

unesp



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**Caracterização do Látex e da Borracha
Natural Provenientes da Mangabeira
e da Seringueira**

Egiane Carla Camilo

Ilha Solteira - SP

1210001577



unesp



Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Departamento de Física e Química

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Caracterização do látex e da borracha natural provenientes da Mangabeira e da Seringueira

1210001577



Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais,
como requisito à obtenção do título de
Mestre em Ciência dos Materiais.

Aluna: Egiane Carla Camillo

Orientador: Prof. Dr. José Antônio Malmonge

Co-orientador: Rogério Manoel Biagi Moreno

Ilha Solteira – SP
Março – 2005

Proc. 055/05-MAP 059/05

UNESP - "CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA"	
SERVIÇO TÉCNICO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO	
DATA DE CHEGADA	DATA DE TOMBO
<i>01.06.05</i>	<i>30.06.05</i>
REGISTRADO POR	TOMBO
<i>Ailza</i>	<i>Te. 1577</i>
AQUISIÇÃO	CLASSIFICAÇÃO
<i>Doacao Autor R\$ 10,00</i>	<i>C183c</i>

*Co Sys 295585
Sys 58734*

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais
Departamento de Física e Química
Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Caracterização do látex e da borracha natural provenientes da Mangabeira e da Seringueira

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação/Serviço Técnico
de Biblioteca e Documentação da UNESP-Ilha Solteira

Camillo, Egiane Carla.

C183c

Caracterização do látex e da borracha natural provenientes da mangabeira e da
seringueira / Egiane Carla Camillo . -- Ilha Solteira : [s.n.], 2005
68 p. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha
Solteira, 2005

Orientador: José Antônio Malmonge

Co-orientador: Rogério Manoel Biagi Moreno

Bibliografia: p. 59-64

1. Polímeros. 2. Borracha. 3. Látex. 4. Seringueira. 5. Mangabeira.

Ilha Solteira - SP
Março - 2005

00070507

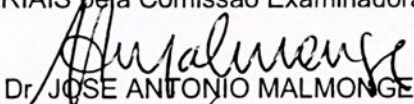
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: CARACTERIZAÇÃO DO LÁTEX E DA BORRACHA NATURAL PROVENIENTES DA
MANGABEIRA E DA SERINGUEIRA

AUTORA: EGIANE CARLA CAMILLO

ORIENTADOR: Dr. JOSE ANTONIO MALMONGE

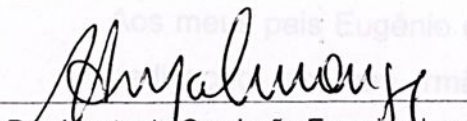
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA
DOS MATERIAIS pela Comissão Examinadora:


Dr. JOSE ANTONIO MALMONGE


Dr. ENES FURLANI JUNIOR


Dra. MARISELMA FERREIRA

Data da realização: 28 de março de 2005


Presidente da Comissão Examinadora
Dr. JOSE ANTONIO MALMONGE

AGRADECIMENTOS

A Deus, fonte de toda vida.

Aos meus pais, que em todos os momentos estiveram presentes com incentivo, apoio e carinho, e ao meu irmão Elmer e minha cunhada Ana Meire que fazem parte da minha vida.

Ao meu noivo Rogério, que sempre esteve ao meu lado com seu amor, carinho e alegria, me apoiando e contribuindo muito para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Antonio Malmonge pela orientação, confiança, amizade e incentivo despendido e por todo aprendizado que a convivência nos proporcionou.

Ao Dr. Rogério Manoel Biagi Moreno por toda colaboração, orientação e dedicação, principalmente na realização das análises experimentais.

Aos meus amigos da graduação Nair, William, Patrini, Fernanda e também aos amigos da faculdade e ao Côbica, Ediene, Nair e Odair pela amizade e incentivo.

Ao técnico Alvaro pela dedicação e constante ajuda na coleta do material.

Aos Profs. do departamento de Física e Química, Dr. Luiz Francisco Malmonge, Dr. Ednison Moraes Cavalcante, Dr. Jean Richard Darsoy Marinho, Dr. Walter Katsumi Sasamoto, Dr. Keizo Yukimito e a todos os professores e amigos do Departamento de Física e Química da UNESP de Juaqueira.

As secretárias, Nancy Mary e a D. Elzinha, pela amizade e descontração nos momentos difíceis.

E a todos que sempre me apoiaram e me incentivaram.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Eugênio e Elce pelo apoio e dedicação, ao meu irmão Elmer e minha cunhada Ana Meire pelos incentivos e ao meu noivo Rogério pelo amor e apoio.

AGRADECIMENTOS

A Deus, fonte de toda vida.

Aos meus pais, que em todos os momentos estiveram presentes com incentivo, apoio e carinho, e ao meu irmão Elmer e minha cunhada Ana Meire que fazem parte da minha vida.

Ao meu noivo Rogério, que sempre esteve ao meu lado com seu amor, carinho e alegria, me apoiando e contribuindo muito para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Antonio Malmonge pela orientação, confiança, amizade e incentivo desprendido e por todo aprendizado que a convivência nos proporcionou.

Ao. Dr. Rogério Manoel Biagi Moreno por toda colaboração, orientação e dedicação, principalmente na realização das análises experimentais.

Aos meus amigos de mestrado Nair, William, Patrini, Fernanda e também aos amigos da faculdade e república, Edlene, Nair e Odacir pela amizade e incentivo.

Ao técnico Alonso pela dedicação e constante ajuda na coleta do material.

Aos Profs. do departamento de Física e Química, Dr. Luiz Francisco Malmonge, Dr. Ednilton Moraes Cavalcante, Dr. Jean Richard Dasnoy Marinho, Dr. Walter Katsumi Sakamoto, Dr. Keizo Yukimito e a todos os professores e amigos do Departamento de Física e Química da UNESP de Ilha Solteira.

As secretárias, Nancy, Mary e a D. Elzinha, pela amizade e descontração nos momentos difíceis.

E a todos que sempre me apoiaram e me incentivaram, direta ou indiretamente.

*"Sonho que se sonha só é só um sonho, mas sonho
que se sonha junto é realidade"*



RESUMO

CAMILLO, E.C. Caracterização do látex e da borracha natural provenientes da Mangabeira e da Seringueira, Ilha Solteira, 2005. 68 p. Dissertação (Mestrado em Química dos Materiais) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista.

A borracha natural (BN) apresenta uma ampla gama de aplicações industriais. A qualidade de um produto industrializado de borracha depende, entre outros fatores, da qualidade da borracha crua, o que explica a procura cada vez maior da indústria de manufaturados por uma borracha crua com propriedades mais homogêneas. Neste sentido, este trabalho se propõe a avaliar as propriedades tecnológicas e físicas do látex e da borracha natural obtida da mangabeira (*Manihot speciosa* Gomes) e da clone da seringueira [Hevea brasiliensis (Mill. Ex Ait. De Juss.) Mill. Arg.] RRIM 600 cultivadas na Fazenda Experimental da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – SP. O fato das duas espécies estarem sob as mesmas condições climáticas e de solo, permite fazer uma comparação com mais exatidão, visando a investigação da influência do efeito das condições climáticas e sazonais (temperatura e precipitação) na qualidade das borrachas. Foram analisados o conteúdo de borracha seca (DRC (%)), porcentagem de cinzas, porcentagem de nitrogênio, porcentagem de extrato acetônico, plasticidade Wallace (P₆), índice de retenção de plasticidade (PRI (%)), viscosidade Mooney (V₆₀) e também as técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e medidas de condutividade elétrica. Em todas as análises das propriedades tecnológicas e físicas das borrachas obtidas sob outras condições de cultivo, foram observados comportamentos similares para as borrachas estudadas. Assim, estes resultados indicam que a borracha obtida do látex de mangabeira possui qualidades para ser utilizada em aplicações comerciais.

Palavras-chave: Borracha natural, Mangabeira, Seringueira

RESUMO

CAMILLO, E.C. **Caracterização do látex e da borracha natural provenientes da Mangabeira e da Seringueira.** Ilha Solteira, 2005. 68 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista.

A borracha natural (BN) apresenta uma ampla gama de aplicações industriais. A qualidade de um produto industrializado de borracha depende, entre outros fatores, da qualidade da borracha crua, o que explica a procura cada vez maior da indústria de manufaturados por uma borracha crua com propriedades mais homogêneas. Neste sentido, este trabalho se propõe a avaliar as propriedades tecnológicas e físicas do látex e da borracha natural obtida da mangabeira (*Hancornia speciosa* Gomes) e do clone de seringueira [*Hevea brasiliensis* (Willd. Ex Ahr.) De Juss.] RRIM 600 cultivadas na Fazenda Experimental da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – SP. O fato das duas espécies estarem sob as mesmas condições climáticas e de solo, permite fazer uma comparação com mais exatidão, visando a investigação da influência do efeito das condições climáticas e sazonais (temperatura e precipitações) na qualidade das borrachas. Foram analisados o conteúdo de borracha seca [DRC (%)], porcentagem de cinzas, porcentagem de nitrogênio, porcentagem de extrato acetônico, plasticidade Wallace (P_0), índice de retenção de plasticidade [PRI (%)], viscosidade Mooney (V_R) e também as técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e medidas de condutividade elétrica. Em todas as análises das propriedades tecnológicas do látex, observou-se que não há grandes variações de resultados entre as borrachas, estando eles dentro dos padrões estabelecidos pela norma da ABNT, exceto para a porcentagem de extrato acetônico da mangabeira. Nas propriedades físicas também foram observados comportamentos similares para as borrachas estudadas. Assim, estes resultados indicam que a borracha obtida do látex da mangabeira possui qualidades para ser utilizadas em aplicações comerciais.

Palavras - chave: Borracha natural, Mangabeira, Seringueira.



ABSTRACT

CAMILLO, E.C. **Characterization of latex and of natural rubber obtained from Mangabeira and Seringueira.** Ilha Solteira, 2005. 68 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista.

The natural rubber (NR) presents a broad range of industrial applications. The quality of industrialized rubber product depends, among others factors, of the quality of the raw rubber, which explains the search each bigger time of the industry of manufactured by a raw rubber with more homogeneous properties. In this sense, the proposal of this work is to evaluate the technological and physical properties of the latex and the natural rubber extracted from mangabeira (*Hancornia speciosa* Gomes) and clone of seringueira [*Hevea brasiliensis* (Willd. Ex Adr. De Juss.) Mell. Arg.] RRIM 600, planted in the Experimental Farm of Teaching and Research of the Faculty of UNESP-Ilha Solteira-SP (FEP/FEIS). The fact of the two species to be under the same climatic conditions and ground, allows to make a comparison with more accuracy, aiming at the inquiry of the influence of the effect of the climatic and seasonal conditions (temperature and precipitations) in the quality of rubbers. The studied parameters were percentages of dry rubber content (DRC), percentages of ashes, nitrogen and acetic extract, Wallace plasticity (P_0), plasticity retention index (PRI) and Mooney viscosity (V_R) and also the techniques of the differential scanning calorimetric (DSC), spectroscopy in the region of the infrared (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and measures of electrical conductivity. In all the analyses of the technological properties of the latex, were observed that it does not have great variations of results between rubbers, being they inside of the standards established for the norm of the ABNT, except for the percentage of the acetic extract of the mangabeira. In the physical properties similar behaviors for studied rubbers had been also observed. Thus, these results indicate that the latex extracted from mangabeira has qualities to be used in commercial applications.

Key-words: Natural rubber, Mangabeira, Seringueira.



LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Unidades estruturais do poli-isopreno.	17
Figura 2.2: Produção de borracha natural no mundo.	19
Figura 2.3: Produção de borracha natural na América Latina.	20
Figura 2.4: Consumo total de borracha natural.	21
Figura 2.5: Fotografia do seringal da Fazenda de Ensino e Pesquisa da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira.	23
Figura 2.6: Fotografia das árvores de mangabeira da Fazenda de Ensino e Pesquisa da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira.	24
Figura 3.1: Fotografia da coleta do látex da mangabeira (a) e da seringueira (b).	26
Figura 3.2 - Esquema de medida do método de duas pontas. V é a fonte de tensão, A é o amperímetro e S a amostra.	31
Figura 3.3: Variação da corrente em função do tempo. I_0 é a corrente ôhmica de condução.	32
Figura 3.4 - Sistema de TSC. Figura tirada do manual de instruções.	33
Figura 3.5: Figura da amostra metalizada em ambas as faces para medidas pelo método de duas pontas.	34
Figura 4.1: Variação do DRC para as coletas da mangabeira e seringueira realizadas no ano de 2004.	36
Figura 4.2: Variação da % de N para as coletas da mangabeira e seringueira realizadas no ano de 2004.	38
Figura 4.3: Variação da % de cinzas para as coletas da mangabeira e seringueira realizadas no ano de 2004.	40
Figura 4.4: Variação da % de extrato acetônico para as coletas da mangabeira e seringueira realizadas no ano de 2004.	42
Figura 4.5: Variação da P_0 para as coletas da mangabeira e seringueira realizadas no ano de 2004.	44
Figura 4.6: Variação da V_R para as coletas da mangabeira e seringueira realizadas no ano de 2004.	45
Figura 4.7: Variação do PRI para as coletas da mangabeira e seringueira realizadas no ano de 2004.	46
Figura 4.8: Termograma dos filmes de BN purificada e não purificada da mangabeira e da seringueira.	48
Figura 4.9: Espectro de infravermelho da borracha da mangabeira purificada.	49
Figura 4.10: Espectro de infravermelho da borracha da seringueira purificada.	49
Figura 4.11: Espectro de infravermelho das borrachas da mangabeira e seringueira purificadas.	50
Figura 4.12: Curvas: (a) TG seringueira purificada e não purificada, (b) DTG da seringueira purificada e não purificada, (c) TG da mangabeira purificada e não purificada e (d) mangabeira purificada e não purificada.	52
Figura 4.13: Curvas de TGA das borrachas da seringueira e mangabeira purificadas.	53
Figura 4.14: Condutividade das borrachas em função do campo aplicado.	54
Figura 4.15: Condutividade das borrachas em função da temperatura.	55



BN : borracha natural

Tabela I - Bandas obtidas por FTIR da BN da mangabeira e da seringueira 50

NH_4OH : Hidróxido de amônio

K_2SO_4 : sulfato de potássio anidro

Na_2SO_4 : sulfato de sódio

H_2SO_4 : ácido sulfúrico concentrado

NaOH : hidróxido de sódio

CHCl_3 : clorofórmio

NH_3 : amônia

PB : proteína bruta

DRC : conteúdo de borracha seca no látex

%N : porcentagem de nitrogênio

P_w : plasticidade Wallace

P_d : plasticidade após degradação térmica

PR : índice de retenção plástica

V_M : viscosidade Mooney

DSC : Calorimetria diferencial de varredura

FTIR : espectroscopia na região do infravermelho

TGA : análise termogravimétrica

σ : condutividade elétrica

T_g : temperatura de transição vítrea

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BN : borracha natural

$C_2H_4O_2$: ácido acético glacial

NH_4OH : Hidróxido de amônio

K_2SO_4 : sulfato de potássio anidro

Na_2SO_4 : sulfato de sódio

H_2SO_4 : ácido sulfúrico concentrado

$NaOH$: hidróxido de sódio

$CHCl_3$: clorofórmio

NH_3 : amônia

PB : proteína bruta

DRC : conteúdo de borracha seca no látex

%N: porcentagem de nitrogênio

P_o : plasticidade Wallace

P_{30} : plasticidade após degradação térmica

PRI : índice de retenção plástica

V_R : viscosidade Mooney

DSC : Calorimetria diferencial de varredura

FTIR : espectroscopia na região do infravermelho

TGA : análise termogravimétrica

σ : condutividade elétrica

T_g : temperatura de transição vítrea



CAPÍTULO 1	13
1. INTRODUÇÃO	13
CAPÍTULO 2	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1. POLÍMEROS	16
2.2. BORRACHA NATURAL	18
2.2.1 Seringueira	22
2.2.2 Mangabeira	23
CAPÍTULO 3	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1. REAGENTES	25
3.2. COLETA DO LÁTEX	25
3.3. ANÁLISE DE ROTINA NO LÁTEX	26
3.3.1. Conteúdo de borracha seca no látex (DRC)	26
3.4. ANÁLISE DE ROTINA NA BORRACHA	27
3.4.1. % de Cinzas	27
3.4.2. % de Nitrogênio	27
3.4.3. Extrato Acetônico	28
3.4.4. Plasticidade Wallace (P_o), Índice de retenção plástica (PRI) e Viscosidade Mooney (V_R)	28
3.5. PURIFICAÇÃO DO LÁTEX	30
3.6. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	30
3.7. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)	30
3.8. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	31
3.9. MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	31
3.9.1. Método de duas pontas	31
3.9.1.1. Sistema de medida de duas pontas	33
3.10. METALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	34
CAPÍTULO 4	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	35



4.1. ANÁLISE DO LÁTEX	35
4.1.1. Conteúdo de borracha seca no látex (DRC)	35
4.2. ANÁLISE DA BORRACHA SECA.....	38
4.2.1. % de Nitrogênio	38
4.2.2. % de Cinzas	39
4.2.3. Extrato Acetônico.....	41
4.2.4. Plasticidade Wallace (P_0), viscosidade Mooney (V_R) e índice de retenção de plasticidade (PRI)	43
4.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	47
4.4. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)	48
4.5. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	51
4.6. MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	53
CAPÍTULO 5	56
5. CONCLUSÕES.....	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59
APÊNDICE A	65
APÊNDICE B.....	66

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

A borracha natural (BN) possui um caráter estratégico, pois suas qualidades são consideradas insubstituíveis, por isso a demanda de artigos produzidos a partir de borracha natural tem aumentado a cada dia em função do crescimento populacional e do surgimento de novos tipos de manufaturados que requerem elasticidade, flexibilidade e resiliência. Dentre eles, incluem-se luvas cirúrgicas, pneus, produtos químicos, tintas adesivas etc ^[1,2].

A produção mundial de borracha natural é bastante expressiva. Para se ter uma idéia, em 2003 a produção foi de aproximadamente 8 milhões/ano ^[3], produzindo cerca de 1% da produção mundial. O Estado de São Paulo foi o maior produtor do país, tendo um parque heveícola com mais de 2500 produtores, estimado em 50 mil hectares, principal fator que elevou o Estado à condição de primeiro produtor de borracha natural. Mas esta produção ainda é insuficiente para o consumo interno, sendo necessária à importação de aproximadamente 60% de borracha consumida no país. A indústria de pneumáticos é a maior consumidora de borracha natural, com um consumo de 75% da produção mundial.

São conhecidas mais de 2500 espécies de plantas que produzem borracha natural, mas muitas delas não produzem polímeros com alto peso molecular ^[2]. Atualmente o látex da seringueira [*Hevea brasiliensis* (Willd. Ex Ahr. Juss.) Muell – Arg.] é o único explorado comercialmente ^[4], portanto, torna-se necessário à busca de outras árvores que tenham condições de fornecer látex suficiente para ser comercializado economicamente, principalmente porque o cultivo de monocultura corre o risco de adquirir doenças e assim afetar drasticamente a produção. Tendo outras culturas de outras espécies para o mesmo fim, este risco pode ser amenizado. Um outro motivo bastante significativo é que a fonte de petróleo é esgotável. Produtos naturais são uma alternativa, pois vêm de fontes renováveis e são ecologicamente corretos.

Recentemente tem crescido a quantidade de trabalhos realizados com a *Parthenium argentatum*, conhecida como Guayule^[5]. Esta planta originária da região sul do Texas (EUA) e norte do México, produz um látex de qualidade semelhante ao produzido pela seringueira^[6]. Desse látex é obtida uma borracha especial, que não tem alergênicos (substâncias capazes de provocar alergia), ao contrário da seringueira, que causa alergia em algumas pessoas que é um dos seus grandes problemas.

O aumento do consumo da borracha natural induz o meio científico a verificar a viabilidade das propriedades tecnológicas do látex e da borracha natural de outras espécies lactescentes ao processo produtivo, despertando o interesse em estudar elastômeros naturais de outras fontes diferentes da *Hevea*, que, apesar de serem produzidos em menor quantidade, podem possuir as mesmas ou diferentes propriedades. Existe também a questão da conservação das espécies naturais, que vem sendo ameaçada pelos constantes desmatamentos. Tal fato condiciona ao desmatamento das riquezas naturais existentes e ainda pouco exploradas. A descoberta de outras fontes produtoras de látex poderá contribuir para a conservação da vegetação nativa.

A qualidade de um produto industrializado de borracha depende, entre outros fatores da qualidade da borracha crua, o que explica a procura cada vez maior da indústria de manufaturados por uma borracha com propriedades mais homogêneas^[7]. Os padrões de qualidade para a classificação técnica da borracha são definidos em função de certos atributos considerados relevantes, como: % de sujidade, % de cinzas, % de nitrogênio, % de voláteis, índice de retenção de plasticidade (PRI), Viscosidade Mooney (V_R) e características de cura (vulcanização)^[8,9]. Além desses valores estarem relacionados aos atributos que definem qualidade, também desempenham importante papel quando se considera o aspecto da homogeneidade e constância de comportamento no fluxo do processamento. Portanto, faz-se necessário o acompanhamento desses atributos técnicos e também das propriedades físicas do material, visto que eles são muito difundidos na indústria de borracha natural.

Neste sentido, este trabalho se propõe a avaliar as propriedades tecnológicas e físicas do látex e da borracha natural obtida da mangabeira (*Hancornia speciosa* Gomes) e da seringueira (*Hevea brasiliensis*) RRIM 600 cultivadas na Fazenda Experimental da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



– SP. O fato das duas espécies estarem sob as mesmas condições climáticas e de solo, permite fazer uma comparação com mais exatidão.

No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre polímeros, borracha natural, destacando a seringueira e a mangabeira.

No capítulo 3 é apresentada a descrição do processo de coleta do látex, as análises de rotina no látex e na borracha, como o conteúdo de borracha seca no látex (DRC %), % de cinzas, extrato acetônico, % de nitrogênio, plasticidade Wallace (P_0), índice de retenção de plasticidade (PRI) e viscosidade Mooney (V_R), verificando o comportamento destas frente aos processos fenológicos e as condições climáticas.

Também são apresentadas as técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e medidas de condutividade elétrica.

Os resultados e discussões são apresentados no capítulo 4, e no capítulo 5 as conclusões.



CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. POLÍMEROS

A palavra polímero ("poly" + "mer", muitas partes), vem do Grego e foi criada por Berzelius, em 1832, para designar compostos de pesos moleculares múltiplos. Polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra - e intermoleculares. Possuem unidades químicas ligadas covalentemente, repetidas regularmente ao longo da cadeia, denominados meros. Quando um polímero tem apenas um tipo de mero, usa-se a expressão homopolímero e quando há mais de um tipo de mero, é designado copolímero^[10].

Existem diversas formas de classificação dos polímeros, que geralmente são apresentadas em três grandes categorias: termoplásticos, termofixos e elastômeros. Como exemplo de aplicação de polímeros, citamos o uso em bases de tintas, adesivos, pneus, pára-choques de automóveis, fibras e recobrimentos de fibras óticas, de fios de alta tensão, língua eletrônica, músculo artificial, impressoras de jatos de tintas, nariz artificial, "light emitting polymers" (LEP): "displays" e etc.^[11]. Esta multiplicidade de aplicações deriva essencialmente da sua facilidade de processamento, aliado ao seu relativo baixo custo.

Uma das grandes vantagens dos polímeros é a sua facilidade de processamento em artefatos de diferentes formas e tamanhos, pois eles normalmente são solúveis ou fusíveis e termicamente estáveis.

A utilização comercial de um novo produto depende de suas propriedades e principalmente de seu custo. Assim, os principais fornecedores de matérias-primas para a produção de monômeros (e depois polímeros) podem ser divididos em três grupos: hulha ou carvão mineral, petróleo e produtos naturais.

A hulha ou carvão mineral, quando submetida a uma destilação seca, pode produzir gases de hulha, amônia e alcatrão da hulha. Destes, é possível obter etileno, metano, uréia, benzeno para depois produzir os polímeros.



Através da destilação fracionada do petróleo (óleo cru), várias frações são obtidas para a obtenção dos monômeros e posteriormente dos polímeros, como: butadieno, etileno, tolueno, benzeno, etc.

Os produtos naturais são formados por macromoléculas que com algumas modificações se prestam à produção de polímeros comerciais. Dentre esses produtos, a celulose que é um carboidrato e está presente em quase todos os vegetais, possui uma longa cadeia que, após algumas reações pode-se obter, por exemplo, o acetato de celulose. Outros produtos que podem produzir polímeros são o óleo de mamona e óleo de soja.

Além desses, a borracha natural é um importante produto natural. É encontrada no látex e sua estrutura química é a do cis-poli-isopreno ^[12].

O poli-isopreno produzido naturalmente ocorre freqüentemente em redes de células interligadas chamadas de células laticíferas na forma de látex, ou em paredes de células parenquimáticas.

Borracha natural (BN) e Gutta percha (resina natural) produzidas naturalmente são poli-isoprenos de alto peso molecular consistindo principalmente de unidades de isopreno. Estudos por difração de Raio-X ^[13] mostraram que as unidades de isopreno estão na configuração - cis em BN e configuração - trans em Gutta percha. Em 1956, foi conseguida a primeira síntese do cis-1,4 poli-isopreno através de catalisadores do tipo Ziegler-Natta ^[14,15]. Os poli-isoprenos sintetizados pela polimerização química do isopreno (C_5H_8) contêm usualmente quatro tipos de unidades isoméricas: cis-1,4; trans-1,4; 3,4 e 1,2; como podemos observar na Figura 2.1.

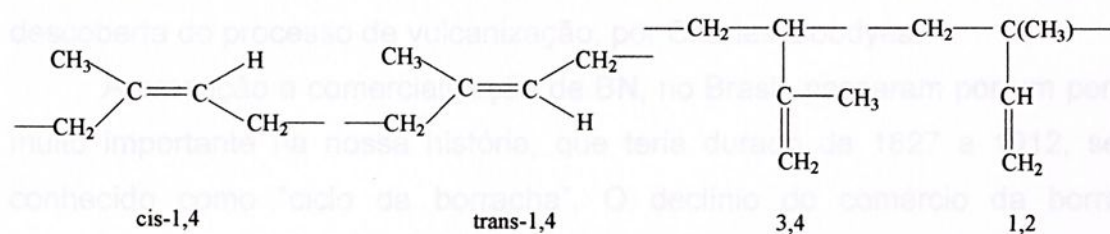


Figura 2.1 - Unidades estruturais do poli-isopreno.

2.2. BORRACHA NATURAL

A borracha natural (BN) é um dos polímeros mais consumidos mundialmente, devido à combinação de suas únicas e excelentes propriedades, tais como elevada resistência à tração e ao rasgamento e excelentes propriedades dinâmicas ^[16].

O uso da borracha natural é anterior à descoberta do continente americano. Da literatura ^[17-19], sabe-se que os índios americanos foram os primeiros a descobrir e fazer uso das propriedades singulares da borracha. Os aventureiros espanhóis, que sucederam Colombo no princípio do século XVI, encontraram os índios praticando um jogo organizado com uma bola que saltava. Durante os cem anos que se seguiram, os europeus descobriram, gradativamente, uma série de outras utilizações que os índios davam a este extraordinário material. Eles o espalhavam em roupas para torná-las impermeáveis, moldavam-no em forma de argila para produzir uma espécie primitiva de botina, ou em vasilhames flexíveis e seringas, e também ofereciam-no a seus deuses, como incenso.

Entretanto, este material apresentava dois grandes problemas: os usuários encontravam dificuldades em trabalhar com a borracha sólida e os artefatos tornavam-se moles e pegajosos quando submetidos ao calor. Em tempo frio, tornavam-se progressivamente duros e rígidos, até que no rigor do inverno, tornavam-se quase completamente inflexíveis. Além disso, desenvolviam odores desagradáveis após um período curto de tempo. Cerca de 450 anos depois, em torno de 1800, esse material ganhou aceitação universal em função da descoberta do processo de vulcanização, por Charles Goodyear.

A produção e comercialização de BN, no Brasil, passaram por um período muito importante na nossa história, que teria durado de 1827 a 1912, sendo conhecido como "ciclo da borracha". O declínio do comércio da borracha brasileira teve início em 1876, quando o explorador inglês Henry Wickham levou sementes de seringueira brasileira para a Inglaterra e para as colônias asiáticas, onde o sistema de cultivo se tornou intensivo e não havia o mal-das-folhas como no Brasil ^[20,21].

A média mundial de produção de borracha entre 2000 e 2003 foi de 7 milhões de toneladas/ano ^[3], como mostra a Figura 2.2, sendo a Tailândia o

maior produtor mundial, apresentando uma taxa média de crescimento da sua heveicultura de 8,5% ao ano, durante os últimos 20 anos. A Indonésia é o segundo maior produtor mundial, porém o crescimento médio de 3% da sua produção anual ficou bem aquém da Tailândia.

Historicamente conhecida como a maior produtora de borracha natural do mundo, e principal competidora do Brasil, a Malásia ocupa o quarto lugar no ranking mundial, perdendo a terceira posição para a Índia. Esses são os principais e tradicionais produtores de borracha natural.

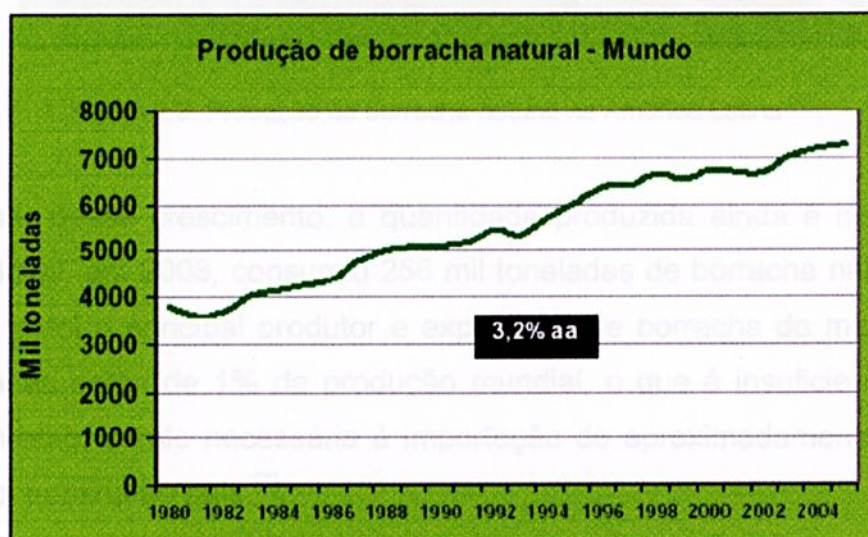


Figura 2.2: Produção de borracha natural no mundo ^[22].

A produção de borracha natural na América Latina, por sua vez, começou a apresentar sensível crescimento em 1994. Observa-se na Figura 2.3 que a produção saiu de pouco mais de 50 mil toneladas em 1992, e foi estimada atingir para atingir quase 200 mil toneladas em 2004 ^[22].

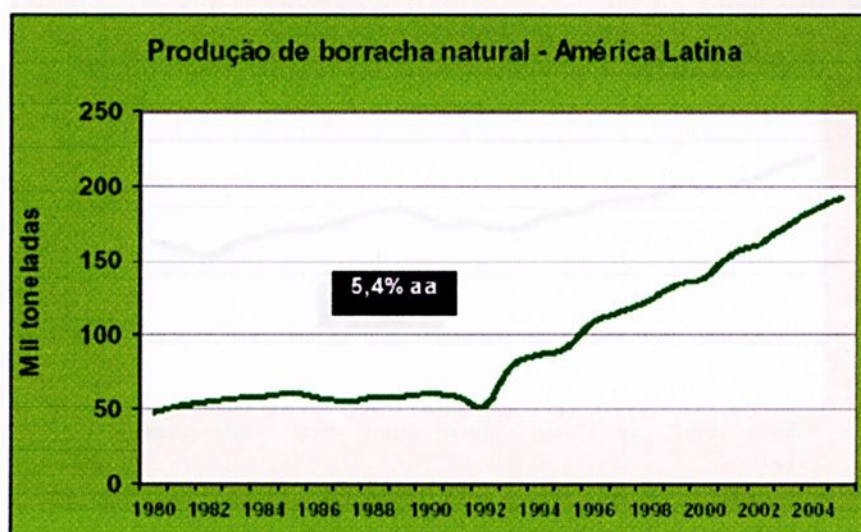


Figura 2.3: Produção de borracha natural na América Latina ^[22].

A BN é obtida da seringueira através do processo de sangria, na forma de latex. Apesar desse crescimento, a quantidade produzida ainda é insuficiente: apenas o Brasil, em 2003, consumiu 256 mil toneladas de borracha natural ^[3]. O Brasil, que já foi o principal produtor e exportador de borracha do mundo, hoje produz apenas cerca de 1% da produção mundial, o que é insuficiente para o consumo interno, sendo necessária à importação de aproximadamente 60% de borracha consumida no país ^[3].

Atualmente tem crescido a produção de borracha no Brasil, com o Estado de São Paulo sendo o maior produtor do país, tendo em 2002 um parque heveícola com mais de 2500 produtores, estimado em 50 mil hectares, principal fator que elevou o Estado à condição de primeiro produtor de borracha natural ^[23].

Em relação ao consumo mundial de borracha, a taxa de crescimento médio, do consumo total de borracha (natural + sintética) foi de 1,4% ao ano entre 1980 e 2001. Em 2005, segundo estimativas, o mundo estará consumindo pouco menos de 19 milhões de toneladas de elastômeros ^[22]. De acordo com estes dados, é possível obter-se a projeção do consumo mundial da borracha, como pode ser visto na Figura 2.4.

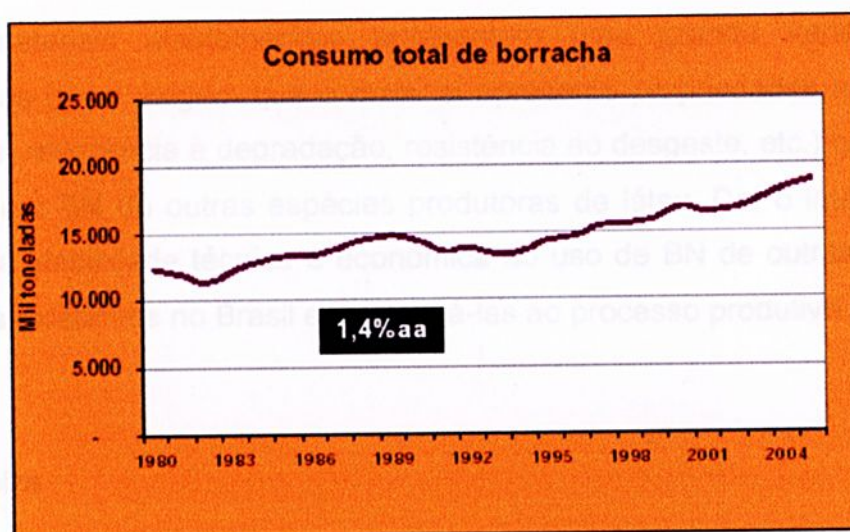
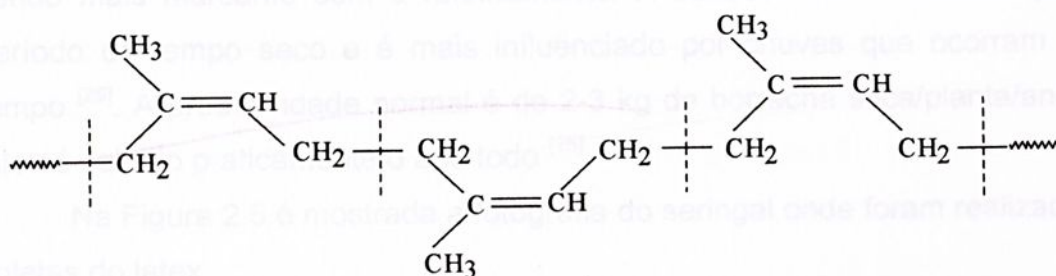


Figura 2.4: Consumo total de borracha natural ^[22].

A BN é obtida da seringueira através do processo de sangria, na forma de látex natural, promovendo-se cortes transversais na casca externa. Estes cortes são usualmente efetuados num ângulo de $25-30^{\circ}$, da esquerda para a direita, transversalmente, e de cima para baixo, com sulcos não muito profundos.

O látex é um líquido viscoso, localizado superficialmente na casca da árvore ^[20]. No látex da seringueira são encontrados cerca de 5% m/v de substâncias não poliméricas tais como: aminoácidos, sais inorgânicos, ácidos nucleicos, lipídeos, proteínas, carboidratos, ácidos graxos e etc. A maioria destas substâncias pode ser extraída, permanecendo somente as proteínas e os lipídeos quimicamente ligados ao polímero, podendo ser separados por centrifugação a alta velocidade ^[24].

A borracha, que é essencialmente composta pelo monômero cis-1, 4-isopreno, na qual as unidades monoméricas da molécula são arranjadas na combinação cabeça-cauda, como é mostrado na estrutura química abaixo:



Os materiais elastoméricos apresentam uma grande variedade de aplicações, as quais exigem que o material apresente propriedades específicas (elasticidade, resistência à degradação, resistência ao desgaste, etc.) que podem ser obtidas em BN de outras espécies produtoras de látex. Daí o interesse em verificar-se a viabilidade técnica e econômica do uso de BN de outras espécies lactescentes existentes no Brasil e incorporá-las ao processo produtivo.

2.2.1 Seringueira

A seringueira pertence ao gênero *Hevea*, da família Euphorbiaceae, tem a *Hevea brasiliensis* como a espécie mais importante do gênero, espécie nativa da região amazônica [23, 25].

A seringueira é uma árvore ereta, de crescimento rápido, com um tronco estreito e casca que é usualmente acinzentada e razoavelmente lisa. Ela é a espécie mais alta do gênero e nas árvores da região de origem podem atingir até 50m de altura e viver mais de 100 anos, mas nos plantios racionais elas raramente excedem os 25m porque o crescimento é reduzido pelas sangrias. Possui flores unissexuais, amarelas e pequenas, folhas pecioladas e repartidas em três folíolos, e frutos contendo três sementes [25, 26].

Árvores acima de três ou quatro anos estão sujeitas a senescência, termo utilizado para descrever a perda anual das folhas velhas, tornando as árvores totalmente ou parcialmente sem folhas por um curto período de tempo. A queda das folhas é normalmente acompanhada, no período de duas semanas, pelo surgimento dos botões terminais e pela expansão das folhas novas dentro de mais uma semana. A produção do látex diminui com o início da queda das folhas sendo mais marcante com o refohamento. A senescência é induzida por um período de tempo seco e é mais influenciado por chuvas que ocorram neste tempo [26]. A produtividade normal é de 2-3 kg de borracha seca/planta/ano, e o látex é colhido praticamente o ano todo [25].

Na Figura 2.5 é mostrada a fotografia do seringal onde foram realizadas as coletas do látex.



Figura 2.5: Fotografia do seringal da Fazenda de Ensino e Pesquisa da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira.

2.2.2 Mangabeira

A mangabeira é uma planta lactescente pertencente à família Apocinácea, com porte variando entre 3 a 6 metros de altura, dotada de copa arredondada, com tronco tortuoso, bastante ramificado, revestido por casca suberosa mais ou menos áspera, de 20-30 cm de diâmetro. Folhas simples, glabras nas duas faces, brilhantes, coriáceas, de 7-10 cm de comprimento por 3-4 cm de largura, de coloração avermelhada quando novas e ao caírem. Inflorescências fasciculadas, com flores perfumadas de cor branca ^[27].

A planta pode ser encontrada em maior quantidade na região nordeste. Ela também produz frutos aromáticos, saborosos e nutritivos, com ampla aceitação de mercado, tanto para o consumo “in natura” quanto para a indústria de doce, sorvete, suco, licor, vinho e vinagre.

O látex dela extraído é um líquido branco de aspecto leitoso que em contato com o ar torna-se avermelhado. É adequado à produção de borracha e usado tradicionalmente na medicina popular contra diversos males, principalmente aquele relacionado à circulação sangüínea, embora ainda nada tenha sido comprovado ^[28]. A senescência para a Mangabeira ocorre por volta do mês de Agosto, onde logo depois começa a frutificação.

No látex fresco são encontradas aproximadamente 6% m/v de substâncias não poliméricas: como aminoácidos, sais inorgânicos, ácidos nucléicos, lipídeos, proteínas, carboidratos e ácidos graxos ^[22]. A maioria destas substâncias são extraídas, permanecendo somente as proteínas e os lipídeos quimicamente ligados ao polímero, sendo separados somente com alta velocidade de centrifugação ^[29, 30].

A reação de polimerização por adição do tipo 1,4 do monômero (isopreno) ocorre ainda na árvore com o auxílio de uma enzima. As reações de polimerização enzimática privilegiam a formação de um produto de conformação do tipo cis. O polímero elastomérico obtido dessa planta foi identificado como o cis-1,4-poli-isopreno, um polímero linear de alto peso molecular com unidade estrutural similar à borracha natural da *Hevea brasiliensis*. Em geral, estes polímeros possuem insaturações nas ligações C=C dos carbonos 2 e 3 da unidade isoprênica ^[20, 31].

Como ocorre na seringueira, a borracha da mangabeira, obtida pela precipitação do látex, possui desvantagens como: estar misturada a outros materiais que não são poli-isopreno, o que a torna perecível e putrefável; ser pegajosa e sensível à temperatura.

Na Figura 2.6 é mostrada a fotografia das árvores da mangabeira onde foram realizadas as coletas do látex.



Figura 2.6: Fotografia das árvores de mangabeira da Fazenda de Ensino e Pesquisa da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira.

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. REAGENTES

Os reagentes e solventes, ácido acético glacial ($C_2H_4O_2$), hidróxido de amônio (NH_4OH), sulfato de potássio anidro (K_2SO_4), sulfato de sódio (Na_2SO_4), ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), hidróxido de sódio 40% ($NaOH$), solução alcoólica de fenolftaleína, lauril sulfato de sódio, acetona e clorofórmio ($CHCl_3$), usados neste trabalho foram produzidos pelas empresas Lafan Química Fina LTDA, Merck, Sigma, Synth, Vetec e Aldrich. Todos os produtos usados foram grau p.a. (para análise).

3.2. COLETA DO LÁTEX

As sangrias foram realizadas em 25 árvores da seringueira clone RRIM 600 e em 60 árvores da mangabeira, cultivadas na Fazenda de Ensino e Pesquisa da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, localizada no município de Selvíria - MS, nas coordenadas geográficas $20^{\circ} 22' S$ de latitude e a $51^{\circ} 22' W$ de longitude e 335 m de altitude.

As sangrias foram realizadas no período da manhã, com início as 8h00, em cortes meio espiral, com inclinação de $25-30^{\circ}C$.

As árvores, tanto a seringueira como a mangabeira, foram plantadas com espaçamento de 5,0 m entre linhas e de 3,0 m entre plantas. Atualmente a fazenda dispõe de um plantio de 60 árvores de mangabeira plantadas em 1987 e de 200 árvores de seringueira, com aproximadamente 15 anos de idade.

Nesta região predomina o solo do tipo latossolo vermelho-escuro distrófico, clima do tipo Aw (tropical chuvoso), apresentando uma temperatura média anual de $23,6^{\circ}C$ e uma precipitação total anual de 1130 mm e umidade relativa média de 64,8% ^[32].



Os resultados foram obtidos dos látices das coletas realizadas nas datas de 17/02, 18/02, 19/02, 16/03, 17/03, 23/03, 27/04, 28/04, 29/04, 19/05, 20/05, 08/06, 14/06, 15/06, 18/06, 02/07, 05/07, 06/07, 23/08, 24/08, 27/08, 21/09, 22/09, 24/09, 20/10, 21/10, 23/10, 05/11, 08/11, 09/11, 15/12, 16/12, 20/12/2004,

As Figuras 3.1 (a) e (b) mostram fotografias da sangria em meio espiral para a coleta do látex estabilizado pela adição de solução de amônia 10%, das árvores da mangabeira e da seringueira, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 3.1: Fotografia da coleta do látex da mangabeira (a) e da seringueira (b).

3.3. ANÁLISE DE ROTINA NO LÁTEX [8]

3.3.1. Conteúdo de borracha seca no látex (DRC)

O DRC do látex é a porcentagem em peso da borracha seca contida em 100 g de látex e precipitada por ação de solução de ácido acético, sob certas condições. Cerca de 10 g de látex foram pesados e coagulados pela adição de solução de ácido acético 3N. O coágulo é laminado a uma espessura de 2-3 mm e levado à estufa entre 65-70°C. A massa de borracha seca é determinada e o DRC calculado.

Esta análise foi realizada no laboratório do Departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia de Ilha de Solteira.

3.4. ANÁLISE DE ROTINA NA BORRACHA ^[8]

3.4.1. % de Cinzas

O teor de cinzas é a redução da borracha a somente componentes inorgânicos não decompostos à temperatura de aproximadamente 550°C, enquanto todas as substâncias de natureza orgânica são destruídas nessa temperatura. O excesso de cinzas pode reduzir as propriedades dinâmicas do vulcanizado.

Para esta análise, a borracha seca é picota, pesada (5 a 6 g), colocada em cadinhos de porcelana, e levados ao forno tipo Mufla até 300°C, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min, é mantido por 2 horas nesta temperatura. Em seguida é aquecido até 570°C e mantido por um tempo de 10 horas, onde a completa calcinação é obtida das amostras de borracha. No final, determina-se a massa de cinzas residuais nos cadinhos e calcula-se a % de cinzas.

Esta análise foi realizada na Embrapa Instrumentação Agropecuária.

3.4.2. % de Nitrogênio

O conteúdo de nitrogênio combinado, na borracha, é um fator muito importante. Ele expressa o excesso ou a deficiência de substâncias nitrogenadas que influenciam, depois que a borracha é processada e vulcanizada, nas propriedades de resistência do produto obtido.

Para esta análise, uma massa de 200 mg de borracha é pesada e misturada com mistura catalítica para digestão (1:10 K₂SO₄ ou Na₂SO₄ + H₂SO₄ concentrado). Após a digestão da borracha, o digerido é levado ao equipamento Kjeltex auto 1035/38 e inicia-se a destilação. A destilação é feita por arraste a vapor. O (NH₄)₂SO₄ é tratado com solução de NaOH 40% em excesso, o qual ocorre liberação da NH₃. A NH₃ é recebida e reage com H₃BO₃ + indicador



(solução alcoólica de fenolftaleína). O borato ácido de amônio formado é titulado com solução de H_2SO_4 0,1 N. O equipamento calcula a % de Proteína Bruta (PB) que fornecerá a % de nitrogênio, a partir da expressão:

$$\% \text{ Nitrogênio} = \% \text{ PB}/6,25 \quad (3.1)$$

O resultado é expresso em peso de nitrogênio sobre 100 g de amostra de borracha, que será de boa qualidade se exibir teores de nitrogênio de no máximo 0,6% [8].

Esta análise foi realizada na Embrapa Pecuária Sudeste

3.4.3. Extrato Acetônico

A porcentagem de extrato acetônico é representada pela fração orgânica do látex, que é solúvel em acetona, tendo como principais componentes os ácidos graxos, ésteres de esteróis, em adição a um número de outras substâncias de menor importância, sendo que valores de extrato acetônico fora dos limites de 2 a 5% serão prejudiciais às propriedades da borracha vulcanizada.

Nesta análise, uma massa de 2 a 3 g é adicionada em um extrator tipo Soxhlet e a extração é feita com acetona por 16 horas seguidas. A acetona é removida por evaporação em banho-maria e o extrato seco é pesado para a determinação da porcentagem em borracha seca. O resultado médio é expresso em peso de extrato calculado sobre 100 g de borracha.

Esta análise foi realizada na Embrapa Instrumentação Agropecuária.

3.4.4. Plasticidade Wallace (P_o), Índice de retenção plástica (PRI) e Viscosidade Mooney (V_R)

A plasticidade ou viscosidade da borracha é muito importante, já que a borracha só poderá ser devidamente processada quando são incorporados os diversos ingredientes para vulcanizar e promover os diferentes efeitos esperados no artigo a ser fabricado. Desde logo, admite-se que as borrachas



excessivamente duras, com elevados valores de plasticidade na escala Mooney ou Wallace, nem sempre são as preferidas, já que elas consomem excesso de mão-de-obra, tempo e energia por ocasião do processamento.

Nestas análises, é utilizado um plastímetro Wallace de pratos paralelos que mede a plasticidade em função do achatamento de um corpo de prova submetido a uma compressão constante em condições padrão de temperatura, tempo de ação da força de compressão, forma e peso do corpo de prova.

A leitura é feita em unidades de escala Wallace. Pesam-se cerca de 30 g de borracha seca para passar na calandra e obter um filme de aproximadamente 1,7 mm de espessura. Preparam-se 10 corpos de prova que serão divididos em dois grupos de cinco cada um. A plasticidade (P_o) é determinada em 5 corpos de prova não degradados e em 5 termodegradados, submetidos a um tratamento térmico de 140°C por 30 minutos usando-se um plastímetro Wallace. O PRI é expresso em porcentagem e calculado por:

$$PRI = (P_{30}/P_o) \times 100 \quad (3.2)$$

onde P_o =plasticidade e P_{30} =plasticidade após degradação térmica dos corpos de prova.

A viscosidade Mooney (V_R) é medida através de um disco metálico envolto por uma amostra de borracha, contida numa câmara rígida mantida a temperatura constante de $(100,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$. O disco é girado lentamente em uma direção, durante um tempo de 4 minutos. A resistência oferecida pela borracha a esta rotação, medida em uma escala convencionada, é definida como a viscosidade Mooney do corpo de prova. Para cada determinação são preparados 2 corpos de prova com cerca de 50 mm de diâmetro e 6 mm de espessura com um furo central de 8 mm.

Estas análises foram realizadas no laboratório de controle de qualidade da QR Borrachas Quirino Ltda.



3.5. PURIFICAÇÃO DO LÁTEX ELÉTRICA (TGA)

O látex misturado com lauril sulfato de sódio, é centrifugado a 12.500 rpm por 50 min a 10°C. A borracha purificada é extraída do látex centrifugado, coagulada com ácido acético 3N e secada em estufa com circulação de ar. O látex foi purificado para a realização das análises de DSC, FTIR, TGA e condutividade elétrica.

Esta purificação foi realizada no laboratório do Departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia de Ilha de Solteira.

3.6. MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

3.6. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Análises de DSC foram realizadas em um sistema da TA Instruments modelo MDSC 2920, em uma faixa de temperatura de -110°C a 200°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

Para esta análise, o látex purificado e não purificado foi coagulado em ácido acético, dissolvido em clorofórmio 3%, e em seguida foi secado em placa de petri à temperatura ambiente para a obtenção de filmes de BN purificada e não purificada. Depois estes filmes foram cortados e pesados em panelinhas hermeticamente fechadas para a análise por DSC.

3.7. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro NEXUS 670, Nicolet Instrument Corporation. Para as medidas de FTIR, o látex purificado e não purificado foi coagulado em ácido acético, dissolvido em clorofórmio 3% e em seguida, depositado sobre pastilhas de KBr.

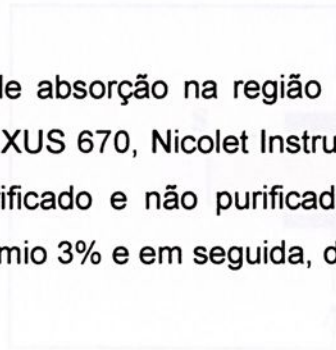


Figura 3.2 - Esquema da medida de índice de duas pontas V é a fonte de tensão A é a amostra e R é o resistor.

3.8. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento NETZSCH modelo TG 209, em uma faixa de temperatura de 25°C até 600°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, usando nitrogênio como gás de arraste e panelinha de platina.

Para estas análises o material foi preparado da mesma maneira do material utilizado nas medidas de DSC.

3.9. MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

As medidas de condutividade elétrica dos filmes de borracha natural foram realizadas através do método de duas pontas, como descrito a seguir.

3.9.1. Método de duas pontas

O método de duas pontas consiste em aplicar um campo elétrico entre dois eletrodos metálicos em contato com as duas superfícies das amostras (capacitor de placas paralelas), e medir a corrente elétrica que circula no circuito externo. Na Figura 3.2 tem-se o esquema do circuito utilizado no método descrito.

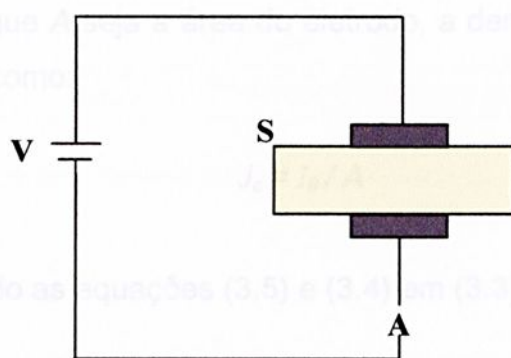


Figura 3.2 - Esquema de medida do método de duas pontas. V é a fonte de tensão, A é o amperímetro e S a amostra.

Para dielétricos, quando se aplica um campo elétrico, a corrente no instante inicial, atinge um valor alto que decai com o tempo até um valor de V/R , onde R é a resistência da amostra, conforme Figura 3.3. Essa variação da corrente é atribuída aos processos de relaxação dielétrica superposto à corrente de condução ôhmica.

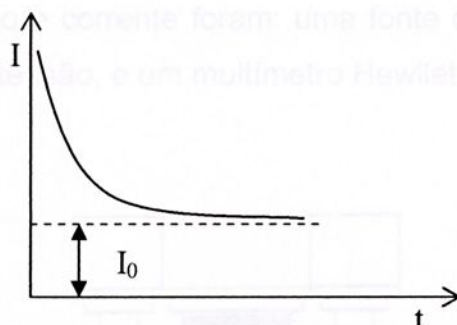


Figura 3.3: Variação da corrente em função do tempo. I_0 é a corrente ôhmica de condução.

A partir da corrente ôhmica, a condutividade pode ser determinada usando a seguinte expressão:

$$\sigma = J_c / E \quad (3.3)$$

onde J_c é a densidade de corrente, σ a condutividade e E o campo elétrico aplicado. Se a espessura da amostra for L e a diferença de potencial V , o campo elétrico pode ser escrito como:

$$E = V / L \quad (3.4)$$

Supondo que A seja a área do eletrodo, a densidade de corrente também pode ser escrita como:

$$J_c = I_0 / A \quad (3.5)$$

Substituindo as equações (3.5) e (3.4) em (3.3), tem-se:

$$\sigma = \frac{I}{A} \cdot \frac{L}{V} \quad (3.6)$$

que é a equação usada para determinar a condutividade elétrica.

3.9.1.1. Sistema de medida de duas pontas

As medidas de corrente pelo método de duas pontas foram feitas em um sistema para medida de correntes termo estimuladas (TSC) fabricado pela Toyoseiki, o qual está esquematizado na Figura 3.4. O eletrodo superior e inferior, são banhados a ouro. Os equipamentos de medidas usados para realizar as medidas de tensão e corrente foram: uma fonte de corrente Keithley modelo 247, usada no modo tensão, e um multímetro Hewlett Packard 34401A.

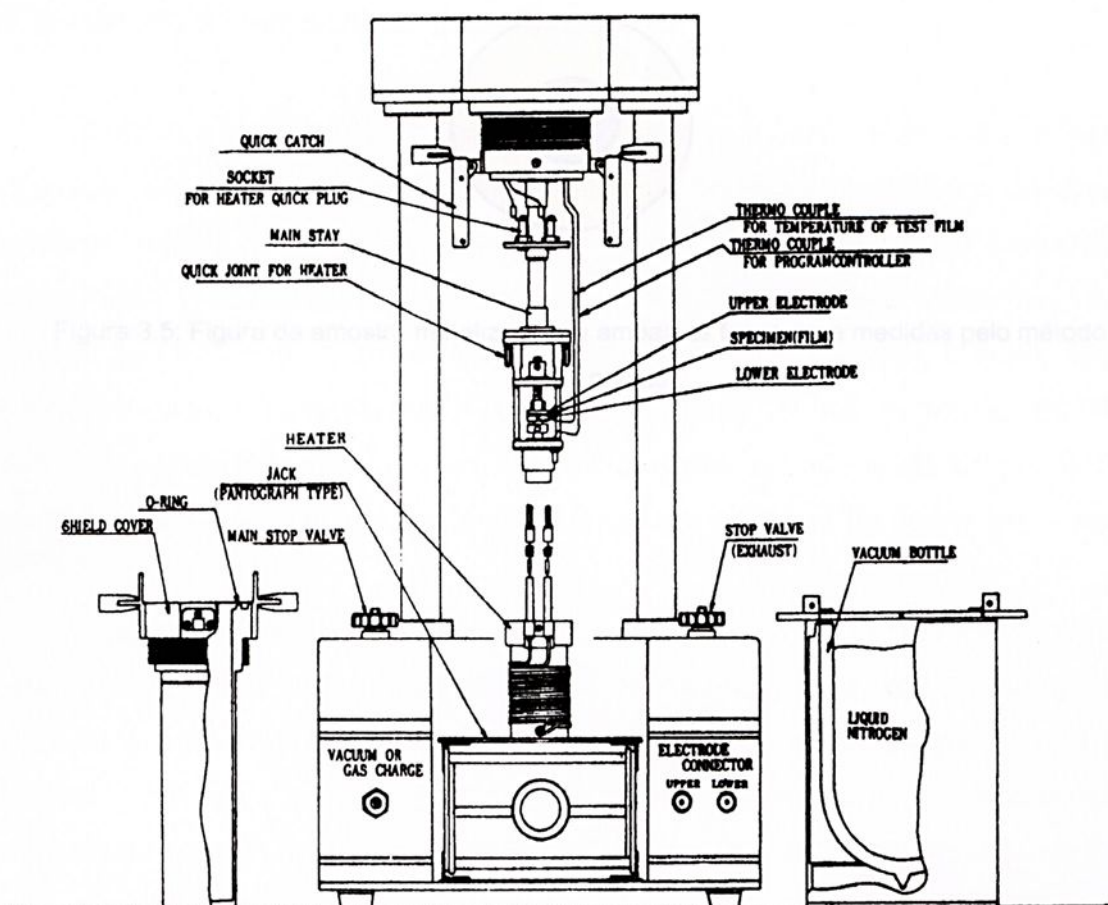


Figura 3.4 - Sistema de TSC. Figura tirada do manual de instruções.

3.10. METALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para as medidas de condutividade elétrica pelo método de duas pontas, as amostras foram metalizadas com alumínio em ambas as faces. A evaporadora utilizada foi fabricada pela Cooke vacuum products – modelo CVE 301 ESP. Nas faces da amostra, a região metalizada em forma circular tem uma área de aproximadamente $0,6 \text{ cm}^2$. Na Figura 3.5, tem-se o esquema representativo da amostra metalizada.

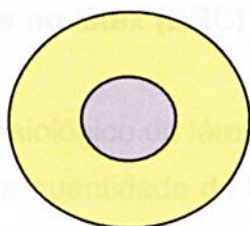


Figura 3.5: Figura da amostra metalizada em ambas as faces para medidas pelo método de duas pontas.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. ANÁLISE DO LÁTEX

4.1.1. Conteúdo de borracha seca no látex (DRC)

O DRC é um parâmetro fisiológico do látex que geralmente sofre variações sazonais. Ele é um indicador da quantidade de borracha seca obtida do látex e, também, reflete a atividade biosintética nos vasos laticíferos da seringueira, sendo uma propriedade que apresenta, em geral, grandes variações. Altos valores de DRC podem limitar a produção e mais precisamente o fluxo, devido aos altos valores de viscosidade do látex resultante ^[33]. As mudanças do DRC, além das variações entre árvores, podem também ser influenciadas por fatores como o sistema de sangria, variações climáticas ao longo do ano e estimulação ^[34, 35].

Para os experimentos realizados no decorrer de 11 meses de coletas, os resultados de DRC variaram de 25 a 37% nas coletas realizadas na mangabeira e de 39 a 43% nas coletas para o clone RRIM 600 da seringueira, sendo os valores máximo e mínimo obtidos pela seringueira e mangabeira, respectivamente. A árvore da mangabeira mostra um padrão de redução do DRC mais acentuado (período de Fevereiro a Maio) do que a seringueira, como se observa na Figura 4.1.

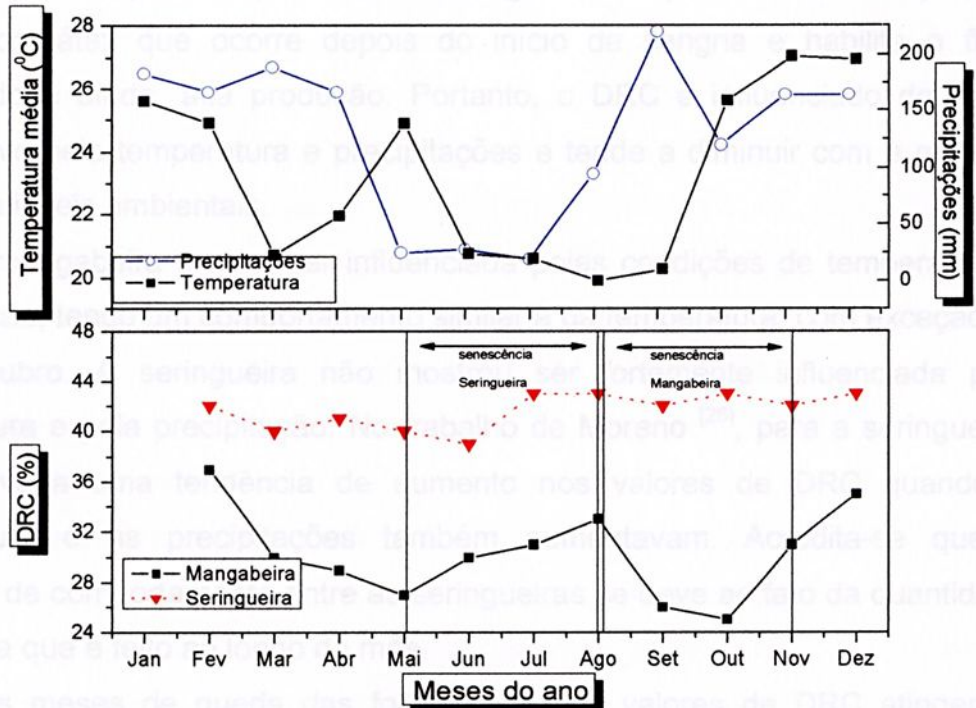


Figura 4.1: Variação do DRC para as coletas da mangabeira e seringueira realizadas no ano de 2004.

Aliado às mudanças climáticas, tem-se o processo de envelhecimento foliar da seringueira, seguido da queda das folhas, onde a menor atividade fotossintética contribui com baixos valores de DRC^[36]. De acordo com Moreno^[26] à medida que se passa de uma estação quente e úmida para uma mais fria e seca, o DRC tende a diminuir com o decréscimo das precipitações e da temperatura. Já quando a temperatura e as precipitações começam a aumentar, os valores de DRC também aumentam, gradativamente, conforme também observou Moreno^[26]. Segundo d'Auzac et al. (1989)^[33] existem relatos de proprietários afirmando que os menores valores de DRC coincidem aproximadamente com a estação das chuvas e os valores máximos com a estação seca, diferentemente do encontrado neste trabalho. Acredita-se que isto se deve ao fato da baixa intensidade de sangria, já que as árvores não são utilizadas para produção em larga escala.

Existe também uma relação entre o DRC e a viscosidade do látex. Isto ocorre porque durante o período chuvoso, quando a disponibilidade de água não é um fator muito limitante, a circulação de água nos tecidos é provavelmente favorecida, levando a uma diminuição da viscosidade e melhorando o fluxo do

4.2 látex, lembrando que a disponibilidade de água é indispensável nas reações de diluição do látex que ocorre depois do início da sangria e habilita o fluxo prolongado e ainda, alta produção. Portanto, o DRC é influenciado de modo significativo pela temperatura e precipitações e tende a diminuir com a redução destas variáveis ambientais.

A mangabeira mostra ser influenciada pelas condições de temperatura e precipitação, tendo um comportamento similar a da temperatura, com exceção no mês Outubro. A seringueira não mostrou ser fortemente influenciada pela temperatura e pela precipitação. No trabalho de Moreno ^[26], para a seringueira, foi observada uma tendência de aumento nos valores de DRC quando a temperatura e as precipitações também aumentavam. Acredita-se que a diferença de comportamento entre as seringueiras se deve ao fato da quantidade de sangria que é feito ao longo do mês.

Nos meses de queda das folhas, onde os valores de DRC atingem o patamar mínimo, é um período mais crítico para a obtenção do látex concentrado (DRC > 60%) que é de interesse das indústrias de artefatos médicos. Um látex com menor teor de borracha demandará um maior gasto de energia no processo de concentração. Para a seringueira, a partir do mês de maio ocorre o processo de envelhecimento e queda das folhas, e para a mangabeira este processo foi observado a partir de agosto. Em ambos os casos nota-se uma diminuição no DRC como mostra a Figura 4.1.

O valor médio de DRC para a seringueira encontrado na literatura para o RRIM 600 está entre 34% - 38% ^[35]. Moreno ^[26], observou valores em torno de 33% para plantações na região de Votuporanga - SP e na região de Matão - SP obteve valores de DRC em torno de 29,8%.

Neste trabalho, o DRC médio encontrado para a seringueira foi de 41,6%, que é um valor um pouco maior do que o encontrado na literatura. Acreditamos que este valor, relativamente alto, pode estar relacionado com a baixa intensidade de sangria.



Figura 4.2: Variação da % de N para as colônias de mangabeira e seringueira realizadas no ano de 2014.

4.2. ANÁLISE DA BORRACHA SECA

4.2.1. % de Nitrogênio

O conteúdo de nitrogênio fornece uma estimativa da quantidade de proteínas presentes na borracha seca [9, 24, 35]. A presença excessiva de substâncias nitrogenadas na borracha depois de processada e vulcanizada, leva a propriedades de resistência insatisfatórias [7]. Segundo Esah (1990) [35], as borrachas de boa qualidade devem exibir teores de N abaixo de 0,6%.

Os valores de % de nitrogênio encontrados neste trabalho para a mangabeira estão entre 0,03% a 0,11% e para a seringueira variam de 0,25% a 0,37%, estando abaixo de 0,6% que caracteriza o teor máximo para uma borracha, segundo os padrões de qualidade da SMR (Standard Malaysian Rubber) [37], conforme pode ser visto na Figura 4.2. O valor médio de % de nitrogênio para a borracha da mangabeira foi de 0,065% bem inferior ao encontrado para a seringueira que foi de 0,307%.

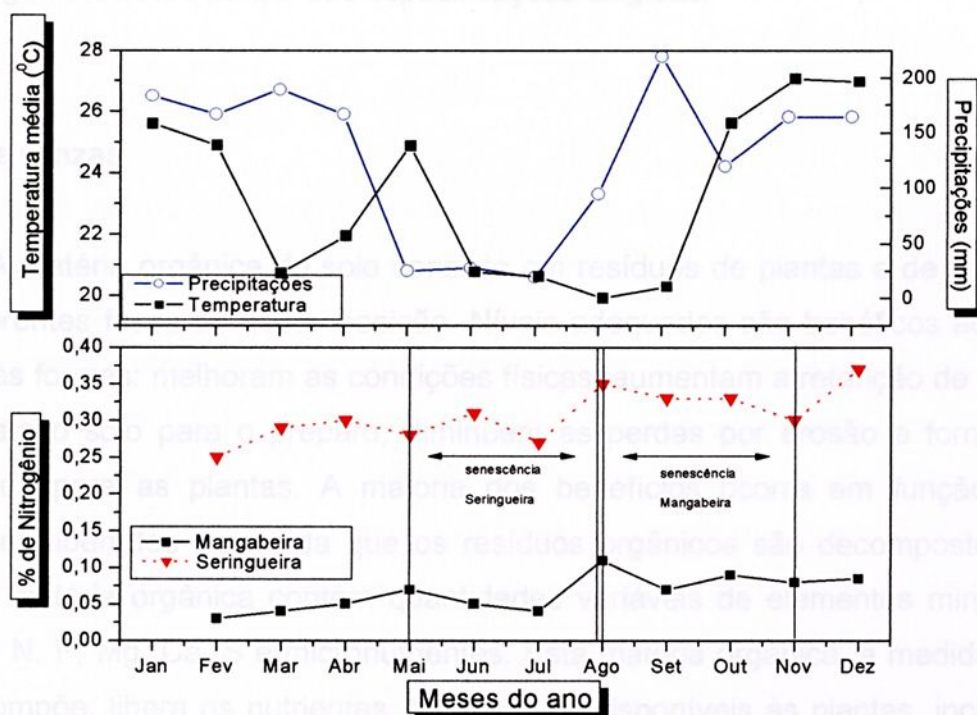


Figura 4.2: Variação da % de N para as coletas da mangabeira e seringueira realizadas no ano de 2004.

No trabalho desenvolvido por Moreno ^[26] na região de Votuporanga, foi observada uma tendência geral de aumento na % de N para os clones de seringueira estudados, ao passar de uma estação quente e úmida para uma estação mais fria e seca. No presente trabalho baixos valores de % de nitrogênio foram observados nos meses de Junho e Julho onde ocorreu baixa temperatura e baixa precipitação, para ambas as borrachas.

No processo de envelhecimento e queda das folhas, a planta tende a absorver o máximo possível dos componentes orgânicos e inorgânicos das folhas, antes que elas caiam aproveitando o material absorvido para suprir os processos de aumento da biosíntese de proteínas, de formação de novas folhas, flores e frutos, conseqüentemente levando ao acréscimo na % de nitrogênio. Com o início do processo de reenfolhamento, florescimento e formação de frutos o material absorvido das folhas é continuamente reaproveitado ^[36, 38] e os valores da % de N decrescem gradativamente atingindo o patamar de menores valores como o processo de florescimento e área foliar máxima ^[36].

Dos resultados obtidos, observa-se que tanto a mangabeira como a seringueira, apresentaram comportamentos similares em relação à porcentagem de nitrogênio e estão dentro das especificações exigidas.

4.2.2. % de Cinzas

A matéria orgânica do solo consiste em resíduos de plantas e de animais em diferentes fases de decomposição. Níveis adequados são benéficos ao solo de várias formas: melhoram as condições físicas, aumentam a retenção de água, melhoram o solo para o preparo, diminuem as perdas por erosão e fornecem nutrientes para as plantas. A maioria dos benefícios ocorre em função dos nutrientes liberados à medida que os resíduos orgânicos são decompostos no solo. A matéria orgânica contém quantidades variáveis de elementos minerais, como o N, P, Mg, Ca, S e micronutrientes. Esta matéria orgânica, à medida que se decompõe, libera os nutrientes, tornando-se disponíveis às plantas, inclusive na borracha produzida pela seringueira, o que pode ser avaliado pela medida de % de cinzas ^[26].

Conforme pode ser visto na Figura 4.3, os resultados das 11 coletas indicaram menores valores de porcentagem de cinzas para a mangabeira (média de 0,1053) comparada com a seringueira (média de 0,1444) (Tabela 1 – Apêndice A). Essa é uma propriedade que também pode variar e depender muito dos fatores ambientais, representando os constituintes inorgânicos presentes na borracha.

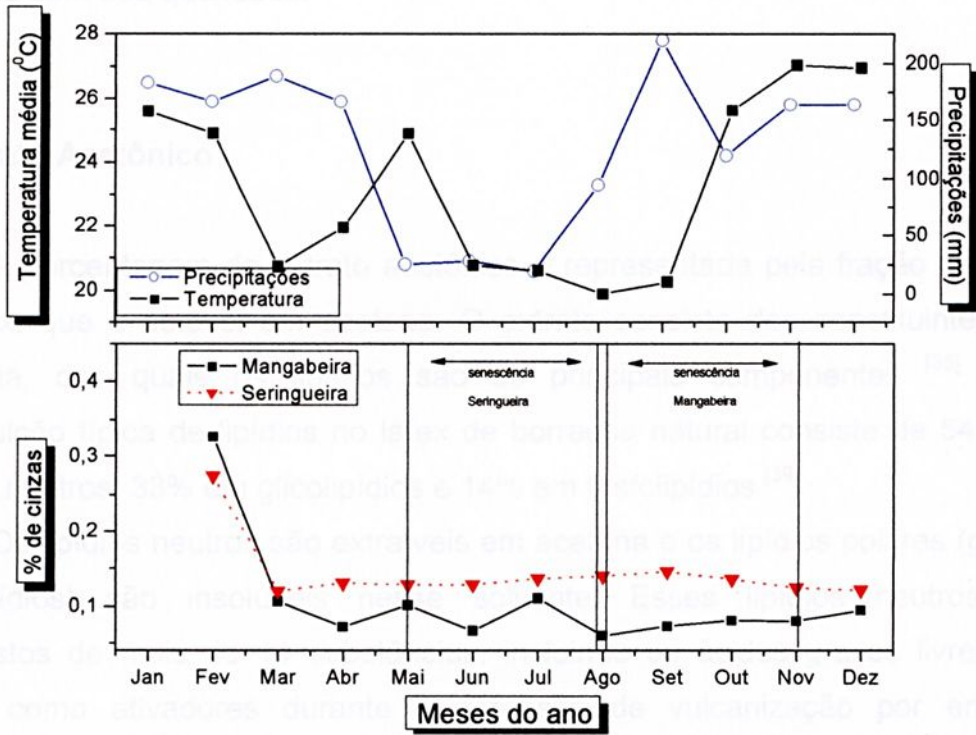


Figura 4.3: Variação da % de cinzas para as coletas da mangabeira e seringueira realizadas no ano de 2004.

O comportamento das curvas de % de cinzas (mangabeira e seringueira) e das curvas de temperatura e precipitação mostra que a seringueira tem a maior correlação com temperatura ($r=0,1862$) (Tabela 1 – Apêndice B). Também nota-se nas 11 coletas, que a mangabeira teve as maiores variações (C.V. = 71,4150%) (Tabela 1 – Apêndice A), mostrando um comportamento de curva bem oscilatório. O alto valor de % de cinzas do mês de Fevereiro pode estar relacionado ao longo período sem sangria.

No trabalho desenvolvido por Esah ^[35], para o clone RRIM 600 foram obtidos valores médios de 0,37% de cinzas. Os valores de % de cinzas neste trabalho, para a mangabeira variaram de 0,060% a 0,326% e para a seringueira,

de 0,120% a 0,274%. Nos resultados obtidos, tanto para a mangabeira, quanto para a seringueira, nenhum deles excedeu o limite máximo de 0,5% de cinzas, valor máximo recomendado pela norma da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1996) ^[8].

Assim, as borrachas são consideradas de boa qualidade segundo as especificações para a % de cinzas, pois respeitam os limites internacionais estabelecidos e colaboram com a obtenção da borracha apta à manufatura de artefatos com boa qualidade.

4.2.3. Extrato Acetônico

A porcentagem de extrato acetônico é representada pela fração orgânica do látex, que é solúvel em acetona. O extrato consiste dos constituintes não borracha, dos quais os lipídios são os principais componentes ^[35]. Uma constituição típica de lipídios no látex de borracha natural consiste de 54% em lipídios neutros, 33% em glicolipídios e 14% em fosfolipídios ^[39].

Os lipídios neutros são extraíveis em acetona e os lipídios polares (glico e fosfolipídios) são insolúveis nesse solvente. Esses lipídios neutros são compostos de mais de 14 substâncias, incluindo os ácidos graxos livres que atuam como ativadores durante o processo de vulcanização por enxofre, portanto, valores de extrato fora das especificações exigidas serão prejudiciais às propriedades da borracha vulcanizada. É uma propriedade que segundo a literatura, aumenta para a sangria feita com estimulação, diminui com a idade da árvore ^[9] e pode variar com as condições ambientais. Na borracha seca ele pode variar de 2 a 5% ^[35].

Na Figura 2.4 são apresentados os resultados de % de extrato acetônico das borrachas de mangabeira e seringueira, em relação os meses do ano de 2004.

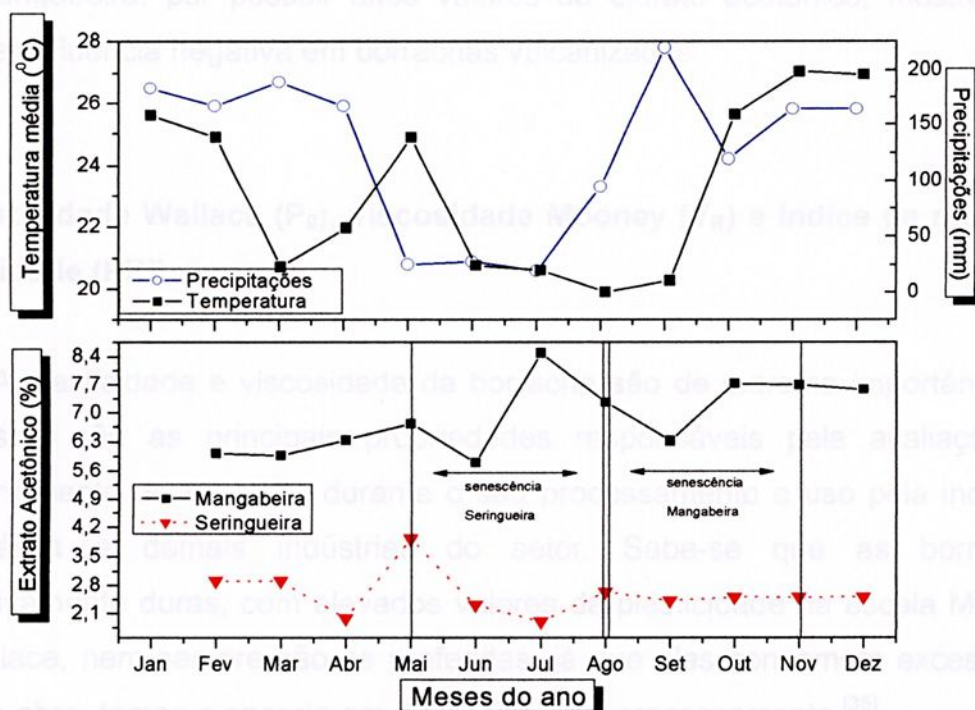


Figura 4.4: Variação da % de extrato acetônico para as coletas da mangabeira e seringueira realizadas no ano de 2004.

Nesta análise, observa-se valor maior de extrato acetônico no mês de Julho para a mangabeira e de Maio para a seringueira. No trabalho desenvolvido por Moreno ^[26], foram observados valores maiores de extrato acetônico no período de Março a Junho, coincidindo com o período de redução da área foliar pela queda das folhas da seringueira, comportamento este não observado neste trabalho.

A mangabeira apresenta valores maiores de % de extrato acetônico (média de 6,901) do que a seringueira (média de 2,590) (Tabela 1 – Apêndice A), e ainda, a mangabeira também mostrou ser menos variável de acordo com os menores C.V. (%) nos resultados de extrato acetônico. De acordo com a literatura ^[26], as variáveis ambientais influenciam o metabolismo da seringueira, em especial o metabolismo de lipídeos, propiciando as variações na % de extrato acetônico. No nosso caso as maiores variações ocorreram no período de Abril a Julho para a seringueira e de Maio a Agosto para a mangabeira, não apresentando um comportamento sistemático.

Com estes resultados, a borracha da seringueira é considerada de boa qualidade porque se enquadra dentro dos limites internacionais estabelecidos ^[8],

e a mangabeira, por possuir altos valores de extrato acetônico, mostra uma possível influência negativa em borrachas vulcanizadas.

4.2.4. Plasticidade Wallace (P_0), viscosidade Mooney (V_R) e índice de retenção de plasticidade (PRI)

A plasticidade e viscosidade da borracha são de extrema importância, já que estas são as principais propriedades responsáveis pela avaliação do comportamento da borracha durante o seu processamento e uso pela indústria pneumática e demais indústrias do setor. Sabe-se que as borrachas excessivamente duras, com elevados valores de plasticidade na escala Mooney ou Wallace, nem sempre são as preferidas, já que elas consomem excesso de mão-de-obra, tempo e energia em decorrência do processamento ^[35].

A viscosidade da borracha é uma propriedade importante usualmente averiguada com instrumentos Wallace e Mooney nos testes de controle de qualidade. O plastímetro Wallace é usado para medir o índice de retenção de plasticidade (PRI), enquanto o viscosímetro Mooney é usado principalmente para medir e checar o grau da estabilização da viscosidade em borrachas ^[40, 41].

A plasticidade Wallace (P_0) está ligada ao comprimento da cadeia do poliisopreno ^[41]. Ela varia entre as coletas como se observa na Figura 4.5.

acima de 30 unidades, abaixo do qual, as borrachas são consideradas muito moles ^[41].

Para os resultados de viscosidade Mooney (V_R) verifica-se que a seringueira possui valores médios (89,1) próximos ao da mangabeira (89,3), porém esta com maiores variações, conforme a Figura 4.6.

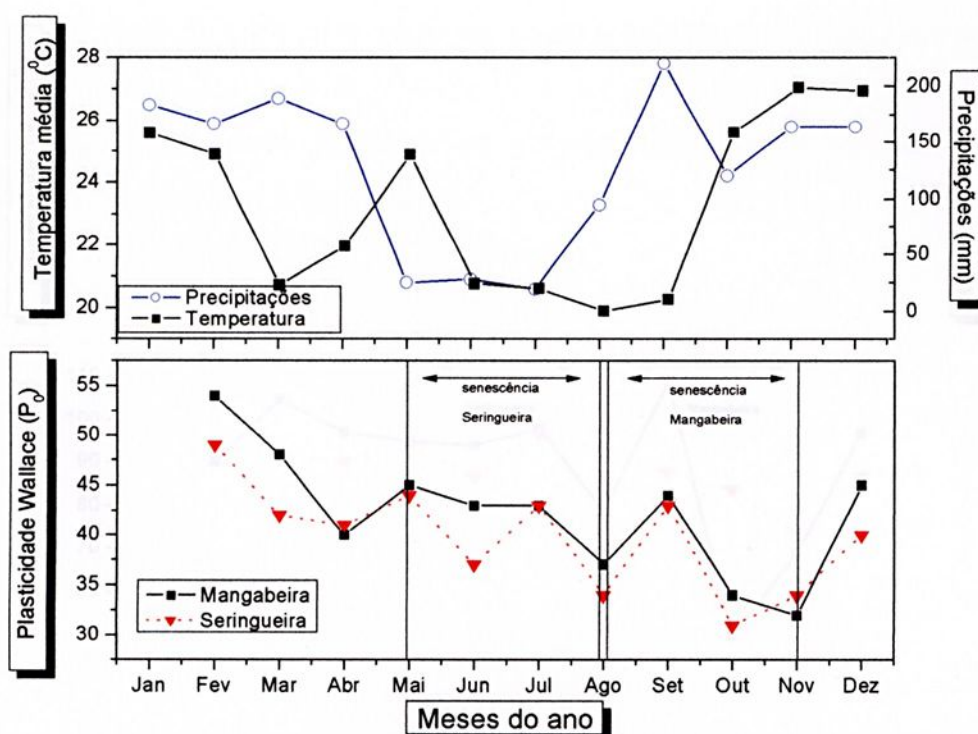


Figura 4.5: Variação da P_0 para as coletas da mangabeira e seringueira realizadas no ano de 2004.

A mangabeira com um valor médio de 42,27 apresentou uma variação de 14,8899%, maior do que o encontrado para a seringueira (C.V. = 13,3308%) que apresentou um valor médio de 39,81. Os resultados de P_0 aqui encontrados mostram que as duas borrachas possuem valores próximos e comportamentos similares, sem demonstrar uma tendência geral de comportamento, estando acima de 30 unidades, abaixo do qual, as borrachas são consideradas muito moles ^[41].

Para os resultados de viscosidade Mooney (V_R) verifica-se que a seringueira possui valores médios (89,1) próximos ao da mangabeira (89,3), porém esta com maiores variações, conforme a Figura 4.6.

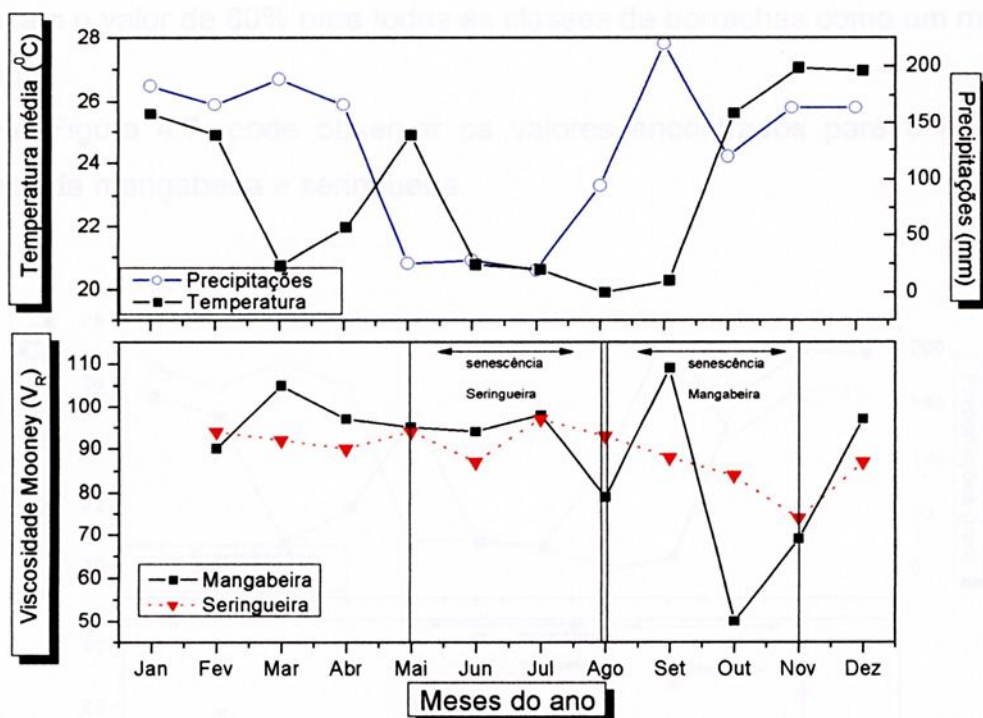


Figura 4.6: Variação da V_R para as coletas da mangabeira e seringueira realizadas no ano de 2004.

As borrachas possuem, em geral, valores elevados de V_R indicando que estas necessitarão de maior trabalho dispensado ao seu processamento ^[9]. Assim, a V_R varia entre as coletas, provavelmente devido a maior ou menor quantidade de constituintes não poliméricos que influenciarão nas características da borracha, como na formação de ligação cruzada e variações na massa molecular e sua distribuição ^[35, 42, 43].

Para as coletas efetuadas, as propriedades P_0 e V_R não apresentam um padrão definido de comportamento frente às variações climáticas e as variações fenológicas da planta (queda das folhas, refohamento, florescimento e frutificação). Resultados similares foram encontrados nos trabalhos desenvolvidos por Moreno ^[26] em clones de seringueira e também por Lê Rox et al. (2000) ^[34] em duas províncias do Camarão.

Os valores de PRI fornecem uma estimativa de resistência a degradação termo-oxidativa da borracha natural ^[35, 40, 41]. Altos valores de PRI indicam uma boa resistência ao aquecimento, que leva a menor degradação termo-oxidativa. As especificações do SMR (Rubber Research Institute of Malaysia, 1979) ^[37],

padronizam o valor de 60% para todas as classes de borrachas como um mínimo necessário.

Na Figura 4.7, pode observar os valores encontrados para o PRI das borrachas da mangabeira e seringueira.

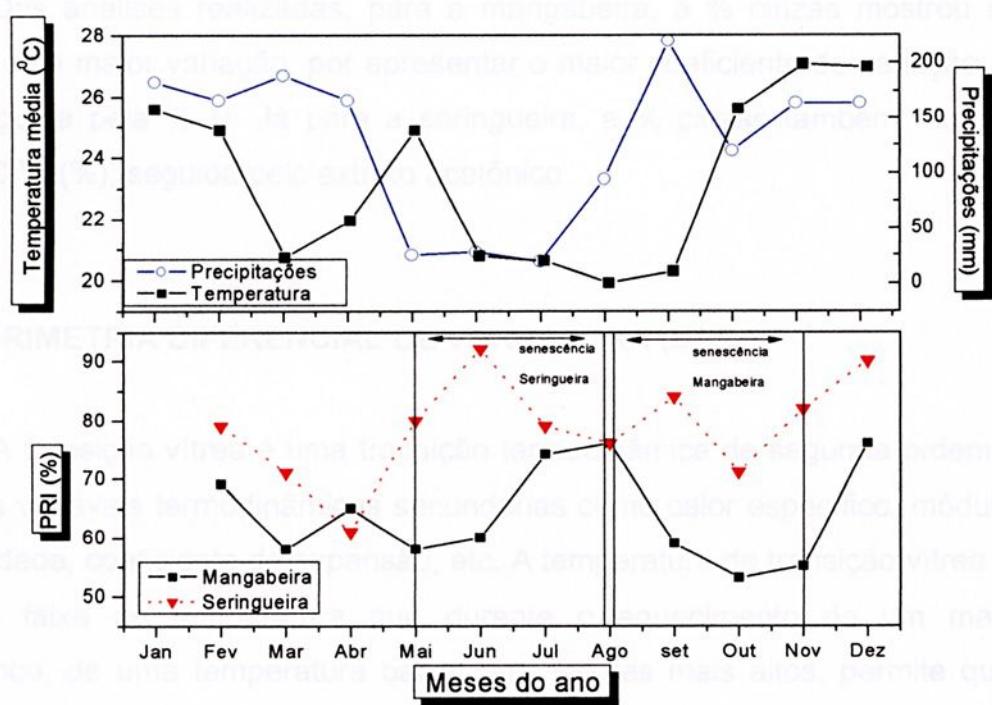


Figura 4.7: Variação do PRI para as coletas da mangabeira e seringueira realizadas no ano de 2004.

Da Tabela 1 – Apêndice A, nota-se que os resultados médios de PRI da mangabeira (63,9) e da seringueira (78,6), estão dentro do exigido pela especificação, mostrando assim que as borrachas possuem qualidades satisfatórias.

Para a indústria pneumática este é o ensaio padrão de maior importância, já que o PRI fornece uma estimativa da resistência a degradação termo-oxidativa da borracha natural, mas não só para a indústria de pneus, mas também para as de artefatos leves, quanto maior a resistência ao aquecimento, melhores às propriedades do produto manufaturado.

As variações observadas nestas propriedades (P_0 , V_R e PRI) são problemas constantes para a indústria de beneficiamento e manufatura da borracha que praticam a mistura de borrachas para adequar a matéria-prima para uma determinada aplicação. O padrão ideal de comportamento dessas

propriedades para a indústria seria uma maior constância ao longo do ano, onde a adequação das propriedades, por meio da mistura de borracha não seria necessária ^[26]. Portanto, a caracterização e avaliação das propriedades tecnológicas em diferentes e novas árvores são de muita importância para a heveicultura e a indústria da borracha natural.

Das análises realizadas, para a mangabeira, a % cinzas mostrou ser o ensaio com maior variação, por apresentar o maior coeficiente de variação (C.V. %), seguida pela % N. Já para a seringueira, a % cinzas também mostrou o maior C.V. (%), seguida pelo extrato acetônico.

4.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A transição vítrea é uma transição termodinâmica de segunda ordem, isto é, afeta variáveis termodinâmicas secundárias como calor específico, módulo de elasticidade, coeficiente de expansão, etc. A temperatura de transição vítrea (T_g), é uma faixa de temperatura que durante o aquecimento de um material polimérico, de uma temperatura baixa para valores mais altos, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade (mudança de conformação) ^[12]. Abaixo de T_g , o polímero está no estado vítreo caracterizado por se apresentar duro, rígido e quebradiço. Geralmente a temperatura de trabalho para a borracha é acima da transição vítrea onde ela pode sofrer deformações acima de 100% quando submetida a uma tensão e retornar à dimensão inicial quando a tensão for aliviada.

Na Figura 4.8 tem-se o termograma das borrachas obtidos a partir do látex da mangabeira e seringueira purificado e não purificado. Verifica-se que a transição vítrea das borrachas ocorre na mesma temperatura por volta de -60°C . Outro fato a se destacar é que em nenhum dos casos a transição vítrea foi influenciada pela parte não polimérica que permaneceu na borracha pelo fato do látex não ter sido purificado.

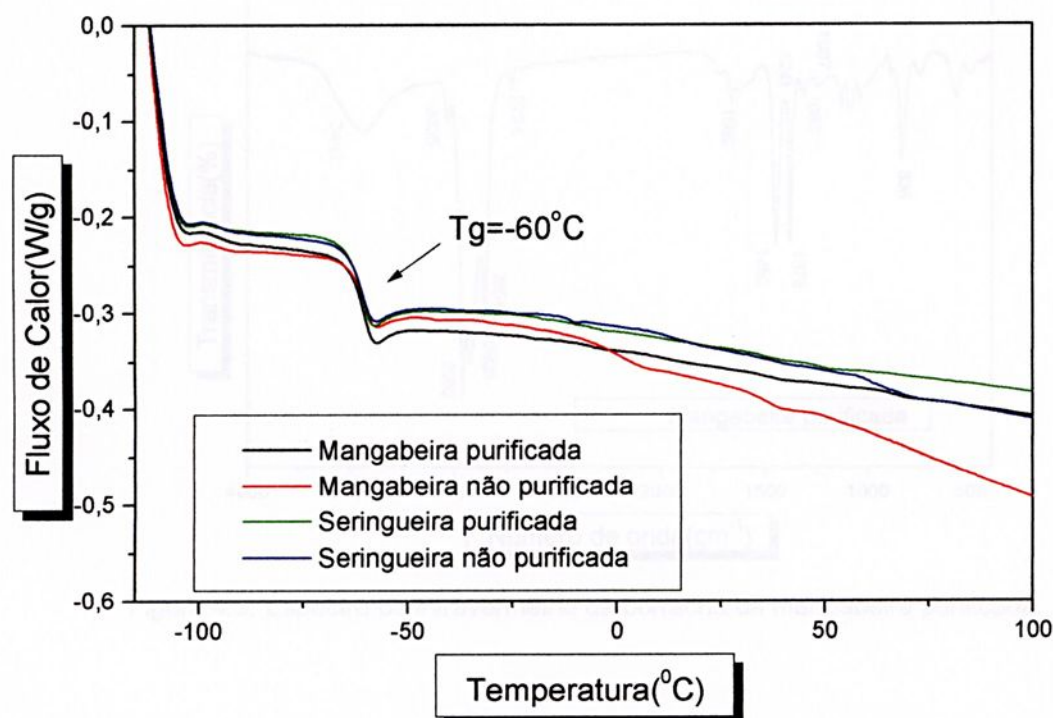


Figura 4.8: Termograma dos filmes de BN purificada e não purificada da mangabeira e da seringueira.

4.4. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

Nas Figuras 4.9 e 4.10 tem-se o espectro FTIR das borrachas obtidas do látex purificado da mangabeira e seringueira, respectivamente. Para melhor comparação, na Figura 4.11 estão todos os espectros na mesma Figura, com o da seringueira com um pequeno deslocamento para baixo em relação à da mangabeira, para melhor visualização.

Figura 4.10: Espectro de infravermelho da borracha da seringueira purificada.

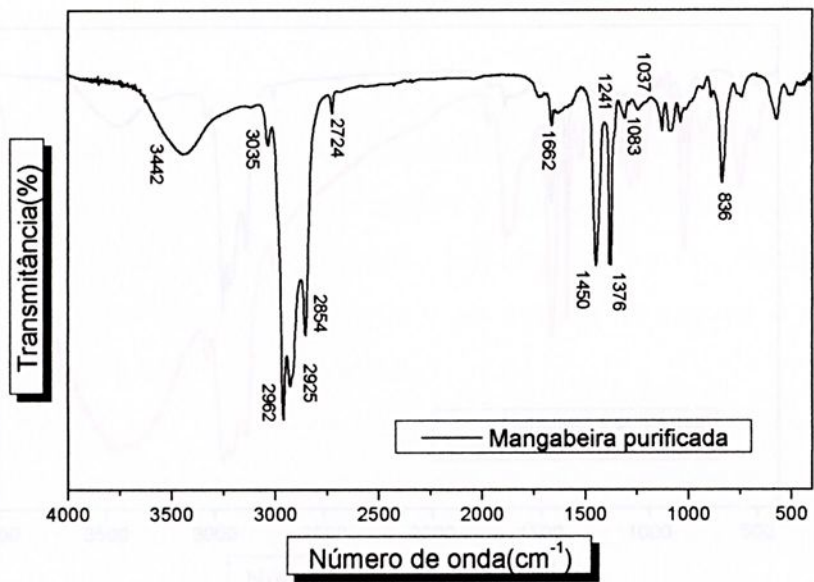


Figura 4.9: Espectro de infravermelho da borracha da mangabeira purificada.

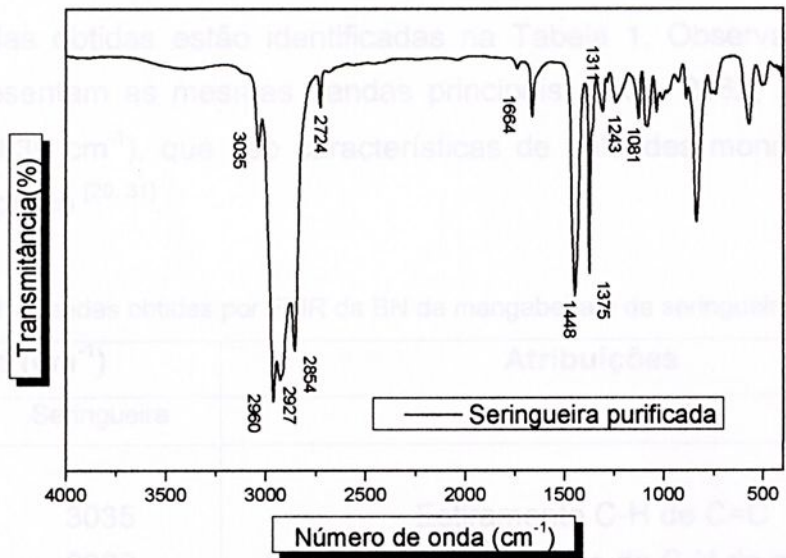


Figura 4.10: Espectro de infravermelho da borracha da seringueira purificada.

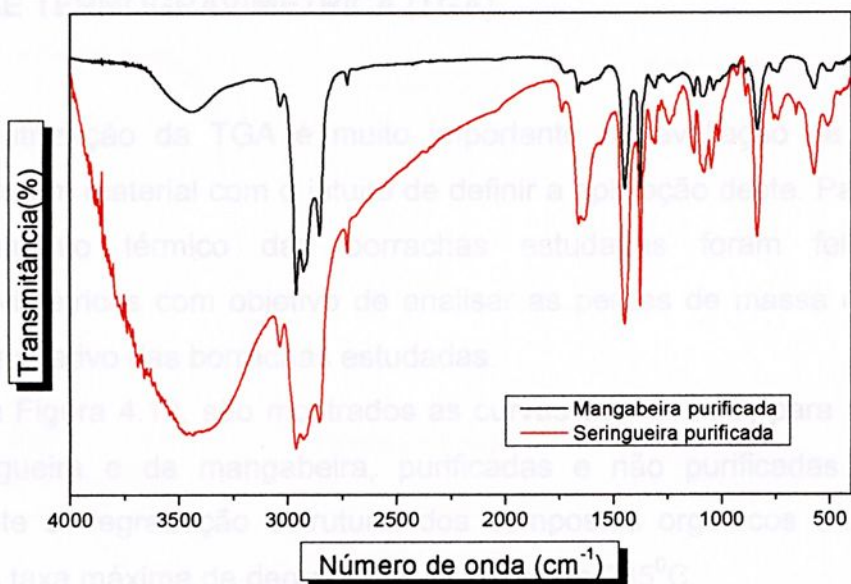


Figura 4.11: Espectro de infravermelho das borrachas da mangabeira e seringueira purificadas.

As bandas obtidas estão identificadas na Tabela 1. Observa-se que os espectros apresentam as mesmas bandas principais (3035, 2962, 2854, 1662, 1450, 1376 e 836 cm^{-1}), que são características de unidades monoméricas do cis-1,4-poli-isopreno [20, 31].

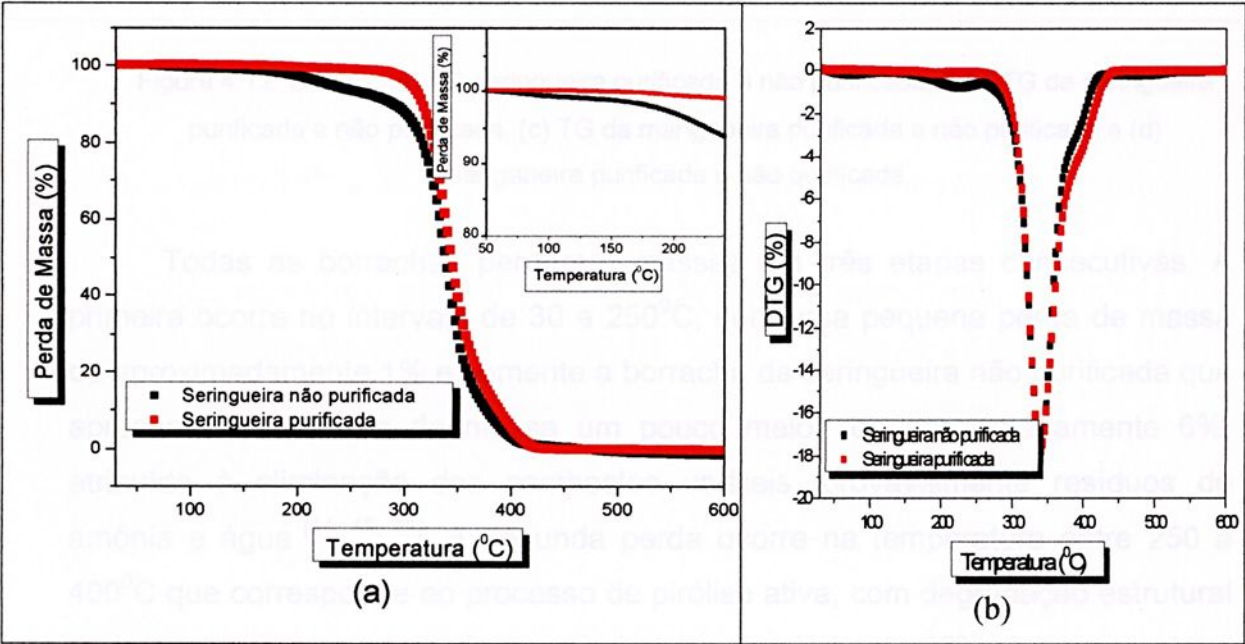
Tabela 1 - Bandas obtidas por FTIR da BN da mangabeira e da seringueira

Nº de onda (cm^{-1})		Atribuições
Mangabeira	Seringueira	
3035	3035	Estiramento C-H de C=C
2962	2960	Estiramento assimétrico de C-H de grupo CH_3
2930	2927	Estiramento assimétrico de C-H de grupo CH_2
2854	2854	Estiramento simétrico de C-H de grupo CH_3
1662	1664	Estiramento C=C de dupla ligação substituída
1450	1448	Deformação C-H de CH_2 fora do plano
1376	1375	Deformação C-H de CH_3 fora do plano
836	837	Deformação C=C de dupla ligação substituída

4.5. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A utilização da TGA é muito importante na avaliação da estabilidade térmica de um material com o intuito de definir a aplicação deste. Para verificar o comportamento térmico das borrachas estudadas foram feitos estudos termogravimétricos com objetivo de analisar as perdas de massa e o processo termodegradativo das borrachas estudadas.

Na Figura 4.12, são mostrados as curvas de TG/DTG, para as borrachas da seringueira e da mangabeira, purificadas e não purificadas. Observa-se claramente a degradação estrutural dos compostos orgânicos das borrachas, com uma taxa máxima de degradação por volta de 335°C.



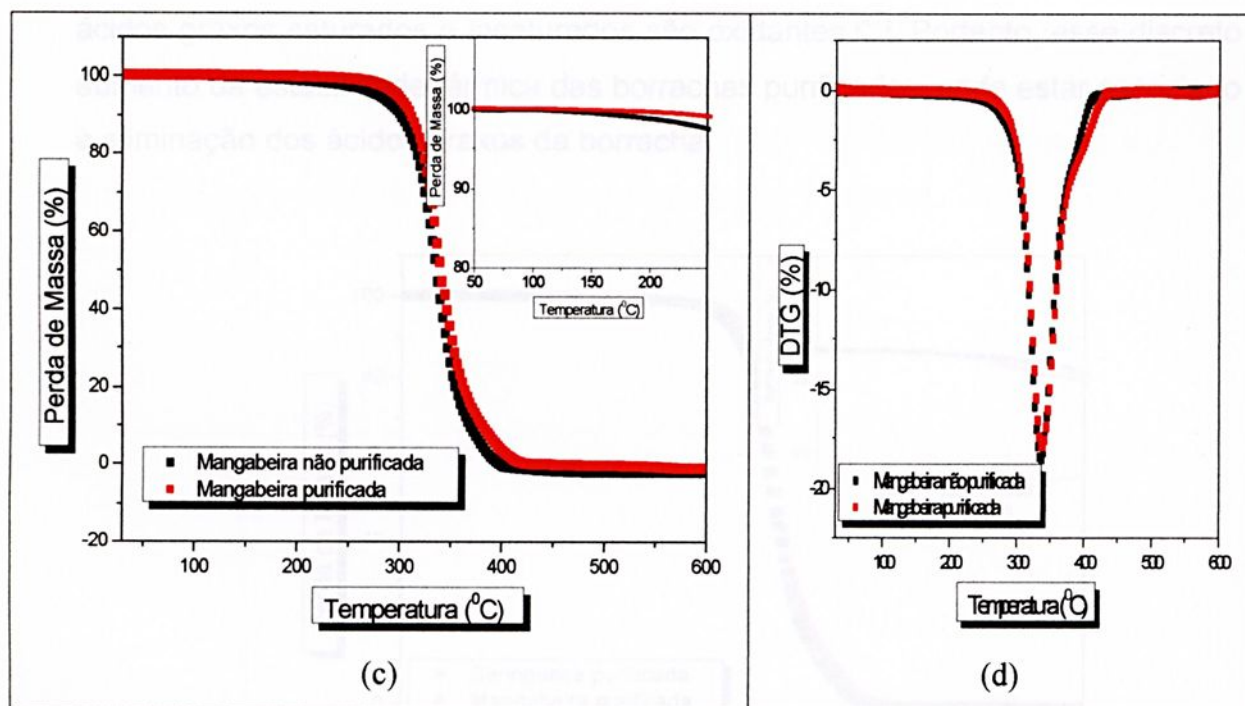


Figura 4.12: Curvas: (a) TG seringueira purificada e não purificada, (b) DTG da seringueira purificada e não purificada, (c) TG da mangabeira purificada e não purificada e (d) mangabeira purificada e não purificada.

Todas as borrachas perderam massas em três etapas consecutivas. A primeira ocorre no intervalo de 30 a 250°C, com uma pequena perda de massa de aproximadamente 1% e somente a borracha da seringueira não purificada que apresenta uma perda de massa um pouco maior, de aproximadamente 6%, atribuído à eliminação dos compostos voláteis, provavelmente resíduos de amônia e água [44, 45, 46]. A segunda perda ocorre na temperatura entre 250 a 400°C que corresponde ao processo de pirólise ativa, com degradação estrutural da borracha, e uma perda de massa de aproximadamente 97%. A terceira etapa a decomposição final da borracha e dos compostos formados nas etapas anteriores evidenciada às temperaturas acima de 400°C [45].

A Figura 4.13 mostra as curvas de perda de massa (%) em relação à temperatura das borrachas da seringueira e da mangabeira purificadas. Tanto para a borracha da mangabeira como a da seringueira, principalmente, observa-se que a borracha purificada possui uma estabilidade térmica discretamente superior. Os constituintes não borracha possuem capacidades oxidantes e antioxidantes. Os aminofosfolipídios, as aminas e os primeiro termos da série alifática dos amino ácidos possuem ação antioxidante, enquanto que a uréia, os

ácidos graxos saturados e insaturados são oxidantes ^[47]. Portanto, esse discreto aumento da estabilidade térmica das borrachas purificadas, pode estar associado à eliminação dos ácidos graxos da borracha.

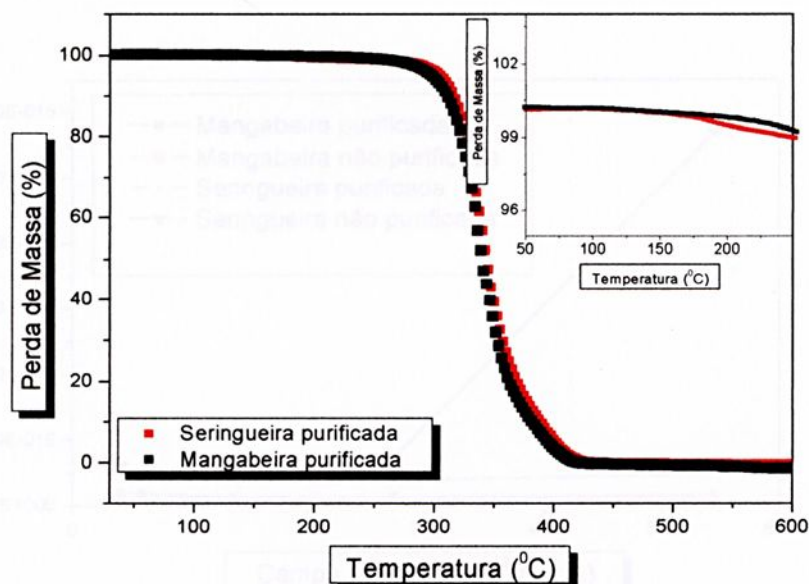


Figura 4.13: Curvas de TGA das borrachas da seringueira e mangabeira purificadas.

Dos resultados obtidos das análises termogravimétricas, verifica-se que ocorrem regiões de perda de massa em função da temperatura para todas as borrachas, mas que estas borrachas são estáveis termicamente até 250°C, não apresentando praticamente perdas de massas consideráveis até esta temperatura.

4.6. MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Para a realização destas medidas, primeiramente foi feito um tratamento térmico por 1 hora a 80°C para eliminar possíveis componentes voláteis. Em seguida a amostra foi colocada entre dois eletrodos conectados a uma fonte de tensão e um eletrômetro como descrito no item 3.9.1. Uma tensão foi então aplicada na amostra e a corrente medida em função do tempo. Em seguida a amostra foi colocada em curto por 20 minutos e novamente uma nova tensão foi aplicada. Este procedimento foi adotado para 5 diferentes valores de tensão. A

condutividade elétrica e o campo elétrico foram calculados usando a expressão (3.6) e (3.4), respectivamente.

Na Figura 4.14 é mostrado o gráfico da condutividade em função do campo elétrico aplicado, que variou de 40 a 545 $\times 10^2$ V/cm.

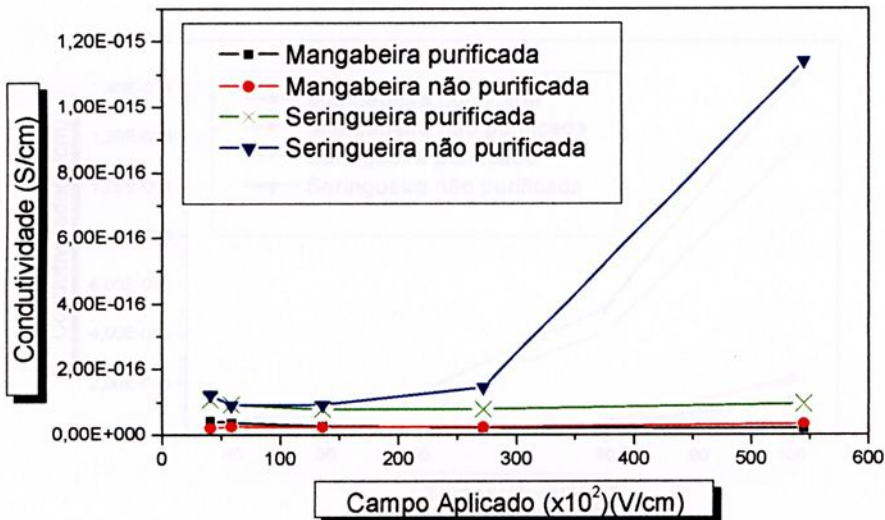


Figura 4.14: Condutividade das borrachas em função do campo aplicado.

Observa-se que a condutividade das borrachas estudadas não variou muito em função do campo aplicado, mantendo-se na ordem de 10^{-17} S/cm. Somente no caso da seringueira não purificada que apresentou um aumento de aproximadamente duas ordens de grandeza no valor da condutividade com o aumento do campo elétrico. Atribuímos esta diferença devido a metabólicos de baixo peso molecular existentes no látex cru que para a seringueira parecem ser mais "volátil" do que para a mangabeira, como mostrado nas medidas de TGA.

Medidas de condutividade elétrica em função da temperatura também foram feitas pelo método de duas pontas. Neste caso, o procedimento adotando foi o mesmo que o anterior, isto é, ao final de cada medida a amostra foi colocada em curto. O campo elétrico aplicado foi constante em todas as temperaturas, com um valor de 272×10^2 V/cm. A condutividade foi calculada usando a expressão (3.6).

Na Figura 4.15 tem-se o gráfico da condutividade em função da temperatura. Nota-se que a condutividade da borracha da seringueira teve maior dependência da temperatura do que a da mangabeira, tendo um aumento de

uma ordem de grandeza da temperatura ambiente até 100°C. A condutividade da borracha da mangabeira teve um leve aumento com o aumento da temperatura.

Esses resultados mostram que as borrachas tanto da seringueira bem como da mangabeira estão na faixa de isolante elétrico ^[48] mesmo para campos elétricos e temperatura relativamente altos.

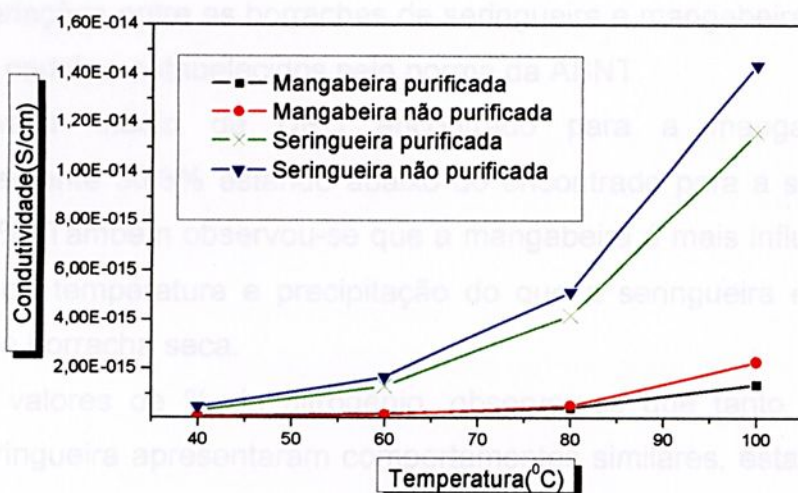


Figura 4.15: Condutividade das borrachas em função da temperatura.

Os valores de % de cinzas obtidos, não excederam o limite máximo de 0,5% de cinzas, valor máximo recomendado pela norma de ABNT. A seringueira tem a maior correlação com temperatura ($r=0,1852$) em relação a mangabeira ($r=0,1465$).

A mangabeira apresenta valores maiores de % de extrato acetônico do que a seringueira, e também apresentou menor coeficiente de variação. Com estes resultados, a borracha da seringueira é considerada de boa qualidade porque se enquadra dentro dos limites internacionais estabelecidos, e a mangabeira, por possuir valores de extrato acetônico, pouco acima desse limite, mostrou uma possível influência negativa em borrachas vulcanizadas.

Para as análises de Plasticidade Wallace (P_1) a mangabeira apresentou um valor médio de 42,27 e a seringueira um valor médio de 39,81. Para os resultados de V_2 verificou-se que a seringueira possui os maiores valores médios (39,1) próximos ao da mangabeira (39,3), porém está com maiores variações. Para as coletas efetuadas, as propriedades P_1 e V_2 não apresentaram um padrão definido de comportamento frente às variações climáticas e as variações fenológicas da planta. Tanto para a mangabeira como para a seringueira, as

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos dos ensaios padrões mostraram que não há grandes variações entre as borrachas de seringueira e mangabeira, estando eles dentro dos padrões estabelecidos pela norma da ABNT.

O valor médio de DRC encontrado para a mangabeira foi de aproximadamente 30,3% estando abaixo do encontrado para a seringueira que foi de 41,6%. Também observou-se que a mangabeira é mais influenciada pelas condições de temperatura e precipitação do que a seringueira em relação ao conteúdo de borracha seca.

Nos valores de % de nitrogênio, observou-se que tanto a mangabeira como a seringueira apresentaram comportamentos similares, estando abaixo de 0,6% que caracteriza o teor máximo para uma borracha, segundo os padrões de qualidade da SMR.

Os valores de % de cinzas obtidos, não excederam o limite máximo de 0,5% de cinzas, valor máximo recomendado pela norma da ABNT. A seringueira tem a maior correlação com temperatura ($r=0,1862$) em relação a mangabeira ($r=0,1465$).

A mangabeira apresenta valores maiores de % de extrato acetônico do que a seringueira, e também apresentou menor coeficiente de variação. Com estes resultados, a borracha da seringueira é considerada de boa qualidade porque se enquadra dentro dos limites internacionais estabelecidos, e a mangabeira, por possuir valores de extrato acetônico, pouco acima desse limite, mostrou uma possível influência negativa em borrachas vulcanizadas.

Para as análises de Plasticidade Wallace (P_0) a mangabeira apresentou um valor médio de 42,27 e a seringueira um valor médio de 39,81. Para os resultados de V_R verificou-se que a seringueira possui os maiores valores médios (89,1) próximos ao da mangabeira (89,3), porém esta com maiores variações. Para as coletas efetuadas, as propriedades P_0 e V_R não apresentaram um padrão definido de comportamento frente às variações climáticas e as variações fenológicas da planta. Tanto para a mangabeira como para a seringueira, os



valores de P_0 e V_R estão dentro dos exigidos pelas indústrias. Para o PRI, notou-se que os resultados médios da mangabeira (63,9) e da seringueira (78,6), estão dentro do exigido pela especificação.

Quanto às propriedades físicas das borrachas estudadas, observou pelo termograma de DSC, que a transição vítrea das borrachas ocorreu na mesma temperatura por volta de -60°C , e em nenhum dos casos a transição vítrea foi influenciada pela parte não polimérica que permaneceu na borracha pelo fato do látex não ter sido purificado.

A espectroscopia de FTIR mostrou que a borracha de mangabeira apresenta as mesmas bandas características de unidades monoméricas do cis-1,4-poli-isopreno da seringueira.

Das análises termogravimétricas verificou-se que a borracha da mangabeira purificada e não purificada mostrou ser mais estável termicamente do que as da seringueira, respectivamente. Para as borrachas, purificadas ou não, a degradação máxima ocorreu por volta de 335°C .

A condutividade elétrica medida para a mangabeira em temperatura ambiente foi da ordem de 10^{-16} S/cm, mesma ordem de grandeza encontrada para a seringueira. Para temperaturas maiores a borracha da mangabeira é mais estável enquanto que a da seringueira sua condutividade aumentou uma ordem de grandeza. Tanto a seringueira quanto a mangabeira estão na faixa de isolante elétrico mesmo para campos elétricos e temperatura relativamente altos.

Assim, estes resultados indicam que a borracha obtida do látex da mangabeira possui qualidades para ser utilizadas em aplicações comerciais.



SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Como trabalhos futuros, sugerimos estudo para avaliação do desempenho mecânico através de medidas de ensaios mecânicos, e formulações adequadas para vulcanização das borrachas da seringueira e da mangabeira para comparações.

- [1] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Borracha natural. NBR 11597. Rio de Janeiro, 1996.
- [2] CORNISH, K. Similarities and differences in rubber biochemistry among plant species. *Phytochemistry*, v. 57, p. 1123-1134, 2001.
- [3] NEHML, J. M. D. et al. (Coord.). AGRICULTURAL, 2005. Anuário da Agricultura Brasileira. São Paulo: FNP Consultoria & comércio Ltda, p.45-453, 2005.
- [4] CORNISH, K.; LYTLE, C.D. Viral impermeability of hypoallergenic, low protein, guayule latex films. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 47, p. 434-437, 1999.
- [5] CORNISH, K.; MYERS, M. D.; KELLEY, S. B. Latex quantification in homogenate and purified latex samples from various plant species using near infrared reflectance spectroscopy. *Industrial Crops and Products*, v. 19, p. 283-296, 2004.
- [6] DIERIG, D.A.; RAY, D.T.; COFFELT, T.A.; NAKAYAMA, F.S.; LEAKE, G.S.; LÖRENZ, G. Measurability of height, width, resin, rubber, and latex in guayule (*Parthenium argentatum*). *Industrial Crops and Products*, v. 13, p. 229-238, 2001.
- [7] MORENO, R.M.B.; FERREIRA, M.; GONÇALVES, P. S.; MATTOSO, L.H.C. Avaliação do látex e da borracha natural de clones de seringueira no estado de São Paulo. *Pesq. Agropec. Bras.*, Brasília, v. 38, n. 5, p. 538-550, 2003.
- [8] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Borracha natural. NBR 11597. Rio de Janeiro, 1996.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SANTOS, E.F.; FEITOSA, J.P.A.; RICARDO, N.M.P.S. **Microestrutura, massa molar e comportamento térmico da borracha natural (BN) da Mangabeira (*Hancornia speciosa*)**. Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros/IX International Macromolecular Colloquium - CD-ROM., Gramado - RS, 2001.
- [2] CORNISH, K. Similarities and differences in rubber biochemistry among plant species. **Phytochemistry**, v. 57, p. 1123–1134, 2001.
- [3] NEHMI, I. M. D et al (Coords). **AGRIANUAL, 2005**: Anuário da Agricultura Brasileira. São Paulo: FNP Consultoria & comercio Ltda, p.45-453, 2005.
- [4] CORNISH, K.; LYTLE, C.D. Viral impermeability of hypoallergenic, low protein, guayule latex films. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 47, p. 434-437, 1999.
- [5] CORNISH, K.; MYERS, M. D.; KELLEY, S. S. Latex quantification in homogenate and purified latex samples from various plant species using near infrared reflectance spectroscopy. **Industrial Crops and Products**, v. 19, p. 283–296, 2004.
- [6] DIERIG, D.A.; RAY, D.T.; COFFELT, T.A.; NAKAYAMA, F.S.; LEAKE, G.S.; LORENZ, G. Heritability of height, width, resin, rubber, and latex in guayule (*Parthenium argentatum*). **Industrial Crops and Products**, v. 13, p. 229–238, 2001.
- [7] MORENO, R.M.B.; FERREIRA, M.; GONÇALVES, P. S.; MATTOSO, L.H.C. Avaliação do látex e da borracha natural de clones de seringueira no estado de São Paulo. **Pesq. Agropec. Bras.**, Brasília, v. 38, n. 5, p. 538-590, 2003.
- [8] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Borracha natural**. NBR 11597. Rio de Janeiro, 1996.



- [9] WISNIEWSKI, R. **Látex e borracha**. Informe Técnico 4, Belém: Faculdade de Ciências Agrárias do Pará, p. 171, 1983.
- [10] MANO, E.B.; MENDES, L.C. **Introdução a Polímeros**. Edgard Blücher, 2 ed., 1999.
- [11] QMCWEB – A página da química, Disponível em: www.qmc.ufsc.br/qmcweb/exemplar14.html. Acesso em 20 de setembro de 2004.
- [12] CANEVAROLO Jr., S. V. **Ciência dos Polímeros**, Artliber Editora Ltda, 2002.
- [13] TANAKA, Y. **Terpenoids. Methods in Plant Biochemistry**. New York: B.V. Charlwood, D.V. Banthorpe Ed., v. 7, p. 519, 1991.
- [14] TANAKA, Y. Recent Advances in Structural Characterization of Elastomers. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 64, n. 3, p. 325-385, 1991.
- [15] TANAKA, Y. Structure and biosynthesis mechanism of natural polyisoprene. **Prog. Polym. Sci.**, v. 14, p. 339-371, 1989.
- [16] ESCÓCIO, V. A.; MARTINS, A. F.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Influência da Mica nas Propriedades Mecânicas e Dinâmico-Mecânicas de Composições de Borracha Natural. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 2, p. 130-134, 2003.
- [17] COSTA, H. M. DA C.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Aspectos Históricos da Vulcanização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 2, p. 125-129, 2003.
- [18] Playtex Indústria e Comércio. História da borracha. Disponível em: <http://www.playtex.com.br/historia.htm>. Acesso em 12 ago. 2004.



- [19] Mucambo. História da borracha. Disponível em: http://www.mucambo.com.br/mapamucambo/historiaBorracha_Mucambo.asp. Acesso em 12 ago. 2004.
- [20] OLIVEIRA, S. B. de. **Caracterização de elastômeros naturais provenientes de plantas do cerrado: Tiborna (*Himatanthus obovatus*) e Mangabeira (*Hancornia speciosa*)**. Goiânia, 2001. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Goiás.
- [21] Borracha Natural Brasileira. Disponível em: <http://www.borrachanatural.agr.br/borrachaviaemail/editorial/030604.php>. Acesso em 19 de janeiro de 2005.
- [22] GAMIEIRO, A. H. **Mercado Mundial da Borracha Natural**. Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada/ ESALQ/USP, 2002.
- [23] GONÇALVES, P. de S. Uma história de sucesso: a seringueira no Estado de São Paulo. **O Agrônomo**, v. 54, n. 1, p. 6-14, 2002.
- [24] ENG, AIK-HWEE.; TANAKA, Y. Structure of Natural Rubber. **Polymer Science**, v. 3, p. 493-513, 1993.
- [25] Revista da terra. Seringueira. Disponível em: <http://www.revistadaterra.com.br/seringueira.php>. Acesso em 12 ago.2004.
- [26] MORENO, R. M. B. **Avaliação e monitoramento das propriedades do látex e da borracha natural de clones de seringueira recomendados para o plantio no planalto do Estado de São Paulo**. São Carlos, 2002. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos.
- [27] Clube da semente do Brasil. Mangabeira. Disponível em : <http://www.clubedasemente.org.br/mangabeira.html>. Acesso em 12 ago. 2004.



- [28] VIEIRA NETO, R.D. **Revista Brasileira de Fruticultura**, n. 20, p. 265, 1998.
- [29] MARINHO, J.R.D.; TANAKA, Y. Structural characterization of wild rubbers: Protein and Ester content. **J. Rubb. Res.**, v. 3, n. 4, p. 193-199, 2000.
- [30] MARINHO, J.R.D. Produção de borracha pela Mangabeira: efeito do clima. **Cultura Agrônômica**, v. 8, n. 1, p. 143-153, 1999.
- [31] MARINHO, J.R.D. **Microestrutura de cis-poli-isoprenos de lattices naturais**. Rio de Janeiro, 1992. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- [32] HERNANDEZ, F.B.T, Dados agrometeorológicos - Weather Database – gerados pela UNESP de Ilha Solteira, disponível em; <http://www.agr.feis.unesp.br/clima.php>. Acesso em 20 de jan. 2005.
- [33] D'AUZAC, J.; JACOB, J.L; CHRESTIN, H. **Physiology of rubber tree latex**. Boca Raton: CRC Press, p. 469, 1989.
- [34] LE ROUX, Y.; EHABE, E.; SAINTE-BEUVE, J.; NKENGAFAC, J.; NKENG, J.; NGOLEMASANGO, F.; GOBINA, S. Seasonal and clonal variation in the latex and raw rubber of *Hevea brasiliensis*. **Journal of Rubber Research**, Kuala Lumpur, v. 3, n. 3, p. 142-156, 2000.
- [35] ESAH, Y. Clonal characterization of latex and rubber properties. **Journal of Natural Rubber Research**, Kuala Lumpur, v. 5, n. 1, p. 52-80, 1990.
- [36] ORTOLANI, A.; SENTELHAS, P.C.; CAMARGO, M.B.P.; PEZZOPANE, J.E.M.; GONÇALVES, P.S. Modelos agrometeorológicos para estimativa da produção anual e sazonal de látex em seringueira. **Revista Brasileira de Agrometeorologia**, v. 4, n. 1, p. 147-150, 1996.

- [37] RUBBER RESEARCH INSTITUTE OF MALAYSIA (Kuala Lumpur, Malaysia). **Revisions to standard Malaysian rubber scheme.** Kuala Lumpur,. (SMR Bulletin, 9), p. 110, 1979.
- [38] ORTOLANI, A. A. **Fatores climáticos condicionantes da produção de látex da seringueira.** I Ciclo de palestras sobre Heveicultura Paulista, Barretos-SP, 1998.
- [39] HASMA, H. Composition of lipids in latex of *Hevea brasiliensis* clone RRRIM 501. **Journal of Natural Rubber Research**, v. 1, n. 30, p. 93-98, 1986.
- [40] BATEMAN, D.; SEKAHAR, B.C. Significance of PRI in raw and vulcanized natural rubber. **Journal of Rubber Research of Malaysia**, v. 19, n. 3, p. 133-140, 1966.
- [41] NAIR, S. Dependence of bulk viscosities (Mooney and Wallace) on molecular parameters of natural rubber. **Journal of the Rubber Research Institute of Malaysia**, Kuala Lumpur, v. 23, n. 1, p. 76-86, 1970.
- [42] YIP, E.; SUBRAMANIAM, A. Characterization of variability in properties of clonal latex concentrates and rubbers. **Journal of Rubber Research Institute of Malaysia**, v. 32, n. 1, p. 347-368, 1985.
- [43] TANGPAKDEE, J.; TANAKA, Y. Characterization of sol and gel in *Hevea* natural rubber. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 70, p. 707-713, 1997.
- [44] OLIVEIRA, L. C. S.; ARRUDA, E. J.; COSTA, R. B.; GONÇALVES, P. S.; DELBEN, A. Evaluation of latex from five *Hevea* clones grown in São Paulo State, Brazil. **Thermochimica Acta**, v. 398, p. 259-263, 2003.
- [45] CUI, H.; YANG, J.; LIU, Z. Thermogravimetric analysis of two Chinese used tires. **Thermochimica Acta**, v. 333, p. 173-175, 1999.



[46] MATHEW, A. P.; PACKIRISAMY, B.; THOMAS, S. Studies on the thermal stability of natural rubber/polystyrene interpenetrating polymer networks: thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 72, p. 423-439, 2001.

[47] Na-Ranong, N.; Livonnière, H.; Jacob, J. L. Plantation, **Research and Development**, v. 2, p. 44-54, 1995.

[48] CANEVAROLO, S. V., **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, Editora: Artliber, 448p.

TIPOS DE ARVORES						
Ensaio padrão	Mangabeira			Sanguêira		
	$\bar{x}$	s	C.V.(%)	$\bar{x}$	s	C.V.(%)
DRC (%)	30,3	3,668	12,0818	41,6	1,433	3,442
% N	0,085	0,025	38,4615	0,307	0,035	11,4006
% cinzas	0,1053	0,0752	71,4150	0,1444	0,043	29,7783
Extrato acetônico (%)	6,901	0,892	12,9258	2,590	0,5455	21,0617
P _h (%)	42,27	6,294	14,8899	39,91	5,307	13,3308
PRJ (%)	63,9	8,537	13,3599	78,6	8,557	11,2684
V _R	89,3	17,165	19,2217	89,1	6,315	7,087

APÊNDICE A

A Tabela 1 abaixo, apresenta as médias aritméticas ($\bar{x}$), os desvios padrão (s) e os coeficientes de variação (C.V. %) dos ensaios padrões de DRC (%), % N, % de cinzas, extrato acetônico (%), plasticidade Wallace (P₀), índice de retenção plasticidade (PRI %) e viscosidade Mooney (V_R) para as coletas das árvores da mangabeira e da seringueira.

Tabela 1: Dados estatísticos da Mangabeira e Seringueira.

TIPOS DE ÁRVORES						
Ensaio padrão	Mangabeira			Seringueira		
	$\bar{x}$	s	C.V.(%)	$\bar{x}$	s	C.V.(%)
DRC (%)	30,3	3,668	12,0816	41,6	1,433	3,442
% N	0,065	0,025	38,4615	0,307	0,035	11,4006
% cinzas	0,1053	0,0752	71,4150	0,1444	0,043	29,7783
Extrato acetônico (%)	6,901	0,892	12,9256	2,590	0,5455	21,0617
P ₀ (%)	42,27	6,294	14,8899	39,81	5,307	13,3308
PRI (%)	63,9	8,537	13,3599	78,6	8,857	11,2684
V _R	89,3	17,165	19,2217	89,1	6,315	7,087

APÊNDICE B

As Tabelas de 1 a 3 apresentam as correlações lineares entre as variáveis DRC, % nitrogênio (N), % extrato acetônico (Ext), % cinzas (Cin), plasticidade Wallace (P0), índice de retenção plasticidade (PRI) e viscosidade Mooney (Vr) para as árvores da mangabeira e da seringueira e as variáveis temperatura (Temp) e precipitação (Precip).

Tabela 1: Correlações lineares (Parte 1)

	DRCMan	DRCSer	%Nman	%Nser	ExtMan	ExtSer	CinMan	CinSer
DRCMan	1	0,2369	-0,1799	-0,0914	-0,0030	-0,0544	0,5484	0,5308
DRCSer		1	0,4605	0,3517	0,7445	-0,3387	0,0477	0,1547
%Nman			1	0,7939	0,4368	0,1092	-0,5639	-0,4145
%Nser				1	0,2224	-0,1970	-0,6757	-0,5065
ExtMan					1	-0,2751	-0,2664	-0,2980
ExtSer						1	0,2523	0,1456
CinMan							1	0,9455
CinSer								1
P0Man								
P0Ser								
PRIMan								
PRIser								
VrMan								
VrSer								
Temp								
Precip								

Tabela 2: Correlações lineares (Parte 2)

	P0Man	P0Ser	PRIMan	PRISer	VrMan	VrSer
DRCMan	0,4284	0,3222	0,7164	0,2630	0,1486	0,1840
DRCSer	-0,2983	-0,2199	0,4710	-0,0666	-0,3965	-0,0623
%Nman	-0,6800	-0,7236	0,0398	0,1061	-0,5336	-0,3958
%Nser	-0,4391	-0,6023	0,1838	0,2381	-0,1786	-0,3420
ExtMan	-0,5425	-0,4014	0,2753	0,0293	-0,4591	-0,1609
ExtSer	0,3121	0,2558	-0,2708	0,0989	0,0122	0,1691
CinMan	0,6493	0,6402	0,1353	-0,0283	0,0443	0,3034
CinSer	0,5769	0,5566	0,4710	0,0012	0,0011	0,2953
P0Man	1	0,8938	0,2871	0,1741	0,6931	0,6508
P0Ser		1	0,2600	0,0367	0,7429	0,6271
PRIMan			1	0,1370	0,2978	0,5287
PRISer				1	0,1779	-0,1906
VrMan					1	0,5273
VrSer						1
Temp						
Precip						

Tabela 3: Correlações lineares (Parte 3)

	Temp	Precip
DRCMan	0,0928	0,1774
DRCSer	0,2074	0,2428
%Nman	0,0132	0,2277
%Nser	0,2158	0,0537
ExtMan	-0,2766	0,3144
ExtSer	-0,1223	0,3077
CinMan	0,1465	0,2247
CinSer	0,1862	0,1278
P0Man	0,0926	-0,1541
P0Ser	0,1053	-0,1252
PRIMan	-0,1415	-0,1882
PRISer	-0,2338	0,1621
VrMan	0,1071	-0,4929
VrSer	-0,3450	-0,5323
Temp	1	0,1516
Precip		1

unesp 

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JULIO DE MESQUITA FILHO"

Campus de Ilha Solteira
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais
Av. Brasil Centro, 56 - Centro
15.385-000 Ilha Solteira - SP
www.fqm.feis.unesp.br

