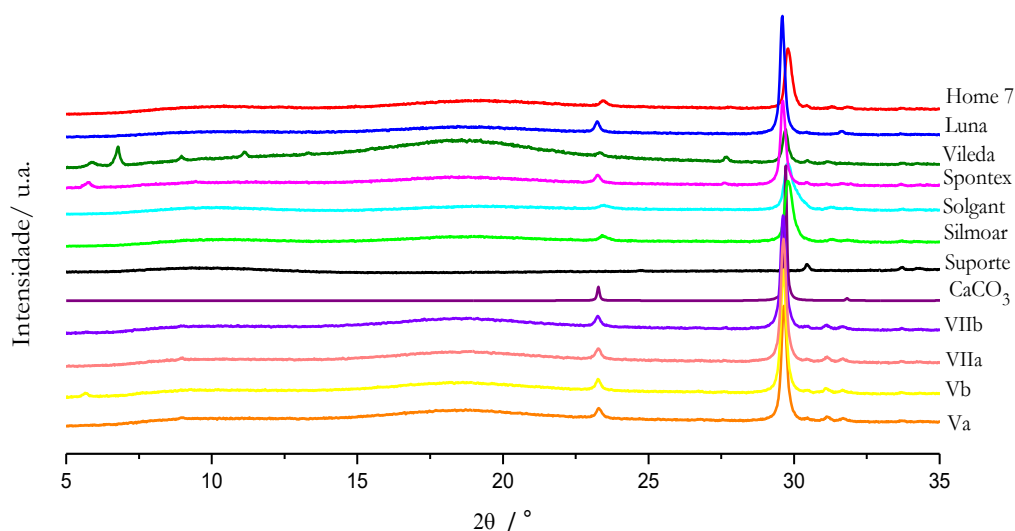


Figura 3.23 – Difratogramas de raios-X para as amostras Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant, Silmoar, suporte, CaCO<sub>3</sub>, e para as amostras cegas Va, Vb, VIIa e VIIb.

Na **Figura 3.23**, observa-se a sobreposição dos padrões de difração de Va e Vb e de VIIa e VIIb, indicando que não há variabilidade, ou seja, não são diferenciáveis. As amostras V e VII apresentam as mesmas reflexões que as marcas Silmoar e Solgant.

Na **Tabela 3.19** encontram-se as atribuições obtidas por difração de raios-X, para as oito amostras cegas analisadas, bem como a sua marca de origem.

Tabela 3.19– Atribuições obtidas por difração de raios-X para as oito amostras cegas e respetiva marca de origem.

Amostras cegas	Atribuição XRD	Marca
<i>I</i>	Vileda	Vileda novo lote
<i>II</i>	Home 7	Home 7
<i>III</i>	Spontex	Spontex
<i>IV</i>	Home 7	Auchan
<i>V</i>	Silmoar ou Solgant	Silmoar
<i>VI</i>	Vileda	Vileda
<i>VII</i>	Silmoar ou Solgant	Silmoar
<i>VIII</i>	Home 7	Auchan

### 3.6.5. TD-RMN

Na **Figura 3.24** encontram-se representadas as curvas de decaimento exponencial  $T_2$  para as amostras cegas de I a VIII, ensaio 1a. No **Anexo E (Figuras E7-E14)** são mostradas as sobreposições destas curvas com as obtidas nas outras réplicas para cada uma das amostras cegas de I a VIII.

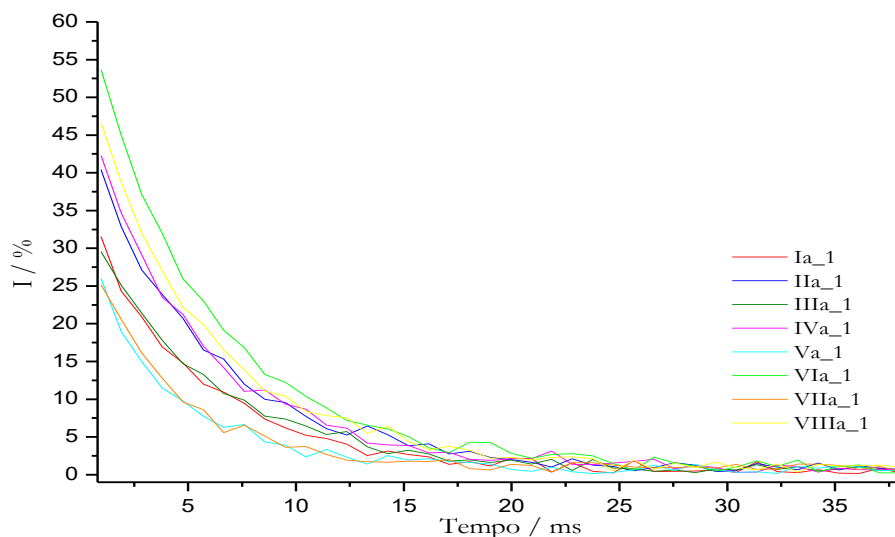


Figura 3.24 – Curvas de decaimento exponencial  $T_2$  para as amostras cegas Ia\_1, IIa\_1, IIIa\_1, IVa\_1, Va\_1, VIa\_1, VIIa\_1 e VIIIa\_1.

Pode verificar-se a concordância entre as curvas de decaimento para as repetições a e b, para cada uma das amostras cegas, indicando que não se observou variabilidade dentro da luva a que pertencem.

Na **Tabela 3.20** estão sumariados os valores médios de  $T_2$  e de  $I_{0\text{máx}}/m$  obtidos para as amostras cegas.



Tabela 3.20- Valores de  $T_2$  e de  $I_{0\text{máx}}/m$  obtidos para as amostras cegas I, II, III, IV, V, VI, VII e VIII, a e b.

<b>Amostras cegas</b>	<b><math>T_2</math> / ms</b>	<b><math>I_{0\text{máx}}/m</math> (%/mg)</b>
<b>IA</b>	5.6	1.19
<b>IB</b>	5.5	1.14
<b>IIA</b>	5.7	1.19
<b>IIB</b>	5.8	1.04
<b>IIIA</b>	5.7	0.85
<b>IIIB</b>	5.5	0.86
<b>IVA</b>	5.5	1.17
<b>IVB</b>	5.2	1.12
<b>VA</b>	4.0	0.79
<b>VB</b>	4.2	0.80
<b>VIA</b>	5.5	1.35
<b>VIB</b>	5.5	1.32
<b>VIIA</b>	4.1	0.72
<b>VIIB</b>	4.3	0.70
<b>VIIIA</b>	5.1	1.33
<b>VIIIB</b>	5.0	1.20

Os valores médios de  $T_2$  e de  $I_{0\text{máx}}/m$  obtidos para a amostra I (Vileda, novo lote), não permitem fazer uma atribuição conclusiva, sendo hipóteses as marcas Vileda e Home 7. A amostra cega VI, também ela da marca Vileda, dá resultados concordantes com os obtidos para a marca de origem, com  $T_2 = (5.6 \pm 0.2)$  ms e  $I_{0\text{máx}}/m = (1.36 \pm 0.06)$  %/mg.

Para a amostra II (Home 7), os valores de  $T_2$  e  $I_{0\text{máx}}/m$  são concordantes com os valores médios obtidos para a marca de origem ( $6.0 \pm 0.3$ ) ms e  $(1.14 \pm 0.06)$  %/mg, respetivamente.

A amostra III (Spontex), tem valores de  $T_2$  e  $I_{0\text{máx}}/m$  que poderiam incluí-la na marca Luna ( $T_2 = (5.7 \pm 0.3)$  ms e  $I_{0\text{máx}}/m = (0.86 \pm 0.10)$  %/mg) ou na Spontex ( $T_2 = (5.3 \pm 0.2)$  ms e  $I_{0\text{máx}}/m = (0.83 \pm 0.07)$  %/mg).

Os resultados obtidos para as amostras IV e VIII, ambas Auchan, apesar de serem próximos dos das marcas Home 7 e Vileda, não se enquadram bem no grupo de trabalho inicial.

Para as amostras V e VII, ambas da marca Silmoar, os valores de  $T_2$  e  $I_{0\text{máx}}/m$  obtidos são concordantes com os valores médios da marca Silmoar ( $T_2 = (4.4 \pm 0.2)$  ms e  $I_{0\text{máx}}/m = (0.77 \pm 0.07)$  %/mg).

Na **Tabela 3.21**, encontram-se sumariadas as atribuições obtidas para cada uma das oito amostras cegas por TD-RMN e a sua marca de origem.

Tabela 3.21 – Atribuições obtidas por TD-RMN para as oito amostras cegas e respetiva marca de origem.

<b>Amostras cegas</b>	<b>Atribuição TD-RMN</b>	<b>Marca</b>
<i>I</i>	Home 7 ou Vileda	Vileda novo lote
<i>II</i>	Home 7	Home 7
<i>III</i>	Spontex ou Luna	Spontex
<i>IV</i>	Home 7	Auchan
<i>V</i>	Silmoar	Silmoar
<i>VI</i>	Vileda	Vileda
<i>VII</i>	Silmoar	Silmoar
<i>VIII</i>	Home 7 ou Vileda	Auchan

### 3.7. Análise estatística multivariada

Como resultou da análise qualitativa das amostras cegas, discutida na secção 3.6, a discriminação dos resultados a partir de cada método usado não é trivial. As ferramentas estatísticas de análise multivariada vão permitir a estruturação, simplificação e interpretação destes resultados.

#### 3.7.1. HCA

A HCA permite visualizar de forma gráfica os possíveis agrupamentos naturais do conjunto das 72 amostras (objetos) de luvas de látex analisadas, provenientes das marcas Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar. Para a construção dos dendrogramas foi utilizada como medida de similaridade a distância Euclidiana, e o critério de agrupamento foi o de ligação média. Cada amostra é descrita por um conjunto de 18 variáveis, que foram especificadas nas secções 3.1 a 3.4 e se agrupam no **Anexo G**.

O dendrograma construído com base nos resultados para as 72 amostras de luvas de látex, é apresentado na **Figura 3.25**.

É visível uma superestrutura com cinco grupos diferentes que são 1) Vileda, 2) Spontex, 3) Home 7, 4) Solgant e Silmoar, e por fim 5) Luna.

Como resultado geral da análise multivariada por HCA é possível discriminar quatro das seis marcas presentes. Não é possível distinguir entre si as marcas Solgant e Silmoar com o conjunto de métodos experimentais utilizados neste trabalho, mas estas duas distinguem-se das restantes quatro.

Seguidamente foi testado o procedimento hierárquico anterior, com a inclusão das amostras cegas de I a VIII. A medida de similaridade utilizada para a construção do dendrograma foi também a distância Euclidiana, mantendo-se o mesmo critério de agregação, a ligação média. Neste caso o número de amostras é 88, utilizando-se as mesmas variáveis (18).

No dendrograma obtido, **Figura 3.26**, observa-se uma superestrutura de agrupamento com seis grupos. Surgem novamente os cinco grupos 1) Vileda, 2) Spontex, 3) Home 7, 4) Solgant-Silmoar, e 5) Luna, e um grupo adicional com as amostras cegas II, IV, VIII, a e b. Era esperado que as amostras IV e VIII dessem origem a um novo grupo, uma vez que pertencem a uma mesma marca, não incluída no conjunto inicial. A inclusão da amostra II neste grupo é um falso negativo, pois trata-se de uma amostra da marca Home 7, que deveria estar posicionada no grupo correspondente. Todas as restantes amostras cegas são corretamente posicionadas nos grupos a que dizem respeito. Assim, as amostras Va e b, e VIIa e b, da marca Silmoar, são incluídas no grupo Solgant-Silmoar. As amostras IIIa e b, encontram-se posicionadas no grupo Spontex, a sua marca de origem. Ia e Ib, são amostras da marca Vileda de um lote diferente do do conjunto inicial, e tal como as amostras VIa e b, Vileda, do lote inicialmente utilizado, também estão posicionadas no grupo Vileda.

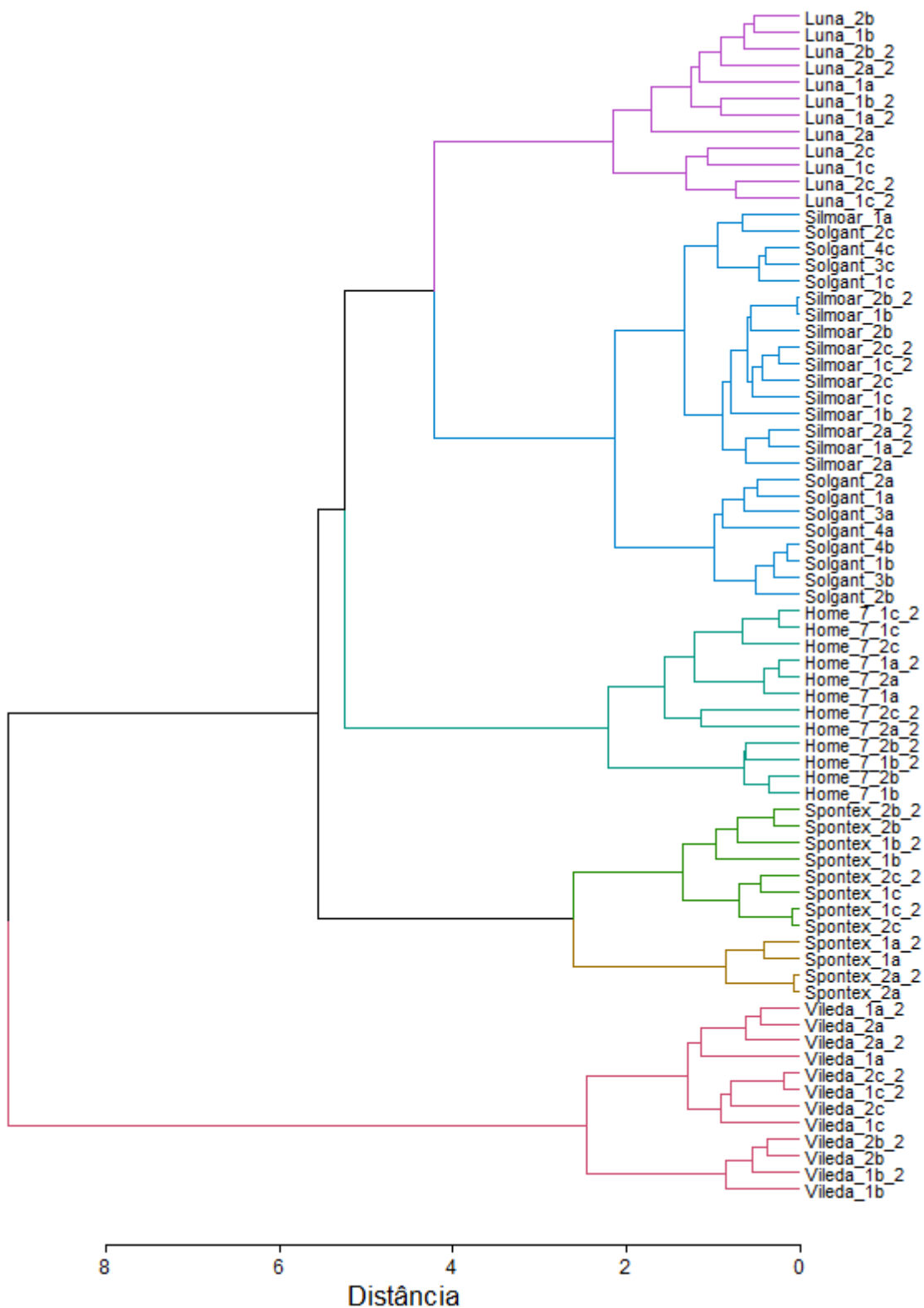


Figura 3.25 – Dendrograma construído por HCA para o conjunto de dados obtidos para as seis marcas de luvas de látex (72 amostras), usando FTIR-ATR, DSC, TGA, XRPD e TD-RMN. O dendrograma foi construído usando a distância Euclidiana e o método de ligação média. Os grupos são representados por cores diferentes.



### 3.7.2. PCA

Após a identificação do número de grupos por HCA, foi aplicada a análise de componentes principais. A PCA foi aplicada sobre as 18 variáveis ao conjunto das 72 amostras (objetos).

Para decidir o número de componentes principais que devem ser mantidos, é comum representar a variância explicada para cada componente principal através do *scree plot*. A escolha do número de componentes principais por este critério é feita com base no número de componentes que se destacam de forma mais acentuada dos restantes, ou seja, quando há uma alteração abrupta no declive do gráfico.

Neste caso, **Figura 3.27**, verifica-se esta alteração do segundo para o terceiro componentes. Daqui conclui-se que os dois primeiros componentes principais devem ser mantidos.

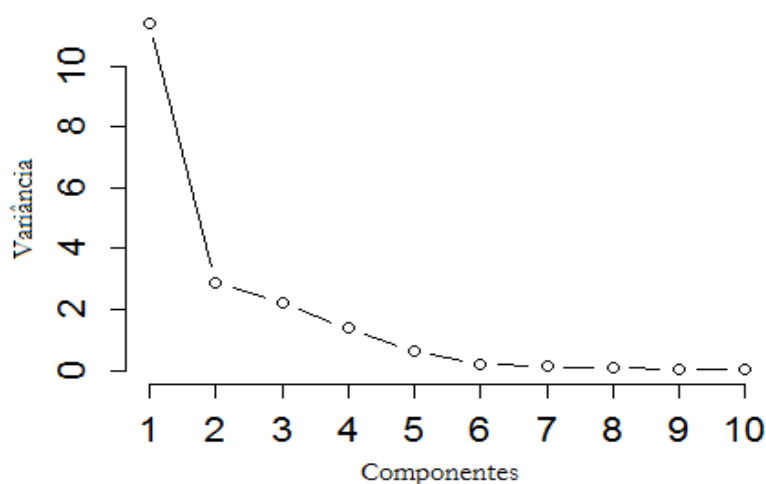


Figura 3.27– *Scree plot*: representação da variância explicada para os 10 primeiros componentes principais obtidos na análise de 72 amostras de luvas de látex, com 18 variáveis.

A escolha do número de componentes principais pode também ser feita utilizando o critério de *Pearson* ou regra dos 80%, que propõe que sejam considerados o número de componentes que permita explicar no mínimo 80% da variância total.

Na **Tabela 3.22** apresentam-se os resultados obtidos para os três primeiros componentes principais. Estes três componentes dão conta de 86.4 % da variância total, e segundo este critério devem ser mantidos.

O número de componentes principais que deve ser mantido não é concordante para os dois critérios descritos anteriormente. Como as duas primeiras componentes principais representam grande parte da variabilidade dos dados, cerca de 75 %, e permitem a diferenciação das amostras, foram utilizadas apenas PC1 e PC2.

Tabela 3.22– Componentes principais e respetiva variância explicada e variância explicada cumulativa obtida para as 72 amostras.

Componentes Principais	Variância explicada (%)	Variância explicada cumulativa (%)
PC1	58.6	58.6
PC2	15.9	74.5
PC3	11.9	86.4

Na **Figura 3.28**, é feita a representação dos objetos no novo sistema de eixos definido pelos dois componentes principais (marcas Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar).

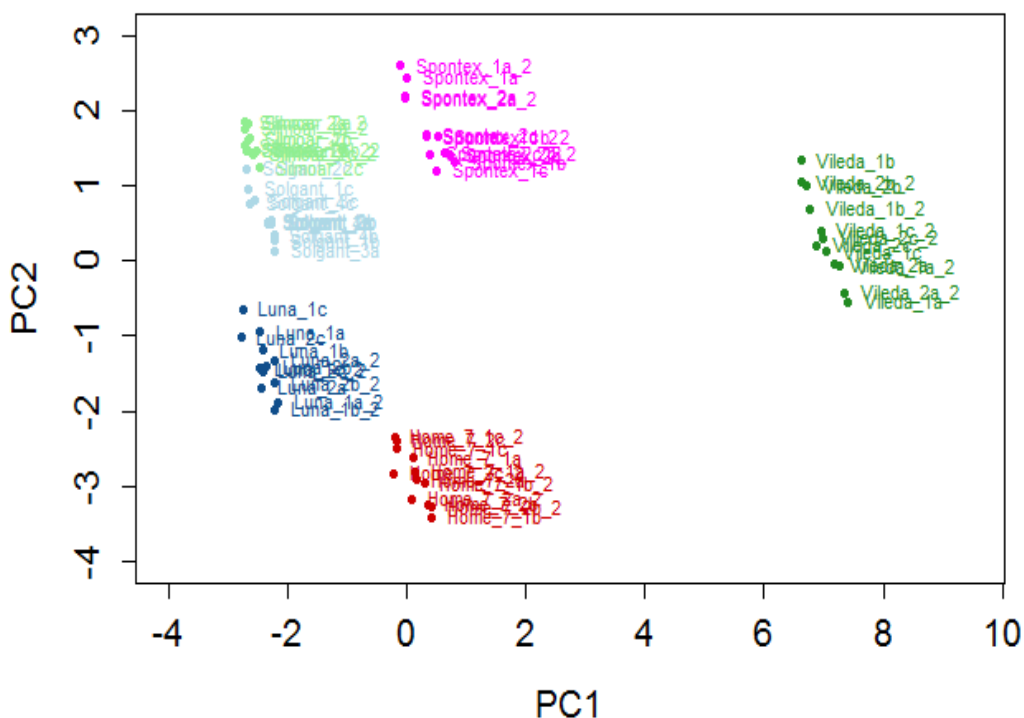


Figura 3.28 – Representação das 72 amostras de luvas das marcas Home 7 (vermelho), Luna (azul), Vileda (verde), Spontex (rosa), Solgant (azul claro) e Silmoar (verde claro) no novo sistema de eixos PC1 vs PC2.

As duas primeiras componentes, como se referiu, representam a recuperação de 74.5 % da variabilidade dos dados originais. Verifica-se a separação dos grupos ao longo da primeira componente (PC1), e uma maior sobreposição para PC2. PC1 representa a informação mais relevante para a discriminação das seis marcas, cerca de 59 %.

A PCA vem comprovar os resultados obtidos por HCA, quanto à divisão das amostras em grupos. Surgem os 5 grupos, Solgant-Silmoar, Luna, Spontex, Home 7 e Vileda. O grupo Solgant- Silmoar apresenta 24 objetos como era de esperar, e as restantes marcas apresentam 12. O grupo Solgant- Silmoar pode ser subdivido ao longo da segunda componente, ainda que com alguma coincidência de amostras entre ambas as marcas. A discriminação entre estas duas marcas é discutível. A marca Vileda é a que mais se diferencia das restantes marcas, ao longo da

componente PC1.

Foi também aplicada a PCA com a inclusão das amostras cegas de I a VIII, a e b, ao conjunto de dados analisado inicialmente. Agora o conjunto de dados apresenta 88 objetos, com 18 variáveis.

Para determinar o número de componentes principais que devem ser mantidos, também foram aplicados a este conjunto de dados, os dois critérios discutidos anteriormente. O *scree plot* obtido para a nova matriz de dados com 88 objetos encontra-se representado na **Figura 3.29**.

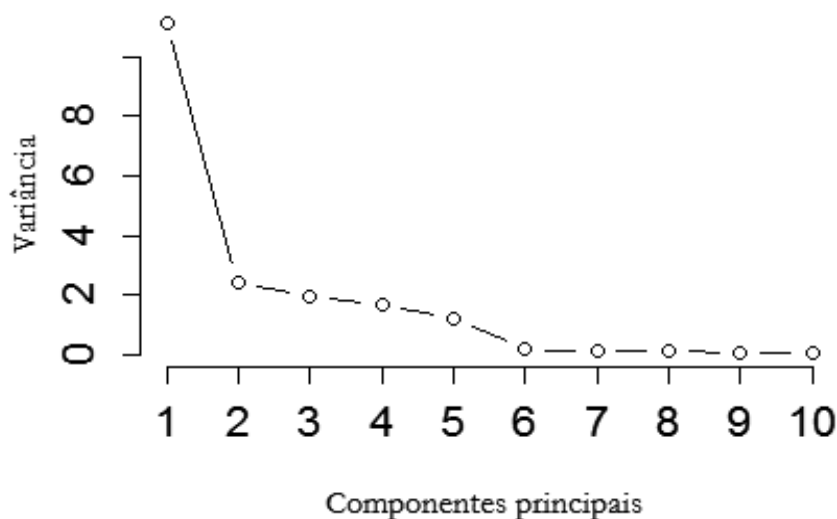


Figura 3.29– *Scree plot*: representação da variância explicada para os 10 primeiros componentes principais obtidos considerando o conjunto de dados para as 88 amostras de luvas de látex, com 18 variáveis.

As componentes principais que se destacam de forma acentuada são as duas primeiras, PC1 e PC2, que devem ser mantidas.

Na **Tabela 3.23** apresentam-se os resultados obtidos pelo critério de *Pearson*.

Tabela 3.23– Componentes principais, respectivas variâncias explicada e cumulativa obtidas para o conjunto de dados correspondente às 88 amostras analisadas.

Componentes Principais	Variância explicada (%)	Variância explicada cumulativa (%)
PC1	57.2	57.2
PC2	13.2	70.4
PC3	10.6	81.0

Os três primeiros componentes representam 81.0 % da variância total dos dados, superior a 80% da variância inicial, daí que segundo este critério devam ser mantidos.

Não há concordância entre as duas alternativas de escolha para o número de componentes principais. As duas primeiras componentes representam grande parte da variabilidade dos dados, cerca de 70 %, e a diferenciação das amostras com base nelas é



conseguida, daí que tenham sido apenas utilizadas a PC1 e a PC2. Na **Figura 3.30**, é feita a representação dos 88 objetos no novo sistema de eixos definido pelas duas componentes principais.

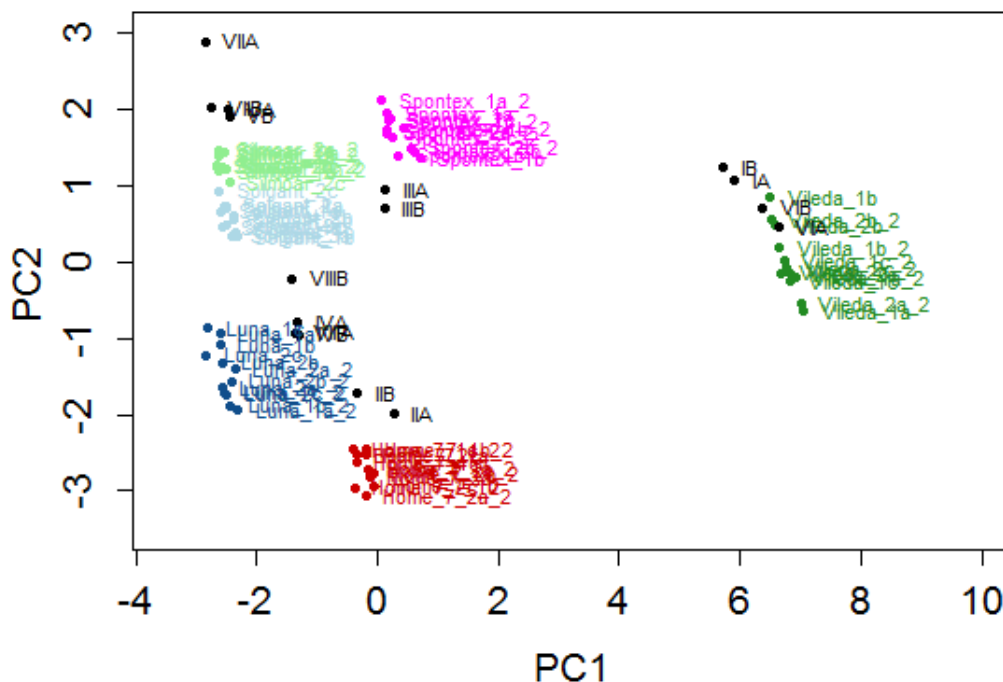


Figura 3.30– Representação das 88 amostras de luvas das marcas Home 7 (vermelho), Luna (azul), Vileda (verde), Spontex (rosa), Solgant (azul claro) e Silmoar (verde claro), e das amostras cegas I a VIII (preto), no novo sistema de eixos PC1 vs PC2.

As seis marcas de luvas de látex do conjunto de partida, são agrupadas como na **Figura 3.28**, com PC1 a apresentar informação mais relevante para a discriminação, representando 57.2% da variabilidade original.

O posicionamento das amostras cegas é bastante satisfatório. As oito amostras cegas foram atribuídas aos grupos formados inicialmente. As amostras I e VI em PCA, tal como em HCA foram atribuídas ao grupo Vileda, que é a sua marca de origem.

As amostras IIa e b, da marca Home 7, em HCA não foram corretamente atribuídas. Estas amostras em PCA, têm o valor de PC1 do grupo Home 7, pelo que a atribuição é correta.

Já as amostras IIIa e b, são bem posicionadas quer em HCA quer por PCA (grupo Spontex). O mesmo se verifica para as amostras Va e b, e VIIa e b, marca Silmoar, que foram posicionadas no grupo Solgant-Silmoar indistinguíveis quer por HCA quer por PCA.

As amostras cegas IV e VIII a e b, são amostras de uma marca distinta das seis marcas originais (marca Auchan). Na **Figura 3.30**, é possível verificar que não existe a concordância de nenhum dos PCs destas amostras com nenhuma das marcas presentes, levando à conclusão de que não pertencem a nenhum dos grupos representados.

A PCA possibilitou a obtenção de resultados complementares a HCA, que permitiram

verificar a inclusão das amostras cegas nos grupos esperados, e que as amostras cegas IV e VIII, não pertencem a nenhum dos grupos formados.

O potencial combinado das cinco metodologias analíticas demonstra-se eficaz quer na discriminação de diferentes marcas de luvas de látex, quer na atribuição de amostras desconhecidas à sua marca de origem.

A abordagem analítica proposta neste trabalho, envolve a utilização de cinco métodos diferentes para a discriminação de luvas de látex. Em contexto prático, surgem algumas limitações, visto que a maioria dos laboratórios não possui o conjunto dos cinco métodos. Neste sentido foi testada por PCA a capacidade de discriminação de subconjuntos dos cinco métodos utilizados. Num deles foram selecionados os métodos mais comuns em laboratório, FTIR-ATR, XRPD e TGA, e no outro método em que não há degradação da amostra, FTIR-ATR, XRPD e TD-RMN.

Utilizando os métodos FTIR-ATR, XRPD e TGA, **Figura 3.31**, a PC1 dá conta de 63.5% da variabilidade original, e PC2 de 12.4 %. A discriminação dos grupos deve-se fundamentalmente à primeira componente.

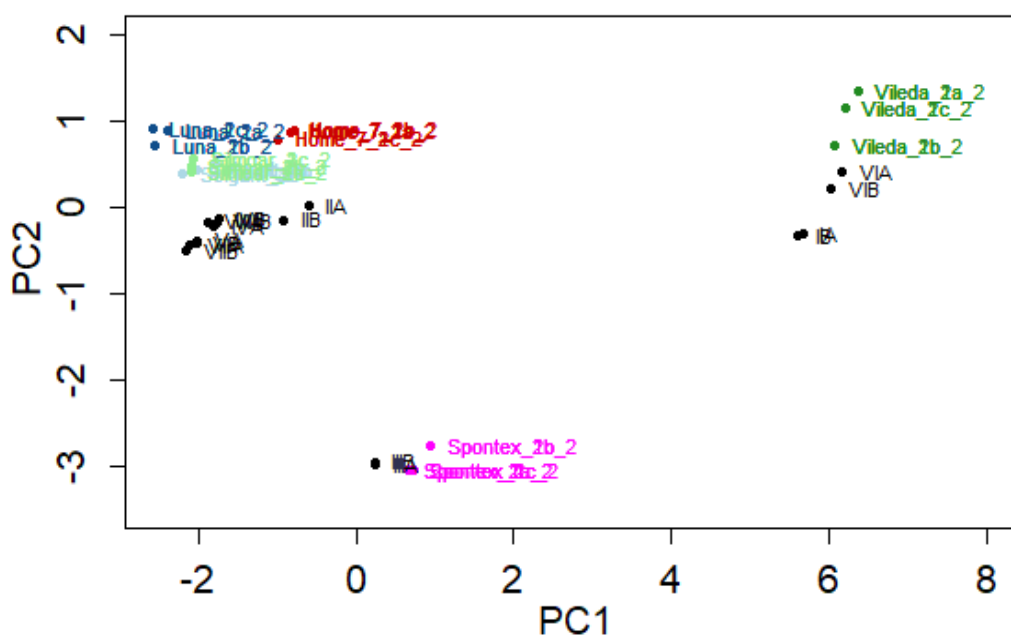


Figura 3.31- Representação das 88 amostras das marcas Home 7 (vermelho), Luna (azul), Vileda (verde), Spontex (rosa), Solgant (azul claro) e Silmoar (verde claro), e das amostras cegas I a VIII (preto), no novo sistema de eixos PC1 vs PC2 (com recuperação de 75.9 % da variabilidade original), com as metodologias analíticas FTIR-ATR, XRPD e TGA.

Verificou-se a formação dos mesmos grupos obtidos quando todos os métodos são utilizados: 1) Home 7, 2) Solgant e Silmoar, 3) Luna, 4) Vileda e 5) Spontex, mas menos diferenciados ao longo da segunda componente. O grupo Vileda apresenta valores mais dispersos do que os restantes, segundo PC2.

A amostra I, marca Vileda, encontra-se posicionada próximo do grupo correspondente, mas com algum desvio em PC1. A amostra VI, também desta marca, está corretamente posicionada. O mesmo acontecendo com a II, marca Home 7.

A amostra cega III, da marca Spontex, apresenta um afastamento em PC1 relativamente ao respetivo grupo, e as amostras IV e VIII, da marca Auchan, encontram-se pouco discriminadas das amostras V e VII, da marca Silmoar, tanto ao longo do primeiro como do segundo componentes, dificultando a sua diferenciação.

A utilização de apenas estes três métodos, não é satisfatória na discriminação pretendida.

Seguidamente foram analisados os resultados obtidos na PCA, para a abordagem analítica que inclui os métodos não destrutivos, **Figura 3.32**.

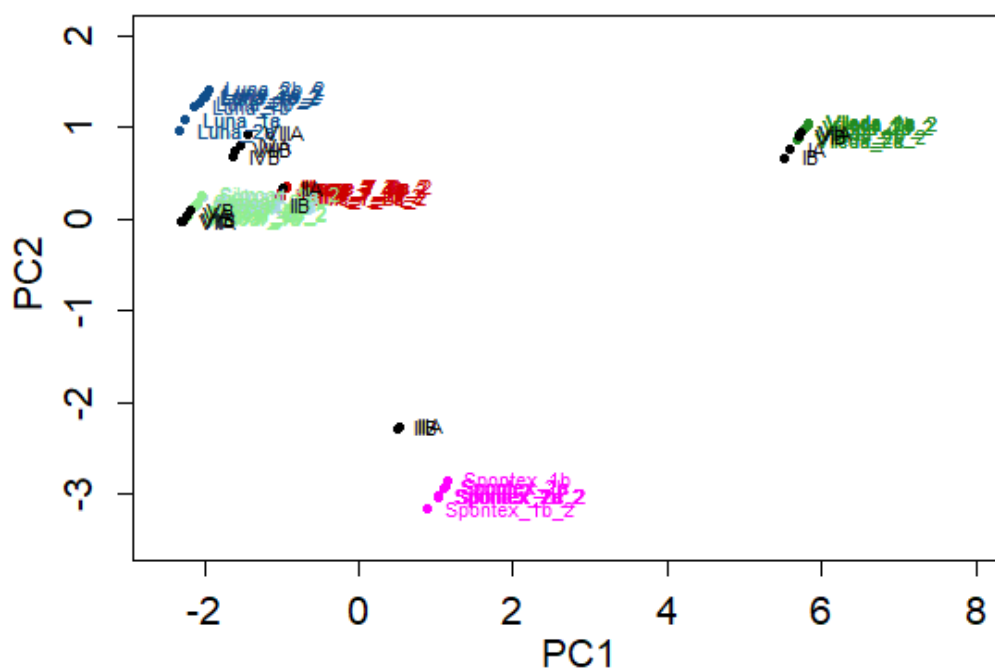


Figura 3.32 - Representação das 88 amostras das marcas Home 7 (vermelho), Luna (azul), Vileda (verde), Spontex (rosa), Solgant (azul claro) e Silmoar (verde claro), e das amostras cegas I a VIII (preto), no novo sistema de eixos PC1 vs PC2 (com recuperação de 79.8 % da variabilidade original), com as metodologias analíticas FTIR-ATR, XRPD e TD-RMN.

Para esta abordagem, PC1 dá conta de 66.0 % da variabilidade original, e PC2 de 13.8 %. A discriminação dos grupos é conseguida na sua maioria na primeira componente.

Verificou-se novamente a formação de cinco grupos distintos 1) Home 7, 2) Solgant e Silmoar, 3) Luna, 4) Vileda e 5) Spontex, tal como anteriormente, mas menos diferenciados ao longo da segunda componente. O grupo Vileda apresenta-se menos disperso relativamente à abordagem anterior, no PC2.

As amostras cegas são corretamente posicionadas nos grupos esperados, com exceção da amostra III, estando as amostras IV e VIII (Auchan), afastadas dos cinco grupos formados pelas marcas do conjunto inicial. A associação de FTIR-ATR, XRPD e TD-RMN conduz a um

resultado mais satisfatório do que FTIR-ATR, XRPD e TGA, no entanto é com a conjugação dos cinco métodos que se obtém a melhor capacidade de discriminação de luvas de látex.

### 3.7.3. Random Forest

O algoritmo RF permite a criação de um modelo com base nas 72 amostras de luvas de látex de origem conhecida (conjunto de aprendizagem do modelo). Este modelo serve como base de previsão para que posteriormente as amostras de origem desconhecida, as amostras cegas, (conjunto teste do modelo) sejam enquadradas no modelo original.

A criação do modelo de aprendizagem é feita com a validação cruzada dos dados obtidos para as 72 amostras de luvas de látex. Os dados são subdivididos de forma a que todas as amostras sejam testadas de forma aleatória, e seja previsto a que marca pertencem, sendo no fim obtido o erro nas atribuições do conjunto de dados conhecidos. Seguidamente a criação do modelo de teste com as amostras cegas é efetuado. RF escolhe um conjunto de amostras cegas aleatoriamente e prevê uma atribuição com base no modelo de treino obtido inicialmente. No fim desta previsão utiliza o OOB, que estima se as amostras foram ou não atribuídas corretamente.

Foi testado o erro associado aos resultados obtidos na validação cruzada e para o OOB com diferente número de árvores, valores que se apresentam na **Tabela 3.24**.

Tabela 3.24 - Resultados obtidos na validação cruzada e para OOB, com número de árvores 5, 10, 15, 35, 50, e 70.

Número de árvores	Erro validação cruzada / %	Erro OOB / %
5	4.17	4.55
10	1.39	5.63
15	1.39	4.17
35	1.39	1.39
50	1.39	1.39
70	1.39	1.39

O número de árvores satisfatório para a construção do modelo é 35, conduzindo a um valor de erro reduzido nas atribuições das amostras e das amostras cegas aos seus grupos. O número de variáveis utilizado para cada tomada de decisão no nó da árvore é dado pela raiz quadrada do número de variáveis, que neste caso foi de 4.

A importância das variáveis utilizadas na construção do modelo de classificação está representada na **Figura 3.33**.

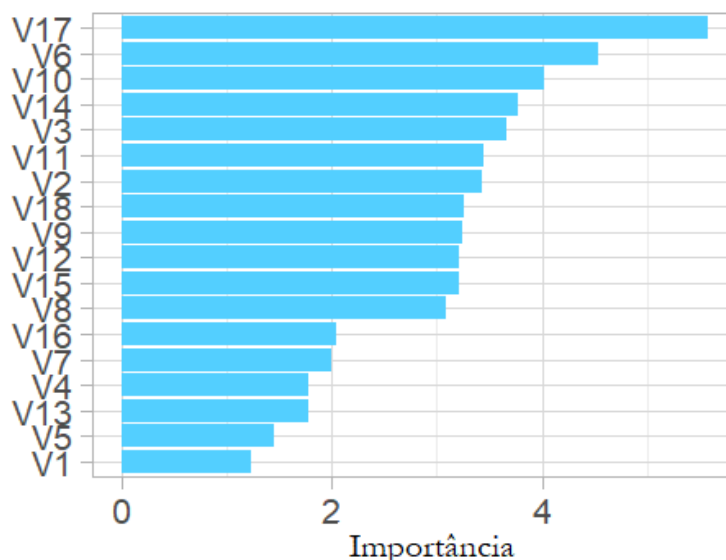


Figura 3.33 – Representação da importância das variáveis utilizadas para a construção do modelo de previsão. A identificação das variáveis de V1 a V18, utilizadas no modelo, encontram-se em **Anexo G**.

As sete variáveis que mais se destacam na construção do modelo são V17 ( $T_2$  em TD-RMN), V6 ( $T_g$  em DSC), V10 (perda de massa na segunda etapa de degradação em TGA), V14 (presença da reflexão a  $2\theta = 27.7^\circ$  em XRPD), V3 (a presença da banda a  $1575\text{ cm}^{-1}$  em FTIR-ATR), V11 (presença da reflexão a  $2\theta = 5.9^\circ$  em XRPD) e V2 (a presença da banda a  $1800\text{ cm}^{-1}$  em FTIR-ATR).

As previsões para as amostras cegas são concordantes com a sua origem, pelo que se pode concluir que o RF é eficaz na classificação tanto das amostras constantes do conjunto de aprendizagem original, como das amostras cegas.



# Capítulo 4

Conclusões e Perspetivas futuras





## 4. Conclusões e perspectivas futuras

O objetivo deste trabalho é a investigação da viabilidade de discriminação de luvas de látex, indistinguíveis a olho nu, combinando o potencial de cinco metodologias analíticas FTIR-ATR, DSC, TGA, XRPD e TD-RMN, e avaliando os resultados com recurso a métodos de análise estatística multivariada.

Como conjunto de treino usaram-se luvas de látex de seis marcas distintas, Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar.

A variabilidade de resultados dentro da mesma marca e entre marcas foi avaliada no caso de FTIR-ATR e XRPD por inspeção visual, e para DSC, TGA e TD-RMN com recurso à ANOVA de fator único. Nos cinco métodos analíticos utilizados não foi observada variabilidade entre resultados obtidos para luvas da mesma marca (com uma exceção). A inspeção visual, quando aplicável, e a ANOVA de fator único (marca), aplicadas aos resultados obtidos por cada um dos métodos, para as diferentes marcas, apontam para discriminação entre luvas de marcas diferentes. No entanto, marcas distinguíveis por um dos métodos, não são, por vezes, discriminadas por um outro, o que reforça o interesse da conjugação de vários métodos de análise.

A análise estatística multivariada permitiu a avaliação em simultâneo do conjunto dos resultados obtidos para as 72 ou 88 amostras de luvas de látex. Na análise de agrupamento hierárquico, HCA, as amostras originais foram agrupadas em cinco grupos, Home 7, Luna, Vileda, Spontex, e Solgant-Silmoar, que foram confirmados na análise de componentes principais, PCA. O bom desempenho da abordagem usada neste trabalho foi confirmado com a inclusão de amostras cegas no conjunto de dados. As amostras cegas I, III, V, VI e VII, do grupo de marcas do conjunto de treino, foram posicionadas nos grupos das suas marcas de origem. Já as amostras IV e VIII, formaram um novo grupo, uma vez que eram da marca Auchan, e não apresentavam semelhanças com nenhum dos cinco grupos formados.

Foi também testado o modelo de classificação para as amostras cegas com o algoritmo RF, que demonstrou ser eficaz na classificação destas amostras.

Ficou provado que o método tem potencial para discriminação de luvas de látex de marcas diferentes, e futuramente, deve ser aplicada a metodologia desenvolvida a um conjunto maior de marcas de luvas de látex para construção de uma base de dados mais alargada. A introdução de novas metodologias analíticas como SEM, pode ser interessante, acrescentado

possivelmente diferenças na morfologia das luvas.

Pode também ser relevante estudar os contextos em que as luvas de látex surgem nos locais do crime, especialmente se a exposição a diversas condições atmosféricas e se o tempo de exposição influencia a estrutura polimérica do látex, e conseqüentemente altera os resultados obtidos.

# Referências



## Referências

1. V. Causin, *Polymers on the crime scene: How can analytical chemistry help to exploit the information from these mute witnesses?*, *Analytical Methods*, 2 (2010), 792-804.
2. E. Locard, *L'enquête criminelle et les méthodes scientifiques*, 1920, E. Flammarion.
3. J. Horswell, *The practice of crime scene investigation*, 2004, United States of America: CRC Press.
4. F. Viegas, *Natureza e finalidades das ciências forenses, papel na investigação de crimes. Elaboração de relatórios e testemunho pericial.*, 2016, Laboratório de Polícia Científica - Polícia Judiciária
5. O. Ribaux, A. Baylon, E. Lock, O. Delémont, C. Roux, C. Zingg, e P. Margot, *Intelligence-led crime scene processing. Part II: Intelligence and crime scene examination*, *Forensic Sci Int*, 199 (2010), 63-71.
6. S. Bell, *Forensic Chemistry: Pearson New International Edition*, 2013, Grea Britain: Pearson Higher Ed.
7. V. Causin, *Polymers on the Crime Scene*, 2015, Springer: Switzerland.
8. V. Causin, C. Marega, A. Marigo, P. Carresi, V. Della Guardia, e S. Schiavone, *A method based on thermogravimetry/differential scanning calorimetry for the forensic differentiation of latex gloves*, *Forensic Sci Int*, 188 (2009), 57-63.
9. M. Mauri, L. Mauri, V. Causin, e R. Simonutti, *A method based on time domain nuclear magnetic resonance for the forensic differentiation of latex gloves*, *Analytical Methods*, 3 (2011), 1802-1809.
10. D.I. Bower, *An introduction to polymer physics*, 2002, United States of America: Cambridge University Press.
11. C.E. Carraher Jr, *Introduction to polymer chemistry*, 2012, United States of America: CRC press.
12. A.B. Strong, *Plastics: materials and processing*, 2006, United States of America: Prentice Hall.
13. L.H. Sperling, *Introduction to physical polymer science*, 2005, New York: John Wiley & Sons.
14. A. Ravve, *Principles of polymer chemistry*, 2013, United States of America: Springer Science & Business Media.
15. R.F. Mausser, *The Vanderbilt latex handbook*, 1987, New York: RT Vanderbilt Company.
16. P. Priyadarshan, *Rubber*, en *Technical Crops*, 2007, Springer: Berlin. p. 143-174.
17. S. Kohjiya e Y. Ikeda, *Chemistry, manufacture and applications of natural rubber*, 2014, United Kingdom: Elsevier.
18. S.M. Jain e P. Priyadarshan, *Breeding plantation tree crops: tropical species*, 2009, Berlin: Springer.
19. M. Sethuraj e N.T. Mathew, *Natural rubber: Biology, cultivation and technology*, 2012, Netherlands: Elsevier.
20. H. Mark, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Volume 12*, 2005, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
21. J.A. Malmonge, E.C. Camillo, R.M.B. Moreno, L.H.C. Mattoso, e C.M. McMahan, *Comparative study on the technological properties of latex and natural rubber from *Hancornia speciosa* Gomes and *Hevea brasiliensis**, *Journal of Applied Polymer Science*, 111 (2009), 2986-2991.
22. S. Rolere, S. Liengprayoon, L. Vaysse, J. Sainte-Beuve, e F. Bonfils, *Investigating natural rubber composition with Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy: A rapid and non-destructive method to determine both protein and lipid contents simultaneously*, *Polymer Testing*, 43 (2015), 83-93.
23. J. Puskas, K. Chiang, e B. Barkakaty, *Natural rubber (NR) biosynthesis: perspectives from polymer chemistry-2*, 2014, Cambridge:
24. J.L. Jacob, J. d'Auzac, e J.C. Prevot, *The composition of natural latex from *Hevea brasiliensis**, *Clinical reviews in allergy*, 11 (1993), 325.
25. E. Yip e P. Cacioli, *The manufacture of gloves from natural rubber latex*, *Journal of allergy and clinical immunology*, 110 (2002), S3-S14.

26. P. Priyadarshan, P.d.S. Gonçalves, e K. Omokhafa, *Breeding Hevea rubber*, en *Breeding Plantation Tree Crops: Tropical Species*, **2009**, Springer: Berlin. p. 469-522.
27. G. Moir, *Ultracentrifugation and staining of Hevea latex*, *Nature*, 184 (**1959**), 1626-1628.
28. N. Cabañes, J. Igea, B. de La Hoz, P. Agustín, C. Blanco, e J. Domínguez, *Latex allergy: position paper*, *J Investig Allergol Clin Immunol*, 22 (**2012**), 313-330.
29. C. Bittner, M.V. Garrido, L. Krach, e V. Harth, *Content of Asthmagen Natural Rubber Latex Allergens in Commercial Disposable Gloves*, *Allergy and Respiration*, (**2016**), 37-44.
30. K. Aalto-Korte, *Gloves*, en *Quick Guide to Contact Dermatitis* 2016, Springer: Berlin. p. 213-221.
31. J.D. Johansen, J.P. Lepoittevin, e J.P. Thyssen, *Quick Guide to Contact Dermatitis*, **2015**, Berlin: Springer.
32. D. Agostini, C. Constantino, e A. Job, *Thermal degradation of both latex and latex cast films forming membranes: combined TG/FTIR investigation*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91 (**2008**), 703-707.
33. S. Thomas, H.J. Maria, J. Joy, C.H. Chan, e L.A. Pothen, *Natural Rubber Materials, Volume 2 - Composites and Nanocomposites*, Royal Society of Chemistry.
34. F. Lu e S. Hsu, *A vibrational spectroscopic analysis of the structure of natural rubber*, *Rubber chemistry and technology*, 60 (**1987**), 647-658.
35. K. Cornish, *Biosynthesis of natural rubber (NR) in different rubber-producing species-1*.
36. M.Y. Renaud, *Composition of synthetic latexes used for manufacturing gloves by dipping processes*, *Clinical reviews in allergy*, 11 (**1993**), 363-370.
37. S. Sen, C. Mabuni, e D. Walsh, *Development of a methodology for characterizing commercial chlorinated latex gloves*, *Journal of Applied Polymer Science*, 82 (**2001**), 672-682.
38. N. Candau, L. Chazeau, J.M. Chenal, C. Gauthier, e E. Munch, *A comparison of the abilities of natural rubber (NR) and synthetic polyisoprene cis-1, 4 rubber (IR) to crystallize under strain at high strain rates*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18 (**2016**), 3472-3481.
39. F.N. Stiftung, *Project profile on latex gloves*, disponível em <http://www.molhr.gov.bt/molhr/wp-content/uploads/2016/01/Latex-Gloves.pdf>, última consulta: **1 de fevereiro de 2017**.
40. R.P.P.S. Bhd, *Glove Manufacturing Process*, disponível em <http://www.rubbercare.com.my/process.html>, última consulta: **3 de março de 2017**.
41. J. Murphy, *Additives for plastics handbook*, **2001**, Oxford: Elsevier.
42. N. Gallouze, N. Belhaneche Bensemra, S. Commereuc, e V. Verney, *Effects of O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> on the natural weathering of plasticized poly (vinyl chloride)*, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 17 (**2011**), 105-111.
43. S.F. Chen, S. Wang, W.C. Wong, e C.S. Chong, *Glove coating and manufacturing process*, **2015**, Google Patents.
44. *Technical Data Sheet : Wingstay L*, Solutions, Editor **2012**.
45. LANXESS, *Technical Information: Vulcanox BFK*, **2004**.
46. *Linha de produção de luvas de butadieno acrilonitrila numa fábrica*, disponível em <http://br.depositphotos.com/35519839/stock-photo-acrylonitrile-butadiene-gloves-production-line.html>, última consulta: **18 de fevereiro de 2017**.
47. R. Milner, *Gloves, their manufacture and use*, **1993**, Google Patents.
48. K.P. Polymers, *Cariflex - Polyisoprene products*, disponível em última consulta: **18 de fevereiro de 2017**.
49. A. Coran, *Chemistry of the Vulcanization and Protection of Elastomers: A Review of the Achievements*, *Journal of Applied Polymer Science*, 87 (**2003**), 24-30.
50. Y. Ikeda, S. Kohjiya, e Y. Ikeda, *4-Understanding network control by vulcanization for sulfur cross-linked natural rubber (NR)*, *Chemistry, Manufacture & Applications of Natural Rubber*, 2014 (**2014**), 119-134.
51. *The Chemistry of Erasers*, disponível em <https://prezi.com/i2wkdbm52sgn/the-chemistry-of-erasers/>, última consulta: **18 de maio de 2017**.

52. *Vulcanization*, disponível em <http://www.chemicaland21.com/fc/RUBBER%20ACCELERATORS.htm>, última consulta: **17 de fevereiro de 2017**.
53. N. Limited, *Vulcanization & Accelerators*, disponível em <http://www.nocil.com/Downloadfile/DTechnicalNote-Vulcanization-Dec10.pdf>, última consulta: **9 de fevereiro de 2017**.
54. K.H. Mahmoud e M.H. Makled, *Infrared spectroscopy and thermal stability studies of natural rubber-barium ferrite composites*, *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2 (2012), 350.
55. K. Ng, E. Yip, e K. Mok, *Production of natural rubber latex gloves with low extractable protein content: Some practical recommendations*, *Journal of Natural Rubber Research*, 9 (1994), 87-87.
56. H.I. Podell, A. Goldstein, D.C. Blackley, M.H. James, D.M. Bratby, e R. Duck, *Dipped rubber article*, **1986**, Google Patents.
57. C.W. Ansell, N. Medcalf, e P.W. Williams, *Gloves*, **1992**, Google Patents.
58. R. Saferstein, *Forensic Science Handbook, Volume 1*, **2002**, United States of America: Prentice Hall.
59. T. Hashimoto e M. Mizuhata, *Discrimination of Transparent Polyethylene Films Based on Identification of Inorganic Antiblocking Agents*, *J Forensic Sci*, 57 (2012), 744-749.
60. Y.H.Y. Sim, A.C. Koh, S.M. Lim, e S.Y. Yew, *Snap-lock bags with red band: A study of manufacturing characteristics, thermal and chemical properties*, *Forensic Sci Int*, 255 (2015), 50-55.
61. J. Polovková, E. Klein, Z. Cibulková, e V. Lukeš, *FTIR study of gamma-irradiated cis-1, 4-polyisoprene*, *Chemical Papers*, 60 (2006), 327-332.
62. V. Rao e J. Johns, *Thermal behavior of chitosan/ natural rubber latex blends TG and DSC analysis*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92 (2008), 801-806.
63. J.K. Oh, W. Rapisand, M. Zhang, Y. Yegin, Y. Min, A. Castillo, L. Cisneros-Zevallos, e M. Akbulut, *Surface modification of food processing and handling gloves for enhanced food safety and hygiene*, *Journal of Food Engineering*, 187 (2016), 82-91.
64. V. Causin, C. Marega, A. Marigo, P. Carresi, V. Della Guardia, e S. Schiavone, *A method based on thermogravimetry/differential scanning calorimetry for the forensic differentiation of latex gloves*, *Forensic Sci Int*, 188 (2009), 57-63.
65. J.L. Koenig, *Infrared and Raman spectroscopy of polymers*, **2001**, United Kingdom: Smithers Rapra Publishing.
66. S. Mukherjee e A. Gowen, *A review of recent trends in polymer characterization using non-destructive vibrational spectroscopic modalities and chemical imaging*, *Analytica chimica acta*, 895 (2015), 12-34.
67. B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamental and Applications*, **2004**, John Wiley & Sons, Ltd.
68. M.W. Urban, *Fourier transform infrared and Fourier transform Raman spectroscopy of polymers*, **1993**, ACS Publications.
69. D. Skoog, D. West, F. Holler, e S. Crouch, *Fundamentals of analytical chemistry*, **2013**, United States of America: Brooks/ Cole CENGAGE Learning.
70. J. Coates, *Interpretation of infrared spectra, a practical approach*, *Encyclopedia of analytical chemistry*, **2000**.
71. disponível em <http://pubs.rsc.org/services/images/RSCpubs.ePlatform.Service.FreeContent.ImageService.svc/ImageService/ArticleImage/2011/CP/c1cp21980d/c1cp21980d-s1.gif>, última consulta: **27 de março de 2017**.
72. J.D. Menczel e R.B. Prime, *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*, **2014**, New Jersey: John Wiley & Sons.
73. P. Gill, T.T. Moghadam, e B. Ranjbar, *Differential scanning calorimetry techniques: applications in biology and nanoscience*, *J Biomol Tech*, 21 (2010), 167-193.
74. M.E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*, **2006**, Springer Netherlands.

75. G.W.H. Höhne, W. Hemminger, e H.J. Flammersheim, *Theoretical Fundamentals of Differential Scanning Calorimeters*, en *Differential Scanning Calorimetry* 1996, Springer. p. 21-40.
76. I.W. Group, R. Sabbah, A. Xu-wu, J.C. USA, M.P. Leitão, M. Roux, e L. Torres, *Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis*, *Thermochimica Acta*, 331 (1999), 93-204.
77. *Thermogravimetric Analysis (TGA) & Thermogravimetry (TG)*, disponível em <http://www.bestech.com.au/thermogravimetric-analysis-tga-thermogravimetry-tg/>, última consulta: **23 de março de 2017**.
78. V. Causin, C. Marega, A. Marigo, R. Casamassima, G. Peluso, e L. Ripani, *Forensic differentiation of paper by X-ray diffraction and infrared spectroscopy*, *Forensic Sci Int*, 197 (2010), 70-74.
79. C. De Rosa e F. Auriemma, *Crystals and crystallinity in polymers: diffraction analysis of ordered and disordered crystals*, 2013, New Jersey: John Wiley & Sons.
80. M. Mauri, M.K. Dibbanti, M. Calzavara, L. Mauri, R. Simonutti, e V. Causin, *Time domain nuclear magnetic resonance: a key complementary technique for the forensic differentiation of foam traces*, *Analytical Methods*, 5 (2013), 4336-4344.
81. J.W. McIlroy, R.W. Smith, e V.L. McGuffin, *Assessing the effect of data pretreatment procedures for principal components analysis of chromatographic data*, *Forensic Sci Int*, 257 (2015), 1-12.
82. C. Appoloni e F. Melquiades, *Portable XRF and principal component analysis for bill characterization in forensic science*, *Applied Radiation and Isotopes*, 85 (2014), 92-95.
83. J. Bonetti e L. Quarino, *Comparative forensic soil analysis of New Jersey State Parks using a combination of simple techniques with multivariate statistics*, *J Forensic Sci*, 59 (2014), 627-636.
84. K. Varmuza e P. Filzmoser, *Introduction to multivariate statistical analysis in chemometrics*, 2016, New York: CRC press.
85. A.P. Dempster, *An overview of multivariate data analysis*, *Journal of Multivariate Analysis*, 1 (1971), 316-346.
86. J. Almeida, L. Barbosa, A. Pais, e S. Formosinho, *Improving hierarchical cluster analysis: A new method with outlier detection and automatic clustering*, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 87 (2007), 208-217.
87. F.d.S.L. Borba, R.S. Honorato, e A. de Juan, *Use of Raman spectroscopy and chemometrics to distinguish blue ballpoint pen inks*, *Forensic Sci Int*, 249 (2015), 73-82.
88. T.F. Cova, J.L. Pereira, e A.A. Pais, *Is standard multivariate analysis sufficient in clinical and epidemiological studies?*, *Journal of biomedical informatics*, 46 (2013), 75-86.
89. V. Rodriguez-Galiano, M. Sanchez-Castillo, M. Chica-Olmo, e M. Chica-Rivas, *Machine learning predictive models for mineral prospectivity: An evaluation of neural networks, random forest, regression trees and support vector machines*, *Ore Geology Reviews*, 71 (2015), 804-818.
90. L. Mutihac e R. Mutihac, *Mining in chemometrics*, *Analytica chimica acta*, 612 (2008), 1-18.
91. A. Puissant, S. Rougier, e A. Stumpf, *Object-oriented mapping of urban trees using Random Forest classifiers*, *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, 26 (2014), 235-245.
92. J. Shotton, T. Sharp, A. Kipman, A. Fitzgibbon, M. Finocchio, A. Blake, M. Cook, e R. Moore, *Real-time human pose recognition in parts from single depth images*, *Communications of the ACM*, 56 (2013), 116-124.
93. V. Svetnik, A. Liaw, C. Tong, J.C. Culberson, R.P. Sheridan, e B.P. Feuston, *Random forest: a classification and regression tool for compound classification and QSAR modeling*, *Journal of chemical information and computer sciences*, 43 (2003), 1947-1958.
94. J. Ali, R. Khan, N. Ahmad, e I. Maqsood, *Random forests and decision trees*, *IJCSI International Journal of Computer Science Issues*, 9 (2012), 272-278.
95. J.C. Pereira, *Caracterização e Validação de Métodos Analíticos*, 2016, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.
96. M.G. Larson, *Analysis of variance*, *Circulation*, 117 (2008), 115-121.
97. T.F.G.G. Cova, *Aplicações em Quimiometria do diagnóstico médico à ciétiometria*, in *Departamento de Química*, 2011, Universidade de Coimbra.



98. R.C.e.S.C. Guimarães, J.A, *Estatística* McGraw-Hill, **2007**, Departamento de Matemática da Universidade de Coimbra.
99. H. Abdi e L.J. Williams, *Principal component analysis*, Wiley interdisciplinary reviews: computational statistics, 2 (**2010**), 433-459.
100. R. Bro e A.K. Smilde, *Principal component analysis*, Analytical Methods, 6 (**2014**), 2812-2831.
101. T. Davies e T. Fearn, *Back to basics: the principles of principal component analysis*, Spectroscopy Europe, 16 (**2004**), 20.
102. S.M. Jepsen, H.T. Pedersen, e S.B. Engelsen, *Application of chemometrics to low-field <sup>1</sup>H NMR relaxation data of intact fish flesh*, Journal of the Science of Food and Agriculture, 79 (**1999**), 1793-1802.
103. *Data Mining - Principal Component (Analysis|Regression) (PCA)*, disponível em [https://gerardnico.com/wiki/data\\_mining/pca](https://gerardnico.com/wiki/data_mining/pca), última consulta: **7 de junho de 2017**.
104. I.T. Jolliffe e J. Cadima, *Principal component analysis: a review and recent developments*, Phil. Trans. R. Soc. A, 374 (**2016**), 20150202.
105. B.S. Everitt, *Multivariable modeling and multivariate analysis for the behavioral sciences*, **2009**, New York: CRC Press.
106. H.F. Köhn e L.J. Hubert, *Hierarchical cluster analysis*, Wiley StatsRef: Statistics Reference Online, (**2006**).
107. P.J. Rousseeuw e L. Kaufman, *Finding Groups in Data*, **1990**, Wiley Online Library.
108. I.H. Witten, E. Frank, M.A. Hall, e C.J. Pal, *Data Mining: Practical machine learning tools and techniques*, **2016**, Morgan Kaufmann.
109. A. Liaw e M. Wiener, *Classification and regression by randomForest*, R news, 2 (**2002**), 18-22.
110. A. Prinzie e D. Van den Poel, *Random forests for multiclass classification: Random multinomial logit*, Expert systems with Applications, 34 (**2008**), 1721-1732.
111. M.R. Segal, *Machine learning benchmarks and random forest regression*, Center for Bioinformatics & Molecular Biostatistics, (**2004**).
112. S. Gunasekaran, R. Natarajan, e A. Kala, *FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 68 (**2007**), 323-330.
113. P. Nallasamy e S. Mohan, *Vibrational spectra of cis-1, 4-polyisoprene*, Arabian Journal for Science and Engineering, 29 (**2004**), 17-26.
114. F.A. Andersen e L. Brecevic, *Infrared spectra of amorphous and crystalline calcium carbonate*, Acta Chem. Scand, 45 (**1991**), 1018-1024.
115. S. Cifrulak, *High pressure mid-infrared studies of calcium carbonate*, American Mineralogist, 55 (**1970**), 815-&.
116. D.O. Hummel, *Atlas of plastics additives: analysis by spectrometric methods*, **2012**, Germany: Springer Science & Business Media.
117. V. Arjunan, S. Subramanian, e S. Mohan, *Fourier transform infrared and Raman spectral analysis of trans-1, 4-polyisoprene*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 57 (**2001**), 2547-2554.
118. F.A. Oliveira, N. Alves, J.A. Giacometti, C.J. Constantino, L.H. Mattoso, A.M. Balan, e A.E. Job, *Study of the thermomechanical and electrical properties of conducting composites containing natural rubber and carbon black*, Journal of Applied Polymer Science, 106 (**2007**), 1001-1006.



# **Anexos**



## Anexos

### Anexo A- Resultados FTIR-ATR

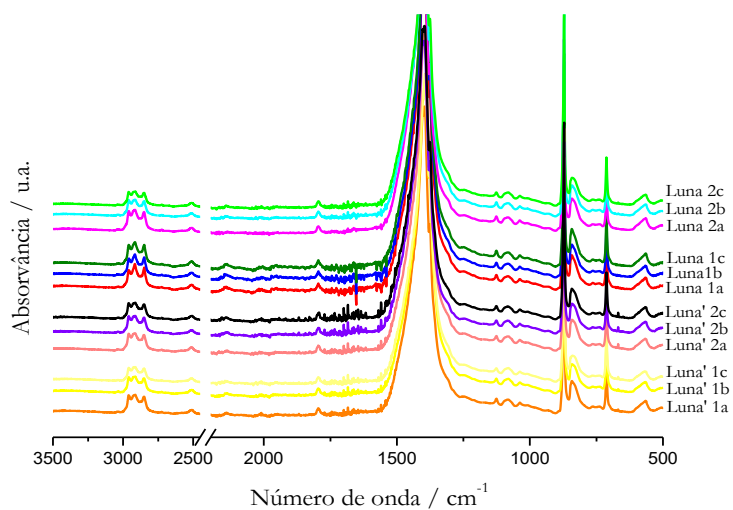


Figura A 1 - Espectros FTIR-ATR para as luvas da marca Luna.

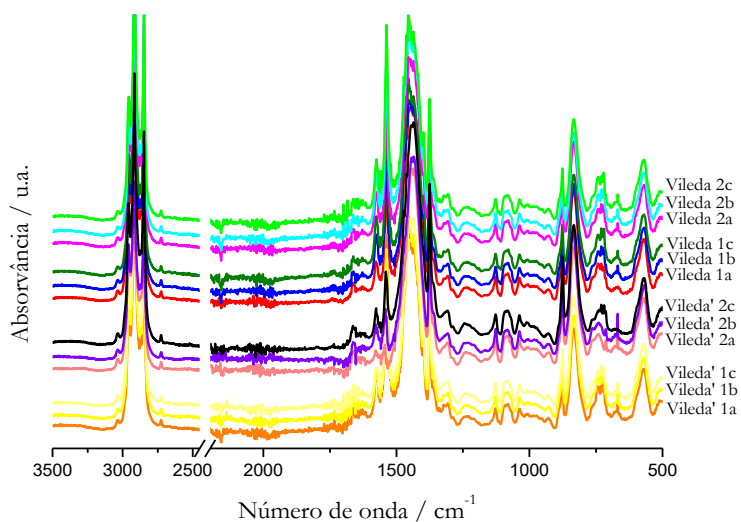


Figura A 2 – Espectros FTIR-ATR para as luvas da marca Vileda.

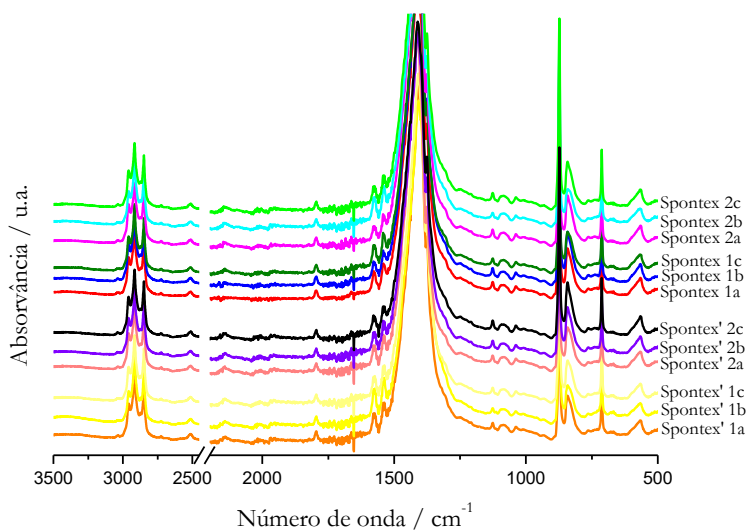


Figura A 3 – Espectros FTIR-ATR para as luvas da marca Spontex.

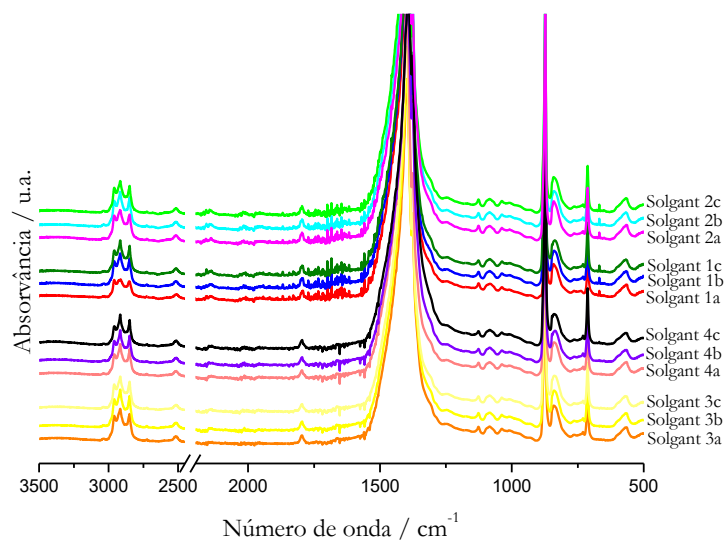


Figura A 4 – Espectros FTIR-ATR para as luvas da marca Solgant.

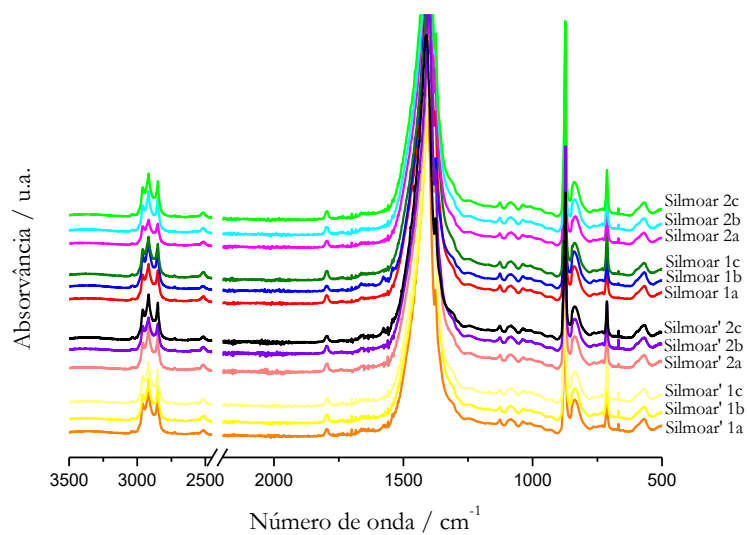


Figura A 5 – Espectros FTIR-ATR obtidos para as luvas da marca Silmoar.

## Anexo B- Resultados DSC

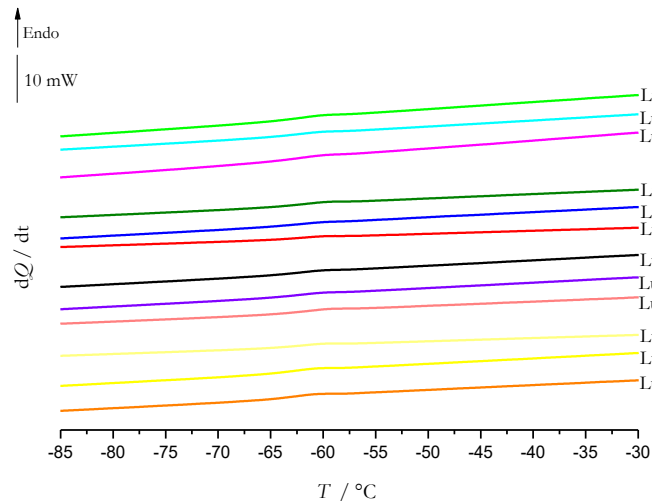


Figura B 1- Curvas de DSC representativas do comportamento térmico de luvas da marca Luna no primeiro aquecimento,  $\beta = 25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $m \sim 4 \text{ mg}$ .

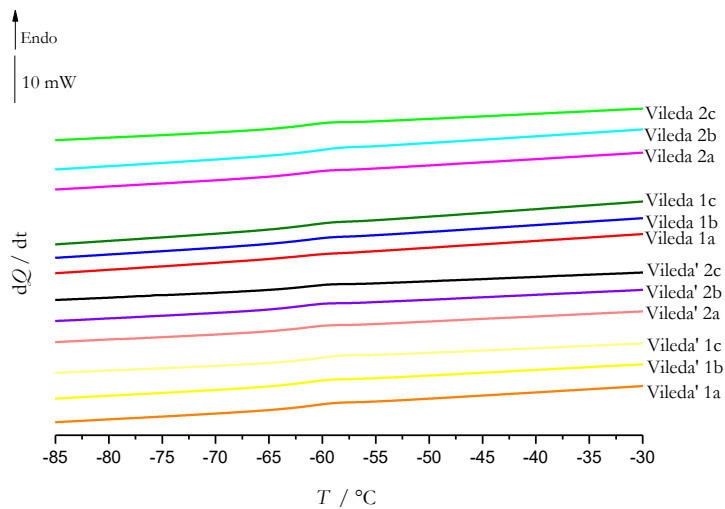


Figura B 2 - Curvas de DSC representativas do comportamento térmico de luvas da marca Vileda no primeiro aquecimento,  $\beta = 25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $m \sim 4 \text{ mg}$ .

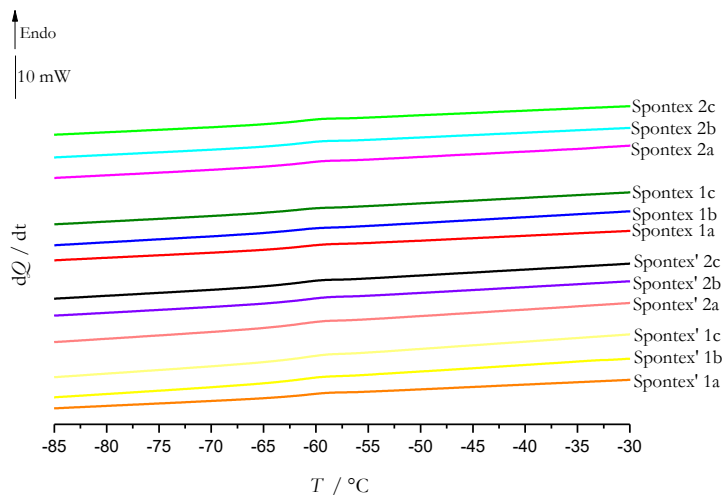


Figura B 3 - Curvas de DSC representativas do comportamento térmico de luvas da marca Spontex no primeiro aquecimento,  $\beta = 25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $m \sim 4 \text{ mg}$ .

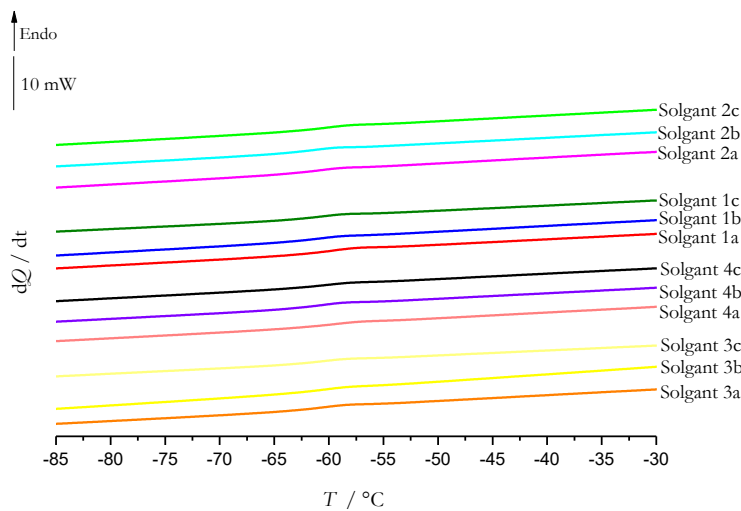


Figura B 4 - Curvas de DSC representativas do comportamento térmico de luvas da marca Solgant no primeiro aquecimento,  $\beta = 25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $m \sim 4 \text{ mg}$ .

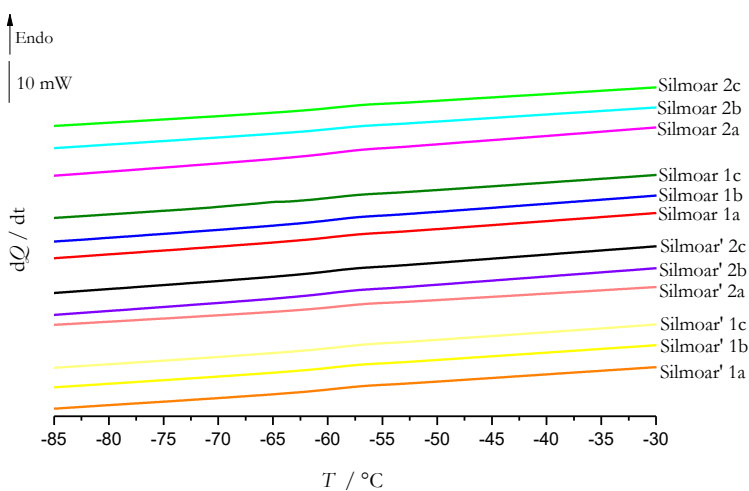


Figura B 5 - Curvas de DSC representativas do comportamento térmico de luvas da marca Silmoar no primeiro aquecimento,  $\beta = 25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $m \sim 4 \text{ mg}$ .

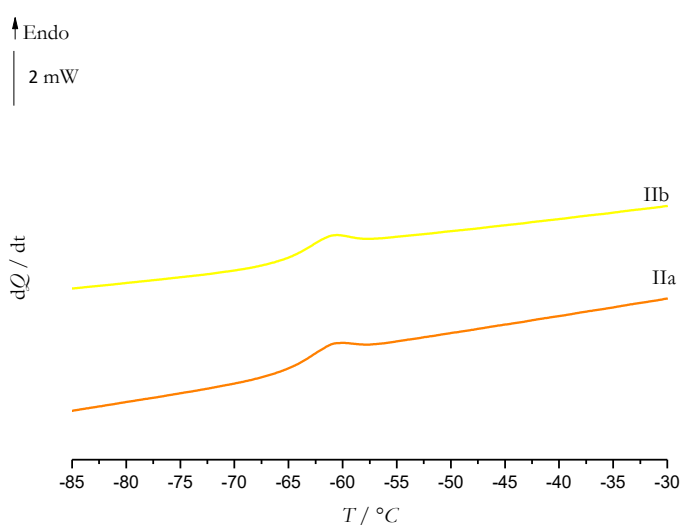


Figura B 6 - Curvas de DSC representativas do comportamento térmico da amostra cega II no primeiro aquecimento,  $\beta = 25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $m \sim 4 \text{ mg}$ .



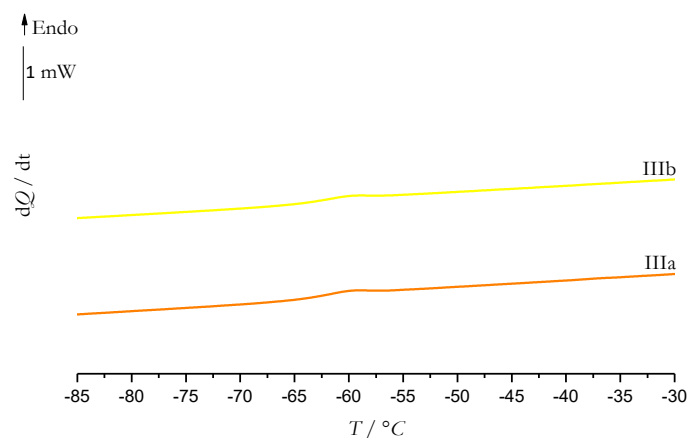


Figura B 7 - Curvas de DSC representativas do comportamento térmico da amostra cega III no primeiro aquecimento,  $\beta = 25^\circ C/min$ ,  $m \sim 4$  mg.

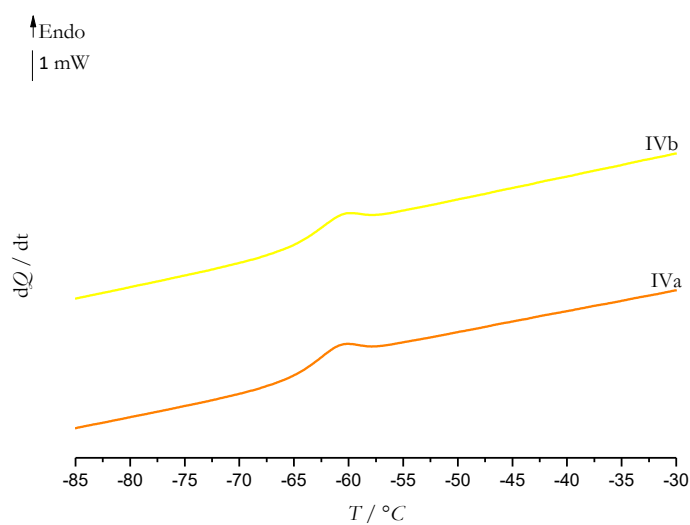


Figura B 8 - Curvas de DSC representativas do comportamento térmico da amostra cega IV no primeiro aquecimento,  $\beta = 25^\circ C/min$ ,  $m \sim 4$  mg.

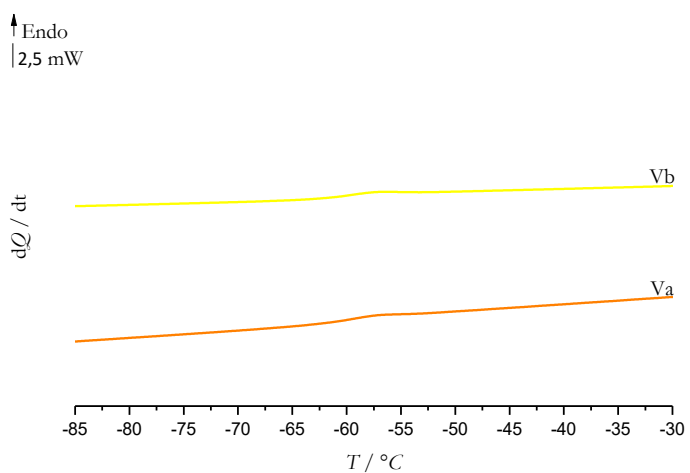


Figura B 9 - Curvas de DSC representativas do comportamento térmico da amostra cega V no primeiro aquecimento,  $\beta = 25^\circ C/min$ ,  $m \sim 4$  mg.

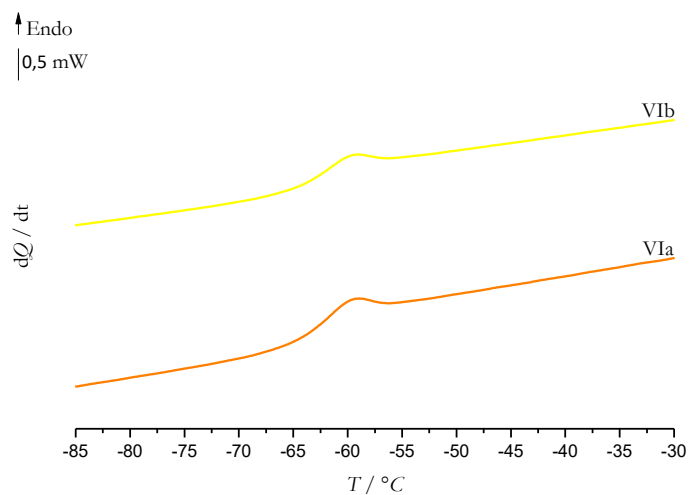


Figura B 10 - Curvas de DSC representativas do comportamento térmico da amostra cega VI no primeiro aquecimento,  $\beta = 25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $m \sim 4 \text{ mg}$ .

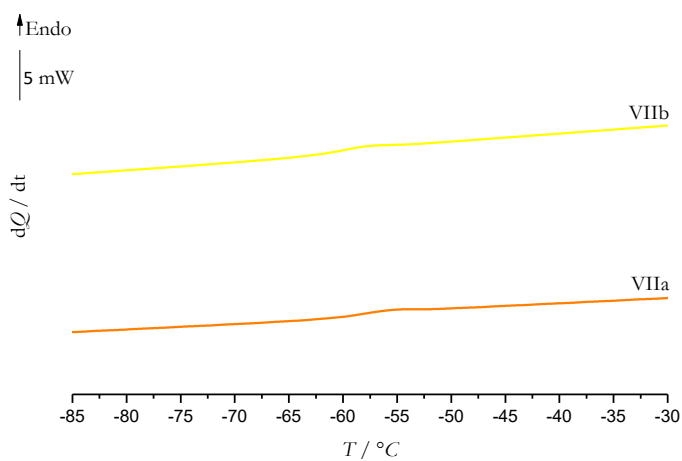


Figura B 11 - Curvas de DSC representativas do comportamento térmico da amostra cega VII no primeiro aquecimento,  $\beta = 25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $m \sim 4 \text{ mg}$ .

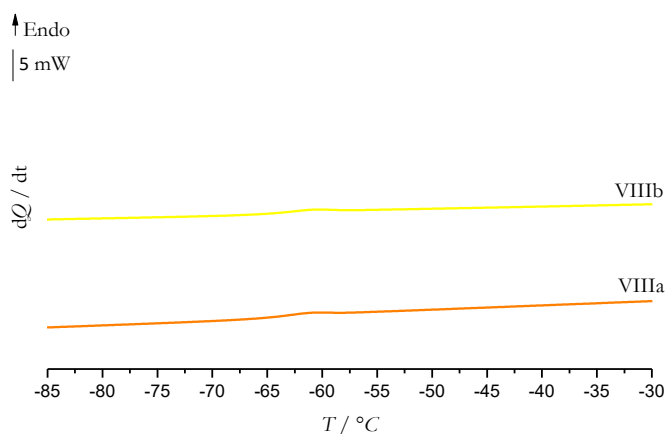


Figura B 12- Curvas de DSC representativas do comportamento térmico da amostra cega VIII no primeiro aquecimento,  $\beta = 25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $m \sim 4 \text{ mg}$ .

Tabela B 1– Valores de  $T_g$  obtidos para as 12 amostras, analisadas de cada uma das marcas Home 7, Luna, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar

<b>Amostra</b>	<b><math>T_g / ^\circ\text{C}</math></b>	<b>Amostra</b>	<b><math>T_g / ^\circ\text{C}</math></b>
<b>Home 7 1a</b>	-63.8.	<b>Spontex 1a</b>	-61.8
<b>Home 7 1b</b>	-64.1	<b>Spontex 1b</b>	-63.1
<b>Home 7 1c</b>	-64.4	<b>Spontex 1c</b>	-63.1
<b>Home 7 2a</b>	-64.2	<b>Spontex 2a</b>	-62.7
<b>Home 7 2b</b>	-64.1	<b>Spontex 2b</b>	-62.5
<b>Home 7 2c</b>	-63.7	<b>Spontex 2c</b>	-62.0
<b>Home 7' 1a</b>	-63.9	<b>Spontex' 1a</b>	-61.6
<b>Home 7' 1b</b>	-63.7	<b>Spontex' 1b</b>	-62.8
<b>Home 7' 1c</b>	-64.2	<b>Spontex' 1c</b>	-62.1
<b>Home 7' 2a</b>	-64.3	<b>Spontex' 2a</b>	-62.8
<b>Home 7' 2b</b>	-64.4	<b>Spontex' 2b</b>	-62.6
<b>Home 7' 2c</b>	-64.3	<b>Spontex' 2c</b>	-62.7
<b>Luna 1a</b>	-63.1	<b>Solgant 1a</b>	-61.1
<b>Luna 1b</b>	-63.0	<b>Solgant 1b</b>	-62.0
<b>Luna 1c</b>	-62.7	<b>Solgant 1c</b>	-61.7
<b>Luna 2a</b>	-64.7	<b>Solgant 2a</b>	-61.5
<b>Luna 2b</b>	-63.0	<b>Solgant 2b</b>	-61.8
<b>Luna 2c</b>	-63.3	<b>Solgant 2c</b>	-61.3
<b>Luna' 1a</b>	-63.8	<b>Solgant 3a</b>	-61.6
<b>Luna' 1b</b>	-64.3	<b>Solgant 3b</b>	-61.6
<b>Luna' 1c</b>	-63.0	<b>Solgant 3c</b>	-61.6
<b>Luna' 2a</b>	-62.7	<b>Solgant 4a</b>	-60.6
<b>Luna' 2b</b>	-63.3	<b>Solgant 4b</b>	-61.8
<b>Luna' 2c</b>	-63.5	<b>Solgant 4c</b>	-61.7
<b>Vileda 1a</b>	-63.7	<b>Silmoar 1a</b>	-61.3
<b>Vileda 1b</b>	-62.2	<b>Silmoar 1b</b>	-60.6
<b>Vileda 1c</b>	-63.2	<b>Silmoar 1c</b>	-60.0
<b>Vileda 2a</b>	-62.4	<b>Silmoar 2a</b>	-59.9
<b>Vileda 2b</b>	-62.3	<b>Silmoar 2b</b>	-60.0
<b>Vileda 2c</b>	-63.0	<b>Silmoar 2c</b>	-60.5
<b>Vileda' 1a</b>	-62.2	<b>Silmoar' 1a</b>	-60.7
<b>Vileda' 1b</b>	-62.9	<b>Silmoar' 1b</b>	-60.3
<b>Vileda' 1c</b>	-62.2	<b>Silmoar' 1c</b>	-60.6
<b>Vileda' 2a</b>	-62.9	<b>Silmoar' 2a</b>	-60.3
<b>Vileda' 2b</b>	-62.4	<b>Silmoar' 2b</b>	-60.6
<b>Vileda' 2c</b>	-62.2	<b>Silmoar' 2c</b>	-60.4

## ANOVA Resultados DSC

### Intra-marca

Antes da realização da ANOVA foi analisada a homogeneidade de variâncias recorrendo ao teste de Cochran. Caso estivessem presentes *outliers*, estes eram retirados e só posteriormente é que se realizava a ANOVA.

#### 1) Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )

Tabela B 2- ANOVA de fator único para a temperatura de transição vítrea das marcas Luna, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar.

##### ANOVA marca Luna

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	1.276714	3	0.425571	1.15	0.39	4.07
Dentro de grupos	2.956717	8	0.36959			
Total	4.233431	11				

##### ANOVA marca Vileda

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	0.693107	3	0.231036	0.90	0.48	4.07
Dentro de grupos	2.049191	8	0.256149			
Total	2.742298	11				

##### ANOVA marca Spontex

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	0.562484	3	0.187495	0.70	0.57	4.07
Dentro de grupos	2.136389	8	0.267049			
Total	2.698873	11				

##### ANOVA marca Solgant

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	0.119301	3	0.039767	0.22	0.88	4.07
Dentro de grupos	1.475387	8	0.184423			
Total	1.594688	11				

##### ANOVA marca Silmoar

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	0.256095	2	0.128047	2.53	0.16	5.14
Dentro de grupos	0.30315	6	0.050525			
Total	0.559245	8				

(Para a marca Silmoar verificou-se a presença de um *outlier*, Silmoar 1, daí que o número de graus de liberdade seja 2.)

## Entre marcas

### 1) Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )

Tabela B 3– Aplicação sucessiva da ANOVA de fator único para a temperatura de transição vítrea para todas as marcas.

#### **ANOVA que levou à exclusão da marca Solgant (aplicação às marcas Home 7, Luna, Vileda, Spontex e Solgant)**

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	44.65724	4	11.16431	51.07	6.88x10 <sup>-18</sup>	2.54
Dentro de grupos	12.02434	55	0.218624			
Total	56.68157	59				

#### **ANOVA que levou à exclusão da marca Home 7 (aplicação às marcas Home 7, Luna, Vileda e Spontex)**

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	19.26562	3	6.421873	27.1	4.41x10 <sup>-10</sup>	2.82
Dentro de grupos	10.42965	44	0.237037			
Total	29.69527	47				

#### **ANOVA que levou à exclusão da marca Luna (aplicação às marcas Luna, Vileda e Spontex)**

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	5.11799	2	2.558995	8.73	0.00	3.28
Dentro de grupos	9.674602	33	0.29317			
Total	14.79259	35				

#### **ANOVA que conclui que Vileda e Spontex são estatisticamente iguais (aplicação às marcas Vileda e Spontex)**

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	0.110433	1	0.110433	0.45	0.51	4.30
Dentro de grupos	5.441171	22	0.247326			
Total	5.551604	23				

(A ANOVA sucessiva leva à exclusão do valor que se afasta mais em valor absoluto entre média de cada linha e o valor médio das médias de cada linha)

## Anexo C- Resultados TGA

Tabela C 1- Temperaturas dos máximos para a primeira e segunda etapas de degradação e respectivas perdas de massa, e percentagem de carbonato de cálcio, para as 12 amostras de luvas de látex de diferentes marcas, estudadas neste trabalho.

<b>Amostra</b>	<b>Pico</b>	<b><math>T_{\text{pico}} / ^\circ\text{C}</math></b>	<b>Perda de massa / %</b>	<b><math>\text{CaCO}_3 / \%</math></b>
<b>Home 7 1a</b>	1º	388.0	80.2	21.2
	2º	701.4	9.3	
<b>Home 7 1b</b>	1º	384.8	79.5	19.8
	2º	710.7	8.7	
<b>Home 7 1c</b>	1º	388.8	79.0	22.0
	2º	720.0	9.7	
<b>Luna 1a</b>	1º	383.3	69.4	32.4
	2º	742.9	14.2	
<b>Luna 1b</b>	1º	381.9	68.8	31.1
	2º	746.0	13.7	
<b>Luna 1c</b>	1º	384.0	68.0	32.0
	2º	729.5	14.1	
<b>Vileda 1a</b>	1º	384.2	91.9	7.6
	2º	681.7	3.4	
<b>Vileda 1b</b>	1º	384.2	91.1	9.1
	2º	686.8	4.0	
<b>Vileda 1c</b>	1º	385.2	89.9	8.3
	2º	682.5	3.7	
<b>Spontex 1a</b>	1º	383.5	73.1	30.0
	2º	741.7	13.2	
<b>Spontex 1b</b>	1º	379.6	73.2	26.3
	2º	728.9	11.6	
<b>Spontex 1c</b>	1º	381.8	71.9	29.4
	2º	745.0	12.9	
<b>Solgant 1a</b>	1º	383.3	69.9	30.2
	2º	739.6	13.3	
<b>Solgant 1b</b>	1º	382.7	71.4	28.3
	2º	746.0	12.4	
<b>Solgant 1c</b>	1º	387.1	69.0	29.5
	2º	760.7	12.9	
<b>Silmoar 1a</b>	1º	382.3	71.4	28.5
	2º	755.7	12.5	
<b>Silmoar 1b</b>	1º	381.9	70.6	29.8
	2º	742.7	13.1	
<b>Silmoar 1c</b>	1º	382.7	70.4	28.4
	2º	755.0	12.5	

## Cálculos da quantidade de carbonato de cálcio presente nas amostras

Tabela C 2- Cálculo da percentagem de carbonato de cálcio presente nas amostras de cada marca, com base na segunda etapa de degradação.

Marca	$m_{\text{amostra}} / \text{g}$	$m\text{CO}_2 / \text{g}$	$n\text{CO}_2 / \text{mol}$	$m \text{CaCO}_3 / \text{g}$	$\text{CaCO}_3 / \%$	$m_{\text{residual}} / \text{mg}$
Silmoar 1a	0.01402	0.00176	0.00004	0.00400	28.52	2.42
Spontex 1a	0.01208	0.00159	0.00004	0.00362	30.00	1.99
Home 7 1a	0.01022	0.00095	0.00002	0.00216	21.18	1.11
Luna 1a	0.01013	0.00144	0.00003	0.00328	32.38	1.38
Solgant 1a	0.01086	0.00144	0.00003	0.00328	30.22	1.82
Vileda 1a	0.01393	0.00047	0.00001	0.00106	7.62	0.45
Silmoar 1b	0.01155	0.00003	0.00151	0.00344	29.83	1.60
Spontex 1b	0.01772	0.00005	0.00205	0.00466	26.32	2.58
Home 7 1b	0.01670	0.00003	0.00145	0.00330	19.77	1.75
Luna 1b	0.01338	0.00004	0.00183	0.00416	31.13	2.10
Solgant 1b	0.01522	0.00004	0.00189	0.00431	28.29	2.22
Vileda 1b	0.01459	0.00001	0.00058	0.00132	9.08	0.5
Silmoar 1c	0.01381	0.00004	0.00172	0.00392	28.39	2.4
Spontex 1c	0.01268	0.00004	0.00164	0.00372	29.37	1.83
Home 7 1c	0.00946	0.00021	0.00092	0.00208	22.01	0.87
Luna 1c	0.01252	0.00004	0.00176	0.00400	31.98	2.16
Solgant 1c	0.01148	0.00003	0.00149	0.00338	29.45	1.95
Vileda 1c	0.01217	0.00001	0.00045	0.00101	8.32	0.56

Tabela C 3- Cálculo da percentagem de carbonato de cálcio presente nas amostras cegas, com base na segunda etapa de degradação.

Amostras cegas	$m_{\text{amostra}} / \text{g}$	$m\text{CO}_2 / \text{g}$	$n\text{CO}_2 / \text{mol}$	$m \text{CaCO}_3 / \text{g}$	$\text{CaCO}_3 / \%$	$m_{\text{residual}} / \text{mg}$
IA	0.01225	0.00073	0.00002	0.00165	13.48	1.14
IB	0.01185	0.00078	0.00002	0.00177	14.96	1.06
IIA	0.01189	0.00077	0.00002	0.00174	14.64	1.34
IIB	0.01355	0.00117	0.00003	0.00265	19.58	1.58
IIIA	0.01105	0.00125	0.00003	0.00285	25.77	1.75
IIIB	0.01136	0.00134	0.00003	0.00306	26.93	1.76
IVA	0.01286	0.00138	0.00003	0.00315	24.46	1.76
IVB	0.01281	0.00133	0.00003	0.00303	23.62	1.74
VA	0.01472	0.00174	0.00004	0.00396	26.92	2.30
VB	0.01497	0.00177	0.00004	0.00403	26.92	2.50
VIA	0.01273	0.00056	0.00001	0.00128	10.03	0.61
VIB	0.01037	0.00057	0.00001	0.00130	12.52	0.45
VIIA	0.01114	0.00145	0.00003	0.00329	29.57	1.86
VIIB	0.01394	0.00183	0.00004	0.00416	29.83	2.37
VIIIA	0.01328	0.00154	0.00004	0.00351	26.45	1.94
VIIIB	0.01485	0.00163	0.00004	0.00371	24.97	1.93

## ANOVA Resultados TGA

Antes da realização da ANOVA foi avaliada a homogeneidade de variâncias recorrendo ao teste de Cochran. Caso estivessem presentes *outliers*, estes eram retirados e só posteriormente é que se realizava a ANOVA

### Entre marcas

#### 1) Temperatura dos máximos da primeira etapa de degradação

Tabela C 4- Aplicação sucessiva da ANOVA de fator único, para as temperaturas dos máximos na primeira etapa de degradação.

<b>ANOVA que levou à exclusão da marca Home 7 (aplicação a todas as marcas)</b>						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	59.65833	5	11.93167	4.58	0.01	3.11
Dentro de grupos	31.26667	12	2.605556			
Total	90.925	17				

<b>ANOVA que permitiu concluir que Luna, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar são estatisticamente iguais</b>						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	19.25733	4	4.814333	2.16	0.15	3.50
Dentro de grupos	22.30667	10	2.230667			
Total	41.564	14				

(A ANOVA sucessiva leva à exclusão do valor que se afasta mais em valor absoluto entre média de cada linha e o valor médio das médias de cada linha)

#### 2) Temperatura dos máximos da segunda etapa de degradação

Tabela C 5- ANOVA de fator único para as temperaturas dos máximos na segunda etapa de degradação.

<b>ANOVA que levou à exclusão da marca Vileda (aplicação a todas as marcas)</b>						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	10411.62	5	2082.325	30.2	2.12x10 <sup>-6</sup>	3.11
Dentro de grupos	827.4933	12	68.95778			
Total	11239.12	17				

<b>ANOVA que levou à exclusão da marca Home 7 (aplicação às marcas Home7, Luna, Spontex, Solgant e Silmoar)</b>						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	3107.217	4	776.8043	9.56	0.00	3.48
Dentro de grupos	812.4467	10	81.24467			
Total	3919.664	14				



**ANOVA que permitiu concluir que Luna, Spontex, Solgant e Silmoar são estatisticamente iguais**

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	369.4158	3	123.1386	1.54	0.28	4.07
Dentro de grupos	639.4667	8	79.93333			
Total	1008.883	11				

(A ANOVA sucessiva leva à exclusão do valor que se afasta mais em valor absoluto entre média de cada linha e o valor médio das médias de cada linha)

**3) Perda de massa na primeira etapa de degradação**

Tabela C 6- Aplicação sucessiva da ANOVA de fator único, para as perdas de massa da primeira etapa de degradação.

**ANOVA que levou à exclusão da marca Vileda (aplicação a todas as marcas)**

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	1053.693	5	210.7387	235	1.53x10 <sup>-11</sup>	3.11
Dentro de grupos	10.74667	12	0.895556			
Total	1064.44	17				

**ANOVA que levou à exclusão da marca Home 7 (aplicação às marcas Home 7, Luna, Spontex, Solgant e Silmoar)**

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	218.2973	4	54.57433	87.2	9.87x10 <sup>-8</sup>	3.48
Dentro de grupos	6.26	10	0.626			
Total	224.5573	14				

**ANOVA que levou à exclusão da marca Spontex (aplicação às marcas Luna, Spontex, Solgant e Silmoar)**

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	24.97583	3	8.325278	12.0	0.00	4.07
Dentro de grupos	5.533333	8	0.691667			
Total	30.50917	11				

**ANOVA que permitiu concluir que Luna, Solgant e Silmoar são estatisticamente iguais**

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	6.628889	2	3.314444	4.43	0.07	5.14
Dentro de grupos	4.486667	6	0.747778			
Total	11.11556	8				

(A ANOVA sucessiva leva à exclusão do valor que se afasta mais em valor absoluto entre média de cada linha e o valor médio das médias de cada linha)

#### 4) Perda de massa da segunda etapa de degradação

Tabela C 7– Aplicação sucessiva da ANOVA de fator único, para as perdas de massa da segunda etapa de degradação.

##### **ANOVA que levou à exclusão da marca Vileda (aplicação a todas as marcas)**

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	222.2844	5	44.45689	182	6.85x10 <sup>-11</sup>	3.11
Dentro de grupos	2.92	12	0.243333			
Total	225.2044	17				

##### **ANOVA que levou à exclusão da marca Home 7 (aplicação às marcas Home 7, Luna, Spontex, Solgant e Silmoar)**

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	38.52933	4	9.632333	35.2	7.31x10 <sup>-6</sup>	3.50
Dentro de grupos	2.74	10	0.274			
Total	41.26933	14				

##### **ANOVA que levou à exclusão da marca Luna (aplicação às marcas Luna, Spontex, Solgant e Silmoar)**

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	3.873333	3	1.291111	4.62	0.04	4.07
Dentro de grupos	2.233333	8	0.279167			
Total	6.106667	11				

##### **ANOVA que permitiu concluir que Spontex, Solgant e Silmoar são estatisticamente iguais**

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	0.135556	2	0.067778	0.19	0.83	5.14
Dentro de grupos	2.093333	6	0.348889			
Total	2.228889	8				

(A ANOVA sucessiva leva à exclusão do valor que se afasta mais em valor absoluto entre média de cada linha e o valor médio das médias de cada linha)

## Anexo D- Resultados XRPD

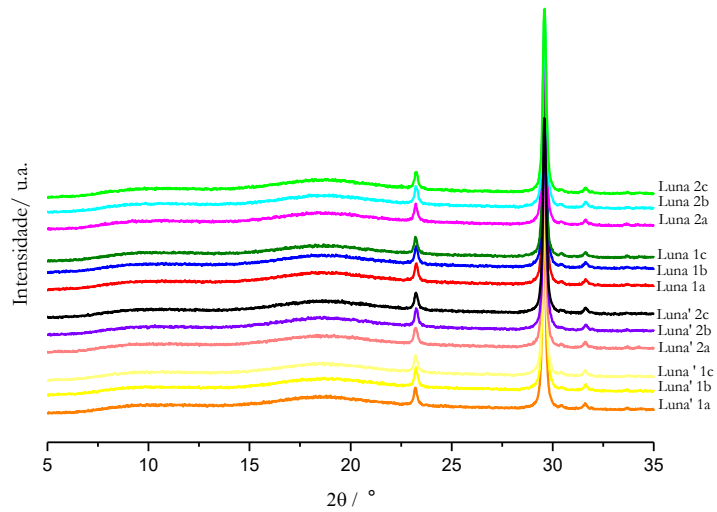


Figura D 1- Difratoqramas de raios-X obtidos para as luvas da marca Luna.

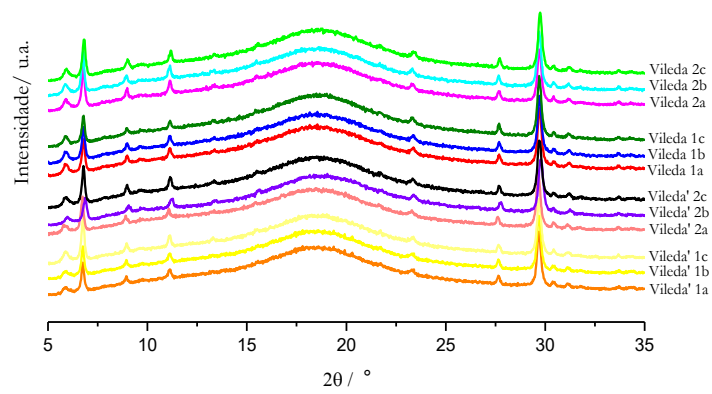


Figura D 2 - Difratoqramas de raios-X obtidos para as luvas da marca Vileda.

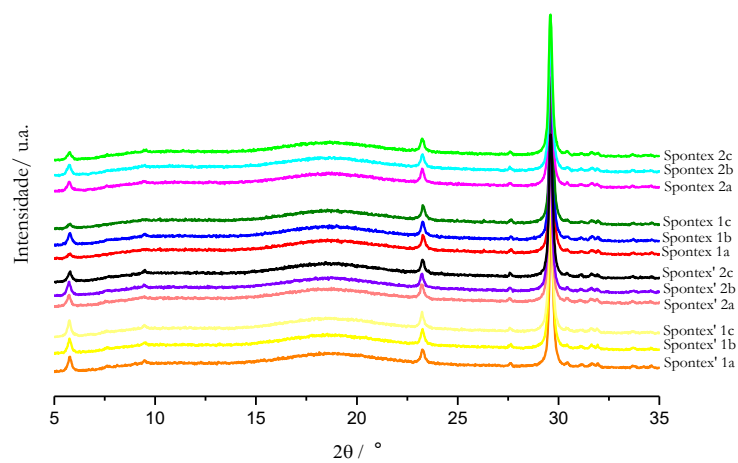


Figura D 3 - Difratoqramas de raios-X obtidos para as luvas da marca Spontex.

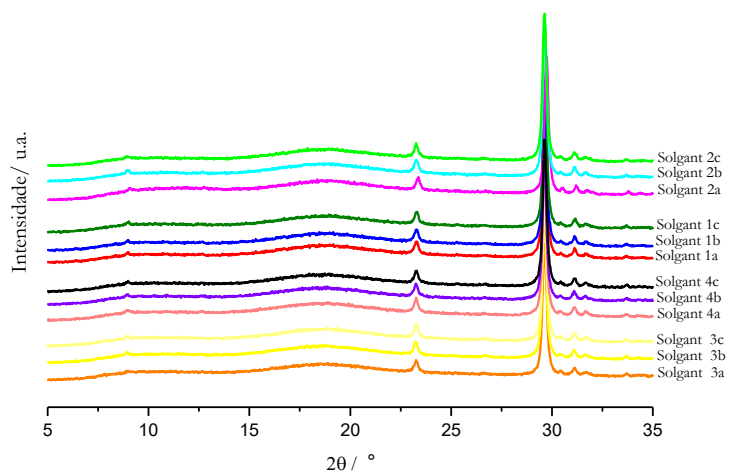


Figura D 4 – Difratoformas de raios-X obtidos para as luvas da marca Solgant.

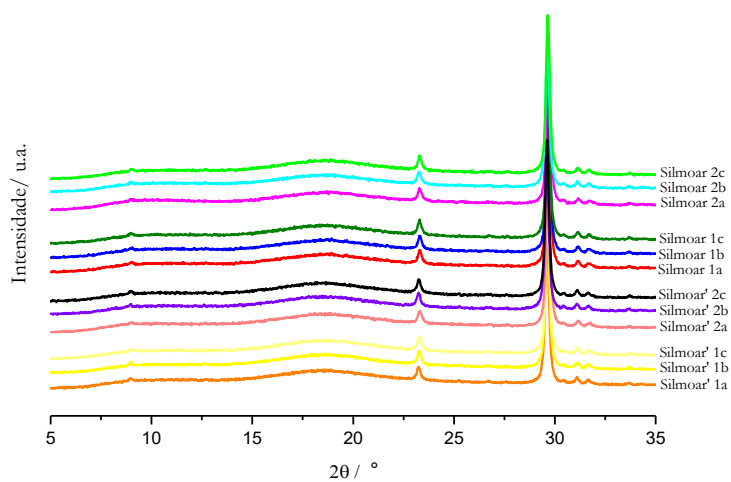


Figura D 5 – Difratoformas de raios-X obtidos para as luvas da marca Silmoar.

## Anexo E- Resultados TD-RMN

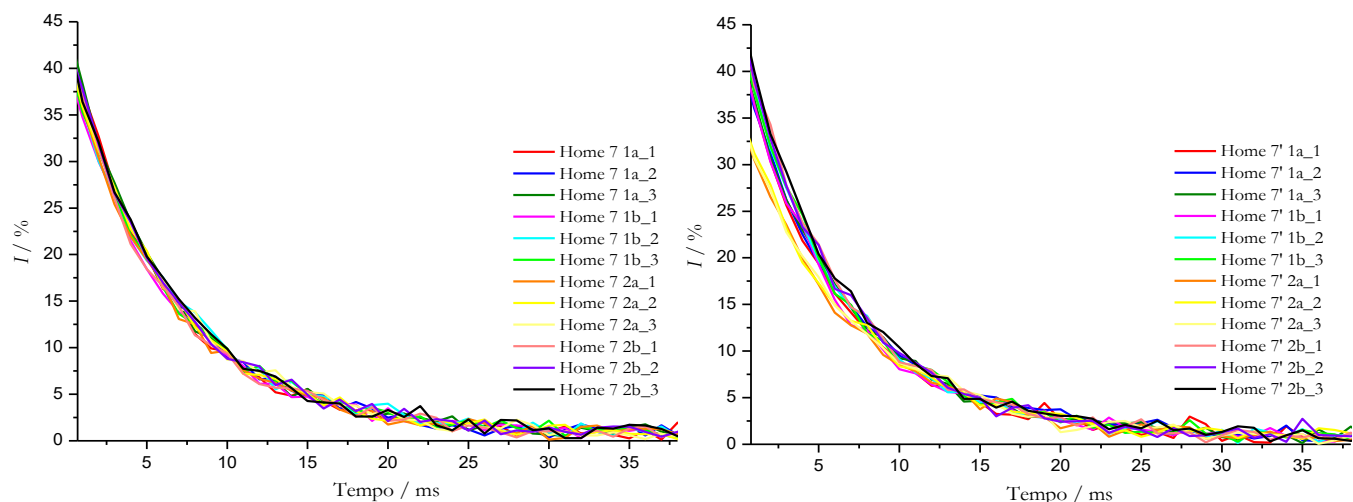


Figura E 1 – Decaimento exponencial  $T_2$  para as amostras Home 7 e Home 7'.

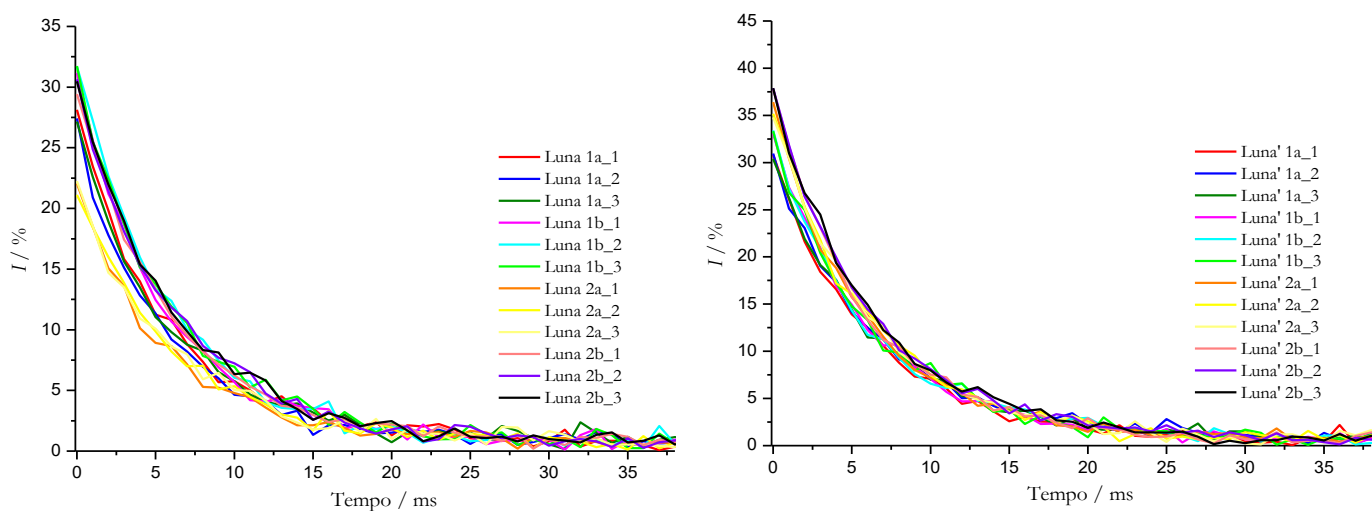


Figura E 2 - Decaimento exponencial  $T_2$  para as amostras Luna e Luna'.

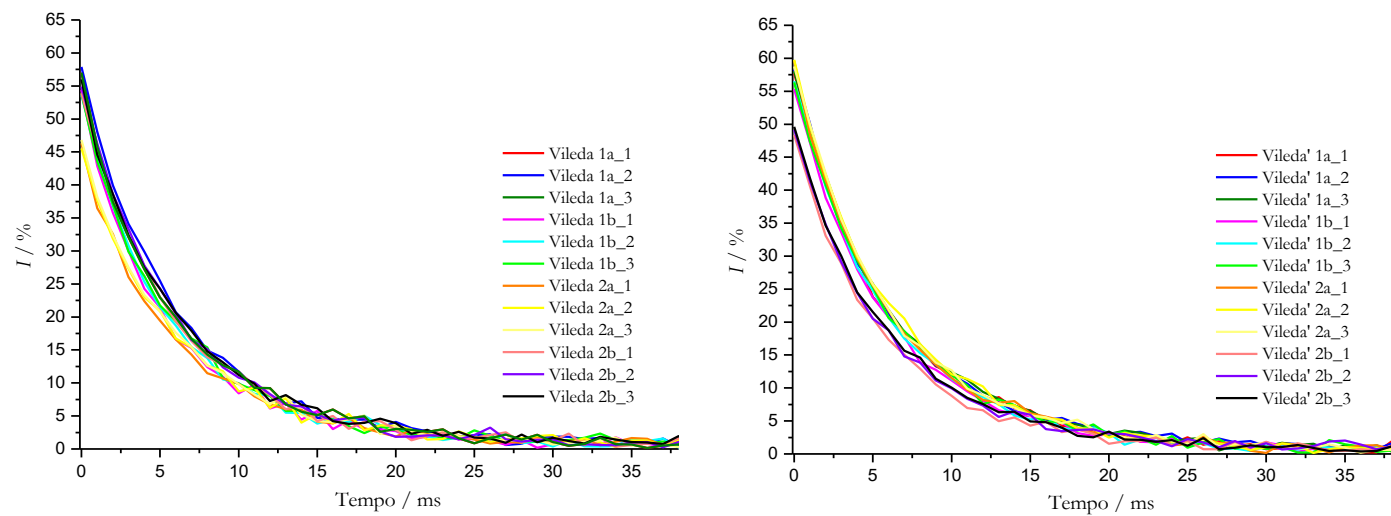


Figura E 3 - Decaimento exponencial  $T_2$  para as amostras Vileda e Vileda'.

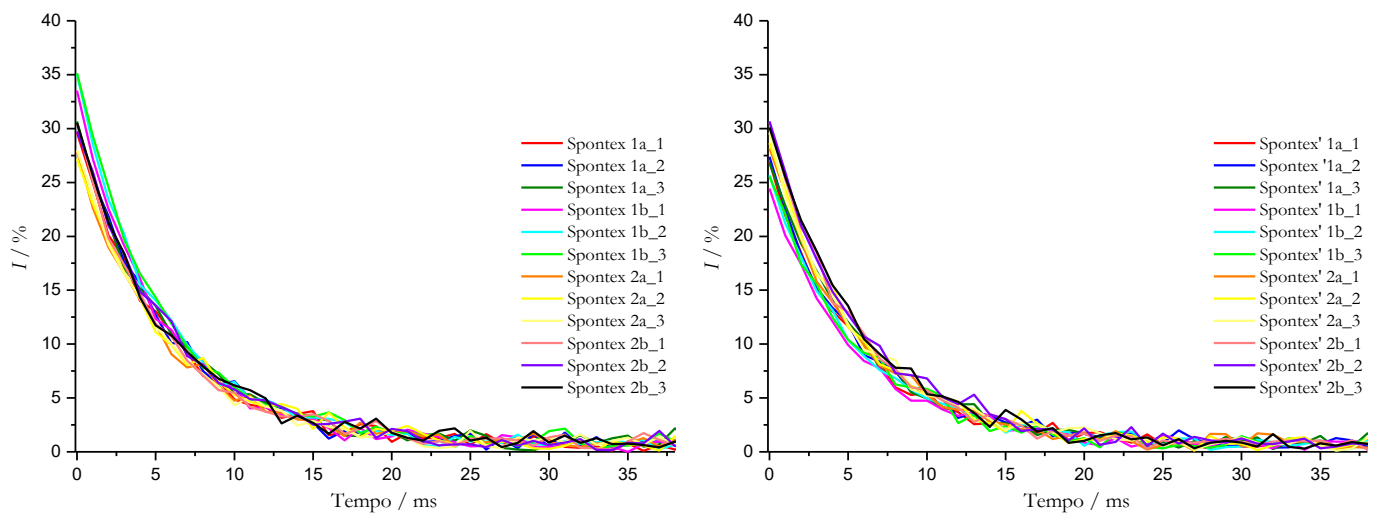


Figura E 4- Decaimento exponencial  $T_2$  para as amostras Spontex e Spontex'.

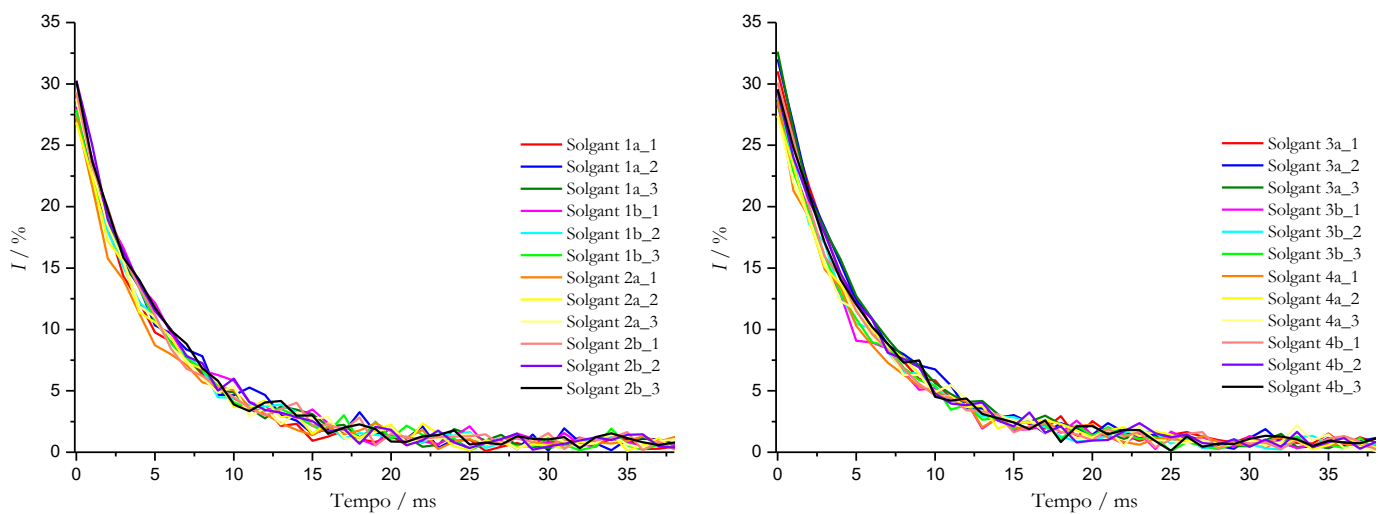


Figura E 5- Decaimento exponencial  $T_2$  para as amostras Solgant.

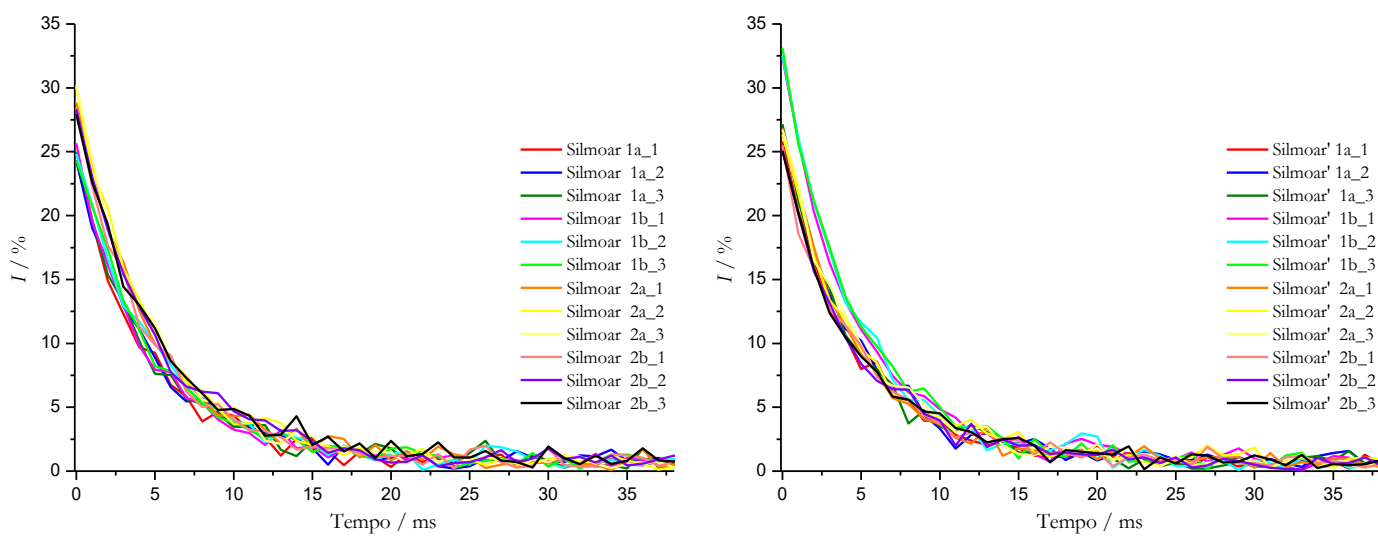


Figura E 6 - Decaimento exponencial  $T_2$  para as amostras Silmoar e Silmoar'.

Tabela E 1-T<sub>2</sub> e I<sub>0</sub>máx/m médios obtidos para as marcas Luna, Spontex, Solgant e Silmoar.

<i>Marca</i>	<b>T<sub>2</sub> / ms</b>		<b>I<sub>0</sub>máx/m (% / m)</b>	
	$\bar{x}$ / ms	<i>s</i> / ms	$\bar{x}$ (%/ mg)	<i>s</i> (%/ mg)
Luna 1a	5.3	0.2	0.79	0.01
Luna 1b	5.5	0.2	0.87	0.01
Luna 2a	5.7	0.3	0.64	0.02
Luna 2b	5.8	0.2	0.86	0.02
Luna' 1a	6.1	0.2	0.87	0.01
Luna' 1b	5.9	0.1	0.89	0.00
Luna' 2a	5.8	0.3	0.95	0.02
Luna' 2b	5.8	0.2	0.98	0.00
Spontex 1a	5.4	0.1	0.86	0.02
Spontex 1b	5.0	0.1	0.97	0.03
Spontex 2a	5.4	0.3	0.78	0.01
Spontex 2b	5.3	0.3	0.86	0.01
Spontex' 1a	5.3	0.1	0.77	0.01
Spontex' 1b	5.3	0.1	0.72	0.02
Spontex' 2a	5.4	0.3	0.81	0.02
Spontex' 2b	5.3	0.1	0.84	0.01
Solgant 1a	4.8	0.3	0.75	0.00
Solgant 1b	5.0	0.3	0.74	0.00
Solgant 2a	4.6	0.3	0.78	0.03
Solgant 2b	4.7	0.1	0.77	0.01
Solgant 3a	5.0	0.1	0.80	0.02
Solgant 3b	4.9	0.1	0.73	0.01
Solgant 4a	5.1	0.3	0.72	0.02
Solgant 4b	5.0	0.2	0.74	0.01
Silmoar 1a	4.4	0.1	0.70	0.01
Silmoar 1b	4.5	0.3	0.71	0.02
Silmoar 2a	4.5	0.0	0.83	0.02
Silmoar 2b	4.5	0.2	0.79	0.01
Silmoar' 1a	4.3	0.0	0.76	0.02
Silmoar' 1b	4.4	0.1	0.91	0.01
Silmoar' 2a	4.4	0.3	0.75	0.01
Silmoar' 2b	4.5	0.1	0.72	0.01

## ANOVA

Antes da realização da ANOVA foi analisada a homogeneidade de variâncias recorrendo ao teste de Cochran. Caso estivessem presentes *outliers*, estes eram retirados e só posteriormente é que se realizava a ANOVA.

### ANOVA Resultados TD-RMN

#### Intra-marcas

##### 1) Tempo de relaxação $T_2$

Tabela E 2- ANOVA de fator único para os tempos de relaxação  $T_2$  das marcas Luna, Spontex, Solgant e Silmoar.

<b>ANOVA marca Luna</b>						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	1.062533	3	0.354178	8.9	0.00	3.10
Dentro de grupos	0.794867	20	0.039743			
Total	1.8574	23				

<b>ANOVA marca Spontex</b>						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	0.077346	3	0.025782	0.80	0.53	3.10
Dentro de grupos	0.68275	20	0.034138			
Total	0.760096	23				

<b>ANOVA marca Solgant</b>						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	0.512412	3	0.170804	4.54	0.01	3.10
Dentro de grupos	0.75175	20	0.037588			
Total	1.264163	23				

<b>ANOVA marca Silmoar</b>						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	0.09795	3	0.03265	1.38	0.28	3.10
Dentro de grupos	0.473833	20	0.023692			
Total	0.571783	23				



## 2) $I_0$ máx/m

Tabela E 3- ANOVA de fator único para  $I_0$ máx/m das marcas Luna, Spontex, Solgant e Silmoar.

<b>ANOVA marca Luna</b>						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	0.05198401	2	0.025992	25.5	$1.50 \times 10^{-5}$	3.7
Dentro de grupos	0.01530077	15	0.00102			
Total	0.06728478	17				

<b>ANOVA marca Spontex</b>						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	0.08541947	3	0.028473	15.0	$2.38 \times 10^{-5}$	3.10
Dentro de grupos	0.03793395	20	0.001897			
Total	0.12335342	23				

<b>ANOVA marca Solgant</b>						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	0.00615611	2	0.003078	11.2	0.00	3.70
Dentro de grupos	0.00414049	15	0.000276			
Total	0.0102966	17				

<b>ANOVA marca Silmoar</b>						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	0.03474314	2	0.017372	39.9	$9.90 \times 10^{-7}$	3.70
Dentro de grupos	0.00653259	15	0.000436			
Total	0.04127573	17				

(O número de gl para  $I_0$ máx/m é 2 para as marcas Luna, Solgant e Silmoar, uma vez que se verificou a presença de um *outlier*, Luna 2, Solgant 3 e Silmoar' 1, respetivamente)

## Entre marcas

### 1) Tempo de relaxação $T_2$

Tabela E 4- Aplicação sucessiva da ANOVA de fator único para os tempos de relaxação  $T_2$  das marcas analisadas.

<b>ANOVA que levou à exclusão da marca Silmoar (aplicação a todas as marcas)</b>						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	38.69681	5	7.739362	149	$7.79 \times 10^{-54}$	2.28
Dentro de grupos	7.160488	138	0.051888			
Total	45.8573	143				
<b>ANOVA que levou à exclusão de Solgant (aplicação às marcas Home 7, Luna, Vileda, Spontex e Solgant)</b>						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	16.18593	4	4.046482	70.6	$4.46 \times 10^{-30}$	2.45
Dentro de grupos	6.588704	115	0.057293			
Total	22.77463	119				
<b>ANOVA que levou à exclusão da Spontex (aplicação às marcas Home 7, Luna, Vileda e Spontex)</b>						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	5.636458	3	1.878819	32.5	$2.10 \times 10^{-14}$	2.70
Dentro de grupos	5.324542	92	0.057875			
Total	10.961	95				
<b>ANOVA que levou à exclusão da marca Home 7 (aplicação às marcas Home 7, Luna e Vileda)</b>						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	1.537119	2	0.76856	11.6	$4.48 \times 10^{-5}$	3.13
Dentro de grupos	4.564446	69	0.066151			
Total	6.101565	71				
<b>ANOVA que permitiu concluir que Luna e Vileda são estatisticamente iguais</b>						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	0.239419	1	0.239419	3.98	0.05	4.05
Dentro de grupos	2.766063	46	0.060132			
Total	3.005481	47				

(A ANOVA sucessiva leva à exclusão do valor que se afasta mais em valor absoluto entre média de cada linha e o valor médio das médias de cada linha)

## 2) $I_0$ máx/m

Tabela E 5– Aplicação sucessiva da ANOVA de fator único para  $I_0$ máx/m das marcas analisadas.

### ANOVA que levou à exclusão de Vileda (aplicação às marcas Home 7, Vileda, Spontex, Solgant e Silmoar)

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	6.991761	4	1.74794	484	5.97x10 <sup>-71</sup>	2.45
Dentro de grupos	0.414981	115	0.003609			
Total	7.406742	119				

### ANOVA que levou à exclusão de Home 7 (aplicação às marcas Home 7, Spontex, Solgant e Silmoar)

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	2.352473	3	0.784158	213	2.61x10 <sup>-41</sup>	2.70
Dentro de grupos	0.337992	92	0.003674			
Total	2.690466	95				

### ANOVA que levou à exclusão de Spontex (aplicação às marcas Spontex, Solgant e Silmoar)

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	0.066811	2	0.033405	9.22	0.00	3.13
Dentro de grupos	0.249939	69	0.003622			
Total	0.31675	71				

### ANOVA que permitiu concluir que Solgant e Silmoar são estatisticamente iguais

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	0.002855	1	0.002855	1.04	0.31	4.05
Dentro de grupos	0.126586	46	0.002752			
Total	0.129441	47				

(O número de gl para  $I_0$ máx/m que levou à exclusão de Vileda é 4, uma vez que se verificou a presença de um *outlier*, a marca Luna. A ANOVA sucessiva leva à exclusão do valor que se afasta mais em valor absoluto entre média de cada linha e o valor médio das médias de cada linha)

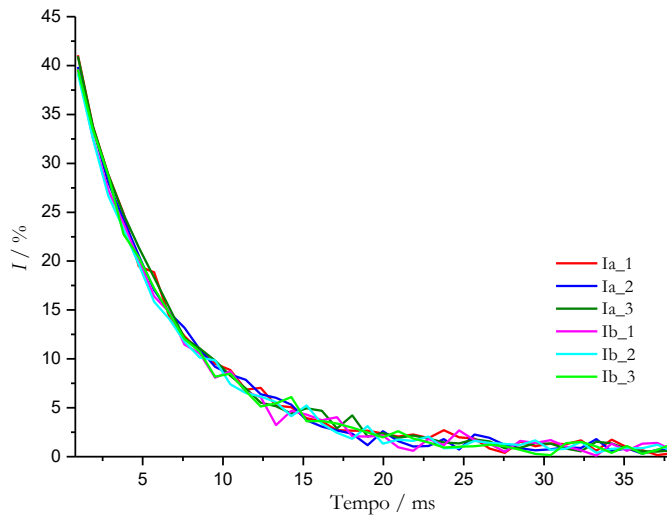


Figura E 7- Decaimento exponencial  $T_2$  para a amostra cega I.

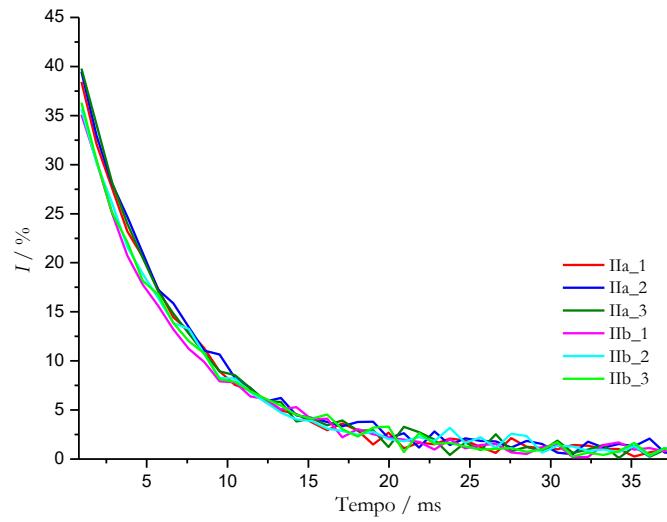


Figura E 8- Decaimento exponencial  $T_2$  para a amostra cega II.

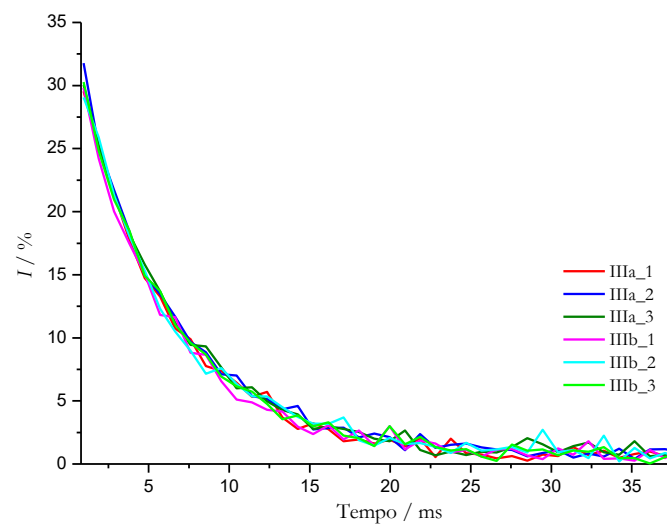


Figura E 9- Decaimento exponencial  $T_2$  para a amostra cega III.

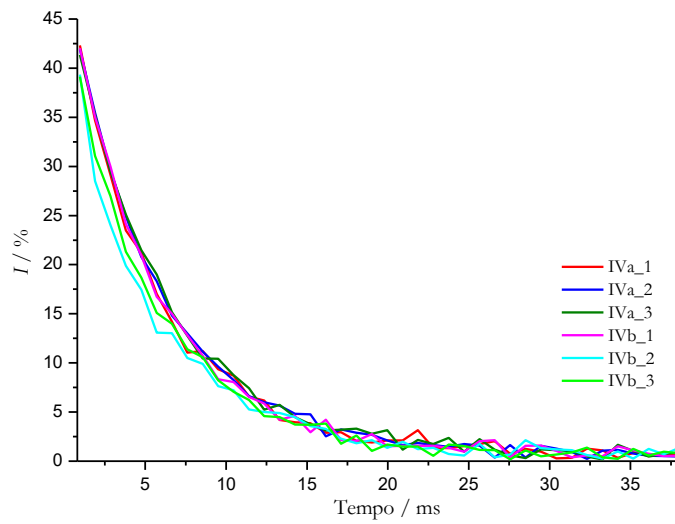


Figura E 10- Decaimento exponencial T<sub>2</sub> para a amostra cega IV.

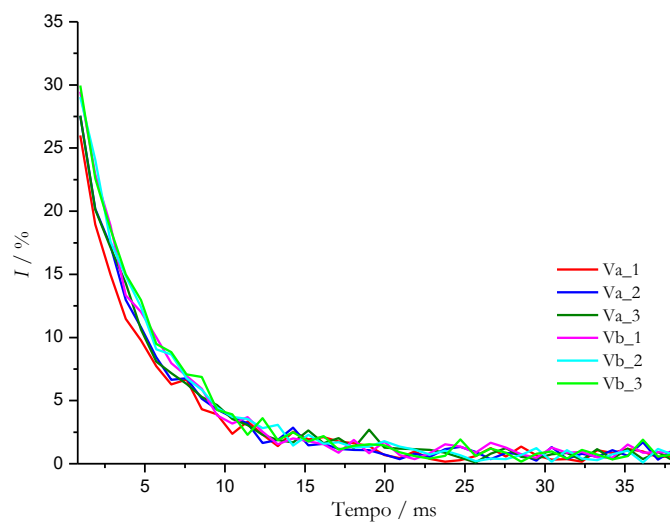


Figura E 11- Decaimento exponencial T<sub>2</sub> para a amostra cega V.

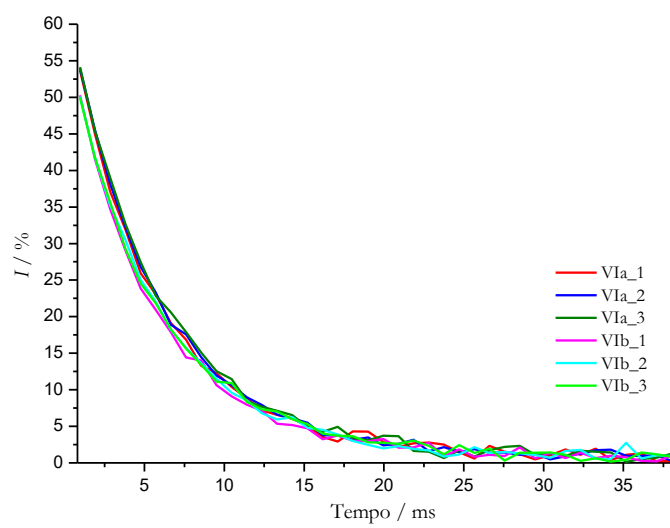


Figura E 12- Decaimento exponencial T<sub>2</sub> para a amostra cega VI.

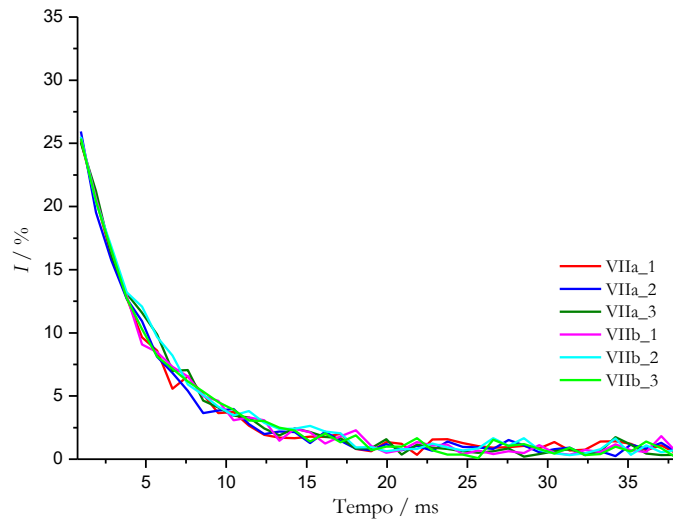


Figura E 13- Decaimento exponencial  $T_2$  para a amostra cega VII.

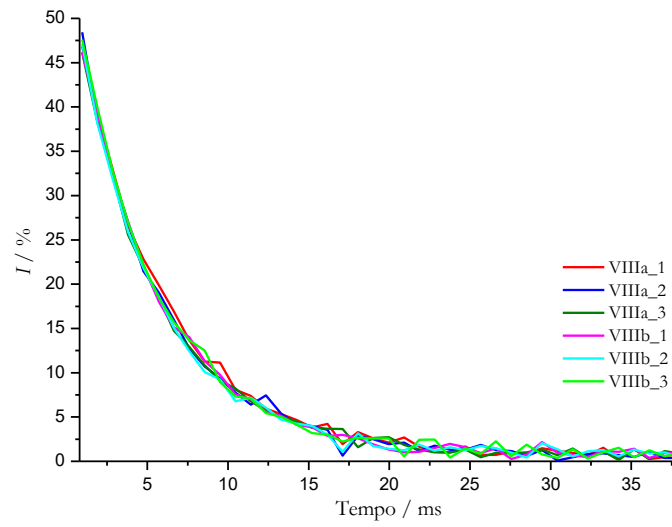


Figura E 14- Decaimento exponencial  $T_2$  para a amostra cega VIII.

# Anexo F-Scripts Análise Multivariada

## HCA

```
#1) ler tabela
luvas_dados=read.table(file="Tabela_MSA_2.csv", sep= ",")
luvas_dados

#2) definição das amostras e das variáveis
nr_amostras=nrow(luvas_dados)
nr_amostras
nr_variaveis=ncol(luvas_dados[2:19])
nr_variaveis

#3)definição dos nomes das amostras
rownames(luvas_dados)=luvas_dados[,1]

#4) cálculo dos Z-scores
luvas_dados_scale=scale(luvas_dados[2:19], center =TRUE, scale= TRUE)
luvas_dados_scale

#5)matriz de semelhanças construída com a distância euclidiana
d=dist(as.matrix(luvas_dados_scale), method = "euclidian")
d

#6) escolha do critério de agregação e construção do dendrograma
#average linkage
hc_average=hclust(d, method="average")
dendrogram_average=as.dendrogram(hc_average)
d1=color_branches(dendrogram_average,k=6 )
par(cex=0.5, mar=c(6, 3, 2, 6))
plot(d1, horiz=TRUE, axes= FALSE)
par(cex=0.55)
title(xlab="Distância", main="Dendrograma com average linkage",
      cex.lab= 1.5, cex.axis=0.75)
axis(1)
groups_average= cutree(hc_average,6)
groups_average

#complete
hc_complete=hclust(d, method="complet")
dendrogram_complete=as.dendrogram(hc_complete)
d2=color_branches(dendrogram_complete,k=6 )
par(cex=0.5, mar=c(6, 3, 2, 6))
plot(d2, horiz=TRUE, axes= FALSE)
par(cex=0.55)
title(xlab="Distância", main="Dendrograma com complete linkage",
      cex.lab= 1.5, cex.axis=0.75)
axis(1)
groups_complete= cutree(hc_complete,6)
groups_complete

#single
hc_single=hclust(d, method="single")
dendrogram_single=as.dendrogram(hc_single)
d3=color_branches(dendrogram_single,k=6 )
par(cex=0.5, mar=c(6, 3, 2, 6))
plot(d2, horiz=TRUE, axes= FALSE)
par(cex=0.55)
title(xlab="Distância", main="Dendrograma com single linkage",
      cex.lab= 1.5, cex.axis=0.75)
axis(1)
groups_single= cutree(hc_single,6)
groups_single
```

## PCA

```
#1) ler tabela
luvas_dados=read.table(file="Tabela_Amostras_R.csv", sep=";", check.names = TRUE)
luvas_dados

#2) definição das amostras e das variáveis
nr_amostras=nrow(luvas_dados)
nr_amostras
nr_variaveis=ncol(luvas_dados[2:19])
nr_variaveis

#3)definição dos nomes das amostras
rownames(luvas_dados)=luvas_dados[,1]

#4) cálculo dos Z-scores
luvas_dados_scale=scale(luvas_dados[2:19], center =TRUE, scale= TRUE)
luvas_dados_scale

#5) análise de componentes principais (PCA)
# matriz de correlação entre v's
mosthighlycorrelated=function(luvas_dados_scale,numtoreport)
{
  # find the correlations
  cormatrix=cor(luvas_dados_scale)
  # set the correlations on the diagonal or lower triangle to zero,
  # so they will not be reported as the highest ones:
  diag(cormatrix)=0
  cormatrix[lower.tri(cormatrix)]=0
  # flatten the matrix into a dataframe for easy sorting
  fm=as.data.frame(as.table(cormatrix))
  # assign human-friendly names
  names(fm)=c("First.variable", "Second.variable","Correlation")
  # sort and print the top n correlations
  head(fm[order(abs(fm$Correlation),decreasing=T),],n=numtoreport)
}
cormatrix=mosthighlycorrelated(luvas_dados_scaled, 10)
cormatrix

#6) Com os dados já escalados, ver % da variância e variância cumulativa
luvas_pca=prcomp(luvas_dados_scale)
summary(luvas_pca)
luvas_pca

#7) escolha do número de PC's
#método Scree Plot
screeplot=screeplot(luvas_pca, type="lines")

#regra dos 80% ou de Pearson
oitenta_por_cento=summary(luvas_pca)
oitenta_por_cento

#8) representação dos scores dos novos componentes principais
col = rep(c("red3", "dodgerblue4", "forestgreen", "lightblue", "magenta", "lightgreen",
"black", "black"),each=12)
plot(luvas_pca$x[,1], luvas_pca$x[,2], main = "PCA - Discriminação de luvas de látex",
      xlab = "PC1", ylab = "PC2", col = col, pch=20)
text(luvas_pca$x[,1], luvas_pca$x[,2], luvas_dados$v1, cex=0.5, pos=4, col=col)

#9) zoom dos scores
plot(luvas_pca$x[,1],luvas_pca$x[,2], xlim = c(-3.5,10), ylim= c(-3.5,3),
      main = "PCA - Discriminação de luvas de látex",
      xlab = "PC1", ylab = "PC2", col = col, pch=20)
text(luvas_pca$x[,1],luvas_pca$x[,2], luvas_dados$v1, cex=0.5, pos=4, col= col)
```



## Random Forest

```
#1) ler tabela do conjunto de treino
data <- read.table(file="Amostras_RF.csv", sep=",")
data

set.seed(123)
groups <- data[,19]
groups
groups <- factor(data[,19])
is.factor(groups)
#define onde estão as variáveis
x <- data.frame(data[1:18],groups)
x

#2) validação cruzada
set.seed(123)
indices <- sample(1:72,72,replace=FALSE)
xi=x
x[indices, ] <- x

dimensoes<-dim(x)
comprimento<-dimensoes[1]
soma<-0

{
  if(comprimento <=50){
    j=5
    dims <- as.integer(comprimento/j)
  }
  else {
    j=10
    dims <- as.integer(comprimento/j)
  }
  print(dims)
  for (i in 0:j){
    inicio<-i*dims+1
    fim<-(i+1)*dims
    print(i)
    print(inicio)
    print(fim)
    if(i==0){
      train<-(fim+1):comprimento
    }
    else if(i<10){
      train<-c(1:(inicio-1),(fim+1):comprimento)
    }
    else{train<-1:(inicio-1)}

    set.seed(123)
    rf <- randomForest(groups~., data=x, subset=train, ntree=50)
    predict_rf <- predict(rf, x[-train,])
    print(predict_rf)

    for (i in 1:min(7,(comprimento-inicio+1))){
      P= as.matrix(predict_rf)
      G= as.matrix(x[-train,]$groups)
      if(P[i,]!=G[i,]){soma <- soma+1}
      print(soma)
    }
  }
}
```

```

}
error <- soma/comprimento*100
error

#3) Definir o modelo de teste com as amostras cegas, que vai testar as
#atribuições destas amostras aos grupos obtidos no modelo de treino

test <- read.table(file="Amostras_cegas_RF.csv", sep=",", check.names = TRUE)
test
set.seed(123)
model <- randomForest(groups~., data=xi, ntree=50, importance=TRUE)
model
plot(model)
predict_model <- predict(model, test)
print(predict_model)

#4) ver a importância das variáveis utilizadas no modelo
set.seed(123)
imp <- importance(model, type=1)
imp
featureImportance <- data.frame(Feature=row.names(imp), Importance=imp[,1])
importance
p <- ggplot(featureImportance, aes(x=reorder(Feature, Importance), y=Importance)) +
  geom_bar(stat="identity", fill="#53cfff") +
  coord_flip() +
  theme_light(base_size=20) +
  xlab("") +
  ylab("Importance") +
  ggtitle("Random Forest Feature Importance\n") +
  theme(plot.title=element_text(size=18))
print(p)

#5) gráfico de importância das variáveis na criação do modelo
varImpPlot(model)

```

## Anexo G – Resultados RF

Tabela G 1– Variáveis utilizadas na análise estatística multivariada.

Variáveis no modelo	Correspondência aos parâmetros
V1	2511 cm <sup>-1</sup>
V2	1800 cm <sup>-1</sup>
V3	1575 cm <sup>-1</sup>
V4	1536 cm <sup>-1</sup>
V5	713 cm <sup>-1</sup>
V6	$T_g / ^\circ\text{C}$
V7	$T_{\text{pico 1}} / ^\circ\text{C}$
V8	$T_{\text{pico 2}} / ^\circ\text{C}$
V9	$Y_1 / \%$
V10	$Y_2 / \%$
V11	5.9°
V12	6.8°
V13	11.2°
V14	27.7°
V15	31.3°
V16	31.8°
V17	$T_2 / \text{ms}$
V18	$I_{0\text{máx}}/m (\%/mg)$