

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“AVALIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA BORRACHA
NATURAL DE DIFERENTES CLONES DE SERINGUEIRA
CULTIVADOS NOS ESTADOS DE MATO GROSSO E
BAHIA”**

Patrini Danielle Galiani

Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-
QUÍMICA.

**Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Co-Orientador: Prof. Dr. José Antonio Malmonge
Bolsista CNPq**

**São Carlos - SP
2010**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

G156ac

Galiani, Patrini Danielle.

Avaliação e caracterização da borracha natural de diferentes clones de seringueira cultivados nos estados de Mato Grosso e Bahia / Patrini Danielle Galiani. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

178 f.

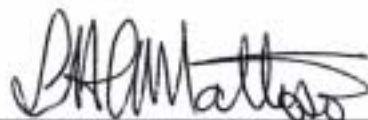
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Físico-química. 2. Borracha natural. 3. Propriedades tecnológicas. 4. Degradação. I. Título.

CDD: 541 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

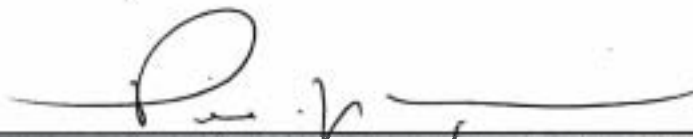
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado da candidata **Patrini Danielle Galiani**, realizada em 02 de março de 2010:*



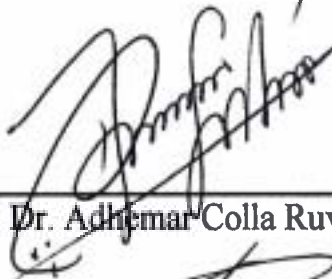
Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso



Profa. Dra. Mariselma Ferreira



Dr. Paulo de Souza Gonçalves



Prof. Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho



Prof. Dr. Ronaldo Censi Faria

Dedico este trabalho às pessoas mais importantes na minha vida - admiráveis em sua essência. Meus pais Luzia e Nelson, meu irmão Ricardo e meu noivo Régis. Agradeço pelo incentivo, apoio, dedicação e paciência.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso pela orientação e colaboração.

Ao Prof. Dr. José Antonio Malmonge pela co-orientação e amizade.

À Embrapa Instrumentação Agropecuária, pela estrutura cedida para o desenvolvimento do trabalho e aos funcionários pela organização e apoio, em especial ao Renê de Oste pela ajuda nos laboratórios e à Mariana Carneiro pela colaboração nas análises estatísticas.

Às unidades agrícolas da Michelin (PEM e PMB) e ao Pólo Regional de Desenvolvimento Tecnológico dos Agronegócios do Centro-Norte Paulista, pelas amostras fornecidas.

Ao Gilberto Batista de Souza e à Cristina Picchi, da Embrapa Pecuária Sudeste, pela colaboração e auxílio nas análises de minerais.

À Jenny Brichta, do United States Department of Agriculture (USDA), pela colaboração na realização das análises de GPC.

Aos colegas da Embrapa, Rogério e Maria Alice pelas valiosas discussões, pelo conhecimento, companheirismo e amizade.

Aos professores e colegas da Química – UFSCar e da Embrapa CNPdia.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

LISTA DE ABREVIATURAS

Ác. Ácido

AG Ano agrícola

ATR Reflectância total atenuada

BN Borracha natural

CN Coagulação natural do látex; **CQ** Coagulação química do látex

CNTL Coagulação natural do látex em tigela limpa

CNTR Coagulação natural do látex em tigela reutilizada

CQTL Coagulação química do látex em tigela limpa

CQTR Coagulação química do látex em tigela reutilizada

DMM Distribuição de massa molar

DRC Conteúdo de borracha seca

DSC Calorimetria exploratória diferencial

DTG Termogravimetria derivada

EDTA Ácido etilenodiamino tetra-acético

FTIR Espectroscopia na região do infravermelho

GEB Granulado escuro brasileiro

GPC Cromatografia de permeação em gel

HAc Ácido acético

M_n Massa molar numérica média; **M_w** Massa molar ponderal média

MM Massa molar

P₀ plasticidade Wallace

PEM Plantações Edouard Michelin; **PMB** Plantações Michelin da Bahia

PPT Precipitação pluviométrica

PRI Índice de retenção de plasticidade

SHA Sulfato de hidroxilamina

T₅₀ Índice de estabilidade térmica

TG Análise Termogravimétrica

T_g Temperatura de transição vítrea

THF Tetrahidrofurano

T_{média} Temperatura média

V_R viscosidade Mooney

RESUMO

AVALIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA BORRACHA NATURAL DE DIFERENTES CLONES DE SERINGUEIRA CULTIVADOS NOS ESTADOS DE MATO GROSSO E BAHIA

A borracha natural (BN) é uma matéria-prima indispensável na fabricação de uma variedade de artefatos. A qualidade e a produtividade da BN brasileira estão, em geral, abaixo dos níveis da BN importada, este fato se deve, principalmente, à carência de projetos de pesquisa especificamente voltados para a caracterização e avaliação das propriedades da BN. Neste sentido, esse trabalho avaliou as variações inter e intraclonal; o efeito do método de coagulação nas propriedades da BN; avaliação do método de coagulação e das condições das tigelas, utilizadas para a coleta do látex, nas propriedades tecnológicas da BN e a caracterização dos GEBs com aplicação de ácido fosfórico, sulfato de hidroxilamina e EDTA. A avaliação da BN foi realizada através das análises de rotina da BN e técnicas de DSC, TG, FTIR, GPC e análise de minerais. No estudo da influência inter e intraclonal, os resultados indicaram comportamentos estatisticamente distintos para as propriedades da BN dos clones: FX 3864, GT 1, RRIM 600, PR 255 e FX 3864-PMB, com significativas variações entre os clones e entre as coletas. Para a indústria pneumática o ensaio do PRI é o mais importante, pois, o mesmo fornece uma estimativa da resistência à degradação termo-oxidativa da BN. A média dos valores do PRI para todos os clones avaliados, exceto para o clone PR 255, está abaixo do valor mínimo especificado pela norma NBR 11597, o que indica que a borracha desses clones não possui uma boa qualidade. As análises de regressão linear indicaram que as características genéticas de cada clone são responsáveis pelas diferentes respostas às variações ambientais de temperatura e precipitação. As variações observadas para as propriedades da BN podem ser uma consequência de fatores como o clima, origem clonal, frequência de sangria, solo, estimulação, estação do ano, processamento, constituintes não-borracha, entre outros. No estudo do efeito do método de coagulação nas propriedades tecnológicas da BN, os resultados mostraram que as amostras de látex coaguladas com EDTA apresentaram os maiores valores de PRI, para todos os clones avaliados. Os tratamentos com diferentes antioxidantes apresentaram um aumento do PRI, quando realizados em amostras de látex recém coletado (sem adição de amônia), para as concentrações de 0,001% e 0,01% com os antioxidantes (B e D) e (A, C, D e A+D), respectivamente. No estudo da avaliação do método de coagulação e das condições das tigelas utilizadas para a coleta do látex, do clone RRIM 600, foi verificado que as amostras de borracha obtidas por coagulação química possuem os maiores valores para o PRI e as amostras obtidas por coagulação natural do látex (coletado em tigelas reutilizadas) apresentaram valores para o PRI abaixo dos padrões requeridos pelas indústrias. No estudo da caracterização dos GEBs, os tratamentos feitos com ácido fosfórico e sulfato de hidroxilamina contribuíram para o aumento do PRI e diminuição da V_R , respectivamente.

ABSTRACT

EVALUATION AND CHARACTERIZATION OF NATURAL RUBBER FROM DIFFERENT CLONES OF *Hevea brasiliensis* CULTIVATED IN MATO GROSSO AND BAHIA STATES

Natural rubber (NR) is a basic raw material used in the manufacture of a wide range of rubber goods. Usually both quality and productivity levels of Brazilian NR are lower than the imported NR. This is due to a lack of research projects which would particularly deal with the characterization and evaluation of the NR properties. For this purpose this paper summarized the study on the following items: the evaluation of both inter- and intraclonal variations; the effect of coagulation method on the NR properties; the evaluation of the coagulation method and the conditions of the bowls used for latex extraction within the NR technological properties; and the characterization of GEBs employing phosphoric acid, sulfate of hydroxylamine, and EDTA. The examination on NR was carried out through the routine analysis of such material applying DSC, TG, FTIR, GPC techniques, and also minerals analysis. In the investigation on both inter- and intraclonal influences, the results had shown statistical distinct behaviors for the NR properties of the following clones: FX 3864, GT 1, RRIM 600, PR 255 and FX 3864-PMB, including significant variations among clones and extractions. For the tire industries the essay in the PRI is the most important procedure, since it indicates an inference on the resistance to thermo-oxidative degradation of NR. Except for the clone PR 255, the average PRI values of all investigated clones was lower than the minimum value required by Brazilian Standard NBR 11597, and therefore it was identified a low-quality rubber of such clones. The linear regression analysis indicated that the genetic characteristics of each clone are responsible for the different results concerning the variations in environmental conditions as temperature and precipitation. The variants examined on the NR properties can be considered as the effects of factors such as climate, the origin of the clone, frequency of bleeding, soil, stimulation, seasonal, processing, and non-rubber compound, among others. In the investigation on the effect of coagulation method in the NR technological properties, the results have shown that coagulated latex samples with EDTA presented the highest PRI values for all investigated clones. Treatments with different antioxidant substances demonstrated an increase in PRI values of fresh latex samples (with no ammonia addition), for the concentrations of 0,001% and 0,01% with antioxidant substances (B and D) e (A, C, D, and A+D), in that order. In the review of the evaluation of the coagulation method and the conditions of the bowls used to extract latex from clone RRIM 600, it was verified that rubber samples obtained from the chemical coagulation had the highest PRI values and the samples from natural coagulation of the latex (it was used recycled bowls) presented PRI values lower than the standard rates required by the industries. In the findings of the characterization of the GEBs, treatments with phosphoric acid and sulfate of hydroxylamine contributed to an increase in PRI as well as a reduction in VR, respectively.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	7
1 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	11
1.1 - Aspectos Gerais	11
1.2 - O látex de borracha natural	15
1.2.1 - Biossíntese do látex	18
1.2.2 - Processo de extração do látex	20
1.2.3 - Composição do látex de <i>Hevea</i>	22
1.3 - Borracha Natural.....	25
1.3.1 - Substâncias não-borracha	25
1.3.2 - Processos de endurecimento e degradação da BN	26
1.3.3 - Propriedades físicas da BN.....	29
1.4 - Clones de importância comercial.....	31
1.5 - Estado da arte das pesquisas sobre índice de retenção de plasticidade (PRI)	34
2 - MATERIAIS E MÉTODOS	43
2.1 - Estudo da influência inter e intraclonal nas propriedades da borracha natural, de diferentes clones de seringueira	43
2.1.1 - Experimental	43
2.1.2 - Descrição das técnicas	45
2.1.2.1 - Análises de rotina da borracha	45
2.1.2.1.1 - DRC (Conteúdo de borracha seca).....	45
2.1.2.1.2 - % de Cinzas	45
2.1.2.1.3 - Extrato acetônico	45
2.1.2.1.4 - % de Nitrogênio.....	46
2.1.2.1.5 - viscosidade Mooney (V_R)	46
2.1.2.1.6 - plasticidade Wallace (P_0) e Índice de retenção de plasticidade (PRI).....	47
2.1.2.2 - Dados climáticos.....	47
2.1.2.3 - Análises estatísticas	48
2.1.2.4 - Análise térmica	50
2.1.2.4.1 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	50

2.1.2.4.2 - Análise termogravimétrica (TG)	51
2.1.2.5 - Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	51
2.1.2.6 - Análise de minerais	52
2.1.2.7 - Cromatografia de permeação em gel (GPC)	52
2.2 - Avaliação do método de coagulação e das condições das tigelas utilizadas para a coleta do látex, do clone RRIM 600	53
2.2.1 - Experimental	53
2.2.2 - Descrição das técnicas	54
2.3 - Estudo do efeito do método de coagulação nas propriedades tecnológicas da borracha natural crua de diferentes clones cultivados nos Estados de MT e BA..	54
2.3.1 - Experimental	54
2.3.2 - Descrição das técnicas	56
2.3.3 – Análise estatística.....	56
2.3.4 - Estudo Complementar: Efeito do método de coagulação, utilizando diferentes produtos antioxidantes, no PRI da borracha natural crua do clone RRIM 600	56
2.3.4.1 - Experimental.....	57
2.4 - Caracterização dos GEBs com aplicação de ácido fosfórico, sulfato de hidroxilamina e EDTA	58
2.4.1 - Experimental	59
2.4.2 - Descrição das técnicas	59
3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
3.1 - Estudo da influência inter e intraclonal nas propriedades da borracha natural, de diferentes clones de seringueira	61
3.1.1 - Análises de rotina da borracha.....	61
3.1.1.1 - DRC.....	61
3.1.1.2 - % de Nitrogênio	64
3.1.1.3 - Extrato acetônico	66
3.1.1.4 - % de Cinzas.....	69
3.1.1.5 - viscosidade Mooney (V_R), plasticidade Wallace (P_0) e Índice de retenção de plasticidade (PRI).....	72
3.1.2 - Análise de minerais.....	83
3.1.3 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	85

3.1.4 - Análise termogravimétrica (TG).....	87
3.1.5 - Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	97
3.1.6 - Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	100
3.2 - Avaliação do método de coagulação e das condições das tigelas utilizadas para a coleta do látex, do clone RRIM 600	104
3.2.1 - Análises de rotina da borracha.....	104
3.2.2 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	109
3.2.3 - Análise termogravimétrica (TG).....	111
3.2.4 - Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	112
3.3 - Estudo do efeito do método de coagulação nas propriedades tecnológicas da borracha natural crua de diferentes clones cultivados nos Estados de MT e BA	115
3.3.1 - Análises de rotina da borracha.....	115
3.3.2 - Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	124
3.3.3 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	127
3.3.4 - Análise termogravimétrica (TG).....	129
3.3.5 - Análise de minerais	134
3.3.6 - Estudo complementar: Efeito do método de coagulação, utilizando diferentes produtos antioxidantes, no PRI da borracha natural crua do clone RRIM 600	136
3.4 - Caracterização dos GEBs com aplicação de ácido fosfórico, sulfato de hidroxilamina e EDTA	142
3.4.1 - Análises de rotina da borracha.....	142
3.4.2 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	146
3.4.3 - Análise termogravimétrica (TG).....	147
3.4.4 - Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	148
3.4.5 - Análise de Minerais.....	149
4 - CONCLUSÕES	153
5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	157
APÊNDICE A.....	168
APÊNDICE B.....	171
ANEXO I	176
ANEXO II	178

INTRODUÇÃO

A borracha natural crua proveniente do látex da seringueira [*Hevea brasiliensis* (Willd. ex Adr. de Juss.) Muell.- Arg.] é uma matéria-prima agrícola utilizada para a manufatura de uma grande quantidade de produtos, considerada estratégica ao lado de produtos como aço e petróleo, sendo indispensável na produção de artigos essenciais para a humanidade¹.

Atualmente, a borracha natural (BN) é utilizada em mais de 40.000 produtos². Há uma ampla gama de aplicações industriais para a BN: manufatura de pneus, produtos para uso médico e paramédico, adesivos, calçados, etc. Outro ramo, onde a BN é muito utilizada é na indústria de transporte e produtos bélicos por ser um material com boas propriedades isolantes e impermeabilidade tanto ao ar quanto à água. A maior parte da produção mundial de borracha natural é destinada à indústria de pneumáticos.

O látex apresenta algumas propriedades únicas, e por isso, é objeto de extensa investigação pela literatura. O primeiro registro científico sobre a borracha natural foi publicado pelo francês Charles Marie de la Condamine em 1736. Entre 2005 e 2009 foram publicados 5.486 artigos recuperados na Web of Science com a palavra chave “*natural rubber*”. Apesar da BN poder, em algumas ocasiões, ser substituída pela borracha sintética, a impossibilidade de se reproduzir quimicamente um polímero com as mesmas qualidades do polímero natural faz com que ela seja ainda bastante consumida.

Nos últimos anos, vem ocorrendo uma busca e utilização de materiais naturais menos nocivos ao meio ambiente. Este processo de desenvolvimento de produtos com a utilização de materiais naturais está devolvendo à borracha natural o espaço perdido para a borracha sintética³.

Do ponto de vista das negociações sobre mudanças climáticas, o plantio da seringueira tem potencial de obtenção de créditos de carbono, em face do seu atendimento aos pré-requisitos do MDL (Mecanismo de Desenvolvimento Limpo), na medida em que, quando comparado seu método de produção ao da borracha sintética, observam-se ganhos ambientais relacionados a um maior sequestro de carbono da atmosfera⁴. Pesquisas realizadas na Malásia

demonstraram que o carbono sequestrado por cultivos de seringueiras é equivalente ao carbono capturado por florestas naturais⁵.

O melhoramento genético da seringueira contribuiu de maneira decisiva para o seu desenvolvimento. A domesticação da *Hevea*, que teve seu início há 144 anos, é o evento mais importante na história da heveicultura². Ao contrário da maioria das plantas cultivadas, é uma espécie que está sendo domesticada no mundo moderno, em razão de ser uma das melhores fontes produtoras de borracha vegetal. Melhoristas em todo o mundo tem tentado formular novas estratégias com o intuito de incrementar cada vez mais a produtividade do seringal, integrando um conjunto de métodos em desenvolvimento².

As instituições de pesquisa são as responsáveis pela geração do conhecimento necessário para garantir a competitividade do setor. Embora não se registre um grande número de artigos e patentes em borracha natural pelo Brasil, chama a atenção o número de projetos de pesquisa em andamento: 5 no Brasil e 7 no exterior⁵. No Brasil, algumas instituições tem participado do desenvolvimento de clones resistentes e mais produtivos, como a Embrapa - Empresa Brasileira de Pesquisa em Agropecuária; o Cenargen - Centro Nacional de Recursos Genéticos; o IAC – Instituto Agrônômico e a ESALQ - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz⁵.

O Brasil, por possuir uma grande extensão territorial cultivável, é grande produtor de biomassa, potencial este que poderia ser mais explorado. Para que o Brasil atinja a autossuficiência em borracha natural são necessários investimentos no plantio de seringais, pesquisas e desenvolvimento de novas tecnologias para auxiliar produtores e beneficiadores⁶. As usinas beneficiadoras realizam testes simples de controle de qualidade, sem um método científico adequado e adaptado, principalmente, com a caracterização e avaliação das propriedades da borracha natural, antes da sua industrialização.

As variações nas propriedades tecnológicas da borracha, ao longo do ano, são problemas constantes para a indústria de beneficiamento, entre eles a falta de homogeneidade das propriedades da borracha. Neste caso, os segmentos à montante da cadeia produtiva, ao não cumprirem os requisitos de parametrização das propriedades da BN pela norma brasileira, afetam a economicidade do segmento de industrialização, pois a necessidade do seu cumprimento gera custos

adicionais na transformação da matéria-prima. Para a indústria pneumática, maior consumidora de BN, o índice de retenção de plasticidade (PRI) é a propriedade mais importante, sendo com isso objeto de entrave no caso de não atendimento às especificações.

Embora se busque minimizar essas variações, através da inserção de clones selecionados e adaptados à região do plantio, a complexidade envolvida no cultivo, decorrente da imprevisibilidade das variações nos fatores ambientais, requer: a) o desenvolvimento de novos clones, pois as mudanças verificadas nos fatores ambientais durante as diferentes estações influenciam a produção de borracha ao longo do ano⁷ e b) o aprofundamento das investigações sobre a influência destes fatores sobre as características da BN. Neste sentido, alguns trabalhos tem avaliado o efeito dos fatores edafoclimáticos (solo e clima) sobre o crescimento das plantas de seringueira e a produção de látex⁸⁻¹²; e as possíveis alterações no teor de carboidratos para a síntese de látex⁷. No entanto, há poucos trabalhos na literatura, sobretudo, dedicados a avaliar o efeito das variações climáticas e sazonais na qualidade da BN crua¹³⁻¹⁶.

Diante desta problemática, se questiona quais seriam os fatores que afetam a qualidade da borracha natural, em diferentes regiões do Brasil, bem como que método poderia ser aplicado para o estudo da elucidação a esta questão. Em tese, a influência de aspectos sazonais (estações do ano), variáveis ambientais (Temperatura média e Precipitação pluviométrica) e a origem clonal, explicariam significativamente as variações nas propriedades da BN ao longo do ano.

Com vistas a testar esta hipótese, este trabalho tem como objetivo geral caracterizar e avaliar as propriedades da BN de diferentes clones de seringueira, cultivados nos Estados do Mato Grosso e da Bahia, com ênfase no PRI (Índice de Retenção de Plasticidade), a partir da adaptação e consolidação de técnicas experimentais.

Para tanto, foram realizados os seguintes estudos:

- 1. Estudo da influência inter e intraclonal nas propriedades da borracha natural, de diferentes clones de seringueira cultivados nos Estados de MT e BA.*
- 2. Estudo do efeito do método de coagulação nas propriedades*

tecnológicas da borracha natural crua de diferentes clones cultivados nos Estados de MT e BA e o Efeito do método de coagulação, utilizando diferentes produtos antioxidantes, no PRI da BN do clone RRIM 600.

- 3.** *Avaliação do método de coagulação e das condições das tigelas utilizadas para a coleta do látex, do clone RRIM 600.*
- 4.** *Caracterização dos GEBs com aplicação de ácido fosfórico, sulfato de hidroxilamina e EDTA.*

Mesmo com a expansão do cultivo de seringais no Brasil, a qualidade da BN brasileira, em geral, está abaixo dos níveis do produto importado, o que justifica a determinação das propriedades tecnológicas da BN. Além disso, o setor industrial alega que atualmente não há pesquisas científicas em andamento, no âmbito internacional, dedicadas ao estudo do índice de retenção de plasticidade (PRI) da borracha natural crua. Desta forma, além de contribuir para a pesquisa brasileira, a consecução deste estudo se constitui de valioso instrumento para a competitividade do setor industrial como um todo, uma vez que se encontram na literatura somente estudos sistemáticos sobre as variações nas propriedades da BN crua de clones cultivados no Estado de São Paulo.

Este estudo é disposto em 4 capítulos, além da introdução. O capítulo 1 desta tese consiste de uma breve revisão da literatura sobre a borracha natural da *Hevea brasiliensis* [(Willd. ex Adr. de Juss.) Muell.-Arg.], na qual se busca enfatizar o estado da arte da discussão sobre o PRI. Já no capítulo 2, são descritos os materiais e os métodos utilizados para a realização de cada estudo. Os resultados e as discussões estão apresentados no capítulo 3, desta tese. No capítulo 4, tem-se as conclusões feitas para cada estudo e finalmente, no capítulo 5 estão as referências bibliográficas.

1 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 - Aspectos Gerais

A borracha era uma substância totalmente desconhecida do Velho Mundo até o descobrimento das Américas. Desde então, os europeus foram descobrindo uma série de utilizações para este material.

No século XVIII a borracha já despertava curiosidade e interesse científico, devido as suas possibilidades de aplicação. Muitos esforços foram coroados com descobertas práticas, tais como, o balão feito pelos irmãos Montgolfier (1783), o tecido impermeável criado por Charles Macintosh (1818), o processo de mastigação por Thomas Hancock (1820), a descoberta da vulcanização por Charles Goodyear (1839) e o “pneumático inflável” criado por Robert Thompson (1845), sendo aprimorado mais tarde por John Boyd Dunlop em 1888¹⁷. O maior efeito no desenvolvimento da indústria de borracha foi influenciado pelo desenvolvimento da indústria automobilística. A invenção da “tira pneumática” em 1850, rendeu uma produção global de 1.450 toneladas de BN.

A produção mundial de BN referente ao ano de 2008 foi de 9.876 mil toneladas¹⁸, como mostra a Figura 1.1.1. Observa-se que mais de 90% da produção mundial esta concentrada nos países da Ásia (Tailândia, Indonésia, Malásia, Índia, China, Vietnã, etc.). Os investimentos feitos, especialmente pela Inglaterra, na adaptação da *Hevea* ao clima da região foram um dos fatores que contribuíram para o desenvolvimento da seringueira¹⁹.

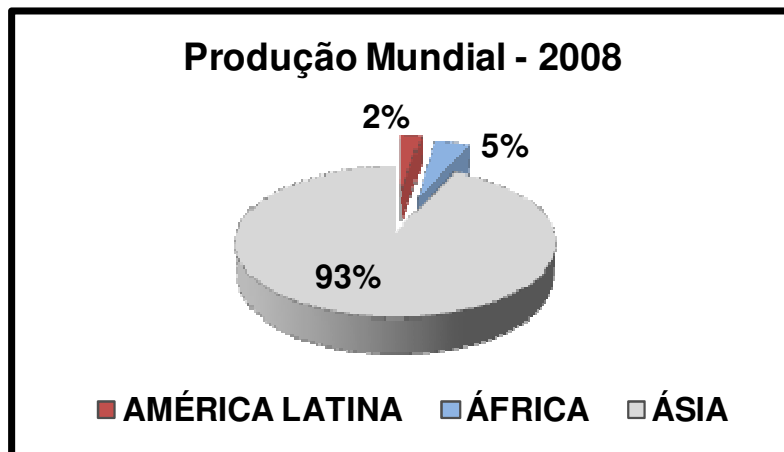


FIGURA 1.1.1 – Produção mundial de borracha natural no ano de 2008. Fonte IRSG – 2009.

O Brasil, que já foi o maior produtor e exportador mundial de BN até a metade do século XX, passou a ser importador desta matéria-prima a partir de 1951. Na lista de maiores produtores de BN em 2008, o Brasil está em nono lugar, contribuindo com apenas 1% da produção mundial.

Um possível ponto de inflexão à deterioração da balança comercial com este produto decorre da descoberta, pelo Brasil, da possibilidade de cultivar a seringueira fora da região Amazônica, encontrando nas regiões Sudeste e Centro-Oeste do país ótimas condições de cultivo. Atualmente, a produção nacional está concentrada nos estados de São Paulo (55%), Mato Grosso (25%), Bahia (11,5%), Espírito Santo (1,8%), demais estados (7,1%)²⁰.

Os principais consumidores de BN são mostrados na Figura 1.1.2. No ano de 2008, foram consumidos 9.726 mil toneladas de BN em todo o mundo¹⁸. O consumo na China vem crescendo muito nos últimos anos, em função do aumento do consumo de borracha na fabricação de pneus, e na produção de artefatos de borracha¹⁹, incremento que, *lato-sensu*, reflete o crescimento econômico auferido pelo país nos últimos anos.

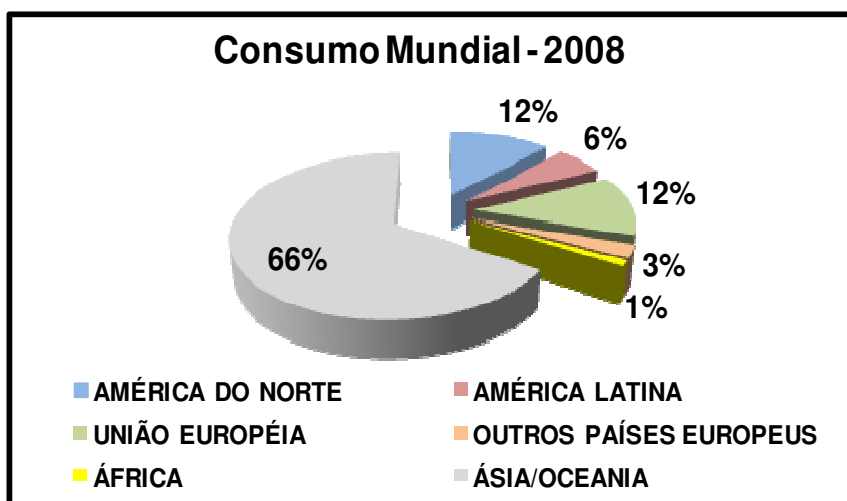


FIGURA 1.1.2 – Consumo mundial de borracha natural no ano de 2008. Fonte IRSG – 2009.

A cadeia produtiva da BN no Brasil envolve três segmentos: produtivo, beneficiador e industrial. A falta de uma integração entre os três segmentos afeta a rentabilidade do setor, pois enquanto o segmento produtivo se preocupa com a produtividade, a indústria deseja qualidade e uniformidade da matéria-prima na forma de borracha crua²¹. Mais do que isso, as usinas beneficiadoras realizam testes simples de qualidade, sem um método científico adequado²², por carência de pesquisa científica relacionada com a caracterização e avaliação das propriedades da borracha natural.

Os padrões de qualidade para a classificação técnica da borracha são definidos em função de certos parâmetros considerados relevantes. Os requisitos de qualidade exigidos pela norma NBR 11597 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT)²³ que determinam as especificações para a borracha são qualificados em função de alguns parâmetros, como mostra a Tabela 1.1.1.

TABELA 1.1.1 - Especificações da norma NBR 11597 para todas as classes de borracha natural.

<i>Requisitos - NBR 11597</i>	
Teor de materiais voláteis (% máx.)	0,8
Teor de nitrogênio (% máx.)	0,6
Teor de extrato acetônico (% máx.)	3,5
Teor de sujidade (% máx.)	0,1
Teor de cinzas (% máx.)	0,75
Plasticidade inicial Wallace (P_0) (mín.)	30
Índice de retenção de plasticidade (PRI) (% mín.)	60

A preocupação na classificação da borracha natural é a de estabelecer uma graduação em função dos valores relacionados aos parâmetros que definem qualidade, todos eles relacionados à pureza (sujidade, umidade, cinzas, nitrogênio, extrato acetônico) e, simultaneamente, descrever a borracha sob o ponto de vista de comportamento tecnológico no processamento (propriedades de cura e viscosidade). Esses dois últimos parâmetros desempenham importante papel quando se considera o aspecto da homogeneidade e constância de comportamento no fluxo do processamento²⁴. Sendo assim, faz-se necessário o acompanhamento desses parâmetros técnicos, sabendo-se que, eles são muito difundidos na indústria da borracha natural.

A plasticidade e a viscosidade da borracha são as propriedades responsáveis pela avaliação do comportamento da borracha durante o seu processamento e uso pela indústria pneumática e demais indústrias do setor. Desde logo, sabe-se que as borrachas excessivamente duras, com elevados valores de plasticidade na escala Mooney ou Wallace, nem sempre são os preferidos, já que elas consomem excesso de mão de obra, tempo e energia por ocasião do processamento. As escalas Wallace e Mooney exibem, em geral, uma boa correlação linear^{25,26}.

A viscosidade da borracha é uma propriedade medida usualmente 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 CV (estabilizadas ou com viscosidade controlada)^{25,27}. As variações nessas propriedades e no 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.

As características do látex e da borracha natural serão descritas nas seções a seguir.

1.2 - O látex de borracha natural

O látex é definido como uma dispersão coloidal de uma substância polimérica em um meio aquoso. As partículas de borracha são envolvidas por uma membrana fosfolipoprotéica que lhe confere carga negativa promovendo a estabilidade coloidal das partículas. As partículas dos polímeros são, geralmente, esféricas com diâmetros entre 30 a 1000 nm²⁸. O meio de dispersão geralmente é uma solução aquosa diluída contendo substâncias como eletrólitos, compostos tensoativos, polímeros hidrofílicos, e resíduos de iniciadores²⁹.

A borracha natural é o único polímero natural obtido pela coagulação do látex de algumas espécies vegetais. Algumas horas depois de ser coletado, o látex sofre o processo chamado de coagulação natural ou espontânea. Durante a coagulação natural o pH é reduzido de 6,5 para 5. Este processo bioquímico, que ocorre rapidamente, envolve reações entre cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+) e proteínas, além da ação de enzimas e de micro-organismos que reagem com compostos “não-borracha”, diminuindo o seu poder de estabilização. Para acelerar o processo de coagulação é adicionado ao látex recém coletado uma substância ácida, deste modo, em poucos minutos o látex é coagulado.

A Figura 1.2.1 apresenta o esquema do processo de coagulação do látex e extração por solvente³⁰.

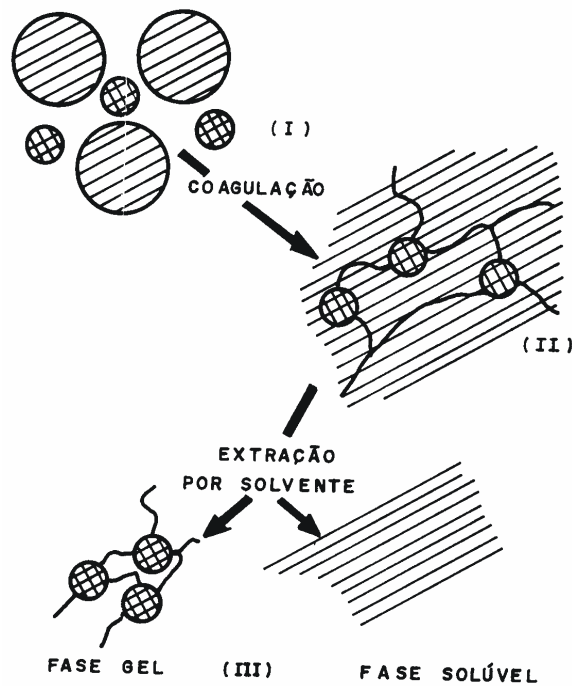


FIGURA 1.2.1- Representação esquemática do processo de coagulação do látex e extração por solvente³⁰.

Antes da coagulação, etapa (I), o látex apresenta partículas pequenas reticuladas (com diferentes graus de reticulação, dependendo do tempo de envelhecimento e da história do látex) e partículas grandes não reticuladas. O processo de coagulação do látex ocorre pela aglomeração das partículas grandes, formando uma matriz contínua, na qual está contida parte do material reticulado original (II). As partículas pequenas não se aglomeram em decorrência da reticulação. Com a extração deste sistema, utilizando solvente apropriado (III), a borracha não reticulada (fase solúvel) é separada das partículas reticuladas (fase gel) que intumescem sem dissolver³⁰.

A fase gel é caracterizada pela alta quantidade de ramificações de cadeia e poucas ligações cruzadas, em que as cadeias poliméricas estão interligadas com as substâncias não-borracha insolúveis e de alta massa molar, tal como as proteínas^{31,32}. Como exemplo, a Figura 1.2.2 ilustra o mecanismo de formação do gel, por ligações covalentes entre os aldeídos e aminoácidos¹⁷.

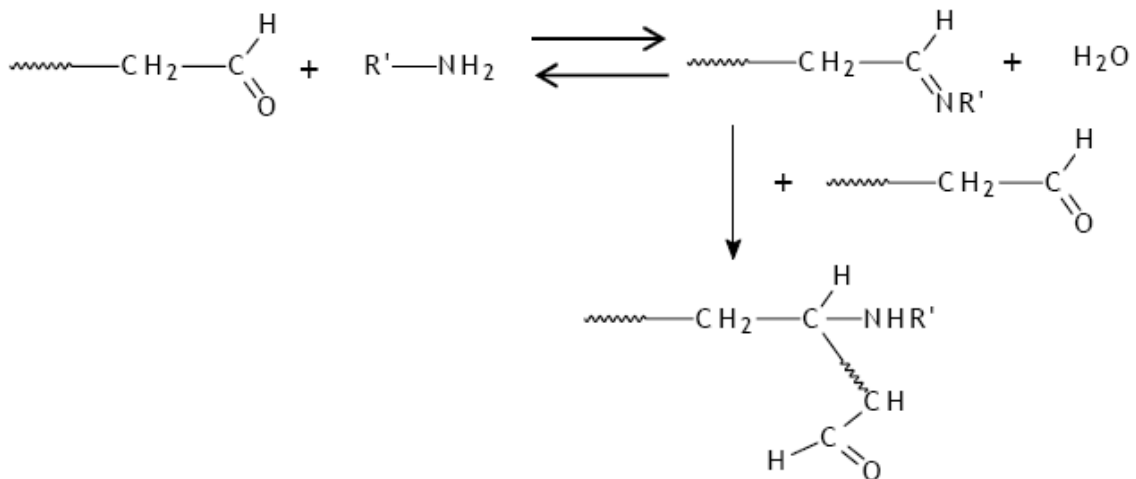


FIGURA 1.2.2 – Mecanismo de formação do gel na borracha natural, por ligações covalentes entre os aldeídos e aminoácidos¹⁷.

As fases sol e gel na BN foram caracterizadas por Tangpakdee e Tanaka³³. Os autores observaram que a amostra de látex com alta quantidade de amônia (HA-látex) apresentou uma queda significativa no conteúdo de gel depois da desproteinização. Com a adição de 1-2 % de etanol na solução de tolueno, o conteúdo de gel das BN provenientes do HA-látex, do HA-látex desproteinizado e do crepe claro foi reduzido. A transesterificação da BN dissolveu a fração gel e mostrou uma distribuição de massa molar (MM) com várias frações de baixa massa molar. Os resultados indicaram que todos os pontos de ramificação foram decompostos pela transesterificação para formar moléculas lineares. Os valores da M_n das cadeias de BN do gel obtidos por ^{13}C -NMR, através da relação entre as unidades cis e trans, foram de $5,5$ a $8,3 \times 10^5$, sendo comparáveis a MM entre as ligações cruzadas (M_c), entre 7 e 11×10^5 por medidas de inchamento em tolueno. Os resultados obtidos sugerem que as ramificações e as ligações cruzadas são compostas por dois tipos de ramificação, originados pela associação ou agregação de proteínas ou oligopeptídeos e o outro pelas ligações éster³³.

Quando se necessita preservar o látex recém coletado por longo prazo, o produto mais utilizado é a amônia em uma concentração de 0,7% em massa em relação à massa do látex³⁴. A amônia é um bactericida muito eficiente em concentrações acima de 0,35% em massa, enquanto que baixas concentrações de amônia podem acelerar o crescimento de bactérias, devido ao aumento do pH de

6,5 para 8,0, pH este ideal para a multiplicação de muitas formas comuns de bactérias³⁴.

Quando se faz a estabilização do látex com amônia, a composição do látex é modificada. A hidrólise de alguns constituintes não-borracha é acelerada; o conteúdo de antioxidantes naturais é reduzido, além de contribuir para a eliminação de alguns elementos, como de P, K e Na³⁴.

1.2.1 - Biossíntese do látex

Desde 1826 que a estrutura química da borracha vem sendo estudada. A fórmula do isopreno foi determinada por Faraday³⁵, que o identificou como sendo um dos componentes principais dos produtos de pirólise da borracha. Somente em 1920 ficou definitivamente estabelecido que os polímeros eram classificados como moléculas orgânicas de alta massa molecular e, em 1955, foi feita a primeira síntese do *cis*-1,4-poli-isopreno com o emprego de catalisadores do tipo Ziegler-Natta³⁶.

Os estudos sobre a biossíntese do poli-isopreno iniciaram-se na década de 1950. Entretanto, ainda não se sabe ao certo qual a função biológica dos poli-isoprenos, na medida em que somente algumas espécies de plantas produzem látex.

Há muita especulação sobre a função do látex na planta, muitas sugestões foram dadas, no entanto não há nenhuma evidência que suporte, por exemplo, as teorias de que o látex seria responsável por transportar e estocar os nutrientes alimentares e também, que a borracha constitui uma reserva de energia que a planta pode utilizar quando necessário. Segundo Webster e Paardekooper³⁷ o látex pode ter alguma ação protetora numa eventual injúria mecânica, porém, não há evidências que comprovem este fato, nem a idéia de que ele detém insetos.

É certo que o monômero isopreno não é o precursor da biossíntese, pois, ainda não foi demonstrada a presença do monômero isoladamente nas plantas produtoras de poli-isopreno ou qualquer outra substância a partir da qual o isopreno pudesse ser formado de uma forma simples³⁴.

Cornish e Siler³⁸ sugeriram que a polimerização da borracha natural é catalisada pela enzima *rubber transferase*, uma *cis*-Prenil Transferase, a qual é

ativada por cátions como Mg^{2+} ou Mn^{2+} . Neste caso, a formação da molécula de borracha requer três etapas bioquímicas distintas, são elas:

- I. **Iniciação:** uma molécula de pirofosfato alílico [pirofosfato de geranyl geranyl (GGPP), pirofosfato de farnesil (FPP) e/ou pirofosfato de geranyl (GPP), os quais são catalisados pela *trans*-prenil transferase];
- II. **Alongamento:** início da polimerização *cis*-1,4, das unidades isopreno a partir dos pirofosfatos alílicos catalisada pela *rubber transferase*;
- III. **Terminação:** ocorre a liberação do polímero da *rubber transferase*.

Em estudos recentes, foi proposto um esquema dividido em duas fases para a biossíntese do poli-isopreno, envolvendo a formação moléculas de acetato (polímero precursor), ATP, NADPH e pirofosfato de isopentenil (IPP). Para a construção de uma longa cadeia de poli-isopreno, a membrana fosfolipoprotéica da borracha natural é catalisada por duas enzimas: a “*Rubber Elongation Factor*” e a *cis*-Prenil Transferase¹⁷.

Por meio da técnica de RMN de próton, Tanaka³⁹ demonstrou que a cadeia de poli-isopreno é constituída de milhares de unidades *cis*-1,4-poli-isopreno, de duas unidades *trans*-1,4-poli-isopreno e dois grupos terminais de cadeia α e ω . A Figura 1.2.1.1 apresenta a estrutura química proposta pelo pesquisador.

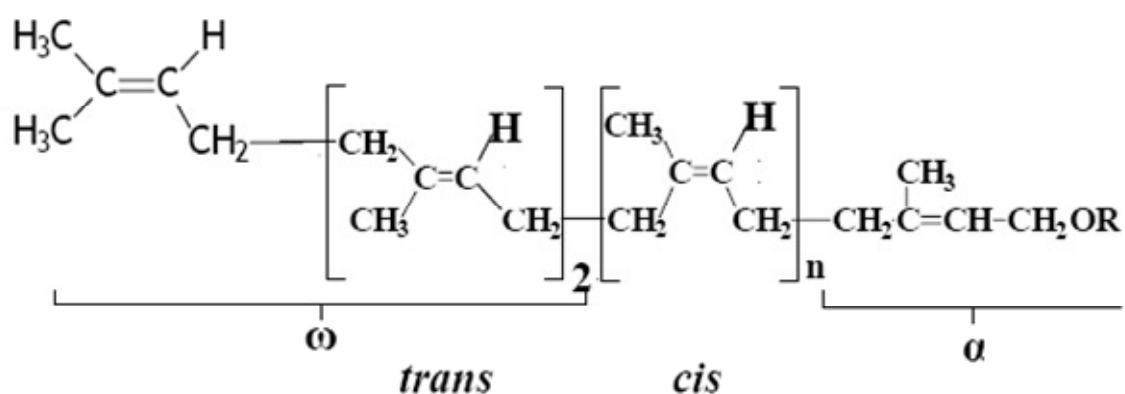


FIGURA 1.2.1.1- Estrutura química do poli (*cis*-1,4-isopreno)³⁹.

Segundo Tanaka³⁹, os entrecruzamentos observados na borracha natural não formulada podem ser atribuídos às proteínas e aos lipídios. A Figura 1.2.1.2 ilustra uma possível estrutura das ligações cruzadas na cadeia da borracha natural não vulcanizada. Cerca de 5% a 7% das terminações de cadeias possuem proteínas e lipídios, responsáveis pelo entrecruzamento natural das cadeias moleculares³⁹.

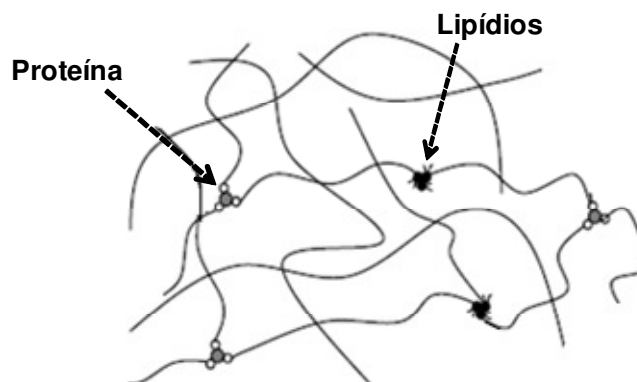


FIGURA 1.2.1.2 – Possível estrutura das ligações cruzadas na cadeia da borracha natural não vulcanizada.

1.2.2 - Processo de extração do látex

As partículas de borracha estão localizadas em células, tanto em canais lactíferos quanto sob a forma de nódulos no tecido lenhoso dos caules e raízes. No caso da seringueira, os vasos lactíferos fazem parte do tecido fibroso macio, dentro do qual estão incorporados. Aparecem em meio aos canais condutores de seiva, que contêm sais minerais, açúcares, e outros resíduos metabólicos^{36,40}. Os tecidos lactíferos acompanham os tecidos fibrosos em seu desenvolvimento e sua migração para o interior, à medida que o câmbio produz zonas mais novas. Os canais lactíferos mais jovens, mais ativos, com maior concentração de látex, são encontrados próximo ao câmbio^{36,40}.

As células lactíferas possuem partículas de poli-isopreno, que preenchem a sua maior parte e são mais numerosas que as organelas. Além disso, exibem todas as características conhecidas de uma célula vegetal: uma parede celulósica, uma membrana citoplasmática, um núcleo disposto junto à parede

celular, separado do citoplasma por uma membrana delgada, mitocôndrias, reconhecíveis por sua morfologia particular, e um retículo endoplasmático associado aos microsomas³⁶.

O látex é coletado das árvores de seringueira por um processo chamado de “sangria”, que consiste em um corte feito na árvore a uma profundidade de 1 mm, utilizando para isso, uma faca especialmente desenhada para remover a camada de tecido do vegetal. No modo de sangria mais comum, o corte é feito da esquerda para a direita em um ângulo de 30º em meia circunferência ao redor do tronco e no ponto mais baixo é inserida uma cânula de metal por onde o látex escorre para dentro das tigelas. O corte em cada lado do painel (região do tronco em que se faz o corte) deve ser feito em dias alternados, para não comprometer a planta, e as incisões devem ser feitas logo abaixo do corte anterior.

A pressão de turgor, no tecido da casca, resulta da expulsão de látex depois que os vasos lactíferos são cortados. A extração do látex é feita comumente a cada dois ou três dias. Quando a seringueira é sangrada, o látex flui e cessa depois de algumas horas. A principal razão para a parada do fluxo é que os finais dos vasos são fechados por partículas de borracha microfloculadas⁴¹.

Serres et al.⁴² avaliaram a variação do TSC (*Total Solids Content*) em função do intervalo entre as sangrias, para os clones PB 235, GT 1 e PB 217, em seu trabalho sobre a regeneração *in situ* do látex. Houve um aumento do TSC com o intervalo entre as sangrias para os três clones. Logo, a reconstituição do material celular, acima de tudo o poli-isopreno, precisa de um tempo para ser completado e varia de clone para clone.

Pesquisas na década de 1970 levaram a descoberta do Ethephon (ácido 2-cloroetilfosfônico) que ao ser aplicado, libera gás etileno aumentando o tempo de fluxo do látex resultando no aumento da produção. Entretanto, o aumento no rendimento não deve ser sustentado com a aplicação prolongada de uma alta dosagem de Ethephon. Quando usado de forma correta, a estimulação proporcionada por ele tem papel crucial em amenizar o problema de escassez das seringueiras^{24,43}.

O rendimento do látex depende principalmente da duração do fluxo de látex depois da sangria. Secundariamente, a regeneração dos conteúdos dos vasos lactíferos entre as sangrias pode limitar o rendimento do látex. O fluxo e a

regeneração são os dois fatores limitantes no rendimento da borracha^{41,44}. Além disso, fatores como radiação solar, temperatura, gás carbônico, água, tem um efeito direto no rendimento da *Hevea*. Variações nas condições ambientais por todo o ano são refletidas por variações periódicas nas propriedades da BN¹⁴. Tanto a produção quanto as características do látex são afetadas pela frequência de sangria, pela altura do painel e pelo tempo de sangria³⁴.

1.2.3 - Composição do látex de *Hevea*

O látex de *Hevea* e a borracha natural são produtos distintos. O látex é um sistema polidisperso, no qual partículas de borracha estão suspensas em um meio aquoso (soro), enquanto que a borracha natural é um produto sólido, obtida após a coagulação do látex e secagem do coágulo.

O látex natural da seringueira contém de 25 a 50% de material seco, sendo que, aproximadamente 94% correspondem ao poli (*cis*-1,4-isopreno) e cerca de 6% de substâncias não-borracha (sais inorgânicos, aminoácidos, proteínas, lipídios, carboidratos, etc.)⁴⁵ que estão dissolvidas, ou suspensas, no meio aquoso do látex e adsorvidas na superfície das partículas de borracha. Esta composição pode variar em função de alguns fatores, tais como: origem clonal, frequência de sangria, tipo de solo, estação do ano, entre outros.

Submetendo o látex recém coletado à ação de uma ultracentrífuga (40.000 rpm), separam-se três frações bem distintas, como mostra a Figura 1.2.3.1⁴⁶. A primeira fração, de cor amarela, que se deposita é constituída de substâncias não-borracha, como os lutóides (10 a 20%) e as partículas *Frey-Wyssling* (aproximadamente 1%). A segunda fração intermediária é o soro (55-65%), meio dispersivo. Finalmente, a terceira fração é formada quase que exclusivamente de BN com uma coloração branca.

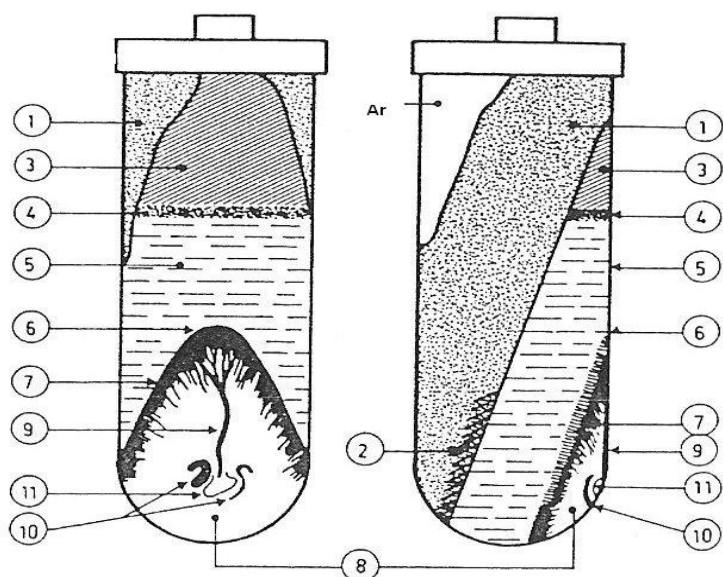


FIGURA 1.2.3.1– As frações do látex de borracha natural centrifugado. As frações 1-3 é a fase branca contendo a borracha natural. A fração 4 é a camada alaranjada constituída pelas partículas Frey-Wyssling. A fração 5 é o soro. As frações de 6 a 11 constituem as frações de fundo, sendo a fração 8 constituída pelos lutóides⁴⁶.

O complexo de Frey-Wyssling é constituído de carotenóides e lipídios, conferindo à borracha uma coloração amarelada⁴⁶. Os lutóides são partículas de 200 a 500 nm, constituídas de proteínas, fosfolipídios e sais minerais. No interior dos lutóides está presente o soro B com carga elétrica positiva, devido ao excesso de cátions como Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+ e proteínas catiônicas. A membrana dos lutóides é polarizada, sendo positiva na parte interna e negativa externamente.

Acredita-se que o complexo de Frey-Wyssling e os lutóides tenham uma importante função nas atividades metabólicas, sendo possíveis sítios da biossíntese da borracha. O conhecimento da composição e da estrutura dos constituintes não-borracha é de fundamental importância para o entendimento da estabilidade e do comportamento coloidal do látex⁴⁷.

O soro do látex no qual as partículas de borracha estão suspensas é chamado de soro C, composto por diferentes espécies químicas como, por exemplo, sacarose, glicose, ácido ascórbico, proteínas, aminoácidos, bases nitrogenadas (colina) e ânions inorgânicos. As partículas de borracha são constituídas de *cis*-1,4 poli-isopreno e são envolvidas por uma camada mais interna de fosfolipídios e outra

mais externa de proteínas⁴⁸, que lhe confere carga negativa, promovendo assim, a estabilidade coloidal das partículas.

O tamanho das partículas de borracha no látex é um parâmetro importante que influencia a massa molecular e sua distribuição, bem como, as propriedades físicas da BN⁴⁹. Martins et al.⁵⁰ determinaram o tamanho de partículas de novos clones IAC (séries 300 e 400), através da técnica de espalhamento de luz. Os resultados mostraram que a geometria das partículas foi predominantemente esférica; o tamanho de partícula variou entre os clones na faixa de 0,5 a 2 µm, e que a procedência do clone influenciou nos resultados obtidos.

Uma típica composição química do látex natural recém coletado é apresentada na Tabela 1.2.3.1²⁹.

TABELA 1.2.3.1- Composição química do látex recém coletado²⁹.

CONSTITUINTE	%
Substâncias Nitrogenadas	1,6
Lipídios	1,6
Cinzas	0,6
Carboidratos e Inositóis	1,6
Borracha	35

As substâncias nitrogenadas, presentes no soro do látex e também na borracha natural, são compostas de proteínas, aminoácidos e bases nitrogenadas. A fase gel da borracha possui um conteúdo de nitrogênio maior do que a fase sol. Na fase gel, as cadeias de poli-isopreno estão ligadas por proteínas via ligações de hidrogênio³¹.

Uma distribuição típica da quantidade de lipídios no látex de BN consiste de 54% de lipídios neutros, 33% de glicolipídios e 14% de fosfolipídios⁵¹. Dos lipídios associados com as partículas de borracha, no látex fresco, estão os esteróis e ésteres de esteróis, as gorduras e cêras como álcool eicosil e finalmente, os fosfolipídios (fosfatidilcolina e fosfatidiletanolamina)³⁴. O conteúdo e a composição dos lipídios podem variar com as condições ambientais. Os lipídios

neutros são extraídos em acetona, entretanto os lipídios polares não são solúveis em acetona. Eles são compostos por mais de 14 substâncias incluindo os esteróis, éster de esteróis, ácidos graxos livres, ésteres de ácidos graxos, etc.

1.3 - Borracha Natural

1.3.1 - Substâncias não-borracha

A Tabela 1.3.1.1 apresenta a composição da borracha natural seca, coagulada com ácido⁵². De acordo com a Tabela 1.3.1.1, os lipídios neutros apresentam a maior proporção em relação aos demais constituintes não-borracha. Estudos mostram que o extrato de lipídios varia de clone para clone, sendo que, a principal variação no conteúdo de lipídios é na quantidade de lipídios neutros (principalmente os triglicerídios)⁵².

TABELA 1.3.1.1 - A composição da borracha natural seca, coagulada com ácido⁵².

CONSTITUINTE	%
Hidrocarboneto	93,7
Lipídios Neutros	2,4
Glicolipídios e Fosfolipídios	1,0
Proteínas	2,2
Carboidratos	0,4
Constituintes Inorgânicos	0,2
Outros	0,1

Os constituintes não-borracha revelam capacidades oxidantes e antioxidantes. Os aminofosfolipídios, as amins e os primeiros termos da série alifática dos aminoácidos atuam como antioxidantes, enquanto que a uréia, os ácidos graxos saturados e insaturados são oxidantes²⁵. Algumas substâncias, tais como, os tocotrienóis, tocoferóis, as proteínas e os aminoácidos demonstram ter

uma relação positiva com a resistência da borracha contra a oxidação, agindo como antioxidantes naturais. Alguns constituintes inorgânicos como Cu, Mn e Fe, por outro lado, demonstram ser pró-oxidantes da borracha. A proporção desses dois grupos de compostos na borracha controlará a suscetibilidade da borracha contra a degradação oxidativa^{29,54}.

1.3.2 - Processos de endurecimento e degradação da BN

Sabe-se que ocorre um progressivo endurecimento na borracha seca, não formulada, quando armazenada por um longo período. Este fenômeno implica na formação de ligação cruzada entre as cadeias de poli-isopreno e os compostos não-borracha⁵⁵.

A fase gel observada na BN crua, com o processo de estocagem prolongada, é conhecida como macrogel^{31,55}. Diferente do macrogel, o microgel (partículas entrecruzadas de dimensões coloidais) é formado no látex, presente nos vasos laticíferos da seringueira⁵⁶. Na borracha natural, a presença de microgel, macrogel e ramificações na cadeia do poli-isopreno tem implicações nas propriedades de interesse tecnológico. Enquanto o macrogel é responsável pelo endurecimento durante a estocagem da borracha natural, a formação do microgel no látex afeta a viscosidade da borracha natural.

Segundo Othman et al.⁵⁷, os aminoácidos favorecem o aumento de ligações cruzadas e o aumento do módulo de elasticidade. A desproteíntização do látex reduz o conteúdo de gel da borracha de 2,6 para 1,5%, demonstrando que as proteínas são responsáveis pela formação do gel, o qual está relacionado com o aumento das ligações cruzadas na BN.

Ehabe et al.⁵⁸ estudaram os efeitos causados pela maturação e pela estocagem nas propriedades reológicas e nos parâmetros que caracterizam o comprimento das cadeias macromoleculares, em coágulos de diferentes clones. Os clones com atividade metabólica mais elevada (por exemplo, PB 235) foram mais sensíveis aos efeitos degradativos, por outro lado, os clones de menor atividade metabólica foram os menos sensíveis.

Segundo Bonfils et al.⁵⁹, a microestrutura da BN pode ser dividida em três componentes: a) a estrutura macromolecular que inclui a M_w , distribuição da massa molar (DMM) e o grau de ramificações de cadeia; b) o microgel e c) o macrogel.

Muitos mecanismos tentam explicar o processo de endurecimento atribuído à presença dos chamados “grupos químicos anormais” (aldeídos, epóxidos, lactonas e éster)⁵⁵. Alguns autores sugerem que os grupos químicos de natureza carbonílica são os maiores responsáveis pelo endurecimento da BN durante o armazenamento, mas ainda não foi demonstrado por RMN a presença de grupos aldeídos ou seus derivados. Outra hipótese para explicar este fenômeno poderia ser atribuída aos grupos hidroperóxidos. A presença de tais grupos em borrachas envelhecidas pode ser entendida considerando que a borracha sofre auto-oxidação, causada pela luz, calor, oxigênio, ozônio, entre outros³³. Reações entre aldeídos presentes na cadeia de poli-isopreno e diaminas e/ou aminoácidos. Outro mecanismo sugerido para descrever o processo de endurecimento envolve a presença dos cátions presentes no látex através da formação de pontes $-COO^- M^+ -OOC-$ na borracha seca³².

Outro fenômeno bastante complexo, envolvendo quebra de cadeia e formação de ligações cruzadas, que promove mudanças nas propriedades físicas da BN, é a termo-oxidação⁶⁰. Muitos polímeros são suscetíveis ao ataque do oxigênio durante a sua síntese, processamento e armazenamento. Tipicamente, o processo oxidativo de degradação ocorre em etapas (Iniciação, Propagação e Terminação), através de reações em cadeia via radical livre, com formação de espécies reativas (hidroperóxidos) e radicais poliméricos⁶¹. Os hidroperóxidos são muito instáveis e facilmente se dissociam em radicais livres, os quais se propagam na borracha pelo mecanismo em cadeia chamado de auto-oxidação. A Figura 1.3.2.1 quadro abaixo ilustra o processo de oxidação em polímeros, onde PH representa a molécula polimérica⁶².

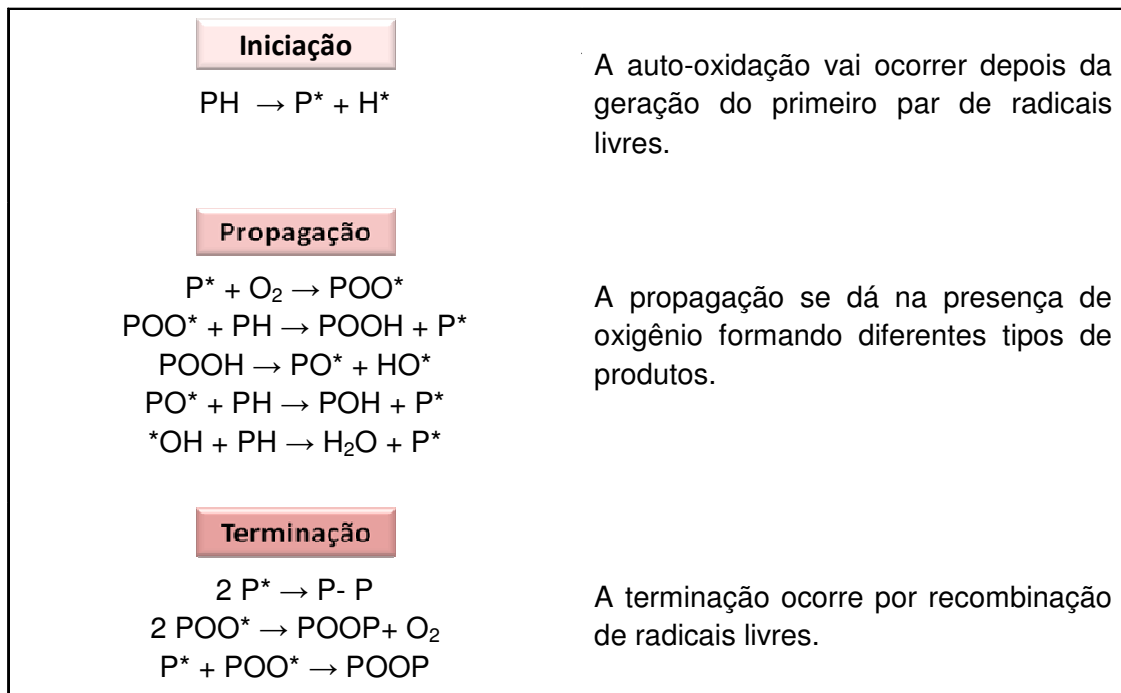


Figura 1.3.2.1 – Esquema do processo de oxidação em polímeros.

Antioxidantes podem ser adicionados aos polímeros para minimizar o efeito da degradação oxidativa durante o processamento em altas temperaturas, ou para prolongar o tempo de uso do produto processado⁶¹.

Os antioxidantes podem ser divididos em duas classes, primários e secundários, dependendo de seu modo de operação⁶³. Os antioxidantes primários podem reagir com radicais livres por adição ou combinação, por transferência de elétrons ou por átomos de hidrogênio. Os principais antioxidantes primários são do tipo fenólico⁶³. Os antioxidantes secundários atuam na decomposição dos hidroperóxidos em produtos estáveis. Basicamente, existem três tipos de antioxidantes secundários:

- I. Agentes de decomposição de peróxidos: Inibem a oxidação na etapa de iniciação;
- II. Desativadores de íons metálicos: Formam quelatos com os íons metálicos que catalisam o processo de degradação;
- III. Inibidores de propagação da oxidação: Interrompem os passos da propagação, reduzindo a taxa de oxidação.

A utilização simultânea de dois, ou mais, antioxidantes que funcionam com diferentes mecanismos, pode resultar em um efeito total maior do que a soma dos efeitos independentes. Esta ação conjunta é chamada de sinergismo⁶⁴.

1.3.3 - Propriedades físicas da BN

Todas as propriedades químicas e físicas de um polímero dependem da sua estrutura química¹⁷. A densidade, temperatura de transição vítrea, reatividade química, solubilidade, etc., são propriedades que dependem essencialmente da estrutura química (escala molecular)¹⁷.

Algumas propriedades da borracha mudam consideravelmente com a variação da temperatura. Consequentemente, as propriedades da borracha crua podem ser definidas como segue: um material macromolecular que é amorfo a temperatura ambiente; tendo uma T_g (temperatura de transição vítrea) bem abaixo da temperatura ambiente, na faixa de -50 a -80°C ; e a temperaturas elevadas, a borracha demonstra propriedades termoplásticas⁴⁶. A BN passa de um estado elastoplástico para um altamente elástico, quando submetida ao processo de vulcanização, o qual é feito pela reação da BN com enxofre em altas temperaturas, onde ocorre a formação de ligações cruzadas na cadeia⁴⁶.

A borracha crua exibe elasticidade, que é a capacidade que tem certos materiais de permitir grande deformação sob baixa tensão e quando removida a força retornar quase que instantaneamente à condição inicial, sem perda significativa de forma e dimensões, em um processo reversível⁶⁵. Sua cadeia polimérica, longa e linear, é composta de moléculas de diversos tamanhos. Então, o valor numérico da massa molar depende de como essa heterogeneidade é medida. Assim, ela pode ser expressa como a massa molar numérica média (M_n) ou como a massa molar ponderal média (M_w). A relação entre M_n e M_w depende da distribuição de massa molar (DMM). As duas médias são iguais quando o polímero é homogêneo²⁹.

Por meio da técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC), Subramaniam⁶⁶ demonstrou que a distribuição de massa molar (DMM) da BN crua não mastigada é bimodal. As várias classes da BN comercial apresentaram

diferenças na massa molar e na sua DMM. O endurecimento na estocagem da BN tende a mudar o formato da curva de DMM.

Já se sabe que as propriedades da BN crua variam com o tipo de clone. O estudo da variação na massa molar e sua DMM, pela técnica de GPC, para diferentes clones, foi realizado por Subramaniam⁶⁷. A faixa de massa molar foi próxima para todos os clones, porém, os valores médios e o formato das curvas de DMM foram diferentes. Enquanto as BN dos clones com baixa e com média massa molar apresentaram distribuição bimodal, as BN dos clones da alta massa molar tiveram DMM unimodal com um platô na região de baixa massa molar.

A formação do microgel no látex é iniciada pela condensação de grupos aldeído variando entre 100 e 420 unidades por molécula de poli-isopreno⁶⁸. Esse processo de condensação também promove o aumento das ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Como, em geral, a borracha natural possui DMM bimodal, uma maior fração de moléculas com menor massa molar pode plastificar a fração de maior massa molar⁶⁹ aumentando a mobilidade das cadeias poliméricas deslocando a T_g para valores menores.

Bonfils et al.⁷⁰ realizaram um estudo com as 18 primeiras sangrias (1 sangria/4 dias) em cinco clones na Costa do Marfim. As mudanças na mesoestrutura (estrutura macromolecular, macro gel e microgel) da BN foram avaliadas em filmes de BN preparados, a partir, do látex fresco. A taxa inicial de macrogel (70-86% dependendo do clone) diminuiu durante os 18 primeiros meses de sangria alcançando valores bem menores (em torno de 5%). Por outro lado, a taxa inicial de microgel (5-15%) aumentou e permaneceu estável (55%). A estrutura macromolecular (M_w e sua distribuição) também variou aumentando e estabilizando depois do oitavo mês de sangria.

Os efeitos dos tempos de maturação e estocagem de coágulos de BN (coagulação natural) nas propriedades reológicas e nos parâmetros que caracterizam o comprimento das cadeias macromoleculares de diferentes clones foram estudados por Ehab et al.⁵⁸. A sensibilidade do material clonal para os efeitos degradativos da maturação dos coágulos aumentou com o nível energético do metabolismo das plantas, onde os clones com atividade metabólica mais elevada (por exemplo, PB 235) foram mais sensíveis; o clone de menor atividade metabólica foi o menos sensível.

1.4 - Clones de importância comercial

Como já foi dito, as propriedades da BN variam entre clones, no entanto, espera-se obter pequenas variabilidades dentro dos clones, desde que estes estejam sujeitos às mesmas condições edafo-agro-climáticas. Um clone, portanto, é definido como um grupo de plantas obtidas por propagação vegetativa de uma planta matriz. Todas as árvores de um clone possuem a mesma constituição genética, responsável pela uniformidade existente entre elas⁷¹. Para propósitos industriais, a uniformidade das propriedades do látex é essencial. Através de clones possuidores de caracteres específicos diferenciados, é possível a seleção de material para as mais diversas situações exigidas¹⁴.

Sob as mesmas condições ambientais, as árvores de um mesmo clone apresentam baixa variabilidade em relação a diferentes caracteres como: vigor, espessura de casca, produção, propriedades do látex e da borracha, senescência anual das folhas, nutrição e tolerância a pragas e doenças. De certa forma, isso possibilita ao heveicultor adotar um manejo fácil e econômico.

Os cruzamentos são feitos com parentais, os quais apresentam bom desempenho nos experimentos e plantios comerciais, principalmente em relação a produção e resistência a doenças⁷². Com base nos parentais utilizados nos cruzamentos para obtenção de ortete (árvore matriz), os clones costumam ser classificados em primários, secundários e terciários. Clones oriundos de parentais desconhecidos são chamados clones primários. Em clones secundários, as árvores matrizes são obtidas através de cruzamentos controlados entre dois clones primários. As árvores matrizes então são multiplicadas vegetativamente, do mesmo modo que os clones primários. Clones terciários são obtidos de cruzamento em que pelo menos um dos parentais é secundário. É importante a escolha de clones que propiciem alta produção durante os primeiros anos de sangria; que respondam bem à estimulação, à baixa intensidade de sangria e que apresentem crescimento satisfatório antes e depois da entrada da fase de produção⁷³.

Atualmente, o Instituto Agrônomo (IAC) desenvolve pesquisas dedicadas ao estudo e melhoramento genético da borracha natural. Os objetivos do melhoramento da seringueira variam de acordo com as necessidades específicas de cada região, local ou país⁷⁴. No Estado de São Paulo, dois são os objetivos

principais: o primeiro está voltado principalmente para o aumento da produção e vigor, como é normalmente praticado na região do Planalto; o segundo está relacionado com o aumento da produção e resistência ao mal-das-folhas, causado pelo *Mycrocyclus ulei* (P. Henn) v. Arx, na região do Litoral⁷⁴.

O quadro abaixo, apresenta os parentais e as médias de produtividade de oito clones selecionados com cultivos comerciais nos estados da Bahia, Mato Grosso e São Paulo.

CLONES	PARENTAIS*	PRODUTIVIDADE*
PMB 01	Polinização natural na PMB em campo de clones oriundos da Guatemala e da Libéria.	Na Bahia a expectativa média de produção no sistema d4 é de 1.778 Kg/ha/ano.
FDR 5788	Clone desenvolvido pela Firestone em 1975 na Libéria, cujos parentais são Harbel 8 x MDF 180.	Na Bahia a expectativa média de produção no sistema d4 é de, aproximadamente, 1.778 Kg/ha/ano.
CDC 312	Clone desenvolvido pela Firestone em 1966 na Guatemala, cujos parentais são AVROS 308 x MDX 40.	Na Bahia a expectativa média de produção no sistema d4 é de, aproximadamente, 1.569 Kg/ha/ano.
FX 3864	Clone desenvolvido pela Ford cujos parentais são PB 86 x FB 38.	Na PMB a média de produção no sistema ½S d/5 6d/7 é de, aproximadamente, 1.500 Kg/ha/ano. Em São Paulo a média de produção no sistema ½S d4 6d/7 é de 1.400 Kg BS/ha/ano.
GT 1	Clone primário desenvolvido no seringal Goldang Tapen, em Java, Indonésia.	Em São Paulo a média de produção é de, aproximadamente, 1.810 kg BS/ha/ano no sistema ½S d/2 6d/7.
RRIM 600	Clone secundário desenvolvido pelo RRIM, cujos parentais são os clones primários Tjir 1 e PB 86.	Em São Paulo a média de produção é de, aproximadamente, 1.413 kg BS/ha/ano no sistema ½S d/4 6d/7.
PR 255	Clone secundário desenvolvido em Java, Indonésia, cujos parentais são o Tjir 1 x PR 107.	Em São Paulo a média de produção é de 1.806 kg BS/ha/ano no sistema ½S d/3 6d/7.
PR 217	Clone secundário desenvolvido na Malásia cujos parentais, são o PB 5/51 X PB 6/9.	Em Goiás a média de produção é de, aproximadamente, 1.217 kg BS/ha/ano no sistema ½S d/7 5d/7.

*Dados fornecidos pela Michelin

PMB: Plantações Michelin da Bahia; Ford (clone primário); Fx: Cruzamento Ford; AVROS: Algemene Vereniging Rubber Planters Oostkust Sumatra; Tjir: Tjirandji; PB: Prang Besar; RRIM: Rubber Research Institute of Malaysia; GT: Gondang Tapen; MDF: Madre de Dios Firestone, Brasil; MDX: Madre de Dios Cruzamento, Brasil; PR: Proefstation voor rubber, Indonésia; FB: Ford Belém, Brasil;

Sistema ½S d/2 6d/7: sangria em meia espiral (½S), realizada em intervalos de dois dias (d/2), com descanso aos domingos (6d/7); ½S d/3 6d/7: sangria em meia espiral (½S), realizada em intervalos de três dias (d/3), com descanso aos domingos (6d/7); ½S d/4 6d/7: sangria em meia espiral (½S), realizada em intervalos de quatro dias (d/4), com descanso aos domingos (6d/7); ½S d/5 6d/7: sangria em meia espiral (½S), realizada em intervalos de cinco dias (d/5), com descanso aos domingos (6d/7); ½S d/7 5d/7: sangria em meia espiral (½S), realizada em intervalos de sete dias (d/7), a atividade de sangria foi realizada em 5 dias na semana (5d/7); Sistema d4: sangria feita a cada quatro dias.

1.5 - Estado da arte das pesquisas sobre índice de retenção de plasticidade (PRI)

No âmbito comercial, sobretudo para a indústria pneumática, o ensaio de PRI é o mais importante, pois, o mesmo fornece uma estimativa da resistência à degradação termo-oxidativa da borracha natural e, não só para a indústria de pneus, mas também de artefatos leves, quanto maior a resistência ao aquecimento, melhores serão as propriedades do produto manufaturado^{14,71}. Por este motivo, esta subseção dedica-se ao objetivo de investigar, junto à literatura, as pesquisas mais relevantes que tiveram como foco o estudo do PRI, com vistas a estabelecer o estado da arte¹ da discussão sobre a temática, o que servirá para embasar a discussão dos resultados relativos a esta propriedade.

O método padrão ISO 2930⁷⁵ foi desenvolvido na década de 1960, e define o PRI como uma medida usada para uma avaliação rápida da suscetibilidade da BN crua à oxidação²⁷. O PRI da amostra é a relação dos números rápidos da plasticidade após o envelhecimento a 140 °C (P_{30}) e antes do envelhecimento (P_0), multiplicada por 100. Diversos parâmetros afetam o resultado final, tal como o paralelismo e a temperatura dos pratos ou placas, força, tempo, a centralização da amostra, o tipo de papel/material usados entre os pratos e amostra, a temperatura e o tempo do envelhecimento⁷⁶. Desde a definição do método, inúmeras são as pesquisas que buscam caracterizar a BN de diferentes clones e regiões, segundo o PRI.

Os primeiros trabalhos publicados na literatura, em geral, são dedicados à caracterização do látex e da BN de clones cultivados em alguns países da África e da Ásia, sendo que, em 1928 foi criado o Instituto de Pesquisas de Borracha da Malásia (RRIM), o qual desenvolveu séries RRIM de clones de borracha, isto é, RRIM 500, 600, 700, 800, 900, e mais recentemente a série 2000⁷⁷. Em 1965 foi introduzido no mercado o Sistema Normalizado de Borracha da Malásia ou SMR (*Standard Malaysian Rubber*), procedimento que foi seguido por outros países produtores para controlar a qualidade da borracha. Também neste ano, as

¹ O Estado da Arte é representado pelos artigos mais citados na literatura e trabalhos referenciais de clones cultivados no Brasil.

borrachas especificadas tecnicamente (TSR) são comercializadas pela Malásia, o que exigiu mudanças revolucionárias nos métodos de processamento.

Em geral, estes estudos buscavam a descrição dos processos bioquímicos e químicos que ocorrem no látex e na borracha durante a coagulação, processamento e maturação dos coágulos. Além disso, alguns estudos tinham como objetivo, encontrar uma maneira de evitar que o PRI caísse (com tratamentos químicos) durante o armazenamento prolongado dos coágulos e a preservação dos antioxidantes naturais no coágulo.

Outra característica comum aos estudos realizados à época, e que perdurou também nas décadas de 1980 e 1990, foi a análise qualitativa das relações de causa-efeito entre o PRI e seus elementos explicativos. Em grande medida, a concepção das pesquisas buscava, primordialmente, identificar as principais causas que contribuíam para os diferentes valores de PRI. Disto resultam princípios fundamentais ainda vigentes sobre o comportamento do PRI com relação às diferenças genéticas clonais e alterações nas condições climáticas que atuam diretamente na composição dos constituintes não-borracha,^{29,53,57} os quais possuem capacidades oxidantes e antioxidantes na BN. De acordo com Nair²⁵, os aminofosfolipídios, as aminas e os primeiros termos da série alifática dos aminoácidos possuem ação antioxidante, enquanto que a uréia, os ácidos graxos saturados e insaturados são oxidantes.

Em meados de 1990, tem-se a inserção de instrumentos quantitativos com vistas a identificar e mensurar, separadamente, os impactos das diferentes características sobre o PRI. Exemplo disso é a pesquisa de Yip⁷⁸ onde se obteve a seguinte equação para as borrachas com viscosidade não controlada: $PRI = -0,52 P_0 + 115,23$, com coeficiente de correlação linear igual a $r = -0,46$. Como os valores de P_0 exibem diferenças clonais, eles são esperados por induzirem certas variações nas medidas de PRI. Borrachas com baixa plasticidade tem altos PRI e estas com alta plasticidade tendem a ter baixos PRI, o que é sugerido no caso das borrachas com viscosidade não controlada apesar de um baixo valor de “r”. Três razões são conhecidas por ocorrerem durante o teste de PRI: degradação, algum entrecruzamento via radicais livres e, certa quantidade de endurecimento devido aos grupos aldeídos^{29,53,78}.

As variações dinâmicas da estrutura molecular e as propriedades da borracha natural durante o armazenamento acelerado foram estudadas por Li et al.⁷⁹. Os resultados mostraram que com o prolongamento do tempo de armazenamento, o peso molecular médio e o conteúdo de gel aumentaram, a variação da distribuição do peso molecular diminuiu, o gel aumentou gradualmente, mas a densidade de ligações cruzadas variou dentro de uma escala estreita. Além disso, a plasticidade Wallace aumentou, enquanto o PRI diminuiu. Os estudos com análises térmicas e espectroscopia no infravermelho mostraram que a temperatura de degradação térmica foi baixa, a taxa de degradação térmica aumentou, e a estabilidade térmica da borracha natural diminuiu depois do armazenamento. A estrutura molecular e as propriedades da borracha natural estão em um estado de variação dinâmica durante o armazenamento acelerado.

Alguns trabalhos publicados no final da década de 1990, e meados dos anos 2000, demonstram a influência de fatores ambientais e sazonais na produtividade das seringueiras e qualidade da BN, além da utilização de técnicas experimentais para a caracterização das amostras.

No trabalho realizado por Lê Roux et al.⁸⁰, foi verificada a variação das propriedades tecnológicas da BN (P_0 , PRI, V_R) para três clones (GT 1, PB 235 e PB 217) ao longo de um ano (julho/98 a junho/99). Os resultados obtidos mostram o comportamento oscilatório dessas propriedades, ao longo do ano, em duas províncias do Camarões - África. A distribuição dos valores de P_0 e V_R nos três clones foi idêntica. Para os clones GT 1 e PB 217, essas propriedades foram menores durante o mês de agosto, caracterizado por grande quantidade de chuva e pouca insolação. Durante o período de transição (setembro e outubro), os valores de P_0 e V_R aumentaram 40% e mantiveram-se assim até março. Porém, até maio, P_0 e V_R aumentaram (o que corresponde ao período de transição climática), com uma queda significativa na seqüência. O clone PB 235 teve um comportamento parecido com o dos outros dois, porém não tão acentuado. O PRI (%) apresentou grande variação (35 a 80%) no período de investigação. A tendência geral dos valores do PRI (%), para os clones GT 1 e PB 217, foi similar à dos obtidos para P_0 e V_R . Para o clone PB 235, que apresentou os menores valores de PRI (%), ocorreu uma queda gradual de maio (75%) para dezembro (35%), seguida por um aumento progressivo até abril. Durante o período de transição climática (outubro e novembro), a P_0 e a V_R

para o clone PB 235 foram significativamente menores do que para os outros clones. O clone GT 1 apresentou um PRI (%) significativamente baixo em fevereiro indicando uma sensibilidade desta propriedade de origem clonal no mês anterior ao da queda das folhas.

Jayasuriya et al.⁸¹ estudaram o efeito das condições de secagem nas propriedades da BN. De modo geral, as BN secas ao sol e defumadas (2 dias ao sol, seguidos de 2 dias de defumação), obtiveram propriedades físicas equivalentes às das BN puramente defumada. Os resultados indicaram que as amostras de BN secas ao sol tiveram o valor do PRI maior do que o mínimo recomendado ($PRI \geq 60\%$). Os valores de PRI (%) das amostras defumadas, e das secas ao sol e defumadas, foram maiores que os das secas apenas ao sol. Esse comportamento pode ser devido à decomposição de substâncias fenólicas, durante o processo de defumação, propiciando um efeito antioxidante na BN.

No trabalho de Eng et al.⁸² as amostras de BN de diferentes clones com viscosidade controlada não apresentaram correlação entre o conteúdo de Cu e o PRI (%). Quando as amostras de BN foram estabilizadas com hidroxilamina, o grau de endurecimento na estocagem foi baixo, mas o valor do PRI (%) permaneceu alto. O conteúdo de gel foi reduzido significativamente depois do ensaio de PRI (%). A extensão da redução do conteúdo de gel foi muito maior do que a redução na MM das amostras BN, diferença atribuída à desnaturação das proteínas que levaram à desintegração das ligações cruzadas, ou à alta taxa de oxidação, devido à presença de alto nível de íons metálicos na fase gel. Os autores observaram, também, que a energia de ativação do processo de oxidação da BN obtido pela técnica de DSC proporcionou resultados mais satisfatórios na determinação da resistência da BN à termodegradação do que o método do PRI.

Moreno et al.¹⁶ avaliaram os parâmetros do látex e da borracha natural de quatro clones de seringueira (*Hevea brasiliensis*) cultivados em larga escala no Município de Matão, Estado de São Paulo. Foram utilizados látex de 20 árvores do estande de cada um dos clones, GT 1, PB 235, IAN 873 e RRIM 600, com 12 anos de idade, no quarto ano de sangria sob o sistema $\frac{1}{2}S$ d/3 6d/7. 11m/y. ET 5,0%. Pa 12/y². Os valores do PRI dos clones estão abaixo da especificação do SMR

² Sangria em meia espiral ($\frac{1}{2}S$), realizada em intervalos de três dias (d/3), com descanso aos domingos (6d/7), sangrando 11 meses por ano (11m/y), estimulado com Ethepon a 5% (ET 5%) aplicado no painel (Pa) sobre a canaleta com cernambi (La), doze vezes por ano (12/y).

(Standard Malaysian Rubber), de 60% para todas as classes de borrachas como um mínimo necessário, e somente o clone RRIM 600 está próximo em atender a essa especificação. Com base nas oito coletas efetuadas, a borracha do clone GT 1 apresentou a menor resistência à degradação térmica. As variáveis climáticas apresentaram muito pouca influência nessa propriedade.

Bonfils et al.⁷⁰ realizaram um estudo com amostras da borracha comercial TSR10, produzida na Costa do Marfim. A variação do PRI é um problema para este tipo de borracha comercial na Costa do Marfim, assim como em alguns outros países. A borracha TSR10 obtida do látex extraído de 2 ou 3 primeiras sangrias deveria apresentar alta sensibilidade à termo-oxidação. Os valores de PRI para as amostras TSR10, preparadas com látex da primeira sangria foram altos (PRI > 60%) para os clones RRIC 121 e VM. Então, ocorre um decréscimo no PRI, dependendo do clone, nas sangrias seguintes. Desta maneira, o PRI é um sinal de uma amostra que resiste bem à termo-oxidação. É muito provável que havia antioxidantes no látex inicial e, conseqüentemente, na borracha obtida. A queda no PRI depois de 2 meses (diversas sangrias) pode ser explicado por uma diminuição na quantidade de antioxidante nas células laticíferas ou provavelmente, por uma mudança no balanço dos antioxidantes e dos pro-oxidantes. De fato, uma variação sazonal no PRI, frequentemente é encontrado. Provavelmente, o decréscimo no PRI pode igualmente ser atribuído aos fenômenos do complexo bioquímico que ocorrem durante a maturação do coágulo com relação ao desenvolvimento bacteriano no meio.

Dall'antonia et al.⁶ avaliaram a qualidade do látex de borracha natural de diferentes clones (RRIM 600, IAN 873, GT 1 e PB 235), uma mistura de clones e uma borracha comercial por meio de ensaios padrões (plasticidade Wallace, PRI, viscosidade Mooney, % de cinzas, extrato acetônico e % de nitrogênio) e das técnicas de DMA, DSC e TG. Os valores obtidos para o PRI foram: RRIM 600 (73%), GT 1 (60%), IAN 873 (64%), PB 235 (71%), Mistura (63%) e Comercial (52%). Observa-se que com exceção da borracha comercial, todos os clones e a mistura apresentaram valores de PRI \geq 60%, indicando que essas borrachas apresentam uma maior resistência à degradação termo-oxidativa. Entre os clones estudados, o clone RRIM 600 foi o que apresentou o melhor desempenho, principalmente em relação à viscosidade Mooney e ao PRI.

A caracterização do PRI (%) em função do tipo de coagulação do látex dos novos clones nacionais de borracha natural da série IAC 400 do Estado de São Paulo foi realizada por Martins et al.⁸³. Os autores observaram que todas as amostras apresentaram valores de PRI igual ou acima de 60% para as amostras coaguladas naturalmente, o clone que apresentou maior PRI foi o IAC 420 (86%), indicando que a borracha deste clone apresenta uma maior resistência à degradação termo-oxidativa, e o que apresentou menor PRI foi o IAC 405 (64%). Para as coaguladas com ácido acético, entretanto, o clone IAC 410 (67%) e IAC 405 (78%) apresentaram o menor e o maior valor de PRI, respectivamente. Finalmente, os autores concluíram que as variações do PRI, em borrachas de diferentes clones, podem ser influenciadas pelas diferenças genéticas clonais e por alterações nas condições climáticas que atuam diretamente na síntese dos constituintes não-borrachosos do látex coletado.

Na Tabela 1.5.1 são resumidos os trabalhos que, juntamente com os trabalhos acima citados, serviram de base ao estabelecimento do estado da arte da discussão sobre o índice de retenção de plasticidade (PRI).

TABELA 1.5.1 - Estado da Arte das pesquisas sobre Índice de Retenção de Plasticidade (PRI).

OBJETIVOS	RESULTADOS	CONCLUSÕES	AUTORES/ANO
Este artigo discute a possibilidade de utilizar o PRI como critério de especificação para a borracha natural	Variações do PRI (inicial – após 1 ano), em função da qualidade da BN: Coágulo (54-56); F.B (76-78); F.O (78-74); C.S (67-66); CD'É (55-53); C.T [(0-30)-(0-40)]	Os resultados mostram que para as borrachas com um PRI inicial superior a 30-40%, não haverá variações significativas no PRI, sendo estável durante o armazenamento.	RESING, W.L. (1967) ⁸⁴
Evolução do PRI em função do número de sangrias acumuladas, para os clones: GT 1, PB 86, PR 107.	Inicial: GT1 (86%); PB 86 (82%); PR 107 (79%) 1ª sangria: GT1 (72%); PB 86 (72%); PR 107 (85%) 4ª sangria: GT1 (69%); PB 86 (72%); PR 107 (78%) 6ª sangria: GT1 (57%); PB 86 (61%); PR 107 (79%) 8ª sangria: GT1 (58%); PB 86 (58%); PR 107 (75%) 10ª sangria: GT1 (35%); PB 86 (60%); PR 107 (72%)	Os resultados revelaram que o envelhecimento da borracha não pode ser associado a uma borracha de melhor qualidade, segundo o valor do PRI, devendo ser a determinação das propriedades mecânicas da mistura vulcanizada uma prática melhor para os fabricantes, conforme à época vinha começando a ser estudado para os clones da Costa do Marfim.	LOYEN, G.; LIVONNIÈRE, H. (1975) ⁸⁵
Influência das condições climáticas e das sangrias acumuladas nos valores de PRI, para os clones avaliados no período 1977 a 1978.	Valores de PRI para os clones: PR 107 – de 82 (Abril) à 73 (Setembro) – GT 1: 78 (Abril) a 53 (Setembro). Os autores constataram que quanto maior for a insolação, em horas por dia, maior serão os valores do PRI.	Os valores de PRI para o clone GT 1 são sistematicamente inferiores aos do clone PR 107, com uma exceção em Maio de 1977. As flutuações do PRI foram menores para o clone PR 107, do que para o GT1, onde as mais importantes foram em Agosto de 1977 e Maio de 1978 (30 pontos de PRI). Foi observada uma relação direta entre DRC e PRI, sendo que uma borracha com elevado PRI será proveniente de uma árvore com bom DRC, e vice-versa.	HANOVER, P. et al. (1980) ⁸⁶
Caracterização de novos clones, LTC (Latex-Timber Clones), (GRUPO II) recomendados pelo RRIM (Rubber Research Institute of Malaysia)	Clones avaliados: RRIM2001, 2002, 2008, 2009, 2014, 2015, 2016, 2020, 2023, 2024, 2025, 2026 e RRIM 600 (usado como controle). Intervalo de variação encontrado para o PRI: 80-96%	Os valores do PRI estão acima da exigência mínima sob as especificações (SMR). Isto indica que todas as borrachas cruas contem o suficiente de antioxidante requerido, para proteger a borracha da oxidação excessiva.	ONG, E. L. (2000) ⁷⁷

<p>Analisar a oxidação térmica da BN crua (<i>Hevea brasiliensis</i>) por DSC (calorimetria exploratória diferencial) em modo dinâmico.</p>	<p>Existência de uma correlação linear ($r^2 = 0.91$) entre o PRI e a temperatura <i>onset</i> obtida pelo DSC, para valores de PRI menores de 70.</p> <p>Média de PRI dos clones avaliados, para diferentes tipos e dias de maturação: PB 217 (58,7%), MISTURA (45,4%), PR 107 (70,2%), GT 1 (72%), PB 235 (28%), INDUSTRIAL (desconhecido) (64%)</p>	<p>Durante a medida do PRI, a oxidação esta na fase inicial e é refletida primariamente na quebra de cadeia. No DSC, a transição é devida às ligações cruzadas, e à oxidação do material esta na fase final quando ocorre a transição.</p>	<p>BONFILS, F. et al. (2001)⁸⁷</p>
<p>Investigar a influência das condições climáticas e sazonais na qualidade e produtividade da BN, de diferentes clones cultivados no Estado de SP.</p>	<p>Médias encontradas para o PRI, em função das 40 coletas: RRIM 600 (71%), GT 1 (71%), IAN 873 (68%) E PB 235 (60%). Durante o monitoramento, o intervalo de variação do PRI foi de 37-92%.</p>	<p>As variações do PRI são influenciadas pelas diferenças genéticas clonais e alterações nas condições climáticas que atuam na síntese dos constituintes não-borracha do látex obtido entre as coletas.</p>	<p>MORENO, R. M. B. (2002)¹⁴</p>
<p>Avaliar as variações intra e interclonal nas propriedades da BN de diferentes clones de seringueira em três blocos distintos (I, II e III) para quatro coletas.</p>	<p>Médias encontradas para o PRI: RRIM 600 (I) 60%, RRIM 600 (II) 48%, RRIM 600 (III) 56%; GT 1 (I) 62%, GT 1 (II) 66%, GT 1 (III) 69%; PB 235 (I) 55%, PB 235 (II) 47%, PB 235 (III) 53%.</p>	<p>Os valores de PRI estão abaixo dos valores reportados na literatura, o que indica que a borracha desses clones pode apresentar baixa resistência à degradação térmica. As variações entre as coletas provavelmente se dão devido a uma maior ou menor quantidade de constituintes não-borracha que influenciarão no PRI.</p>	<p>FERREIRA, M. (2003)⁷¹</p>
<p>Avaliar e monitorar as propriedades tecnológicas da BN para a recomendação de novos clones (série IAC) nas plantações do estado de SP.</p>	<p>Média de PRI dos clones avaliados: IAC 40 (66%); IAC 56 (64%); IAC 300 (71%); IAC 301 (70%); IAC 302 (66%); IAC 303 (70%); RRIM 600 (65%).</p>	<p>Foram observadas diferenças entre os clones e entre as sangrias para todas as propriedades exceto para o PRI. Durante todo o período estudado, somente o clone IAC 56, não apresentou valor de PRI similar ao do clone RRIM 600, a BN dos demais clones da série IAC mostraram boa qualidade.</p>	<p>MORENO, R. M. B. et al. (2008)⁸⁸</p>

<p>Determinação da energia de ativação (E_a), usando os métodos de Broido, Horowitz-Metzger e Coats-Redfern para os novos clones da série IAC 300, comparando com os valores do [PRI (%)] para avaliar o comportamento térmico da BN.</p>	<p>Médias encontradas para o PRI: IAC 328 (74%); IAC 329 (74%); IAC 330 (75%); IAC 331 (79%); IAC 332 (75%); IAC 333 (68%); IAC 335 (76%); IAC 337 (74%); GT 1 (67%); RRIM 600 (65%).</p>	<p>Todos os clones da nova série IAC 300 apresentaram PRI (%) superior ao das testemunhas. Houve, também, variação clonal do PRI (%), onde o clone IAC 331 apresentou o melhor desempenho térmico. Os três métodos de determinação da E_a podem ser utilizados para auxiliar na avaliação e no monitoramento da resistência à degradação térmica da BN de novos clones junto ao PRI (%).</p>	<p>MORENO, R. M. B. et al. (2008)⁸⁹</p>
<p>Investigar a qualidade do látex e da BN das árvores de <i>Hancornia speciosa</i> Gomes, durante 1 ano, comparando com os resultados obtidos para a <i>Hevea brasiliensis</i> (clone RRIM 600)</p>	<p>Médias encontradas para o PRI: <i>Hancornia</i> (64%) e <i>Hevea</i> (79%)</p>	<p>O baixo valor de PRI obtido para a BN (<i>Hancornia</i>) em comparação com a BN (<i>Hevea</i>) pode estar relacionado ao baixo nível de proteína nas amostras.</p>	<p>MALMONGE, J.A. et al. (2009)⁹⁰</p>

Fonte: Elaboração da autora.

Ao longo das investigações sobre o índice de retenção de plasticidade, pôde-se observar que após anos de pesquisas dedicadas a elucidar os fatores que influenciam esta propriedade, muitos avanços foram feitos, entretanto, pouco se sabe como as substâncias “não-borracha”, presentes no látex e na borracha, determinam suas propriedades, uma vez que elas não se devem apenas ao *cis* 1,4-poli-isopreno. Além disso, outra questão importante é com relação às alterações nas condições climáticas, as quais atuam diretamente na composição dos constituintes não-borracha do látex obtido entre as coletas. Segundo Tanaka³⁹, “*a origem das excepcionais propriedades da borracha natural é um dos mistérios mais antigos da BN*”.

Verificou-se ainda, que no Brasil, as pesquisas na temática se concentraram sobre clones cultivados no Estado de São Paulo, em regiões com características edafoclimáticas distintas dos estados do Mato Grosso e Bahia. Neste sentido, este trabalho tem como objetivo geral caracterizar e avaliar as propriedades da BN de diferentes clones de seringueira, cultivados nos Estados do Mato Grosso e da Bahia, com ênfase no PRI (Índice de Retenção de Plasticidade).

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 - Estudo da influência inter e intraclonal nas propriedades da borracha natural, de diferentes clones de seringueira

Neste estudo foi feito um monitoramento das propriedades da borracha natural por um período de 21 meses, referente a dois anos agrícolas. No 1º ano agrícola foram avaliados três clones das Plantações Edouard Michelin - PEM (GT 1, RRIM e FX 3864) e um clone das Plantações Michelin da Bahia - PMB (FX 3864). No 2º ano agrícola, foram monitorados quatro clones da PEM (GT 1, RRIM, FX 3864 e PR 255) e um clone da PMB (FX 3864).

Além do monitoramento das propriedades da BN, este experimento teve como objetivo avaliar o comportamento desses clones em função das variações climáticas ao longo do ano. Em virtude da grande demanda por borracha natural, a seringueira vem sendo cultivada em condições edafoclimáticas distintas de seu *habitat* natural - Região Amazônica (entre as latitudes 3º Norte e 15º Sul) onde predominam os climas: megatérmico úmido e megatérmico superúmido.

Sabe-se que as mudanças verificadas nos fatores ambientais durante as diferentes estações envolvem variações de luz, temperatura e disponibilidade de água no solo⁷. Essas variações afetam as trocas gasosas e o metabolismo de carboidratos e, conseqüentemente, influenciam nas propriedades da borracha.

2.1.1 - Experimental

Para avaliar as variações inter e intraclonal nas propriedades da borracha, foram coletadas amostras de látex de diferentes clones, durante 21 meses, divididos em dois anos agrícolas.

As amostras de borracha foram fornecidas pela PEM, situada no município de Itiquira, a 300 km da capital Cuiabá, a 17º22'19.7"S de latitude, 54º44'18.6"W de longitude e 469 m de altitude, em região predominante de solo

Latossolo³ Vermelho-Amarelo e pela PMB, localizada 200 km ao sul de Salvador/BA, a 13°48'7.95"S de latitude, 39°10'2.56"W de longitude e 30 m de altitude, em região predominante de solo Argissolo⁴ Amarelo. Nestas regiões, predomina o clima tropical úmido.

1º ANO AGRÍCOLA (Período de Outubro/2006 a Setembro/2007)

Preparação das amostras:

A coleta do látex foi feita na primeira sangria do mês, no sistema em meia espiral (1/2S), em duas parcelas selecionadas. Neste caso, as árvores não foram identificadas para sangria. Os coágulos foram obtidos por coagulação natural (sem adição de reagente) do látex e em seguida foram laminados em calandra manual à temperatura ambiente. As mantas de borrachas foram secas em estufa ventilada com temperatura de $115 \pm 5^\circ\text{C}$ por 4 horas.

2º ANO AGRÍCOLA (Período de Outubro/2007 a Julho/2008)

Preparação das amostras:

Para cada clone foram identificadas 60 árvores, com idade média de 20 anos, divididas em 06 linhas (10 árvores por linha). A sangria sob o sistema 1/2S foi feita em data intermediária à data de estimulação com Ethephon (a estimulação proporciona a saída do látex contido nos vasos laticíferos de forma mais rápida e facilita a sua reconstituição em menor intervalo de tempo).

Os coágulos foram obtidos por coagulação natural do látex. Os coágulos foram recolhidos depois de 4 dias de maturação no campo e armazenados durante 5 dias na usina, em seguida foram laminados em calandra manual à temperatura ambiente. As mantas de borracha foram secas em estufa ventilada com temperatura de $120 \pm 2^\circ\text{C}$ por 4 horas.

³ Latossolos: Solos constituídos por material mineral, apresentando horizonte B latossólico imediatamente abaixo de qualquer tipo de horizonte A, dentro de 200 cm da superfície do solo ou dentro de 300 cm, se o horizonte A apresentar mais que 150 cm de espessura. *Prática de Manejo utilizada na PEM: Calagem.*

⁴ Argissolos: Solos constituídos por material mineral, apresentando horizonte B textural com argila de atividade baixa imediatamente abaixo do horizonte A ou E. O acréscimo de argila em profundidade e a capacidade de troca de cátions são os principais atributos diagnósticos para todos os Argissolos.

2.1.2 - Descrição das técnicas

2.1.2.1 - Análises de rotina da borracha

2.1.2.1.1 - DRC (Conteúdo de borracha seca)

O DRC foi determinado em amostras de borracha e não no látex. O cálculo do DRC é feito através da equação abaixo:

$$DRC = P2/P1 * P4/P3 * 100$$

Sendo, P1: amostra de borracha laminada em calandra CX-09 com 10 passes cruzados; P2: peso da manta de borracha obtida (P1) depois de 15 minutos após a calandragem manual; P3: 1,5 ± 0,1 kg da amostra de borracha retirada da parte central da manta P2 seca em estufa ventilada com temperatura de 120 ± 2°C durante 4 horas e P4: peso da amostra P3 após secagem em estufa ventilada.

2.1.2.1.2 - % de Cinzas

A borracha seca, obtida de cada clone, deve ser picotada, pesada, colocada em cadinho de porcelana, previamente calcinados por 30 minutos a 550°C, e levados ao forno tipo mufla (Quimis) 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.

2.1.2.1.3 - Extrato acetônico

Uma pequena quantidade de borracha é pesada (cerca de 2-3 g) com aproximação de 0,1 mg é adicionada em um extrator tipo Soxhlet e a extração é feita com acetona por 16 horas seguidas. A acetona é removida por evaporação 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, podendo dar um valor máximo de 3,5%.

2.1.2.1.4 - % de Nitrogênio

Uma pequena quantidade de borracha (aproximadamente 200 mg) é misturada com uma mistura catalítica para digestão (1:10 K_2SO_4 ou $Na_2SO_4 + H_2SO_4$ concentrado). Após a obtenção da digestão da borracha, o digerido é levado ao aparelho de KJEDHAL com torre de lavagem de gases, e inicia-se a destilação feita por arraste a vapor. O $(NH_4)_2SO_4$ é tratado com solução de NaOH 40% em excesso, o qual ocorre liberação de NH_3 . A NH_3 é recebida e reage com H_3BO_3 + indicador. O borato ácido de amônio formado é titulado com solução de H_2SO_4 (0,1M). O equipamento calcula a % de proteína bruta (PB) que fornecerá a % de nitrogênio, a partir da expressão:

$$\%N = \frac{\%PB}{6,25}$$

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 entre 0,2 e 0,6%.

2.1.2.1.5 - viscosidade Mooney (V_R)

O viscosímetro NEGRETTI MK:3 foi usado na determinação da viscosidade das amostras. Neste aparelho, um disco metálico envolve a amostra de borracha contida numa câmara rígida, mantida a temperatura de $100 \pm 0,5^\circ C$. O disco gira 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 de Mooney (V_R) da borracha. Para cada determinação

são preparados dois corpos-de-prova com cerca de 45 mm e peso de 27 ± 3 g com um furo central de 12 mm.

2.1.2.1.6 - plasticidade Wallace (P_0) e Índice de retenção de plasticidade (PRI)

O plastímetro Wallace de pratos paralelos mede a plasticidade Wallace (P_0) da borracha como resposta 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. São preparados 10 corpos-de-prova que são divididos em dois grupos de cinco. A plasticidade (P_0) é determinada usando um equipamento da marca MK IV, em 5 corpos-de-prova não degradados e em 5 degradados termicamente (140°C por 30 minutos). O índice de retenção de plasticidade (PRI) é expresso em porcentagem e calculado a partir da expressão:

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

P_0 = plasticidade; P_{30} = plasticidade após degradação térmica dos corpos-de-prova.

2.1.2.2 - Dados climáticos

Neste estudo foram utilizados dados climáticos referentes à temperatura e precipitação pluviométrica, os quais foram fornecidos pelas unidades agrícolas PEM e PMB da Michelin. As curvas referentes a estas variáveis foram obtidas a partir dos valores médios, para cada mês.

2.1.2.3 - Análises estatísticas⁵

As análises de correlação linear, teste do sinal e a análise de variância (ANAVA) foram feitas utilizando o pacote estatístico *BioEstat 5.0*. Para a análise de regressão foi utilizado o pacote estatístico *R*.

Os resultados obtidos no estudo da influência inter e intraclonal nas propriedades tecnológicas da BN foram analisados através da análise de variância (ANAVA), com o objetivo de avaliar a variação entre as médias obtidas para os diferentes clones e a variação dentro de um mesmo clone e com isso, verificar se as diferenças observadas são estatisticamente significativas.

O procedimento estatístico para se comparar médias de mais de duas populações é a aplicação do teste F. Este teste é feito através da análise de variância, que compara a variabilidade devido aos tratamentos, ou seja, pelo fato das amostras provirem de populações diferentes⁷¹. Para aplicar o teste F é necessário que seja feito uma série de cálculos e no final, determina-se um valor calculado da razão F, comparando-o com o valor tabelado, a um nível de significância estabelecido⁷¹.

A ANAVA não informa a diferença entre os pares de amostra, sendo assim, o teste de Tukey foi aplicado para comparar as médias dos efeitos que apresentaram diferença significativa, a 0,05 de probabilidade, fornecendo informações com relação aos clones e aos meses de coleta que apresentaram as variações indicadas pela análise de variância. A análise foi feita para cada ano agrícola. Para o segundo ano agrícola, não foi possível considerar o clone FX 3864-PMB, pois, o número de amostras coletadas é inferior quando comparado aos demais clones.

O teste do sinal é um teste não paramétrico (testa associações, dependência/independência e modelos ao invés de parâmetros) onde se define, em cada par, a diferença dos escores antes e depois do procedimento investigatório, baseando-se apenas no sentido das diferenças dos escores, registrados sob a forma de sinais (+) e (-). Os pares com resultados iguais, considerados empatados, são eliminados do teste. Este teste foi aplicado neste estudo, com o objetivo de

⁵ As equações utilizadas para as análises estatísticas estão apresentadas no ANEXO I.

comparar os resultados obtidos para cada ano agrícola, verificando se há diferença nas propriedades da BN de um ano para o outro.

A análise de correlação proporciona um meio de se verificar o grau de associação linear entre duas ou mais variáveis. O coeficiente de correlação de Pearson pode variar de -1 a +1 e, quanto mais próximo desses valores, mais forte é a associação das variáveis em exame. O valor zero desse coeficiente indica ausência de correlação. Neste estudo, a análise de correlação linear foi feita entre as propriedades tecnológicas, para todos os clones avaliados.

A análise de regressão se ocupa do estudo da dependência entre a variável dependente (Y), em relação a uma ou mais variáveis independentes (X), com o objetivo de estimar e/ou prever o comportamento médio da primeira em termos de valores conhecidos da segunda. Logo, se descreve “Y” como uma soma de uma quantidade determinística e uma quantidade aleatória, sendo a parte determinística uma reta em função de “X”, representando a informação de “Y” que se poderia estimar conhecendo apenas “X”, e a parte aleatória representa o erro, que se poderia inferir na estimação de “Y”.

O mais simples dos modelos de regressão múltipla é a regressão de três variáveis, com uma variável dependente e duas variáveis explicativas. Generalizando a curva de regressão da população de duas variáveis, pode-se reescrevê-la para três variáveis:

$$Y_i = \beta_1 + \beta_2 X_{2i} + \beta_3 X_{3i} + u_i$$

β_1 = termo de intercepto (fornece o efeito médio sobre Y de todas as variáveis excluídas do modelo ou valor médio de Y quando as variáveis X forem zero).

β_2 e β_3 = coeficientes de regressão parcial.

O coeficiente de determinação (R^2) é usado para julgar a adequação do modelo de regressão. Quando igual a 1, a regressão explica 100% da variação em Y. Quanto mais próximo de 1 melhor foi o ajuste. Para este estudo, a análise de regressão linear foi feita para verificar as contribuições das variáveis ambientais (Temperatura e Precipitação pluviométrica) nas propriedades tecnológicas da BN, para cada clone. Para o segundo ano agrícola, não foi possível considerar o clone

FX 3864-PMB, pois, o número de amostras coletadas é inferior quando comparado aos demais clones.

O coeficiente de variação experimental (C.V%) fornece uma medida de dispersão relativa e permite que a variação entre as características expressas em unidades diferentes seja comparada. Pelo coeficiente de variação pode-se ter uma ideia da precisão do experimento. Os coeficientes de variação obtidos nos ensaios agrícolas de campo são classificados como baixos, quando inferiores a 10%, médios, entre 10-20%, altos, entre 20-30% e finalmente, muito altos, quando superiores a 30%⁷¹. Pelo coeficiente de variação, foi possível verificar as variações nas propriedades da BN, em função dos meses de coleta.

2.1.2.4 - Análise térmica

2.1.2.4.1 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Uma das medidas fundamentais na área de polímeros é a determinação da temperatura em que ocorrem as transições do estado sólido, pois as propriedades específicas e o modo de uso dependem dela fortemente. A temperatura de transição vítrea (T_g) refere-se ao intervalo de temperatura na qual o material polimérico muda de um estado vítreo (mais rígido) para um estado mais borrachoso (elastomérico). Quanto mais flexível a cadeia, mais baixa a temperatura na qual a T_g irá ocorrer⁹¹. Os elastômeros possuem valores de T_g abaixo da temperatura ambiente.

A temperatura de transição vítrea (T_g) foi obtida por calorimetria exploratória diferencial (DSC). As medidas foram realizadas em um sistema da T.A Instrument modelo DSC Q100, com razão de aquecimento de 10°C/min. em atmosfera de nitrogênio como gás de arraste. Para análise utilizou-se 9,0 ± 0,5 mg de amostra de BN seca, com faixa de temperatura de -80°C a 100°C. Cada temperatura de T_g foi determinada tomando o valor do ponto de inflexão na curva do segundo aquecimento.

2.1.2.4.2 - Análise termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica das amostras de borracha seca foi determinada por análise termogravimétrica (TG). A análise termogravimétrica é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Na termogravimetria derivada (DTG), as curvas são registradas a partir das curvas de TG e correspondem à derivada primeira da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) ou em relação à temperatura (dm/dT), que é registrada em função da temperatura ou do tempo, isto é: $dm/dt = f(T \text{ ou } t)$ ou $dm/dT = f(T \text{ ou } t)$.

As análises por termogravimetria foram realizadas em um sistema da T.A Instrument modelo TG Q500. Para análise utilizou-se $10,0 \pm 0,5$ mg de amostra de BN seca a partir da temperatura ambiente até 600°C . A taxa de aquecimento foi de $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, usando nitrogênio como gás de arraste.

2.1.2.5 - Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A técnica de FTIR foi utilizada para caracterizar os grupos químicos presentes nas borrachas dos diferentes clones. Os espectros de FTIR foram obtidos utilizando um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer modelo Paragon 1000, equipado com acessório ATR (Reflectância Total Atenuada), na região de 4000 a 400 cm^{-1} . A técnica FTIR-ATR permite a obtenção de espectros qualitativos de sólidos. Para realizar as análises, foi necessário dissolver $31,2 \pm 0,1$ mg de BN seca em $2,5$ mL de tolueno. Com o auxílio de um conta-gotas adicionou-se a solução de borracha e tolueno sobre o cristal de ZnSe. A medida foi feita, no filme sob o cristal, após completa evaporação do solvente.

2.1.2.6 - Análise de minerais

As análises de minerais foram feitas no Laboratório de Análises da Embrapa Pecuária Sudeste em São Carlos/SP. As análises foram feitas em amostras de borracha seca, previamente calcinadas de acordo com o método para obtenção da % de cinzas da norma NBR 11597. O processo de digestão das cinzas foi feito com ácido clorídrico em banho de areia a 150°C.

As análises foram feitas em triplicata, utilizando um espectrômetro de emissão óptica simultâneo com configuração radial, VISTA PRO Radial (Varian, Mulgrave, Austrália), equipado com um detector de estado sólido do tipo CCD; sistema pré-óptico do equipamento purgado com argônio.

2.1.2.7 - Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A cromatografia de permeação em gel encontra vasta aplicação na caracterização de materiais poliméricos tanto do ponto de vista científico como tecnológico. Neste estudo, a técnica de GPC foi usada para determinar a massa molar de amostras de BN. As análises de GPC foram realizadas no Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA). O equipamento utilizado consiste de um HPLC da série HP 1100 acoplado a dois detectores *downstream* (DAWN DSP Laser Photometer (Wyatt Technologies) e HP 1047 Refractive Index Laser DAWN DSP). As análises foram feitas em triplicata, aproximadamente 5-10 mg de amostra de borracha seca foram dissolvidas em 3 mL de THF (C₄H₈O) e filtradas. 50 µL de amostra foi injetada e passada completamente em uma coluna (*Phenomenex, 50 x 7,8 mm, 0,3B-2088-KO*). A taxa de fluxo usada foi 1mL/min, a uma temperatura de 35°C, e comprimento de onda de 632,8 nm. SEC-MALLS cromatogramas foram analisados usando o software Astra Versão 4.73.

2.2 - Avaliação do método de coagulação e das condições das tigelas utilizadas para a coleta do látex, do clone RRIM 600

O objetivo deste estudo foi avaliar a qualidade da borracha produzida na usina de beneficiamento, investigando a interferência do método de coagulação (natural ou química) e as condições das tigelas utilizadas para a coleta do látex no campo, nas propriedades da BN.

2.2.1 - Experimental

Para este estudo, as amostras de borracha do clone RRIM 600, fornecidas pela PEM, foram obtidas por coagulação natural e por coagulação química do látex, as quais foram coletadas em tigelas reutilizadas e tigelas limpas.

Preparação das amostras por coagulação natural do látex (CN)

- Foram utilizadas tigelas reutilizadas e tigelas limpas para a coleta do látex, nas mesmas árvores do clone RRIM 600;
- Quatro dias após a sangria, os coágulos obtidos por coagulação natural (CN), sem adição de produto químico, foram recolhidos e divididos em 2 grupos: 1) coágulos retirados das tigelas reutilizadas (CNTR) e 2) coágulos retirados das tigelas limpas (CNTL). Os quais foram processados, separadamente, na calandra e secos em estufa ventilada com temperatura de $115 \pm 5^{\circ}\text{C}$ por 4 horas.

Preparação das amostras por coagulação química do látex (CQ)

- Foram utilizadas tigelas reutilizadas e limpas para a coleta do látex, nas mesmas árvores do clone RRIM 600;
- Em cada tigela contendo o látex, foi adicionado ácido acético (6%) para a coagulação. No dia seguinte após a sangria, os coágulos (CQ) foram recolhidos e divididos em 2 grupos: 1) coágulos retirados das tigelas reutilizadas (CQTR) e 2) coágulos retirados das tigelas limpas (CQTL). Os quais foram processados,

separadamente, na calandra e secos em estufa ventilada com temperatura de $115 \pm 5^\circ\text{C}$ por 4 horas.

2.2.2 - Descrição das técnicas

Nesta etapa, as propriedades da borracha foram analisadas através das técnicas de viscosidade Mooney, plasticidade Wallace, Índice de retenção de plasticidade, calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TG) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). As técnicas citadas foram descritas na seção 2.1.2.

2.3 - Estudo do efeito do método de coagulação nas propriedades tecnológicas da borracha natural crua de diferentes clones cultivados nos Estados de MT e BA

Este estudo teve como objetivo a caracterização dos parâmetros tecnológicos de índice de retenção de plasticidade (PRI), plasticidade Wallace (P_0) e viscosidade Mooney (V_R) em função do método de coagulação do látex. Foram avaliados cinco clones da PEM (FX 3864, GT 1, PB 217, PR 255 e RRIM 600) e quatro clones da PMB (FX 3864, PMB 01, FDR 5788 e CDC 312).

2.3.1 - Experimental

A coleta do látex foi feita antes da data de estimulação, e para o processamento das amostras de borracha coaguladas naturalmente no campo (sem adição de qualquer reagente), os coágulos foram coletados e lavados para remoção das sujeiras e impurezas. Em seguida os mesmos foram laminados em calandra xadrez com 10 passes cruzados, e levados para secar em estufa a temperatura de $115 \pm 5^\circ\text{C}$ por 4 horas.

Para o processamento das amostras de borracha com coagulação química, para cada clone, o látex foi coletado sem adição de solução de amônia comercial, e no laboratório foi coagulado pela adição de cinco diferentes produtos:

- Tratamento 01: Solução de Ácido Acético (CH_3COOH) (6%);
- Tratamento 02: Solução de Ácido Fosfórico (H_3PO_4) (6%);
- Tratamento 03: Solução de Ácido Etilenodiamino Tetra-Acético – EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$) (6%);
- Tratamento 04: Solução de Ácido Pirolenhoso (6%);
- Tratamento 05: Solução de Óxido de Zinco e Ácido acético ($\text{ZnO} + \text{HAc}$) (6%).

Além da amostra Controle: Coagulação natural, sem aplicação de produto químico.

Estes produtos foram selecionados para o estudo, por serem utilizados comercialmente em indústrias de borracha, como mostra o quadro abaixo.

PRODUTOS	
Ácido Acético	Utilizado para a coagulação do látex no campo, devido principalmente ao seu baixo custo.
Ácido Fosfórico	Dentre os ácidos minerais, pode ser considerado um ácido mais fraco. O ácido fosfórico é bastante solúvel em água e etanol, podendo ser utilizado para a correção do PRI em GEB.
EDTA	Composto orgânico que age como ligante polidentado, formando complexos muito estáveis com diversos íons metálicos.
Ácido Pirolenhoso	O ácido pirolenhoso é uma mistura de substâncias, em geral, de características ácidas, como as dos ácidos orgânicos presentes como acético, fórmico, propanóico, butanóico, pentanóico, hexanóico, heptanóico (14,34% no total) e a substância chamada levoglucosam sendo a de maior teor presente, 42% do total. A extração do ácido pirolenhoso presente no liquor, obtido da pirólise dos vegetais, tem a importância como alternativa de formas de conservação de alimentos, como fertilizantes, hormônio de plantas, emulsificante e aromatizante.
Óxido de Zinco	O óxido de zinco tem como função principal ativar ou desempenhar papel de agente de cura para os compostos de borrachas natural ou sintética. O mecanismo baseia-se na formação, juntamente com o acelerador, de um sal complexo que, em presença de calor, reage com o enxofre promovendo mais rapidamente e eficientemente a vulcanização da borracha.

As borrachas obtidas dos diferentes tratamentos foram laminadas em calandra xadrez com 10 passes cruzados e levadas para secar em estufa a temperatura de $115 \pm 5^{\circ}\text{C}$ por 4 horas.

2.3.2 - Descrição das técnicas

Para avaliar o efeito dos diferentes tratamentos, de coagulação do látex, nas propriedades da BN, as amostras foram analisadas através das técnicas de viscosidade Mooney, plasticidade Wallace, Índice de retenção de plasticidade, calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TG), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e análise de minerais. As técnicas citadas foram descritas na seção 2.1.2.

2.3.3 – Análise estatística

As análises de correlação linear foram feitas entre as variáveis tecnológicas e minerais, utilizando o pacote estatístico *BioEstat 5.0*.

2.3.4 - Estudo Complementar: Efeito do método de coagulação, utilizando diferentes produtos antioxidantes, no PRI da borracha natural crua do clone RRIM 600

Nesta etapa do trabalho, foram testados diferentes produtos antioxidantes para a coagulação do látex, com o objetivo de verificar se os tratamentos melhoram a qualidade da borracha, avaliando principalmente a propriedade do índice de retenção de plasticidade (PRI). Para isso, foram avaliadas diferentes concentrações das soluções em látex amoniacal e em látex recém coletado (sem adição de amônia).

2.3.4.1 - Experimental

Para a realização do experimento foram utilizadas amostras de látex do clone RRIM 600 coletadas na PEM e em Pindorama/SP.

O Pólo Regional de Desenvolvimento Tecnológico dos Agronegócios do Centro-Norte Paulista, está localizado em Pindorama/SP, a 20°20'S de latitude, 49°58'W de longitude e 550 m de altitude. Na região, o clima é do tipo tropical continental, com predominância de verão úmido, níveis de energia típico dos trópicos, e um período de inverno seco, com temperatura e precipitações pluviais mais reduzidas. Os resultados foram obtidos das coletas feitas nos meses de abril e maio de 2009.

Neste estudo foram analisadas amostras de látex sem adição de conservante e com adição da solução comercial de amônia (4,7 mL de amônia para cada 100 mL de látex).

Foram testados quatro diferentes produtos, classificados como:

- *Antioxidante A*: composto derivado da hidrazina (Sigma Aldrich)
- *Antioxidante B*: composto fenólico (Aldrich)
- *Antioxidante C*: ácido α -hidroxicarboxílico (Sigma Aldrich)
- *Antioxidante D*: polímero fenólico (Aldrich)

Para a coagulação do látex foram feitos alguns testes, variando as concentrações das soluções de antioxidante, são eles:

1º Teste: Para amostras de látex do clone RRIM 600 (PEM), coletadas em outubro de 2008 e estabilizadas com amônia.

- A solução de 0,01% de antioxidante foi preparada adicionando o produto em Ácido acético (6%). Para coagular 300 mL de látex foram utilizados 20 mL de solução antioxidante, os coágulos obtidos foram armazenados em caixas plásticas, no laboratório, por um período de cinco meses antes do processamento. Os coágulos foram secos em estufa com circulação de ar a $60 \pm 5^\circ\text{C}$ por, aproximadamente, 24 horas e laminados a uma espessura de $3,5 \pm 0,2$ mm.

2º Teste: Para as amostras de látex coletadas em abril/2009 em Pindorama/SP. Foram avaliadas amostras de látex fresco e látex preservado com amônia do clone RRIM 600.

- A solução de 0,01% de antioxidante foi preparada adicionando o produto em Ácido acético (6%). Para coagular 300 mL de látex foi utilizado 20 mL de solução antioxidante. Os coágulos foram armazenados em caixas plásticas, no laboratório, por nove dias e secos em estufa com circulação de ar a uma temperatura de $60 \pm 5^\circ\text{C}$ por, aproximadamente, 24 horas e laminados a uma espessura de $3,5 \pm 0,2$ mm.

3º Teste: Para as amostras de látex coletadas em maio/2009 em Pindorama/SP. Foram avaliadas amostras de látex do clone RRIM 600, sem adição de amônia.

- As soluções de antioxidantes nas concentrações de 0,001%, 0,005% e 0,01% foram preparadas. Para coagular 300 mL de látex foi utilizado 20 mL de solução antioxidante. Os coágulos foram armazenados em caixas plásticas, no laboratório, por nove dias e secos em estufa com circulação de ar a uma temperatura de $60 \pm 5^\circ\text{C}$ por, aproximadamente, 24 horas e laminados a uma espessura de $3,5 \pm 0,2$ mm.

Neste estudo foram feitos os ensaios de P_0 e PRI para as amostras de borracha seca, em função dos diferentes tratamentos feitos.

2.4 - Caracterização dos GEBs com aplicação de ácido fosfórico, sulfato de hidroxilamina e EDTA

O GEB é a matéria-prima utilizada pela indústria de pneumáticos e maior consumidora de borracha natural. A tecnologia de fabricação do pneu, independente do tipo ou tamanho, é sofisticada, com níveis de controle e especificações, em todas as etapas, rigorosos⁹². Este estudo teve como objetivo, avaliar a qualidade do GEB em função da aplicação de diferentes produtos químicos, como intuito obter propriedades mais homogêneas para a borracha, o que contribui para o seu processo de fabricação.

2.4.1 - Experimental

A borracha utilizada no ensaio é de origem da mistura de coágulos de produção própria da PEM e coágulos de outros fornecedores (borracha de terceiros). Para este ensaio, o GEB apresentou um PRI menor que 50%.

Os coágulos foram processados e o produto químico foi aplicado nos granulados antes da fase de secagem, sendo pulverizado durante 5 minutos. Além da amostra Controle (GEB sem tratamento químico), 3 tratamentos foram feitos:

- Tratamento 01 – Aplicação de solução de Ácido fosfórico (H_3PO_4) (2,5%);
- Tratamento 02 – Aplicação de solução de Sulfato de hidroxilamina - SHA $[(\text{NH}_2\text{OH})_2.\text{H}_2\text{SO}_4]$ (1,5%);
- Tratamento 03 – Aplicação de solução de EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$) (1%).

Os coágulos foram laminados em cilindros com abertura entre $1,65 \pm 0,15$ mm, e secos a temperatura entre 24°C e 30°C.

2.4.2 - Descrição das técnicas

Neste estudo, as amostras dos GEBs foram caracterizadas pelas técnicas de viscosidade Mooney, plasticidade Wallace, Índice de retenção de plasticidade, % de cinzas, % de nitrogênio, extrato acetônico, calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TG), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e análise de minerais. As técnicas citadas foram descritas na seção 2.1.2.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 - Estudo da influência inter e intraclonal nas propriedades da borracha natural, de diferentes clones de seringueira

Neste estudo, a qualidade da borracha natural, de diferentes clones, foi avaliada pelos ensaios padrões (em triplicata) de DRC%, percentagem de nitrogênio, percentagem de extrato acetônico, percentagem de cinzas, plasticidade Wallace, viscosidade Mooney e índice de retenção de plasticidade [(PRI (%)] e correlacionada com as condições climáticas. As amostras de borracha seca foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: DSC, TG, FTIR, GPC e análise de minerais.

Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente para avaliar a variação das propriedades dentro de um mesmo clone (entre as coletas) e entre os clones estudados, e desta forma estabelecer se as amostras analisadas são estatisticamente significativas ou não.

3.1.1 - Análises de rotina da borracha

3.1.1.1 - DRC

A associação da menor disponibilidade de água, redução da temperatura, processo de envelhecimento e posterior queda das folhas, altera o metabolismo da planta influenciando no processo biossintético do poli-isopreno¹³. Fatores como: idade da árvore, intensidade de sangria, clone, condições de solo, sistema de sangria, variações climáticas ao longo do ano e pela estimulação do painel decorrente da aplicação de estimulantes¹⁶, são de extrema importância, pois são responsáveis pelas variações nos valores obtidos nas análises.

O DRC apresenta a quantidade de borracha seca existente no látex e reflete a regeneração do látex no interior dos laticíferos. As mudanças do DRC

podem ser influenciadas por fatores como o sistema de sangria, variações climáticas ao longo do ano, e pela estimulação do painel decorrente da aplicação de estimulantes⁸⁰. A Figura 3.1.1.1 apresenta as variações do DRC (%), para os clones da PEM e o clone FX 3864 da PMB, em função dos meses de coleta.

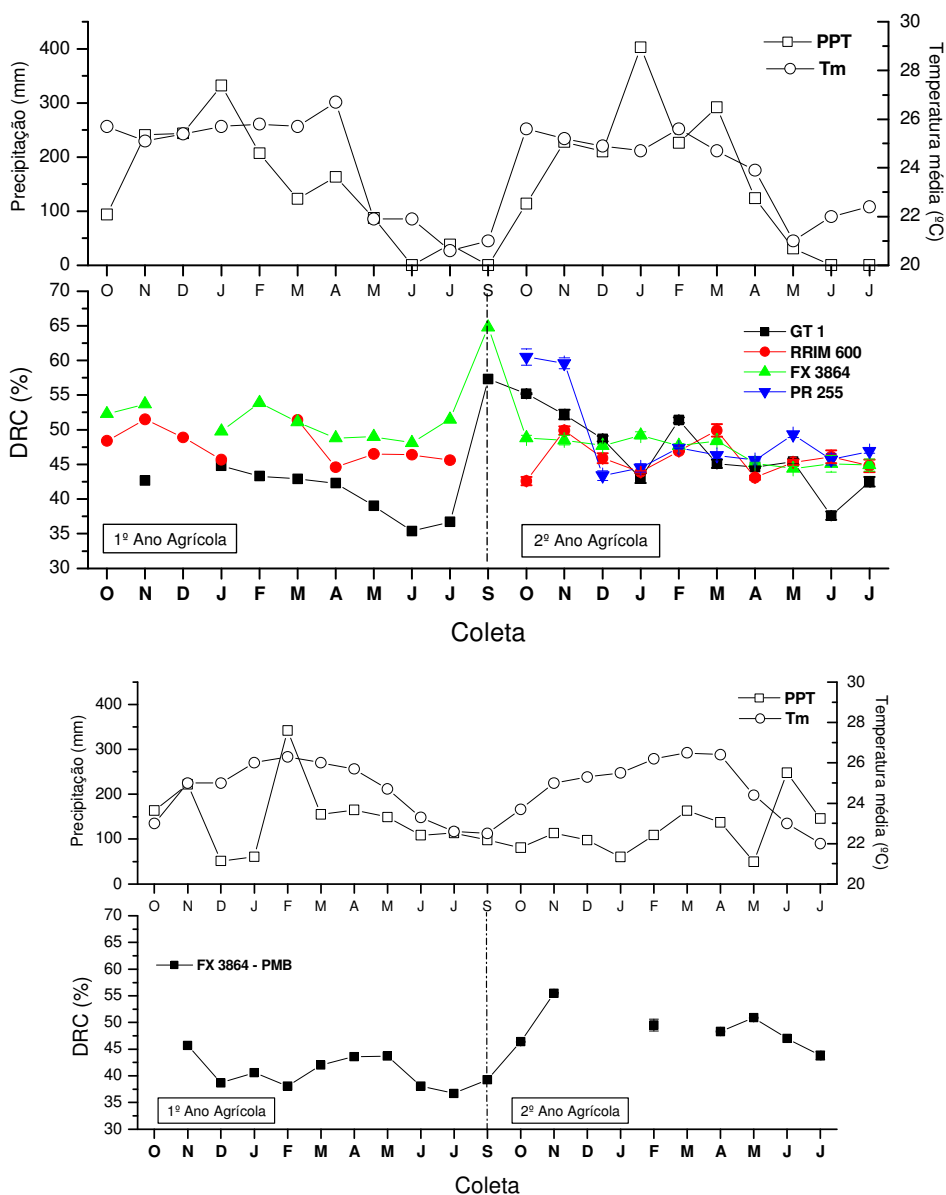


FIGURA 3.1.1.1 – Variações do DRC (%) em função das variáveis ambientais [Temperatura média (Tm) e Precipitação pluviométrica (PPT)] para os clones da PEM (GT 1, RRIM 600, FX 3864 e PR 255) e o clone FX 3864 da PMB, para as 21 coletas.

Yip⁷⁸ classificou 43 clones da região da Malásia, de acordo com o seu valor de DRC. Segundo o autor, os clones com DRC variando entre 31-34% estão abaixo da média; valores entre 34-38% estão dentro da média; entre 38-41% são considerados acima da média e finalmente, clones com valores acima de 41% são considerados com alto DRC.

As médias de DRC encontradas para cada clone estão apresentadas na Tabela A-1 (Apêndice A). Neste estudo, os clones avaliados no 1º e no 2º ano agrícola apresentaram altos valores para o DRC, com médias em torno de 46 e 48%, respectivamente, estando acima dos 41% estipulado por Yip⁷⁸.

Comparando os valores de DRC obtidos para os clones GT 1 e RRIM 600 neste trabalho, com os valores de DRC obtidos por Ferreira⁷¹ e Moreno¹⁴ para os clones GT 1 (com média entre 32-36%) e RRIM 600 (com média entre 29-34%) cultivados no Estado de São Paulo, pode-se observar que os clones cultivados no Estado do Mato Grosso possuem maiores médias para o DRC.

De acordo com as análises estatísticas, apresentadas nas Tabelas A-2 e A-3 (Apêndice A), para o 1º ano agrícola foram observadas variações altamente significativas entre os clones: FX 3864-PEM e GT 1; FX 3864-PEM e FX 3864-PMB; GT 1 e RRIM 600; RRIM 600 e FX 3864-PMB. Entre coletas a % de DRC variou significativamente entre os meses: novembro e junho; novembro e julho. Para o 2º ano agrícola não foram observadas variações entre clones. Entre coletas a % de DRC variou significativamente entre os meses: novembro e abril; novembro e junho; novembro e julho. Logo, pode-se verificar a influência da sazonalidade quando se analisa as variações entre as coletas. Pela análise do teste do sinal, foi observado que todos os clones avaliados neste estudo apresentaram variações para o DRC entre os anos agrícolas.

O DRC tende a diminuir com a queda da temperatura e das precipitações (entre maio e julho), neste período as árvores iniciam o processo de perda das folhas, que está associado à diminuição da precipitação de chuvas e aumento da insolação, desfavorecendo a fotossíntese, diminuindo a atividade biossintética da seringueira e, portanto o DRC⁹³. Durante o período chuvoso (novembro a março), quando a disponibilidade de água não é um fator limitante, a circulação da água nos tecidos da planta é favorecida, auxiliando o fluxo do látex. Logo, as condições climáticas tem influência direta nas características do látex¹⁴. Por

sua vez, a análise de regressão (Tabelas A-4 e A-5 do Apêndice A) apresenta a contribuição das variáveis ambientais (Temperatura e Precipitação pluviométrica) nos valores do DRC para os clones avaliados neste estudo. Os resultados indicam comportamentos estatisticamente distintos para cada clone. Para os clones PR 255 e GT 1 foram obtidos modelos válidos, isto é, onde os parâmetros estimados, por serem estatisticamente significantes, denotam que a temperatura influencia o DRC. Mais do que isso, o coeficiente de determinação (R^2) indica que a temperatura média explica, respectivamente, 64,47% e 34,26% das variações no DRC.

3.1.1.2 - % de Nitrogênio

O conteúdo de nitrogênio fornece uma estimativa da quantidade de proteínas presentes na borracha seca^{24,26,29}. As proteínas presentes na BN exercem influência especial sobre suas propriedades físicas e mecânicas⁵⁵. As borrachas de boa qualidade devem exibir teores de N entre 0,2 e 0,6%^{14,16}. Para os resultados de %N obtidos ao longo do monitoramento (Figura 3.1.1.2.1), foi observado um comportamento similar entre os clones.

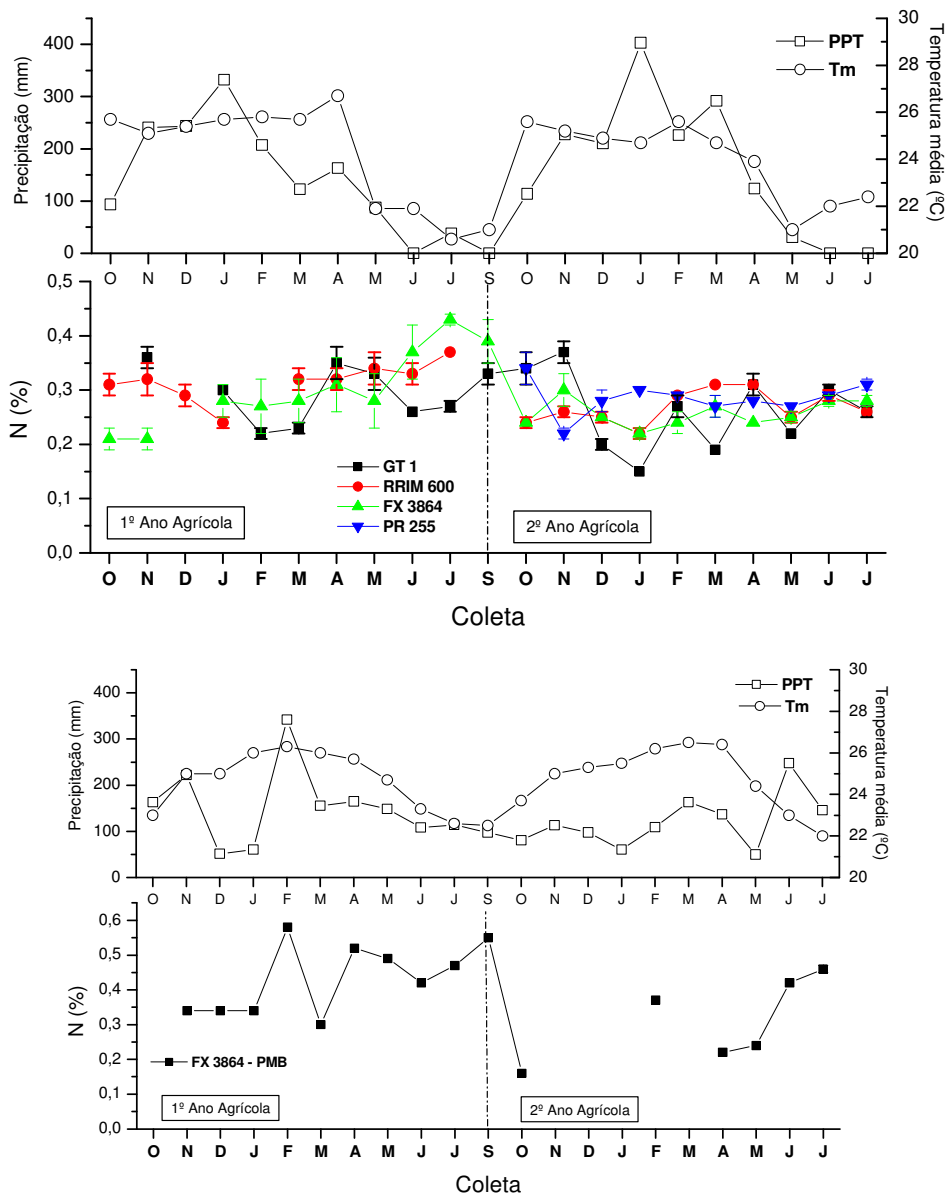


FIGURA 3.1.1.2.1 - Variações da % de N em função das variáveis ambientais [Temperatura média (Tm) e Precipitação pluviométrica (PPT)] para os clones da PEM (GT 1, RRIM 600, FX 3864 e PR 255) e o clone FX 3864 da PMB, para as 21 coletas.

De acordo com a análise de variância (Tabelas A-2 e A-3 do Apêndice A), para o 1º ano agrícola as diferenças foram altamente significativas entre os clones: FX 3864-PEM e FX 3864-PMB; GT 1 e FX 3864-PMB; RRIM 600 e FX 3864-PMB. Entre coletas, a % de N não apresentou variações ao longo do 1º ano agrícola. Para o 2º ano agrícola não foram observadas variações entre os clones nem entre as coletas.

As médias de nitrogênio (%) encontradas para cada clone, durante o 1º e o 2º ano agrícola, estão apresentadas na Tabela A-1 (Apêndice A). Dos clones avaliados no 1º ano agrícola, o clone FX 3864 da PMB apresentou maior valor percentual para o nitrogênio, com média de 0,43%. Comparando os valores obtidos da % de N, para os meses de coleta em comum durante todo o monitoramento (total de 12 meses) observa-se que para o clone da PMB, no 1º ano agrícola as médias para a % de N e para a Precipitação pluviométrica foram de 0,47% e 183,4 mm, respectivamente. Logo, para o 2º ano agrícola as médias para a % de N e para a Precipitação pluviométrica caíram para 0,32% e 133,8 mm, respectivamente, ou seja, a % de N foi maior no período em que a Precipitação pluviométrica média foi maior. Nessas condições, foi observado um comportamento oposto para os clones da PEM. A análise de variância para o 1º ano agrícola mostrou variações altamente significativas ($P < 0,01$) entre clones, devido ao clone FX 3864 da PMB.

No geral, a média dos valores encontrados para a % de nitrogênio, dos clones avaliados, está dentro dos padrões requisitados pela norma NBR 11597²³ para as borrachas brasileiras. De acordo com a Figura 3.1.1.2.1, aparentemente, a % N aumenta discretamente nos meses em que a precipitação e a umidade relativa do ar são baixas¹⁴. Uma hipótese que pode explicar este comportamento é que essas condições climáticas favorecem a queda de folhas das árvores, portanto, com a diminuição da fotossíntese os nutrientes da planta ficam direcionados para o látex, aumentando a concentração de nitrogênio no sistema laticífero¹⁴. A análise estatística de regressão (Tabelas A-4 e A-5 do Apêndice A) apresenta a contribuição das variáveis ambientais nos valores da %N para os cinco clones. Os resultados indicam comportamentos estatisticamente distintos para cada clone. O coeficiente de determinação (R^2) indica que a temperatura e a precipitação explicam conjuntamente, 49,69% das variações do conteúdo de nitrogênio do clone FX 3864-PEM.

3.1.1.3 - Extrato acetônico

O extrato acetônico é uma propriedade que aumenta para a sangria feita com estimulação e diminui com a idade da árvore. Na borracha seca ele pode

variar entre 2 a 5%²⁶, a norma NBR 11597²³ estabelece um valor máximo de 3,5% para todas as classes de BN. O extrato consiste dos constituintes não-borracha, dos quais os lipídios^{14,94} são os principais componentes. Uma composição típica de lipídios no látex de borracha natural consiste de 54% em lipídios neutros (extraídos em acetona), 33% em glicolipídios e 14% em fosfolipídios^{51,95}. O conteúdo e a composição dos lipídios podem variar com as condições ambientais além das variações de origem clonal. Os ácidos graxos livres presentes no extrato acetônico da borracha natural consistem, principalmente, dos ácidos esteárico, araquidônico, linoléico, oléico e palmítico, que atuam como ativadores durante o processo de vulcanização por enxofre⁹⁶, portanto, valores da % de extrato acetônico acima do limite máximo de 3,5% podem ser prejudiciais às propriedades da BN vulcanizada.

A Figura 3.1.1.3.1 apresenta a variação da % de extrato acetônico para os clones da PEM e o clone FX 3864 da PMB, para as 21 coletas.

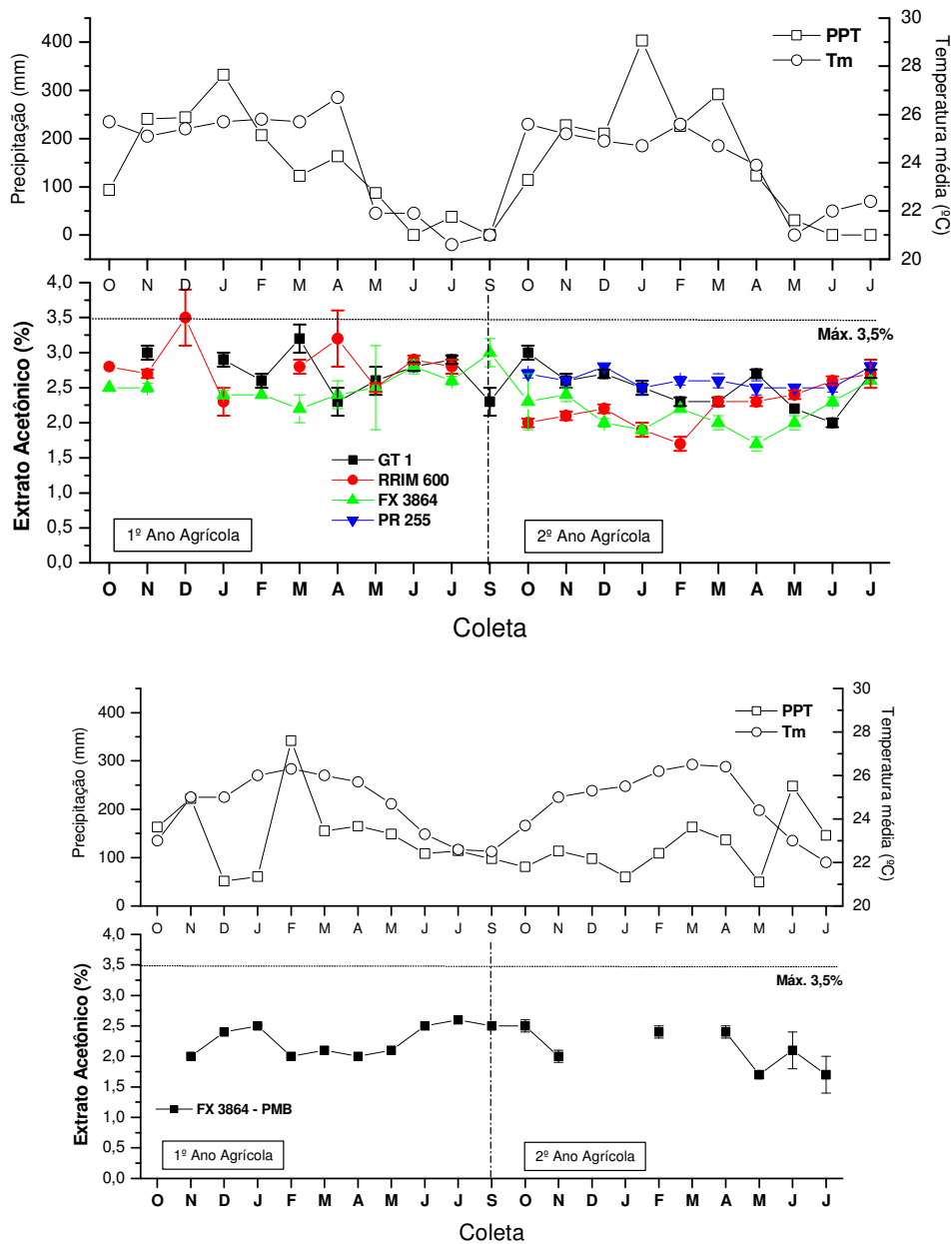


FIGURA 3.1.1.3.1 - Variações da % de extrato acetônico em função das variáveis ambientais [Temperatura média (Tm) e Precipitação pluviométrica (PPT)] para os clones da PEM (GT 1, RRIM 600, FX 3864 e PR 255) e o clone FX 3864 da PMB, para as 21 coletas.

Como pode ser observado na Figura 3.1.1.3.1, pequenas variações na % de extrato acetônico são observadas ao longo dos meses de coleta. Diferentemente dos resultados obtidos por Moreno et al.^{16,21} para os clones da série IAC cultivados no Estado de SP, em que foram observadas variações altamente significativas para a % de extrato acetônico, para as 40 coletas dos 4 clones (GT 1,

PB 235, IAN 873 e RRIM 600) e também durante o monitoramento realizado por Moreno et al.⁹⁷, com quatro clones de seringueira cultivados na Estação Experimental de Votuporanga/SP, onde foi observado o aumento da % de extrato acetônico no período de março a junho.

Pela análise de variância (Tabelas A-2 e A-3), pode-se verificar que para o 1º e o 2º ano agrícola foram observadas variações altamente significativas, a 0,01 de probabilidade, entre clones. Entre coletas não houve variações.

Para todos os clones avaliados, não houve grandes variações medidas pelo coeficiente de variação para o extrato acetônico entre o 1º e o 2º ano agrícola, como mostra a TABELA A-1 do Apêndice A. O clone PR 255 apresentou as menores variações para o extrato acetônico, com coeficiente de variação de aproximadamente 4,0%. Os clones RRIM 600, FX 3864-PEM e FX 3864-PMB apresentaram as maiores variações durante todo o monitoramento. A média geral dos valores encontrados para a % de extrato acetônico, para os clones avaliados, está dentro dos padrões requisitados pela norma NBR 11597²³ para as borrachas brasileiras.

A análise de regressão linear (Tabelas A-4 e A-5 do Apêndice A) apresenta a contribuição das variáveis ambientais nos valores do extrato acetônico para os cinco clones avaliados. Os coeficientes de determinação da análise de regressão demonstram que as variáveis ambientais temperatura média e precipitação explicam, juntas, 31,64% das variações desta propriedade para o clone FX 3864 da PEM. Para o clone PR 255, o coeficiente de determinação (R^2) mostra a influência da variável temperatura média, que contribui com 50,99% nas variações da % de extrato.

3.1.1.4 - % de Cinzas

A matéria orgânica, contém quantidades variáveis de elementos minerais, como o N, P, Mg, Ca, S, e micronutrientes, do solo consiste em resíduos de plantas e 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. Esta matéria orgânica, à medida que se decompõe, libera os nutrientes, tornando-se disponíveis às plantas^{94,98}, o que pode ser avaliado pela medida % de cinzas, correspondente às substâncias inorgânicas não decompostas em temperatura de aproximadamente 600°C. O excesso de cinzas, além de reduzir as propriedades dinâmicas do vulcanizado, tem grande possibilidade de provocar efeito depressivo nas propriedades de envelhecimento. A norma NBR 11597²³ estabelece valor máximo de 0,75% para a % de cinzas.

A Figura 3.1.1.4.1 ilustra as variações da % de cinzas para os clones da PEM e do clone FX 3864 da PMB, em função dos meses de coleta, período de 21 meses.

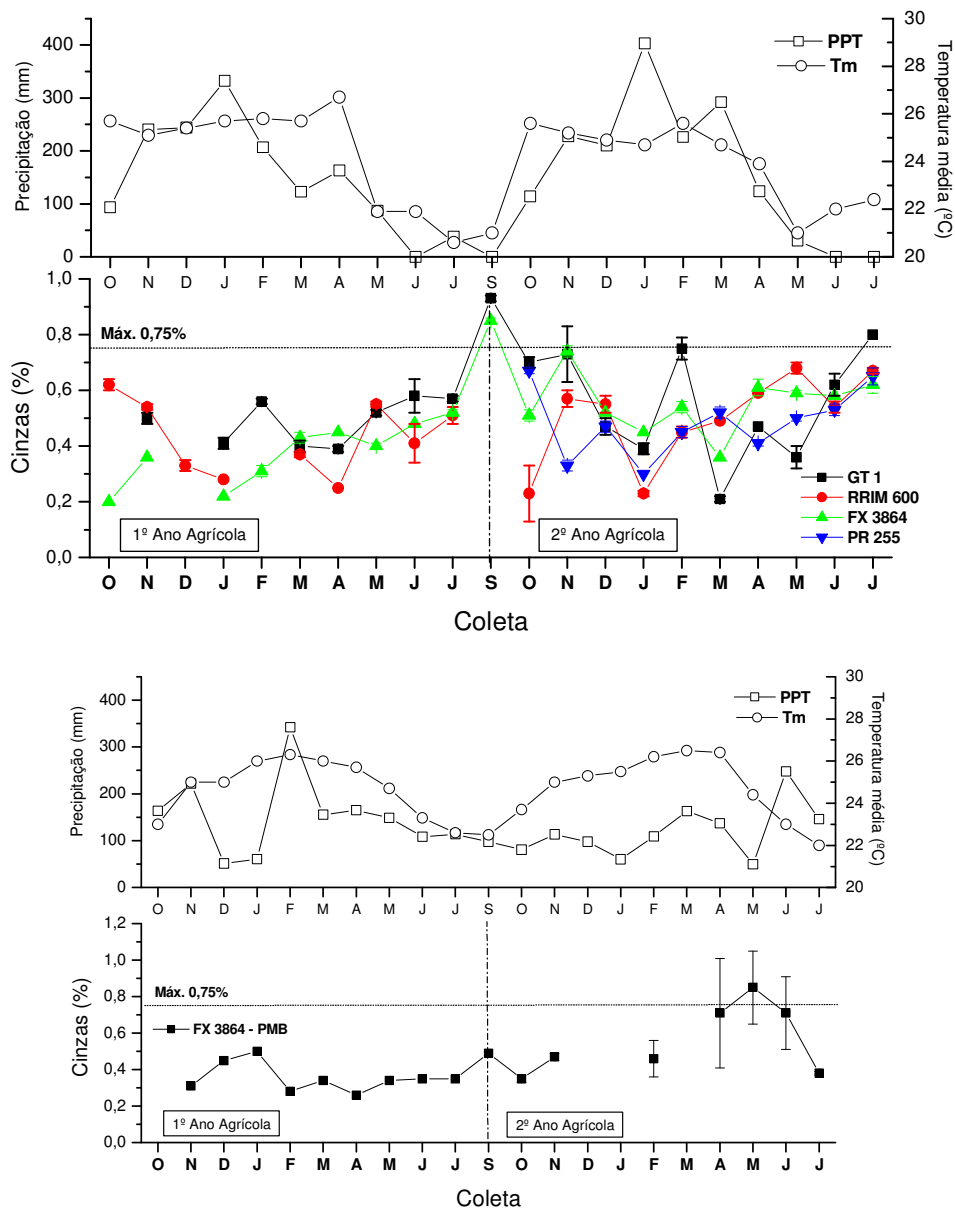


FIGURA 3.1.1.4.1 - Variações da % de Cinzas em função das variáveis ambientais [Temperatura média (Tm) e Precipitação pluviométrica (PPT)] e para os clones da PEM (GT 1, RRIM 600, FX 3864 e PR 255) e o clone FX 3864 da PMB, para as 21 coletas.

Pelo teste do sinal, foi verificado que somente os clones FX 3864 da PEM e da PMB apresentaram variações na % de cinzas entre os dois anos agrícolas. De acordo com a análise de variância (Tabelas A-2 e A-3), não foram observadas variações entre clones e entre coletas durante o monitoramento.

Dos resultados obtidos, aparentemente, foi observado um maior valor da % de cinzas nos meses em que a precipitação e a umidade relativa do ar são baixas. O clone GT 1 apresentou as maiores médias e C.V.% para a % de cinzas no 1º e no 2º ano agrícola (TABELA A-1). A média geral dos valores encontrados para a % de cinzas, para os clones avaliados, está dentro dos padrões requisitados pela norma NBR 11597²³.

A % de cinzas da BN crua sofre influências, do efeito sazonal e da origem clonal, com um comportamento bastante oscilatório. Há uma tendência geral de aumento quando se passa de uma estação quente e úmida para uma mais fria e seca¹⁴. A mudança de estação leva a um declínio das precipitações, tendo como consequência menor disponibilidade de água no solo, sendo acompanhada pelo aumento dos valores da % de cinzas. Esse aumento pode estar associado a uma menor diluição do látex, tornando-o mais concentrado, e, também, ao processo gradativo de maturação e queda das folhas⁴⁶. Os coeficientes de determinação da análise de regressão (Tabelas A-4 e A-5 do Apêndice A) mostram que o clone FX 3864-PEM sofre maior influência das variáveis ambientais de temperatura e precipitação, que explicam, juntas, 39,07% das variações na % de cinzas.

Ferreira⁹³ observou que a tendência geral do valor da % de cinzas (para os clones RRIM 600, GT 1, IAN 873 e PB 252) é cair nos meses de fevereiro, março e abril voltando a aumentar nos meses de maio e junho, principalmente para os sistemas de sangria d/4 e d/7. Este aumento da % de cinzas nos meses mais secos é similar ao comportamento observado para a % de N e inversamente ao observado para a % de DRC⁹³.

Para o clone PR 255 foi observada uma associação linear entre a % de cinzas e a % de nitrogênio, com coeficiente de correlação igual a $r = 0,87$, significativa a $P < 0,01$.

3.1.1.5 - viscosidade Mooney (V_R), plasticidade Wallace (P_0) e Índice de retenção de plasticidade (PRI)

As propriedades P_0 , V_R e PRI, são de grande importância para a indústria da borracha. A plasticidade Wallace (P_0) está ligada ao comprimento da

cadeia do poli-isopreno, sendo uma medida do estado de degradação da borracha. A viscosidade Mooney (V_R) varia de clone para clone e entre as coletas, provavelmente devido a maior ou menor quantidade de constituintes não-borracha que influenciarão nas características da borracha, como por exemplo, na formação de ligações cruzadas e variações na massa molar (MM) e distribuição da massa molar (DMM)¹⁷.

A V_R é um parâmetro largamente utilizado pelos países consumidores de borracha. Borrachas com alta viscosidade requerem longos tempos de pré-mastigação e/ou adição de agentes de alto custo para seu processamento. Por outro lado, borrachas com baixa viscosidade não podem ser submetidas a certos tipos de processamento, por serem muito moles. Sabe-se que essas borrachas quando estocadas em condições de temperatura e umidade ambientes, tenderão a aumentar a quantidade de ligações cruzadas ocasionando um aumento adicional da V_R , devido às reações entre as moléculas de poli-isopreno envolvendo grupos aldeídos e a condensação de grupos aldeídos na fase não-borracha incluindo alguns aminoácidos^{14,46}.

A Figura 3.1.1.5.1 apresenta a variação dos valores de viscosidade Mooney (V_R) para os clones estudados.

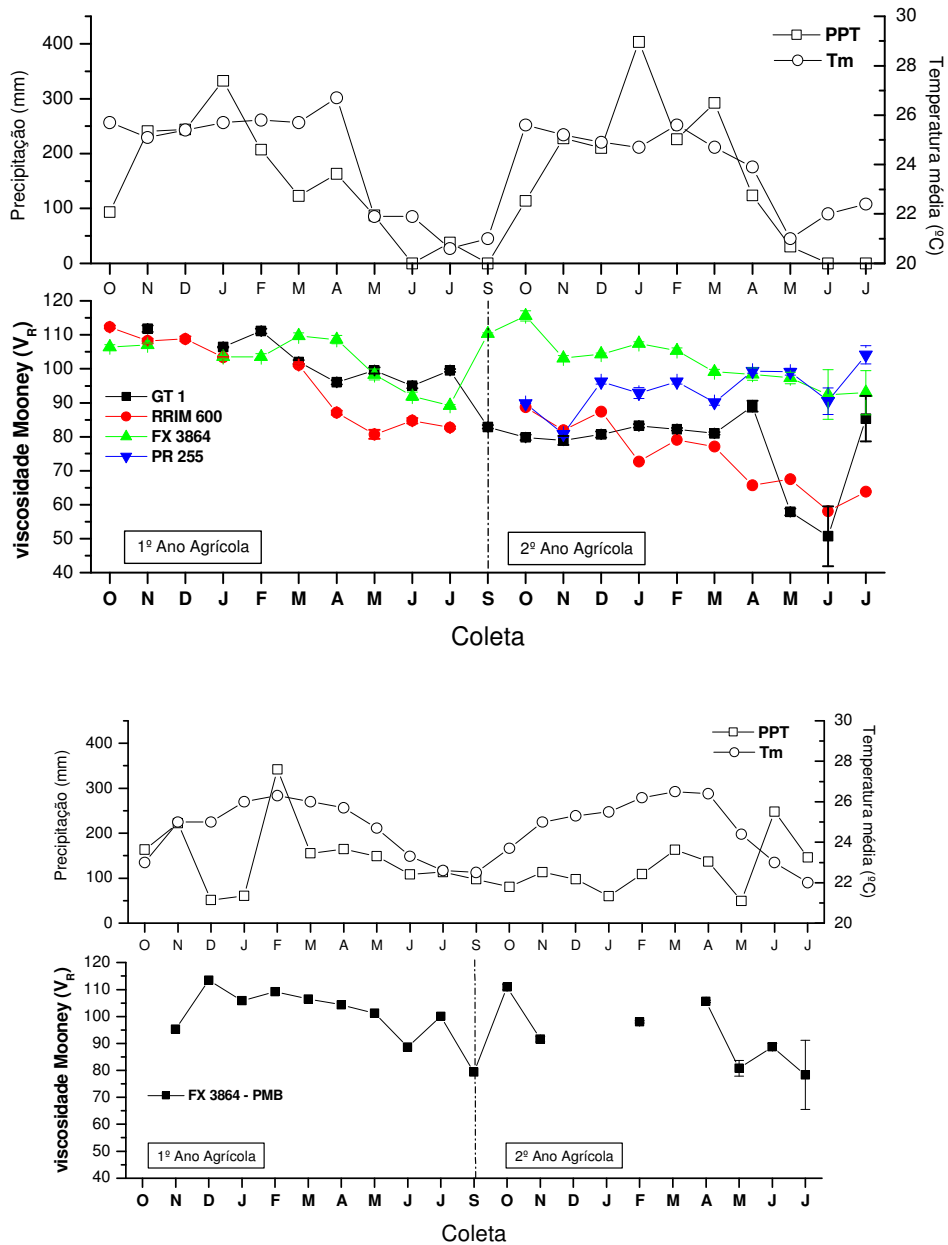


FIGURA 3.1.1.5.1 - Variações da viscosidade Mooney (V_R) em função das variáveis ambientais [Temperatura média (Tm) e Precipitação pluviométrica (PPT)] para os clones da PEM (GT 1, RRIM 600, FX 3864 e PR 255) e o clone FX 3864 da PMB, para as 21 coletas.

Observa-se que não há uma tendência clara de comportamento em função dos meses de coleta (Figura 3.1.1.5.1). As coletas feitas no período de maior umidade apresentaram maiores valores de viscosidade, não muito significantes, com relação aos valores obtidos para a viscosidade no período de baixa umidade.

Pela análise de variância (Tabelas A-2 e A-3), pode-se verificar que para o 1º ano agrícola foram observadas variações significativas, entre os clones: FX 3864-PEM e RRIM 600; GT 1 e RRIM 600; RRIM 600 e FX 3864-PMB. Entre coletas, variações altamente significativas foram observadas entre os meses: novembro e junho; janeiro e junho; março e junho. Para o 2º ano agrícola foram observadas variações altamente significativas, entre os clones: FX 3864-PEM e GT 1; FX 3864-PEM e RRIM 600; GT 1 e PR 255; RRIM 600 e PR 255. Entre coletas, houve variações significativas entre os meses: outubro e maio; outubro e junho; outubro e julho.

Pelo teste do sinal, verificou-se que os clones GT 1 e RRIM 600 apresentaram variações na viscosidade Mooney (V_R) entre o 1 e o 2º ano agrícola. Na Tabela A-1 do APÊNDICE A, estão os valores médios da V_R para cada clone avaliado no 1º e no 2º ano agrícola. Observa-se que a V_R média dos clones GT 1 e RRIM 600 é menor para o período do 2º ano agrícola. Provavelmente, em virtude de fatores como: condições de coleta, armazenamento e processamento dos coágulos.

O clone RRIM 600 apresentou maiores variações para a V_R durante o monitoramento, com C.V.% em torno de 13%. Este resultado está de acordo com o estudo realizado por Ferreira⁷¹, em que o clone RRIM 600 apresentou os maiores valores de desvio padrão para a V_R . As variações na viscosidade das borrachas de diferentes clones são um dos fatores que contribuem para a heterogeneidade das propriedades da BN processada.

Os coeficientes de determinação da análise de regressão (Tabelas A-4 e A-5 do Apêndice A) mostram que o clone RRIM 600 sofre influência da temperatura, a qual contribui com 28,70% para as variações na V_R . Para o clone FX 3864 da PEM foi observado que a propriedade V_R foi significativamente influenciada ($R^2 = 77,26\%$) pela temperatura.

A Figura 3.1.1.5.2 mostra a variação dos valores de plasticidade Wallace para os quatro clones da PEM e para o clone FX 3864 da PMB para os dois anos agrícolas.

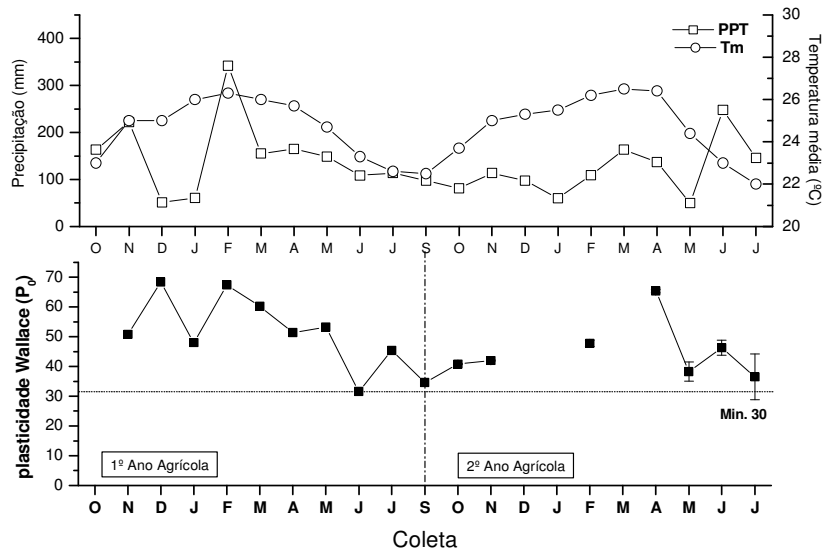
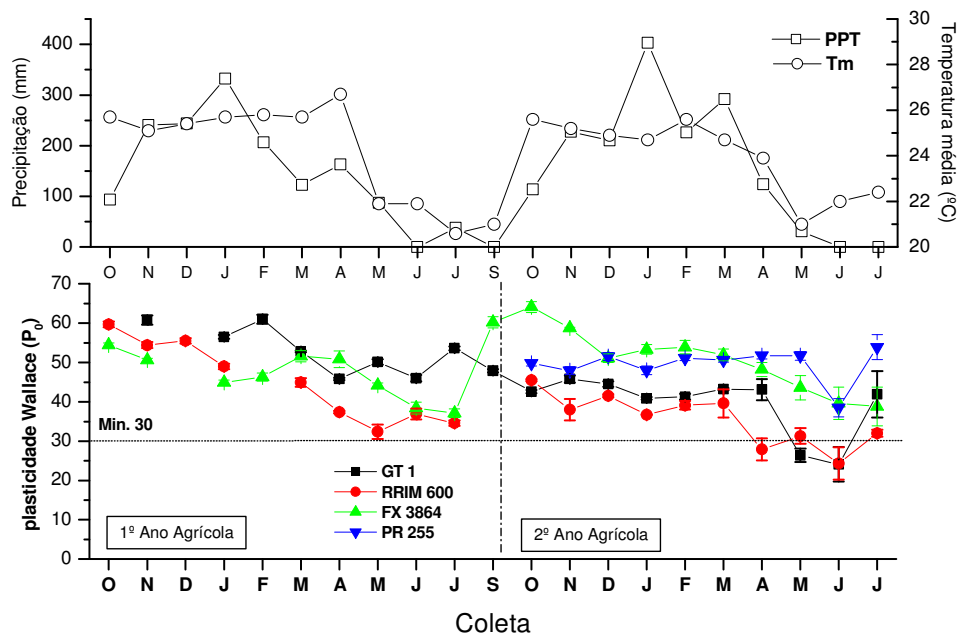


FIGURA 3.1.1.5.2 - Variações da plasticidade Wallace (P_0) em função das variáveis ambientais [Temperatura média (T_m) e Precipitação pluviométrica (PPT)] para os clones da PEM (GT 1, RRIM 600, FX 3864 e PR 255) e o clone FX 3864 da PMB, para as 21 coletas.

A plasticidade Wallace (P_0) varia de clone para clone e também entre as coletas¹⁴. Pela análise de variância (Tabelas A-2 e A-3) pode-se verificar que para o 1º e o 2º ano agrícola foram observadas variações altamente significativas, a 0,01 de probabilidade, entre clones e entre coletas.

De acordo com a Figura 3.1.1.5.2, observa-se que não há uma tendência clara de comportamento. Os valores médios encontrados para a plasticidade Wallace (Tabela A-1) variam de 39-53, o que está dentro dos valores estipulados pelas normas da ABNT, com valor mínimo de 30 unidades para esta propriedade. Pelo teste do sinal, foi possível verificar que somente os clones GT 1 e RRIM 600, apresentaram variações entre o 1º e o 2º ano agrícola para a P_0 .

Os coeficientes de determinação da análise de regressão (Tabelas A-4 e A-5 do Apêndice A) mostram que para o clone FX 3864-PEM a propriedade P_0 foi significativamente influenciada ($R^2 = 77,91\%$) pela variação das variáveis climáticas de Temperatura e Precipitação pluviométrica. O clone RRIM 600 sofre influência da variável temperatura média que contribui com 47,88% nas variações da P_0 .

A plasticidade Wallace e a viscosidade Mooney estão relacionadas com a viscosidade da borracha nos testes de controle de qualidade. A viscosidade Mooney é medida pelo torque requerido para girar um disco no interior de uma câmara cilíndrica contendo borracha, o viscosímetro Mooney é usado principalmente para medir e checar o grau da estabilização da viscosidade em borrachas CV (estabilizadas ou com viscosidade controlada), enquanto o plastímetro Wallace de pratos paralelos mede a plasticidade com base no 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 na escala Wallace⁷¹.

Embora não possuam os mesmos princípios para a sua determinação, há uma correlação entre V_R e P_0 ^{25,26,27}. A Figura 3.1.1.5.3 mostra a relação existente entre as propriedades de V_R e P_0 , para todos os clones avaliados neste estudo. Foi encontrada uma correlação entre as variáveis V_R e P_0 ($r = 0,87$), o que está de acordo com a literatura.

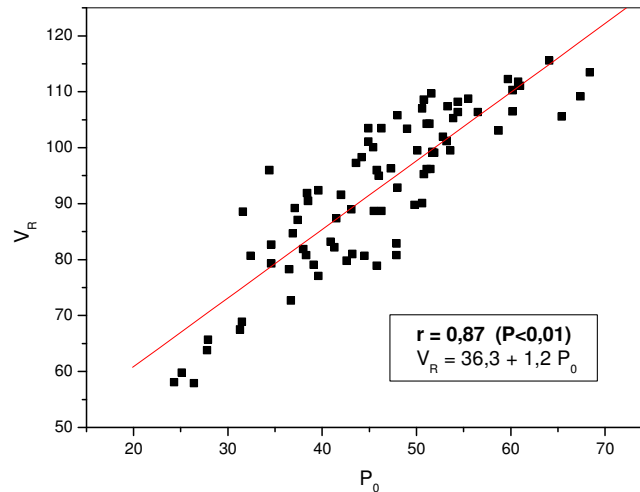


FIGURA 3.1.1.5.3 - Correlação entre viscosidade Mooney (V_R) e plasticidade Wallace (P_0) para os cinco clones avaliados neste estudo.

De acordo com os resultados obtidos para a V_R e a P_0 , pode-se sugerir que o aumento nos valores dessas duas propriedades deve estar associado a uma elevação da massa molecular do poli-isopreno, o que será discutido com auxílio da técnica de GPC, na sequência deste estudo.

A medida do índice de retenção de plasticidade (PRI) é uma propriedade largamente usada pela indústria e avalia a estabilidade da borracha natural, sob condições controladas de calor e/ou oxidação⁵³. Altos valores de PRI correspondem a uma boa resistência ao aquecimento, que leva a menor degradação termo-oxidativa. As especificações da norma NBR 11597²³ padronizam o valor de 60% como mínimo necessário para todas as classes de borracha. De acordo com a literatura^{29,53,57} as variações no PRI (%) são influenciadas pelas diferenças genéticas clonais e alterações nas condições climáticas que atuam diretamente na síntese dos constituintes não-borracha do látex, principalmente os tocoferóis, apresentando uma forte ação antioxidante. Três razões são conhecidas por ocorrerem durante o teste de PRI: degradação, algum entrecruzamento via radicais livres e, certa quantidade de endurecimento devido aos grupos aldeídos^{29,53,93}.

A Figura 3.1.1.5.4 traz as variações para o PRI em função dos meses de coleta para todos os clones avaliados neste estudo.

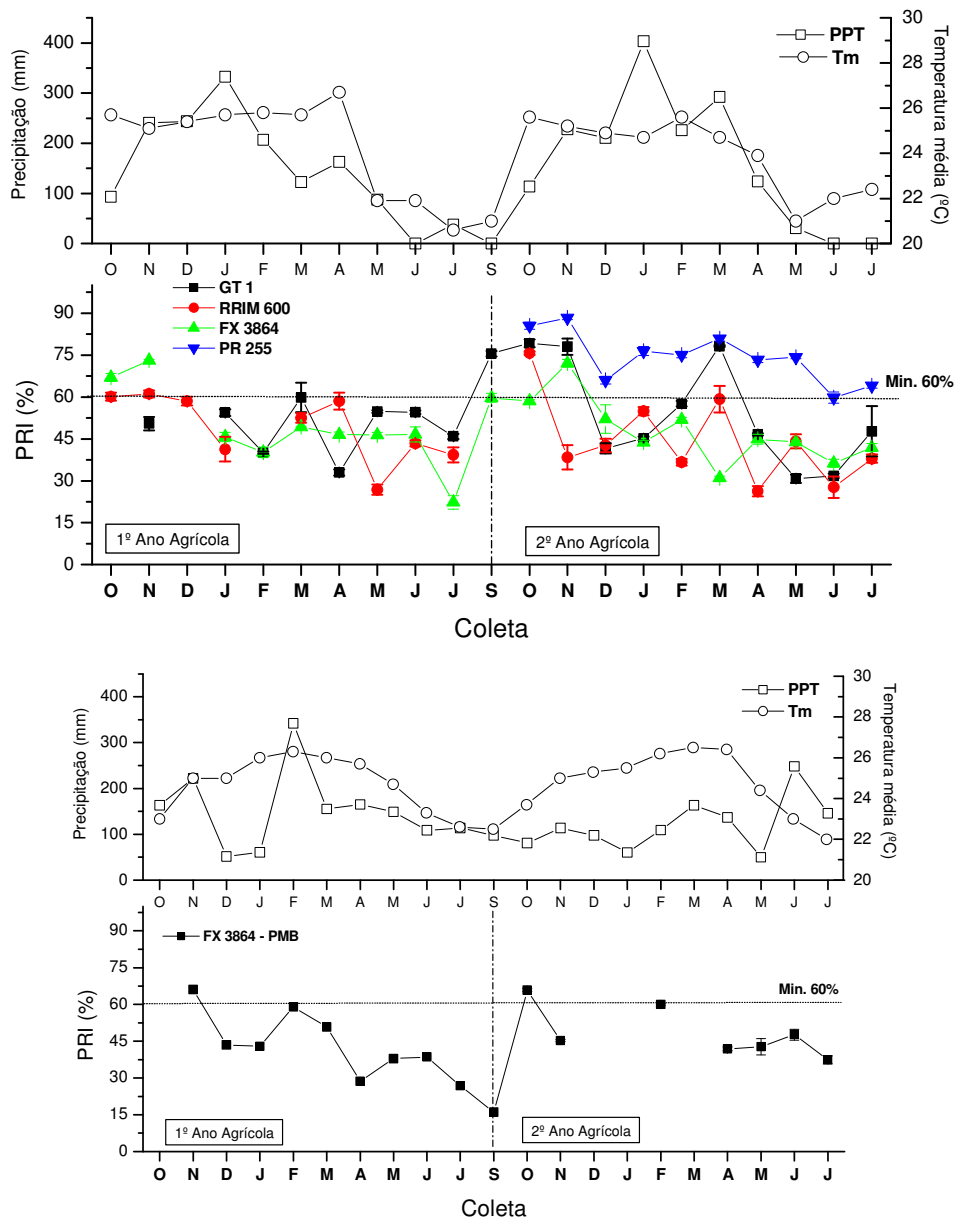


FIGURA 3.1.1.5.4 - Variações do índice de retenção de plasticidade (PRI) em função das variáveis ambientais [Temperatura média (Tm) e Precipitação pluviométrica (PPT)] para os clones da PEM (GT 1, RRIM 600, FX 3864 e PR 255) e o clone FX 3864 da PMB, para as 21 coletas.

O clone PR 255 apresentou maior média para o PRI, de aproximadamente 75%, apresentando pouca variação entre as coletas (C.V.= 12%) quando comparado com os demais clones avaliados neste estudo, como pode ser observado pelo box-plot apresentado na Figura 3.1.1.5.5.

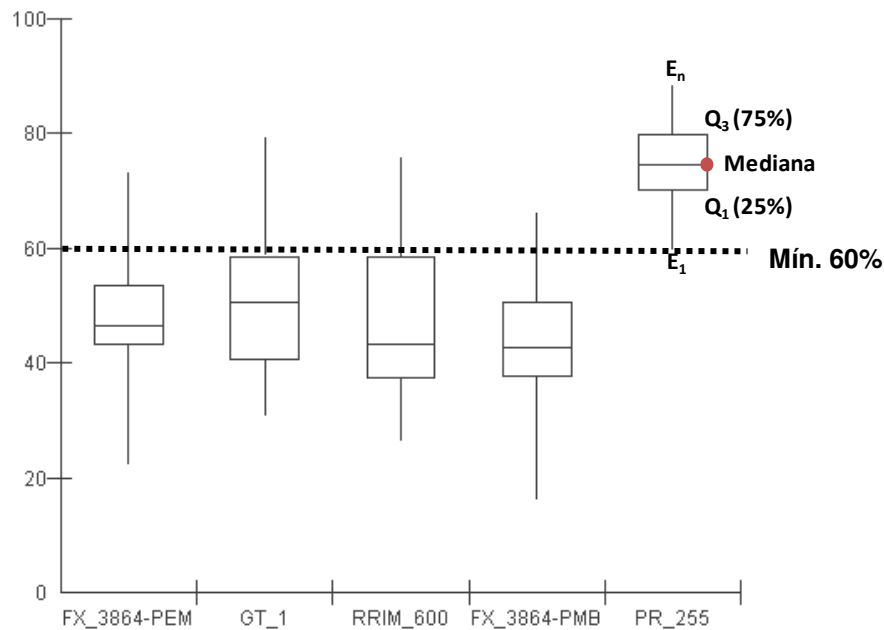


FIGURA 3.1.1.5.5 – Box-plot da variação do PRI (%) para os clones da PEM (GT 1, RRIM 600, FX 3864 e PR 255) e o clone FX 3864 da PMB, para as 21 coletas.

Durante o monitoramento, o intervalo de variação do PRI para os clones foram: GT 1 (31-79%); RRIM 600 (26-75%); FX 3864-PEM (22-73%); PR 255 (60-88%) e FX 3864-PMB (16-66%). Para os clones da PEM o intervalo de variação do PRI (22-88%), está próximo dos valores encontrados na literatura^{14,80}. Os clones GT 1, RRIM 600, FX 3864-PEM e FX 3864-PMB apresentaram médias em torno de 50%, o que está abaixo do valor mínimo especificado pela norma NBR 11597²³, e maiores valores para o coeficiente de variação, de aproximadamente 30%, sendo os mais susceptíveis à degradação termo-oxidativa.

Em trabalho realizado na região de Votuporanga/SP¹⁴, os clones monitorados por dois anos, apresentaram as seguintes médias para o PRI: RRIM 600 (71%), GT 1 (71%), IAN 873 (68%) e PB 235 (60%). Durante o monitoramento, o intervalo de variação do PRI foi de 37-92%. No trabalho realizado por Lê Roux et al.⁸⁰, o PRI (%) apresentou grande variação (35 a 80%) no período de investigação (julho/98 a junho/99), em duas províncias de Camarões – África, para os clones GT 1, PB 235 e PB 217. Os resultados obtidos mostram o comportamento oscilatório, ao longo do ano.

De acordo com a análise de variância para o ensaio do PRI (Tabelas A-2 e A-3), observa-se que para o 1º ano agrícola, não houve variações entre clones. Entre coletas, variações significativas foram observadas entre os meses: novembro e julho. Para o 2º ano agrícola foram observadas variações altamente significativas, a 0,01 de probabilidade, entre os clones: FX 3864-PEM e PR 255; GT 1 e PR 255 ; RRIM 600 e PR 255. Entre coletas, são observadas variações altamente significativas, a 0,01 de probabilidade, entre os meses: outubro e abril; outubro e maio; outubro e junho; outubro e julho; novembro e junho; novembro e julho. Pelo teste do sinal, foi possível verificar que não houve diferença nos valores do PRI entre o 1º e o 2º ano agrícola.

Pelos coeficientes de determinação da análise de regressão (Tabelas A-4 e A-5 do Apêndice A), observa-se significativa influência da temperatura nas variações do PRI, para os clones RRIM 600 (44,27%) e PR 255 (32,45%). Para o clone FX 3864-PEM, as variáveis ambientais, em associação, contribuem com 42,11% nas variações do PRI, isto é, 42,11% da variabilidade do PRI é explicada pelas variáveis climáticas de Temperatura e Precipitação pluviométrica.

Yip⁷⁸ obteve a seguinte equação para as borrachas com viscosidade não controlada (ou não estabilizada): $PRI = -0,52 P_0 + 115,23$. O coeficiente de correlação linear foi igual $r = -0,46$. Neste estudo, a equação encontrada entre as variáveis PRI e P_0 , para todos os clones avaliados, foi: $PRI = 0,7 P_0 + 20,7$ e coeficiente de correlação igual a $r = 0,40$, como ilustra a Figura 3.1.1.5.6. Este resultado não está de acordo com a literatura⁷⁸, possivelmente, este comportamento observado foi influenciado pelo número de amostras, ou seja, poucos dados foram utilizados para esta análise.

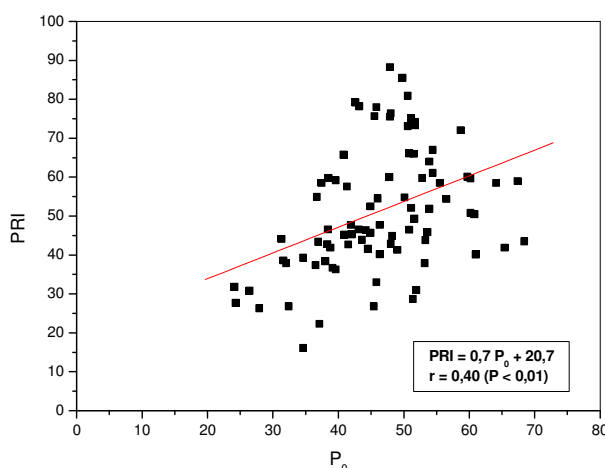


FIGURA 3.1.1.5.6 – Correlação entre índice de retenção de plasticidade (PRI) e plasticidade Wallace (P_0) para os cinco clones avaliados neste estudo.

No estudo realizado por Moreno¹⁴ para os clones GT 1, PB 235, IAN 873 e RRIM 600, os resultados obtidos das análises de variância para os ensaios padrões apresentaram diferenças altamente significativas entre clones para todos os ensaios a $P < 0,01$. As diferenças entre coletas foram altamente significativas a 0,01 de probabilidade, exceto para a % de cinzas a 0,05 de probabilidade. A % de cinzas mostrou ser o ensaio com maior variação, tendo maior coeficiente de variação (C.V.%), seguida pelo PRI com o segundo maior C.V.%. Por outro lado, o DRC, a P_0 e a V_R demonstraram ser os ensaios com menores variações entre os quatro clones, para as 40 coletas realizadas nos anos de 2000 e 2001.

Para este estudo, a análise de variância (ANAVA) foi feita para todas as propriedades analisadas separadamente, isto é, para cada ano agrícola.

Para o 1º ano agrícola, observam-se diferenças entre clones altamente significativas ($P < 0,01$), para os ensaios de DRC, P_0 , % de nitrogênio e % de extrato acetônico e variações significativas ($P < 0,05$), para o ensaio de V_R . Entre coletas, variações altamente significativas ($P < 0,01$), foram observadas para os ensaios de DRC, P_0 e V_R . O PRI apresentou diferenças significativas entre as coletas, a 0,05 de probabilidade. Por outro lado, não apresentaram variações os ensaios de % de N, extrato acetônico e % de cinzas. Para as coletas realizadas neste período, os ensaios de DRC, % de extrato acetônico e V_R apresentaram as menores variações, com C.V. < 13%.

Para o 2º ano agrícola, variações altamente significativas ($P < 0,01$), entre clones foram observadas para os ensaios de PRI, P_0 , V_R e % de extrato acetônico. As diferenças entre coletas foram altamente significativas, somente para os ensaios de PRI e P_0 . Os demais ensaios apresentaram variações significativas ($P < 0,05$), exceto os ensaios de % de N, % de extrato acetônico e % de cinzas. Para todas as propriedades avaliadas, o PRI apresentou o maior valor para o coeficiente de variação (C.V. = 33,70%). No entanto, para as coletas realizadas neste mesmo período, os ensaios de DRC, % de extrato acetônico, % de N e a V_R apresentaram as menores variações, com C.V. < 17%.

As variações observadas entre os meses de coleta, pelas análises de variância e pelo teste de Tukey, mostram as influências da sazonalidade e das variáveis ambientais (temperatura e precipitação pluviométrica), nas propriedades da BN. Segundo Moreno et al.⁹⁹, as variações de P_0 e PRI nas borrachas são influenciadas pelas alterações nas condições climáticas, variações estas que atuam diretamente na síntese dos constituintes não-borracha do látex.

Entre outros fatores, o efeito da sazonalidade influencia significativamente na dinâmica dos nutrientes nas árvores. Assim, observa-se que durante 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 tempo¹⁴) o comportamento dos clones é alterado, a estrutura das células se desintegra e a maioria dos nutrientes móveis é transportada a partir das folhas amareladas. A translocação de alguns nutrientes faz parte de um processo de ativação da planta. Logo, a seção 3.1.2 apresenta os resultados da análise de minerais feita em amostras de BN seca, para verificação do comportamento de alguns macronutrientes ao longo do ano.

3.1.2 - Análise de minerais

O conhecimento do estado nutricional da seringueira constitui um subsídio para a definição de critérios essenciais à identificação de fatores limitantes da produtividade¹⁰⁰. Muitos destes elementos tem funções biológicas bem definidas.

A seringueira extrai do solo grande quantidade de elementos minerais que são armazenados em toda a planta no curso do seu desenvolvimento¹⁰⁰.

A qualidade e a propriedade da BN dependem da quantidade de elementos não-borracha presentes no látex. Já se sabe que muitos elementos são encontrados naturalmente no látex, como Ca, K, Na, Mg, Mn, Fe, Zn, Cu, Rb, P, N, S e O, além de C e H provenientes do poli-isopreno³⁴. Vimos na seção 3.1.1.4 que a % de cinzas da BN crua sofre influências, do efeito sazonal e da origem clonal, com um comportamento bastante oscilatório. Há uma tendência geral de aumento quando se passa de uma estação quente e úmida para uma mais fria e seca. Desta forma, foi feita a análise de minerais nas cinzas das amostras de BN seca, para a comparação da mobilidade de alguns elementos químicos na planta, no período de janeiro/08 a julho/08.

Com o envelhecimento e início do processo de queda das folhas há retirada de alguns nutrientes minerais para posterior utilização no processo de refolhamento e florescimento. Entre os nutrientes assimilados estão o N, K, P, S e Cl que são ligados as substâncias orgânicas e são mais facilmente translocados, especialmente o K¹⁴. A Figura 3.1.2.1 apresenta as variações em ppm para os macronutrientes potássio e o fósforo, em função dos meses de coleta (janeiro a julho).

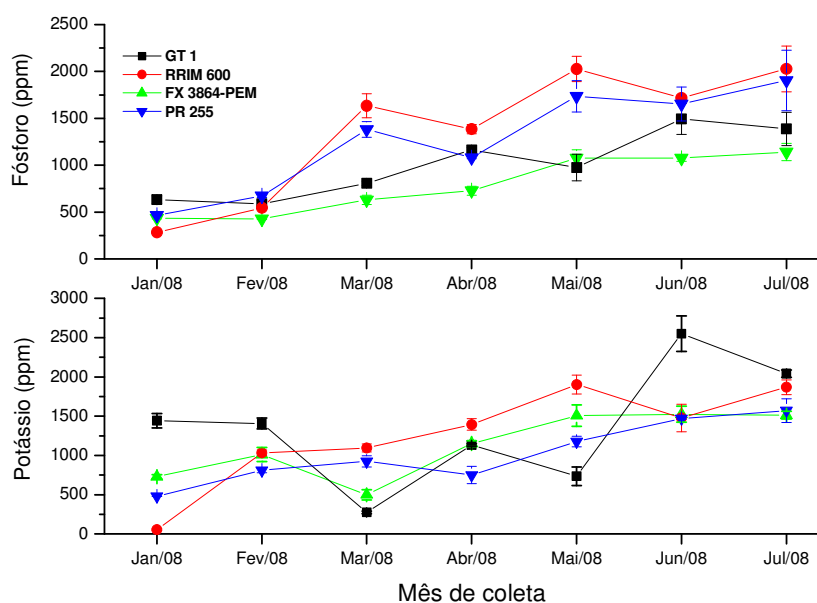


FIGURA 3.1.2.1 - Variações dos macronutrientes, potássio e fósforo, para as amostras de borracha seca dos clones da PEM, em função dos meses de coleta.

Estes elementos móveis estão em altas concentrações nas folhas jovens e com envelhecimento são gradualmente retirados destas, ou seja, a planta tende a absorver os componentes inorgânicos das folhas velhas, aproveitando-os para os processos fenológicos de formação de novas folhas, flores e frutos. Este comportamento é observado para os clones avaliados da PEM, no período de janeiro a julho, em que se observa um aumento no conteúdo dos macronutrientes K e P no período de menor umidade (abril a julho).

3.1.3 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A temperatura de transição vítrea obtida através da técnica de DSC é acompanhada de uma mudança na capacidade de calor, mas não há mudança de entalpia ($\Delta H=0$). A transição aparece como uma descontinuidade na linha de base¹⁰¹. Os valores de T_g obtidos para as borrachas dos clones da PEM (GT 1, RRIM 600, FX 3864 e PR 255) e da PMB (FX 3864) estão apresentados na Tabela 3.1.3.1. As amostras mostraram comportamento similar. O valor médio encontrado para a T_g das amostras de borracha, determinado a partir das curvas do segundo aquecimento, foi de aproximadamente $-64,4 \pm 0,1^\circ\text{C}$, o que está de acordo com a faixa de valores encontrados na literatura de -73°C a -61°C ^{102,103}, apropriado para muitas aplicações tecnológicas. Martins et al.¹⁰⁴ obtiveram valores de T_g de aproximadamente -63°C para os novos clones IAC da série 300 e para o clone RRIM 600 (usado como controle).

Para cada clone foi feita uma comparação entre os valores de T_g obtidos no período mais úmido (novembro a março) e no período mais seco (abril a outubro), com o intuito de verificar possíveis mudanças na estrutura da borracha em função das variações climáticas. A maior diferença observada entre os valores de T_g foi de $0,4^\circ\text{C}$ para os clones GT 1 e FX 3864 da PMB, no entanto, esta pequena diferença não permite determinar mudanças estruturais na borracha.

GT 1 (1º no Agrícola)		GT 1 (2º Ano Agrícola)	
SANGRIA	T _g /°C	SANGRIA	T _g /°C
Out/06	nc*	Out/07	-65,4
Nov/06	-64,5	Nov/07	-64,9
Dez/06	nc*	Dez/07	-64,8
Jan/07	-63,5	Jan/08	-64,5
Fev/07	-63,5	Fev/08	-63,9
Mar/07	-64,5	Mar/08	-65,5
Abr/07	-64,1	Abr/08	-63,8
Mai/07	-64,5	Mai/08	-64,5
Jun/07	-64,5	Jun/08	-64,5
Jul/07	-63,9	Jul/08	-64,1
Set/07	-63,8	-	-

RRIM 600 (1º no Agrícola)		RRIM 600 (2º Ano Agrícola)	
SANGRIA	T _g /°C	SANGRIA	T _g /°C
Out/06	-64,6	Out/07	-64,8
Nov/06	-65,1	Nov/07	-64,7
Dez/06	-64,9	Dez/07	-64,7
Jan/07	-64,0	Jan/08	-64,5
Fev/07	nc*	Fev/08	-64,5
Mar/07	-64,1	Mar/08	-65,6
Abr/07	-64,7	Abr/08	-64,9
Mai/07	-64,5	Mai/08	-64,9
Jun/07	-64,9	Jun/08	-64,4
Jul/07	-64,5	Jul/08	-65,0
Set/07	nc*	-	-

FX 3864 (1º no Agrícola)		FX 3864 2º (Ano Agrícola)	
SANGRIA	T _g /°C	SANGRIA	T _g /°C
Out/06	-63,8	Out/07	-64,0
Nov/06	-63,8	Nov/07	-63,7
Dez/06	nc*	Dez/07	-64,0
Jan/07	-63,5	Jan/08	-64,5
Fev/07	-63,8	Fev/08	-64,6
Mar/07	-63,5	Mar/08	-65,2
Abr/07	-63,4	Abr/08	-64,7
Mai/07	-64,3	Mai/08	-64,3
Jun/07	-64,7	Jun/08	-64,9
Jul/07	-63,8	Jul/08	-65,2
Set/07	-63,8	-	-

PR 255 (2º Ano Agrícola)	
SANGRIA	T _g /°C
Out/07	-64,1 ± 0,1
Nov/07	-64,7 ± 0,1
Dez/07	-65,2 ± 0,1
Jan/08	-64,7 ± 0,1
Fev/08	-64,1 ± 0,1
Mar/08	-64,3 ± 0,1
Abr/08	-64,6 ± 0,1
Mai/08	-65,0 ± 0,1
Jun/08	-64,9 ± 0,1
Jul/08	-64,7 ± 0,1

FX 3864 - PMB (1º Ano Agrícola)		FX 3864 - PMB (2º Ano Agrícola)	
SANGRIA	T _g /°C	SANGRIA	T _g /°C
Out/06	nc*	Out/07	-63,1
Nov/06	-65,0	Nov/07	-63,5
Dez/06	-65,1	Dez/07	nc*
Jan/07	-63,8	Jan/08	nc*
Fev/07	-64,8	Fev/08	-64,5
Mar/07	-64,2	Mar/08	nc*
Abr/07	-64,5	Abr/08	-65,0
Mai/07	-64,9	Mai/08	-64,3
Jun/07	-65,0	Jun/08	-64,8
Jul/07	-64,0	Jul/08	-64,2
Set/07	-64,5	-	-

nc* não foi feita coleta

TABELA 3.1.3.1 – Valores de T_g (temperatura de transição vítrea) obtidos para as borrachas dos clones da PEM e da PMB, para as 21 coletas.

3.1.4 - Análise termogravimétrica (TG)

Neste estudo a estabilidade térmica das amostras de BN, de diferentes clones para 21 coletas, foi determinada pela análise termogravimétrica. As Figuras 3.1.4.1 e 3.1.4.2 ilustram os termogramas obtidos, em atmosfera inerte, para as amostras de BN seca dos clones avaliados no 1º e no 2º ano agrícola, respectivamente.

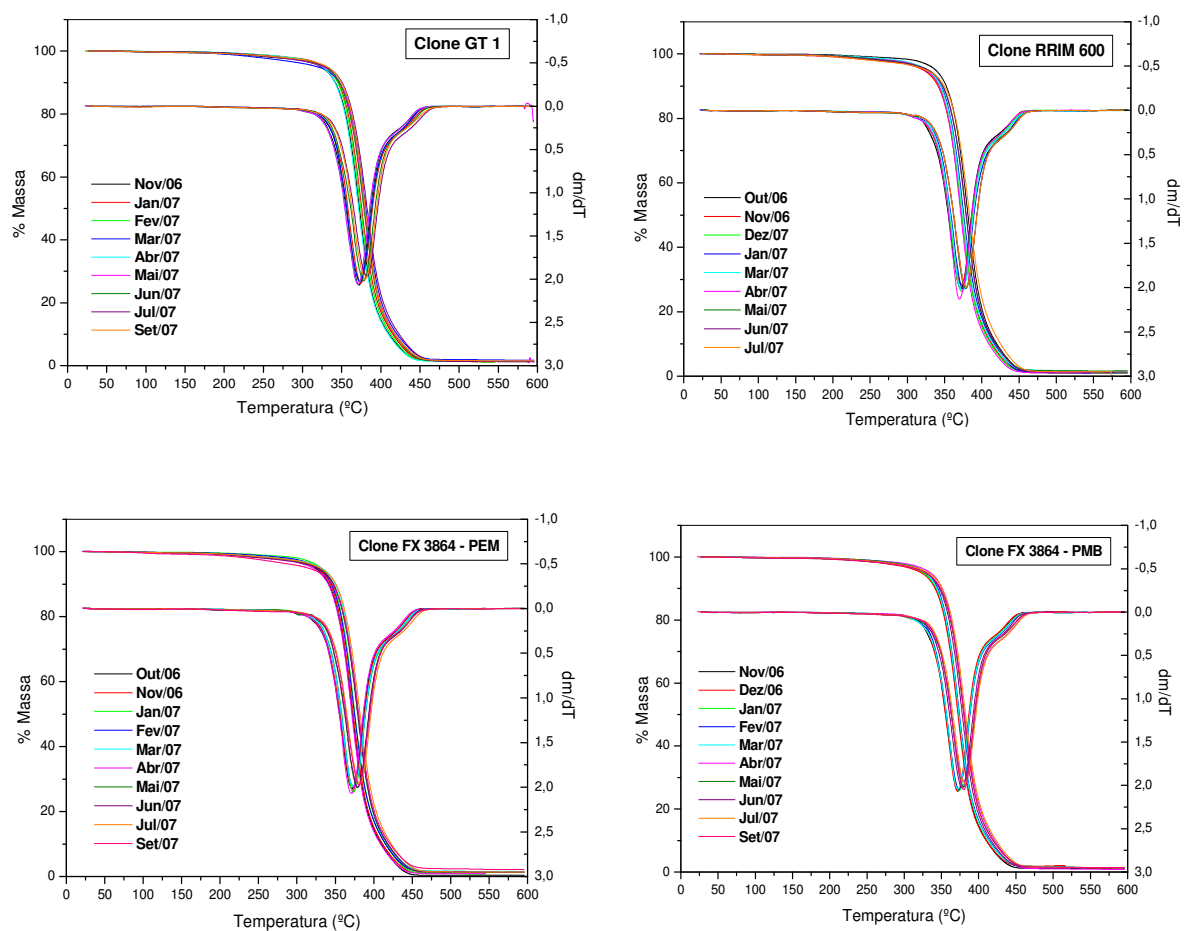


FIGURA 3.1.4.1 – Termogramas obtidos para as borrachas dos clones avaliados no 1º ano agrícola, em atmosfera inerte com velocidade de aquecimento de 10°C/min.

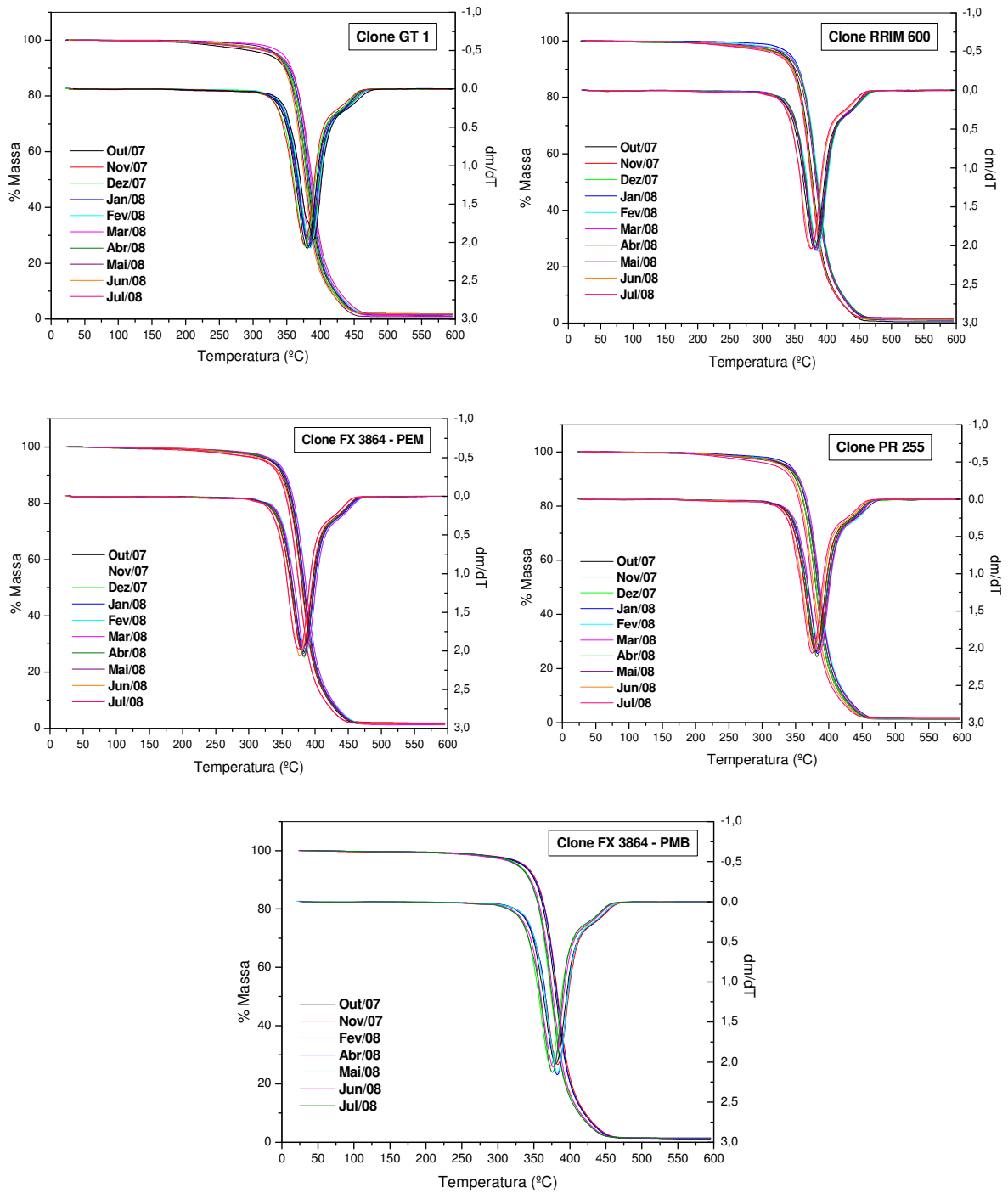


FIGURA 3.1.4.2 – Termogramas obtidos para as borrachas dos clones avaliados no 2º ano agrícola, em atmosfera inerte com velocidade de aquecimento de 10°C/min.

De acordo com os termogramas de TG obtidos para todas as amostras, a temperatura máxima de degradação do polímero foi de aproximadamente 380°C.

As amostras mostraram comportamento similar, isto sugere que o mecanismo de decomposição é o mesmo para todas as coletas e que as amostras apresentam um bom desempenho térmico independente do período do ano, o que é muito importante para as aplicações industriais. A estabilidade térmica, em atmosfera inerte obtida para todos os clones avaliados foi maior, quando comparada com os resultados obtidos por Martins et al.¹⁰⁴ e por Oliveira et al.¹⁰⁵.

Nos termogramas, um pequeno ombro pode ser observado nas curvas de DTG em 430°C, o qual é atribuído à decomposição mais lenta de cadeias poliméricas ou resíduos poliméricos altamente reticulados.

Moreno et al.¹⁰⁶ utilizaram a técnica de TG para monitorar o comportamento térmico da BN extraída dos novos clones da série IAC 300 para oito coletas. As amostras dos clones IAC 328, IAC 329 e IAC 331 apresentaram boa estabilidade térmica acima de 300°C, em atmosfera inerte, e o comportamento térmico foi semelhante ao comportamento da amostra controle (clone RRIM 600) com pico de degradação máxima do polímero em torno de 380°C.

A estabilidade térmica da borracha natural de novos clones das séries IAC 300 e 400 foi estudada através de ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise por termogravimetria (TG-DTG) em atmosfera inerte^{107,109}. Os autores observaram que não ocorreram variações significativas dos resultados entre os diferentes clones e que a borracha natural obtida desses clones apresentaram boa estabilidade térmica até cerca de 300°C.

A estabilidade térmica da BN é determinada em função de três temperaturas: temperatura inicial de decomposição; temperatura de decomposição máxima e a temperatura final de decomposição. A temperatura que indica 50% de perda de massa (T_{50}) é considerada como um índice de estabilidade térmica¹⁰⁴. Os resultados da T_{50} para todos os clones estão apresentados na Figura 3.1.4.3.

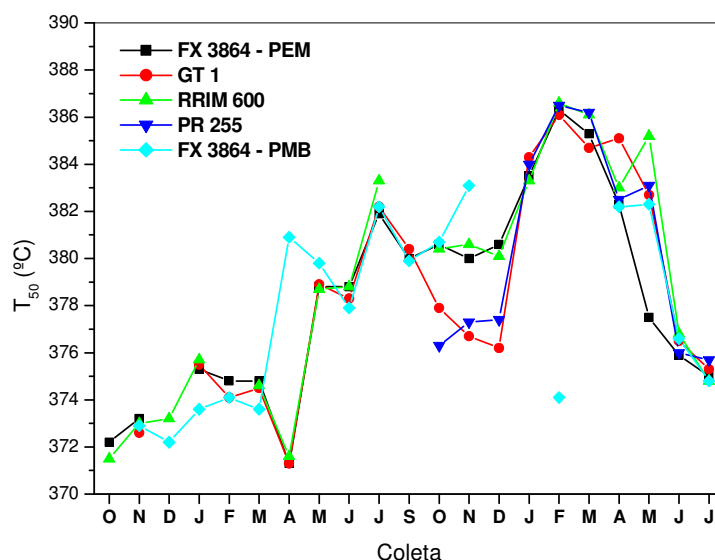


FIGURA 3.1.4.3 – Valores do índice de estabilidade térmica (T_{50}), obtidos dos termogramas de TG em atmosfera inerte a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, para as amostras de borracha seca dos clones avaliados durante o período de 21 meses.

Os clones da PEM apresentaram um decréscimo na T_{50} , em torno de 10°C , para as amostras coletadas no mês de julho/08, quando comparadas com as amostras coletadas em fevereiro/08. De acordo com os resultados para 2^o ano agrícola, aparentemente, foi observado que o índice de estabilidade térmica variou em função das variações climáticas. Uma associação linear foi obtida entre as variáveis T_{50} e precipitação pluviométrica (PPT), com coeficiente de correlação igual a $r = 0,63$, significativa a $P < 0,05$. Os coeficientes de determinação (R^2), apresentados nas Tabelas A-4 e A-5 do Apêndice A, mostraram que 88,35% e 62,13% da variabilidade da T_{50} é explicada pelas variáveis climáticas de temperatura e precipitação pluviométrica, para os clones FX 3864 da PEM e RRIM 660, respectivamente.

O comportamento dos clones GT 1 e PR 255 com relação à T_{50} chamou atenção para as coletas feitas nos meses de fevereiro, maio e junho para o 2^o ano agrícola (Figura 3.1.4.3). O clone GT 1 apresentou uma queda significativa no valor da T_{50} para as amostras coletadas nos meses de maio/08 e junho/08. Verificou-se que para este mesmo período, os valores de V_R , P_0 e PRI também caíram. Enquanto que para o clone PR 255 foi observada uma queda significativa na

P₀ e no PRI para a amostra coletada no mês de junho/08, em comparação com a amostra coletada em fevereiro.

Com base nestes resultados, foram feitas análises de TG (em atmosfera oxidante) para as amostras dos clones GT 1 e PR 255 coletadas em fevereiro/08, maio/08 e junho/08, com o objetivo de avaliar o comportamento térmico da BN na presença de oxigênio.

As Figuras 3.1.4.4 e 3.1.4.5 apresentam as curvas de TG-DTG, feitas em atmosfera inerte (N₂) e atmosfera oxidante (Ar sintético) para as amostras de BN coletadas em fevereiro/08, maio/08 e junho/08, dos clones GT 1 e PR 255. A principal característica destes termogramas está no decréscimo da temperatura de degradação máxima do polímero (em torno de 30°C) observado nos termogramas obtidos em atmosfera oxidante.

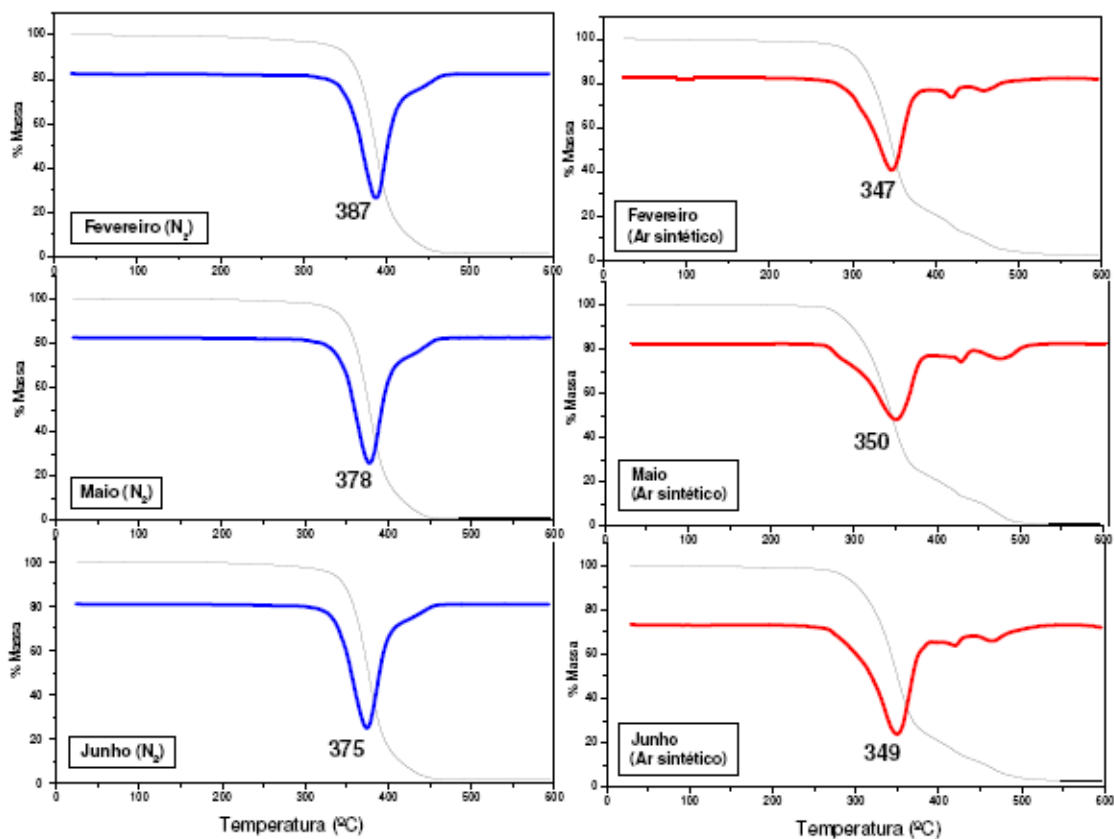


FIGURA 3.1.4.4 - Curvas de TG-DTG das amostras de borracha do clone GT 1 (fevereiro, maio e junho) obtidas das análises feitas em atmosferas inerte (em azul) e oxidante (em vermelho), com velocidade de aquecimento de 10°C/min.

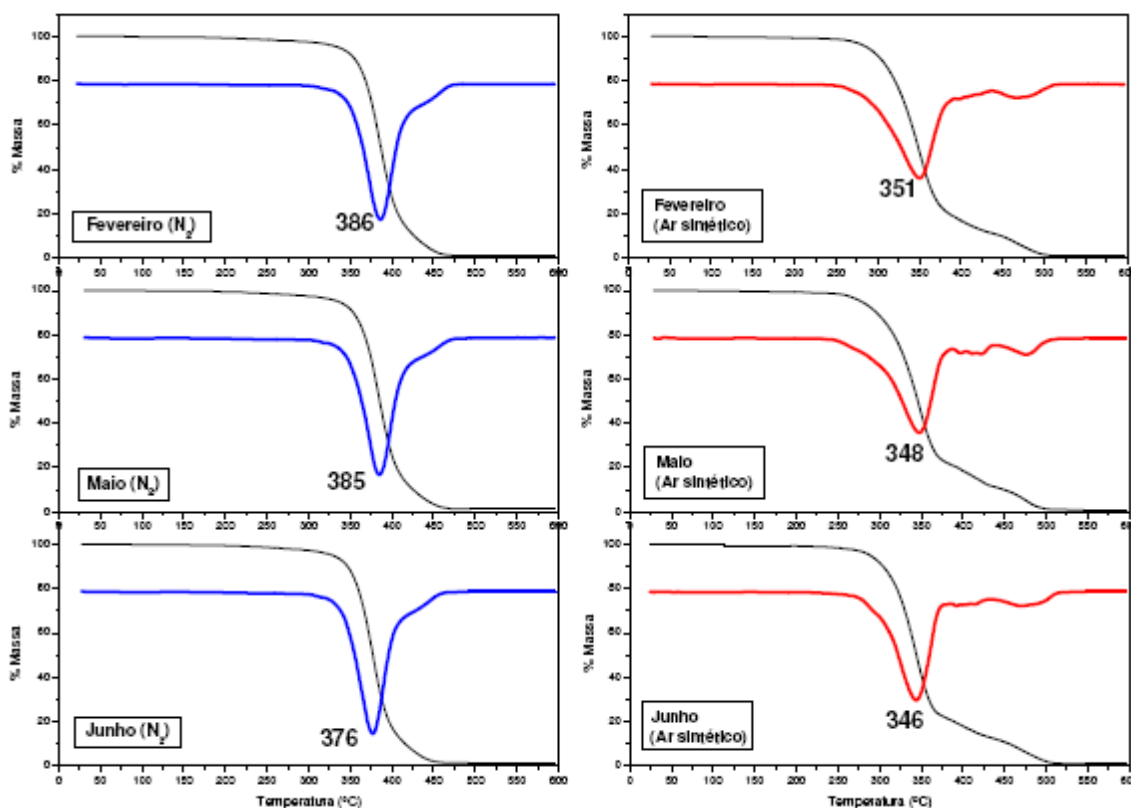


FIGURA 3.1.4.5 - Curvas de TG-DTG das amostras de borracha do clone PR 255 (fevereiro, maio e junho) obtidas das análises feitas em atmosferas inerte (em azul) e oxidante (em vermelho), com velocidade de aquecimento de 10°C/min.

As curvas de TG-DTG obtidas em atmosfera oxidante mostram diferenças mais acentuadas entre as amostras e entre os clones, apresentando mais de uma etapa de degradação, diferentemente das análises feitas em atmosfera inerte, com uma única etapa de degradação.

As Tabelas 3.1.4.1 e 3.1.4.2 apresentam os dados do índice de estabilidade térmica (T_{50}) e a % de resíduos, a partir dos termogramas obtidos em atmosferas inerte e oxidante. Comparando os resultados dos clones GT 1 e PR 255, pode-se observar que no geral, os clones possuem valores semelhantes para a T_{50} , com exceção da amostra coletada em maio do clone PR 255, que apresentou maior valor (em torno de 8°C) para a T_{50} em atmosfera inerte.

TABELA 3.1.4.1 - Valores do índice de estabilidade térmica (T_{50}) e da % de resíduos, obtidos em atmosfera inerte, para as amostras coletadas em fevereiro, maio e junho de 2008, dos clones GT 1 e PR 255.

CLONE	Mês de coleta	T_{50} (°C)	% Resíduo ($\pm 0,1$)
GT 1	Fev/08	386	1,7
	Mai/08	377	0,8
	Jun/08	375	1,8
CLONE	Coleta	T_{50} (°C)	% Resíduo ($\pm 0,1$)
PR 255	Fev/08	386	1,1
	Mai/08	385	1,3
	Jun/08	376	1,4

TABELA 3.1.4.2 – Valores do índice de estabilidade térmica (T_{50}) e da % de resíduos, obtidos em atmosfera oxidante, para as amostras coletadas em fevereiro, maio e junho de 2008, dos clones GT 1 e PR 255.

CLONE	Mês de coleta	T_{50} (°C)	% Resíduo ($\pm 0,1$)
GT 1	Fev/08	348	2,2
	Mai/08	345	1,0
	Jun/08	350	2,4
CLONE	Coleta	T_{50} (°C)	% Resíduo ($\pm 0,1$)
PR 255	Fev/08	350	0,9
	Mai/08	347	0,8
	Jun/08	344	1,1

Martins et al.¹⁰⁴ avaliaram o desempenho térmico da BN, produzida por novos clones da série IAC 300 e o clone da Malásia RRIM 600 (usado como controle), usando as técnicas de DSC e TG-DTG em atmosferas de ar e nitrogênio. Os resultados mostraram que em atmosfera oxidante, a estabilidade térmica dos clones brasileiros foi levemente superior do que o clone da Malásia. Em atmosfera inerte, não houve diferença significativa no comportamento térmico entre as amostras. As borrachas dos clones do IAC apresentaram boa estabilidade térmica acima de 300°C nas atmosferas inerte e oxidante, o que é importante para muitas

aplicações industriais. Os autores concluíram que o índice de estabilidade térmica (T_{50}) obtido para a BN, indicou alta estabilidade térmica em atmosfera inerte¹⁰⁴. Este mesmo comportamento foi observado para os clones GT 1 e PR 255, como pode ser observado nas Tabelas 3.1.4.1 e 3.1.4.2.

Sob atmosfera inerte, o clone PR 255 apresentou um maior teor de resíduo (cerca de 40%) com relação à análise feita em atmosfera oxidante. Entretanto, para o clone GT 1 foi observado este aumento na porcentagem de resíduo (aproximadamente 30%) nos ensaios feitos sob atmosfera oxidante.

O resíduo restante após a completa degradação termo-oxidativa pode estar associado ao conteúdo de cinzas (óxidos, carbonatos, fosfatos e silicatos metálicos), que estão presentes naturalmente no látex, ou às impurezas¹⁰⁵ adicionadas ao látex durante os processos de extração e coagulação. O clone GT 1 apresentou maior % de resíduo em relação ao clone PR 255 para as amostras coletadas em fevereiro e junho; para as amostras coletadas em maio, a diferença entre a % de resíduo entre os clones foi pequena. Estes resultados estão de acordo com os dados obtidos nas análises de % de cinzas e impurezas, como mostra a Figura 3.1.4.6.

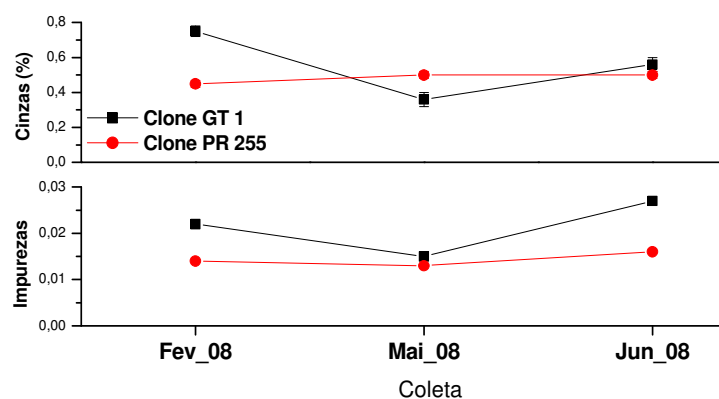


FIGURA 3.1.4.6 – Variações da % de cinzas e das impurezas para as amostras de borracha dos clones GT 1 e PR 255, coletadas em fevereiro, maio e junho.

Nos primeiros estágios do processo de degradação térmica da borracha (abaixo de 300°C), em atmosfera oxidante, podem ocorrer simultaneamente reações de oxidação, ligação cruzada, cisão de cadeias e algumas reações laterais¹⁰⁴. O principal processo de degradação da borracha natural é a

oxidação, da qual surgem radicais livres de peróxido que se propagam pelo material, cisando as cadeias moleculares¹⁰⁹.

Para uma melhor visualização dos resultados obtidos, as tabelas 3.1.4.3 e 3.1.4.4 apresentam os dados da temperatura máxima de degradação para cada faixa de temperatura (correspondente a uma etapa de degradação) e a percentagem de perda de massa, determinados pelos termogramas obtidos em atmosfera oxidante, para os clones GT 1 e PR 255.

TABELA 3.1.4.3 - Temperatura máxima de degradação ($T_{m\acute{a}x.}$) para cada faixa de temperatura (correspondente a uma etapa de degradação) e a percentagem de perda de massa, determinados nas análises feitas em atmosfera oxidante, para o clone GT 1.

Coleta Clone GT 1	1ª Etapa $\Delta T/^{\circ}C$ e $T_{m\acute{a}x.}/^{\circ}C$	% perda de massa na $T_{m\acute{a}x.}$	2ª Etapa $\Delta T/^{\circ}C$ e $T_{m\acute{a}x.}/^{\circ}C$	% perda de massa na $T_{m\acute{a}x.}$	3ª Etapa $\Delta T/^{\circ}C$ e $T_{m\acute{a}x.}/^{\circ}C$	% perda de massa na $T_{m\acute{a}x.}$
Fev/08	280-390 347	49,3 ± 0,1	401-438 421	84,4 ± 0,1	439-493 458	91,0 ± 0,1
Mai/08	250-388 350	50,1 ± 0,1	403-438 423	85,2 ± 0,1	440-518 471	94,3 ± 0,1
Jun/08	265-395 349	50,2 ± 0,1	385-435 420	84,1 ± 0,1	448-483 466	92,2 ± 0,1

TABELA 3.1.4.4 - Temperatura máxima de degradação ($T_{m\acute{a}x.}$) para cada faixa de temperatura (correspondente a uma etapa de degradação) e a percentagem de perda de massa, determinados nas análises feitas em atmosfera oxidante, para o clone PR 255.

Coleta Clone PR 255	1ª Etapa $\Delta T/^{\circ}C$ e $T_{m\acute{a}x.}/^{\circ}C$	% perda de massa na $T_{m\acute{a}x.}$	2ª Etapa $\Delta T/^{\circ}C$ e $T_{m\acute{a}x.}/^{\circ}C$	% perda de massa na $T_{m\acute{a}x.}$	3ª Etapa $\Delta T/^{\circ}C$ e $T_{m\acute{a}x.}/^{\circ}C$	% perda de massa na $T_{m\acute{a}x.}$
Fev/08	280-398 351	52,2 ± 0,1	442-517 472	94,2 ± 0,1	-	-
Mai/08	258-388 348	52,0 ± 0,1	400-435 412	84,1 ± 0,1	439-508 477	95,3 ± 0,1
Jun/08	271-383 346	48,3 ± 0,1	384-430 405	83,2 ± 0,1	432-521 478	94,4 ± 0,1

Com base nos resultados obtidos para as análises feitas em atmosfera oxidante, algumas observações podem ser feitas: o clone GT 1 apresentou três etapas de degradação para todas as amostras; para o clone PR 255 somente a amostra coletada em fevereiro não possui três etapas de degradação; para a segunda etapa de degradação a amostra do clone PR 255 coletada em fevereiro, mostrou o maior valor para a $T_{m\acute{a}x}$, quando comparada com a amostra do clone GT 1; o desempenho térmico do clone GT 1, acima de 400°C, apresentou uma decomposição mais lenta, resultante da presença de cadeias poliméricas ou resíduos poliméricos altamente reticulados. Uma menor temperatura de início e término da degradação pode ser atribuída à presença de gel na borracha³⁴. A presença de ligações fracas na estrutura do gel facilita a sua degradação pelo aumento da temperatura, o que induz as demais cadeias de poli-isopreno a degradarem³⁴.

A resistência térmica dos materiais poliméricos é influenciada por diversos fatores, os quais podem ser classificados como químicos e físicos. Os fatores químicos estão relacionados às forças das ligações químicas e intermoleculares, o grau de ligações cruzadas e a presença de ramificações. Os fatores físicos compreendem a massa molar, polidispersão, morfologia e grau de pureza¹¹⁰.

Oliveira et al.¹¹¹ verificaram que membranas de látex extraído de cinco clones diferentes apresentaram três etapas consecutivas de perda de massa, nos termogramas obtidos por TG-DTG em atmosfera inerte. As amostras mostraram comportamentos similares, com perda de massa inicial (primeira etapa) entre 193 e 228°C, este comportamento sugere que as amostras possuem o mesmo mecanismo de decomposição. O fim da decomposição térmica ocorre em temperatura maior que 553°C. Os resíduos são provavelmente, cinzas, impurezas, os quais foram adicionados durante o processo de extração do látex nas plantações.

Para as amostras dos clones GT 1 e PR 255 coletadas em fevereiro/08, maio/08 e junho/08, foi feita análise de GPC (seção 3.1.5) com o objetivo de verificar se há uma relação entre a estabilidade térmica das amostras de borracha coletadas nestes períodos e a massa molar.

3.1.5 - Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A característica mais importante dos polímeros é seu tamanho molecular. A alta massa molar e a estrutura química dos materiais poliméricos são os principais responsáveis pelas suas propriedades.

A BN possui uma cadeia polimérica longa e linear composta de moléculas de diversos tamanhos, e o valor numérico da massa molar depende de como essa heterogeneidade é medida. Assim, ela pode ser expressa como a massa molar numérica média (M_n) ou como a massa molar ponderal média (M_w). A relação entre M_n e M_w depende da distribuição de massa molar (DMM). As duas médias são iguais quando o polímero é homogêneo^{29,46}.

A Tabela 3.1.5.1 apresenta os resultados de massa molar ponderal média (M_w) obtidos pela técnica de GPC em março de 2009, para as amostras do clones GT 1 e PR 255 coletadas em fevereiro/08, maio/08 e junho/08. A faixa de valores encontrada para a massa molar dos clones foi de 800 g/mol a 1.100 g/mol.

TABELA 3.1.5.1 – Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numérica média (M_n) e a medida da polidispersão para as amostras de borracha dos clones GT 1 e PR 255.

Clone	Mês de Coleta	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_w / M_n
GT 1	Fev/08	810.716	980.967	1.21
GT 1	Mai/08	700.899	883.133	1.26
GT 1	Jun/08	657.360	821.700	1.25
PR 255	Fev/08	920.513	1.077.000	1.17
PR 255	Mai/08	926.271	1.093.000	1.18
PR 255	Jun/08	744.119	915.267	1.23

Nesta etapa, as análises de GPC foram feitas em amostras de BN, coletadas em fevereiro/08, maio/08 e junho/08, envelhecidas por um período de aproximadamente 13, 10 e 9 meses, respectivamente. Observa-se que o clone PR 255 possui massa molar, em torno de 4-5%, maior do que o clone GT 1. Para esta análise foi observado que o efeito sazonal pode influenciar na massa molar da BN.

As amostras coletadas em junho, consistentemente, tem as menores M_w para ambos os clones. Para o clone GT 1, a amostra de maior M_w foi coletada em fevereiro. Enquanto que para o clone PR 255, altos valores de M_w foram observados para as amostras coletadas em fevereiro e maio.

Membros de baixa massa molar podem se dissolver infinitamente em um determinado solvente, enquanto que aqueles de alta massa molar podem apenas sofrer inchamento. O processo de inchamento da BN ocorre devido à grande energia de interação criada ao longo da cadeia polimérica e à maior dificuldade de mobilidade das unidades de cadeias conectadas por ligações covalentes. Com o passar do tempo, as cadeias poliméricas livres que não formaram ligações cruzadas, são solúveis no solvente e são extraídas. Esse fenômeno leva à teoria das duas fases da borracha, ou seja, as chamadas fases sol e gel ou macrogel.

Como as análises de GPC foram feitas em amostras de BN envelhecidas, deve-se considerar o efeito do endurecimento progressivo que ocorre na BN durante o armazenamento prolongado, o qual implica na formação de ligações cruzadas entre as cadeias de poli-isopreno e os compostos não-borracha⁵⁵ com conseqüente aumento do macrogel.

De acordo com os resultados obtidos (Tabela 3.1.5.1), no geral, o clone GT 1 possui menor massa molar que o clone PR 255. Como as amostras de BN foram previamente dissolvidas em tetrahidrofurano (THF), pode-se sugerir que o clone GT 1 possui uma estrutura mais rígida, devido a reticulação e formação de ramificações na cadeia provocadas durante o armazenamento prolongado, o que dificulta a dissolução e a difusão do polímero dentro do solvente. Estes resultados sugerem a existência de mais de um tipo de reticulação na BN e que estes tipos de ligações são conseqüência da presença de diferentes constituintes não-borracha, o que explica o fato de que quanto maior a taxa de difusão do solvente, menor a quantidade de gel.

Como as propriedades da BN são fortemente afetadas pelas longas ramificações de cadeias³³, Bristow¹¹² demonstrou a existência de ramificações de cadeia na BN utilizando a técnica de viscosimetria de soluções diluídas, as quais são responsáveis pelos baixos valores de massa molar determinados pela técnica de GPC.

A presença de grupos químicos anormais na cadeia polimérica da BN pode causar a formação de ramificações de cadeia. A presença de grupos epóxido na BN foi inicialmente constatada por Burfield e Gan¹¹³, localizados na cadeia principal da molécula do poli-isopreno. Baseando-se na massa molar de uma BN degradada, a quantidade estimada foi de 10 a 14 mmol/kg.

Li et al.¹¹⁴ demonstraram que as variáveis P_0 e M_w apresentaram correlação significativa para amostras de borrachas envelhecidas. Neste estudo foram encontradas correlações entre as variáveis: PRI e M_w ($r = 0,92$); P_0 e M_w ($r = 0,96$) e V_R e M_w ($r = 0,87$), significantes a $P < 0,05$.

O estudo feito com a BN de diferentes clones para avaliação da relação entre a plasticidade Wallace (P_0) e a massa molar (M_w), foi realizado por Bonfils et al.⁵⁹. A relação entre P_0 e a M_w foi descrita pelo modelo sigmoideal ($0,872 > r^2 > 0,992$). Houve variações de origem clonal, do tipo de preparação das amostras (coágulos ou látex) e do tipo de processamento nas amostras de BN. Os resultados demonstraram que duas amostras de BN podem ser idênticas em termos de P_0 , porém, muito diferentes em termos do comprimento da cadeia polimérica do poli-isopreno ou M_w .

Subramaniam⁶⁷ obteve uma boa relação entre V_R e a massa molar com coeficiente de correlação de $r = 0,86$, plotando o log de V_R contra log $(M_w/M_n)/2$ para as borrachas de 18 clones. Uma relação similar foi obtida por Nair²⁵ para as borrachas de 20 clones, com coeficiente de correlação igual a $r = 0,80$. Ambos indicaram que borrachas de alta massa molar possuem altos valores de V_R e vice-versa. O espalhamento dos pontos pode ser atribuído à larga distribuição da massa molar (DMM), a influência das substâncias não-borracha e o conteúdo de gel.

Moreno et al.⁹⁹ determinaram que a plasticidade Wallace (P_0) do clone RRIM 600 era maior que a do clone PB 235 por possuir uma estrutura de cadeias poliméricas maiores, embora ambos os clones possuíssem P_0 acima de 30. A variação na plasticidade da borracha é explicada pela variação da massa molar e do tamanho das moléculas na cadeia poli-isoprênica.

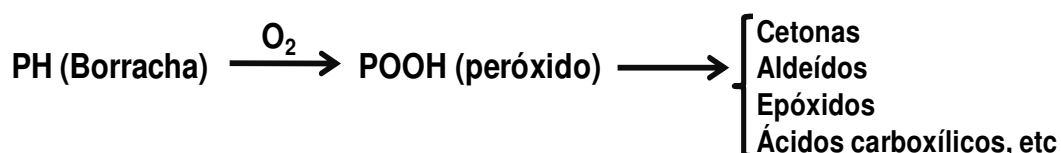
A oxidação de um elastômero insaturado é um processo catalisado por radicais livres. Desde meados do século XIX, a indústria emprega a mastigação (seqüência de repasse de placas de borracha em misturador) em presença de ar como processo de plastificação. A queda de viscosidade assim obtida possibilita a

agregação dos outros componentes da formulação e atende aos parâmetros de processabilidade. Pela degradação provocada mecanicamente ocorre uma diminuição da massa molecular média do elastômero em função do tempo de mastigação nos processos de mistura dos ingredientes de uma formulação à base de borracha¹¹⁵.

3.1.6 - Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A técnica de FTIR-ATR foi utilizada com o objetivo de investigar a estrutura química das amostras de BN para os diferentes clones estudados. Todas as amostras de BN apresentaram em seus espectros, as absorções características do *cis* 1,4-poli-isopreno³⁴, sendo as mais significativas em 835, 1092, 1127, 1375, 1448, 1663, 2912, 2926 e 2961 cm^{-1} . A tabela com as frequências e atribuições das bandas identificadas nos espectros de FTIR para a cadeia de *cis* 1,4-poli-isopreno, está apresentada em ANEXO II. Em todos os espectros obtidos para cada clone, não foi observada mudanças na estrutura da BN, em função dos meses de coleta.

Muitos polímeros são suscetíveis ao ataque do oxigênio durante a sua síntese, armazenamento, processamento e uso como produto final. Isto torna muito importante o processo oxidativo de degradação, que tipicamente ocorre pelas reações em cadeia, via radicais livres. Nesses processos, que deterioram gradativamente as propriedades dos polímeros, ocorrem cisões e/ou ramificações nas cadeias poliméricas, promovendo a perda das propriedades físicas⁶². O mecanismo da termo-oxidação para elastômeros pode ser escrito como¹¹⁶:



A auto-oxidação da borracha leva à formação de produtos como hidroperóxidos, aldeídos, cetonas, epóxidos e ácidos carboxílicos^{79,114}. Ácidos graxos insaturados também podem sofrer auto-oxidação, levando a formação de hidroperóxidos, também chamados de produtos de oxidação primários, que

posteriormente degradam produzindo também aldeídos, cetonas, álcoois, ácidos carboxílicos, ésteres e lactonas como produtos secundários. Para o poli-isopreno em seu estado sólido, o balanço entre cisão de cadeia e formação de ligação cruzada depende do oxigênio livre que difunde no material⁴⁹. Conseqüentemente, a oxidação é monitorada através do aumento de grupos contendo oxigênio (tais como C=O e OH) e uma diminuição em grupos facilmente oxidáveis (como C=C e CH₃)¹¹⁶.

Na região de 1750-1500 cm⁻¹ do infravermelho, há bandas que permitem avaliar a presença de grupos funcionais devido à presença de grupos carbonílicos como ésteres, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e amidas¹¹⁷. Outra região importante é de 3280-3400 cm⁻¹ atribuída ao material protéico e/ou contendo grupos oxigenados capazes de formar pontes de hidrogênio através de ligações N-H e O-H.

Na Figura 3.1.6.1 estão os espectros de FTIR obtidos para as amostras de BN dos clones da PEM e da PMB, sem tratamento térmico e tratadas a 140°C por 30 minutos, temperatura e tempo utilizados no ensaio do PRI. Esta análise foi feita com o objetivo de investigar possíveis mudanças estruturais na BN dos diferentes clones em função do tratamento térmico.

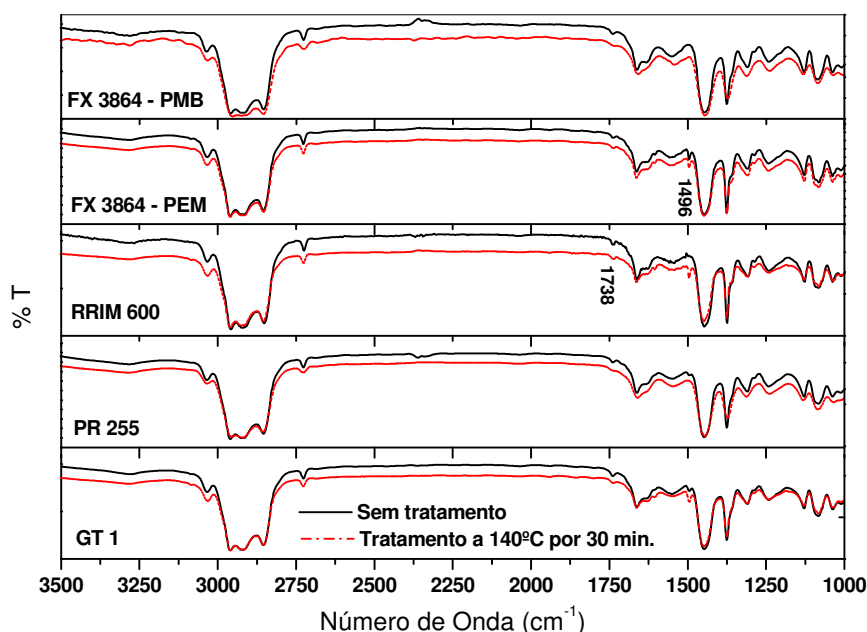


FIGURA 3.1.6.1 – Espectros de FTIR para as amostras de borracha dos clones GT 1, FX 3864, RRIM 600, PR 255 e FX 3864 da PMB, sem tratamento e tratadas termicamente a 140°C por 30 minutos.

Para os clones PR 255 e FX 3864 da PMB, não foram observadas mudanças estruturais em função do tratamento térmico. Entretanto, para as amostras tratadas termicamente dos clones GT 1, RRIM 600 e FX 3864-PEM foi observada a presença da banda de absorção em 1496 cm^{-1} , atribuída a deformação axial de C=C do anel.

De acordo com os resultados obtidos pelas técnicas de TG e GPC para as amostras coletadas em fevereiro/08 e junho/08 dos clones GT 1 e PR 255, observou-se que para ambos os clones, a amostra coletada em fevereiro apresentou maior índice de estabilidade térmica (T_{50}) e maior massa molar em comparação com a amostra coletada em junho. Com base nestes resultados, foi feita a análise de FTIR para essas amostras com o intuito de investigar a estrutura química das mesmas. Na Figura 3.1.6.2 estão os espectros obtidos para as amostras coletadas em fevereiro/08 e junho/08 dos clones GT 1 e PR 255.

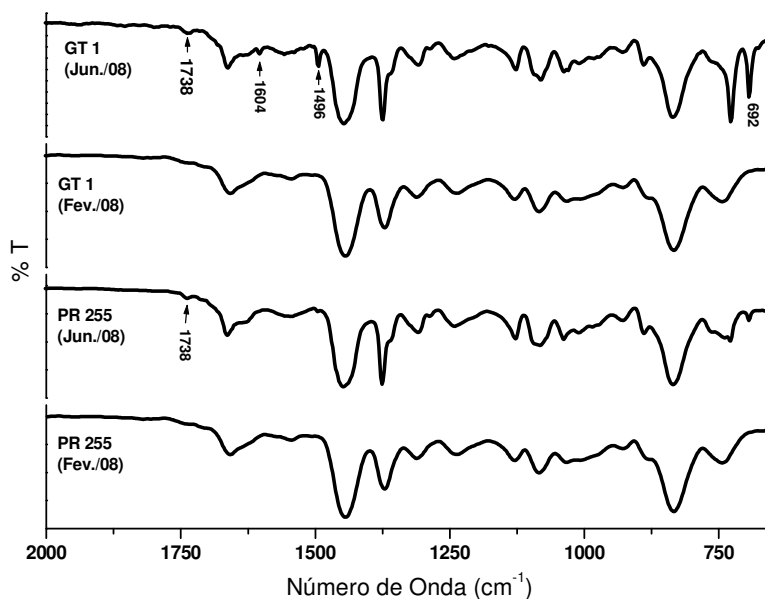


FIGURA 3.1.6.2 – Espectros de FTIR, na região de $2000\text{ a }650\text{ cm}^{-1}$, para as amostras de borracha dos clones GT 1 e PR 255, coletadas em fevereiro e junho (2º ano agrícola).

No espectro obtido para a amostra do clone GT 1 coletada em junho/08, foram observadas três novas bandas de absorção, localizadas em 1604 cm^{-1} : característica de deformação axial assimétrica acoplada de duplas ligações

conjugadas (C=C-C=C), a formação das ligações duplas seguidas na cadeia polimérica geralmente leva à condensação, formando ligações cruzadas entre as cadeias; em 1496 cm⁻¹: deformação axial de C=C do anel, e em 692 cm⁻¹: deformação angular fora do plano das ligações C=C do anel¹¹⁸. O sinal de absorção em 1738 cm⁻¹ foi observado para as amostras coletadas em junho de ambos os clones. A presença dessa banda, na região dos compostos carbonílicos, pode ser explicada pela auto-oxidação da borracha^{79,114} e também pela auto-oxidação de ácidos graxos insaturados, causada pelos mesmos fatores que promovem a auto-oxidação da borracha, levando a formação de produtos secundários.

Estudos de superfície de compostos de borracha natural registram efeitos da degradação térmica provocada por calor a diversas temperaturas sob efeito ou não da radiação ultravioleta¹¹⁵. Pela técnica de XPS (espectroscopia fotoeletrônica de raio X) foram observados sinais que indicam a formação de ligações C-O de álcool, éter e de C=O de grupos carbonila. Em condições mais severas foi observada a formação significativa de grupos carboxila. São registrados em termos quantitativos o aumento do percentual atômico de oxigênio na superfície em forma de ligações C-O e o decaimento do percentual atômico de carbono na superfície em função do tempo de exposição, apenas térmica e térmica com irradiação ultravioleta, enfatizando que, em geral, a absorção de oxigênio é mais pronunciada na condição fototermodegradativa em comparação à condição termodegradativa¹¹⁵.

De acordo com os resultados obtidos pelas técnicas de TG, GPC, FTIR e pelo ensaio de PRI, foi verificado que o clone GT 1 é mais susceptível à degradação termo-oxidativa, quando comparado com o clone PR 255.

3.2 - Avaliação do método de coagulação e das condições das tigelas utilizadas para a coleta do látex, do clone RRIM 600

O objetivo deste estudo foi avaliar a qualidade da borracha produzida na usina de beneficiamento, investigando a interferência do método de coagulação (natural ou química) e as condições das tigelas utilizadas para a coleta do látex no campo, nas propriedades da BN.

3.2.1 - Análises de rotina da borracha

Nas Tabelas 3.2.1.1 e 3.2.1.2 estão os resultados dos ensaios de P_0 , PRI e V_R para as amostras de látex obtidas por CQ e CN, coletadas em tigelas limpa e reutilizada, do clone RRIM 600, para duas coletas.

Tabela 3.2.1.1 - Valores de plasticidade Wallace (P_0), índice de retenção de plasticidade (PRI) e viscosidade Mooney (V_R) para as amostras de borracha seca, obtidas por coagulação química (CQ) do látex coletado em tigelas limpa e reutilizada.

Amostra	Coleta	Tigela	P_0	PRI	V_R
RR01	06/06/07	Limpa	35,9	92,5	61,9
		σ	$\pm 0,7$	$\pm 0,6$	$\pm 0,4$
RR02	06/06/07	Reutilizada	33,6	84,3	66,2
		σ	$\pm 3,2$	$\pm 0,4$	$\pm 0,1$
RR03	12/06/07	Limpa	37,2	82,4	69,6
		σ	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$	$\pm 0,4$
RR04	12/06/07	Reutilizada	35,4	80,0	67,3
		σ	$\pm 0,3$	$\pm 1,2$	$\pm 0,4$
Média			35,5	84,8	66,2
C.V. (%)			4,3	6,4	4,9

Tabela 3.2.1.2 - Valores de plasticidade Wallace (P_0), índice de retenção de plasticidade (PRI) e viscosidade Mooney (V_R) para as amostras de borracha seca, obtidas por coagulação natural (CN) do látex coletado em tigelas limpa e reutilizada.

Amostra	Coleta	Tigela	P_0	PRI	V_R
RR05	06/06/07	Limpa	28,8	41,8	67,3
		σ	-	$\pm 1,0$	$\pm 0,6$
RR6	06/06/07	Reutilizada	20,1	26,9	50,7
		σ	$\pm 0,3$	$\pm 1,1$	$\pm 0,1$
RR07	12/06/07	Limpa	30,6	55,5	63,2
		σ	$\pm 0,4$	$\pm 1,2$	$\pm 0,7$
RR08	12/06/07	Reutilizada	17,0	21,4	41,0
		σ	$\pm 0,1$	$\pm 0,9$	$\pm 0,7$
Média			22,6	34,6	51,6
C.V. (%)			29,0	44,5	23,2

Dos resultados obtidos, foi observado um comportamento similar entre as propriedades de V_R e P_0 . A viscosidade Mooney das amostras de CN apresentou maiores variações (C.V. = 23,2%) em comparação com as amostras de CQ (C.V.= 4,9%). Os valores da plasticidade Wallace foram significativamente menores para as amostras de CNTR em comparação com as amostras de CQTR. A norma ABNT estabelece 30 unidades como valor mínimo para esta propriedade, abaixo do qual a borracha é considerada muito flexível^{25,93}.

A P_0 está ligada ao comprimento da cadeia do poli-isopreno, portanto, ela é uma medida do estado de degradação da borracha^{25,52,53,119}. Este decréscimo na P_0 pode ser explicado pelo fenômeno do complexo bioquímico que ocorre durante a coagulação do látex, em relação ao desenvolvimento de bactérias no meio, o qual é acelerado pela presença de impurezas acumuladas nas tigelas, contribuindo com o processo de degradação da borracha. Alguns fatores como processamento, condições de secagem e mastigação podem afetar os valores de P_0 . Além destes fatores, pode-se dizer que o tipo de coagulação (química ou natural) e o tipo de tigela (reutilizada ou limpa) interferem na viscosidade da BN. Desta forma, as amostras de borracha seca obtidas por coagulação química (CQ) possuem uma estrutura de cadeia mais intacta, por apresentarem os maiores valores para a P_0 .

Os valores médios de P_0 e V_R apresentaram correlação linear, com coeficiente de correlação igual a $r = 0,91$, para as amostras do clone RRIM 600, como mostra a Figura 3.2.1.3.

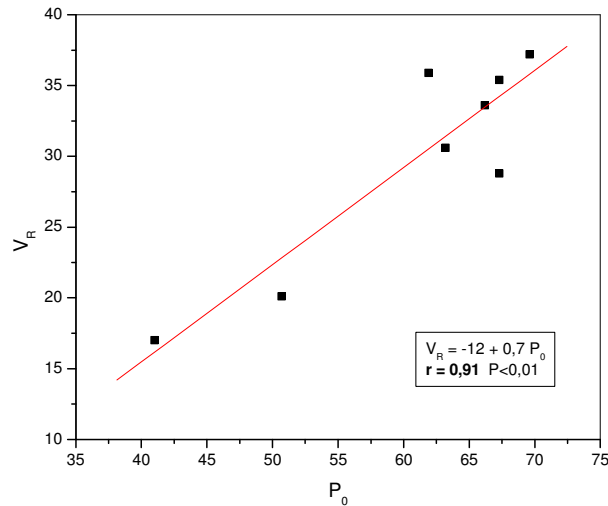


FIGURA 3.2.1.3 - Correlação entre viscosidade Mooney (V_R) e plasticidade Wallace (P_0) para todas as amostras de borracha avaliadas neste estudo.

A Figura 3.2.1.4 apresenta a variação do PRI para as oito amostras do clone RRIM 600. As amostras coaguladas quimicamente (RR01, RR02, RR03 e RR04) possuem os maiores valores para o PRI. Já, as amostras CNTR (RR06 e RR08) apresentaram os menores valores para o PRI, abaixo dos padrões requeridos pelas indústrias.

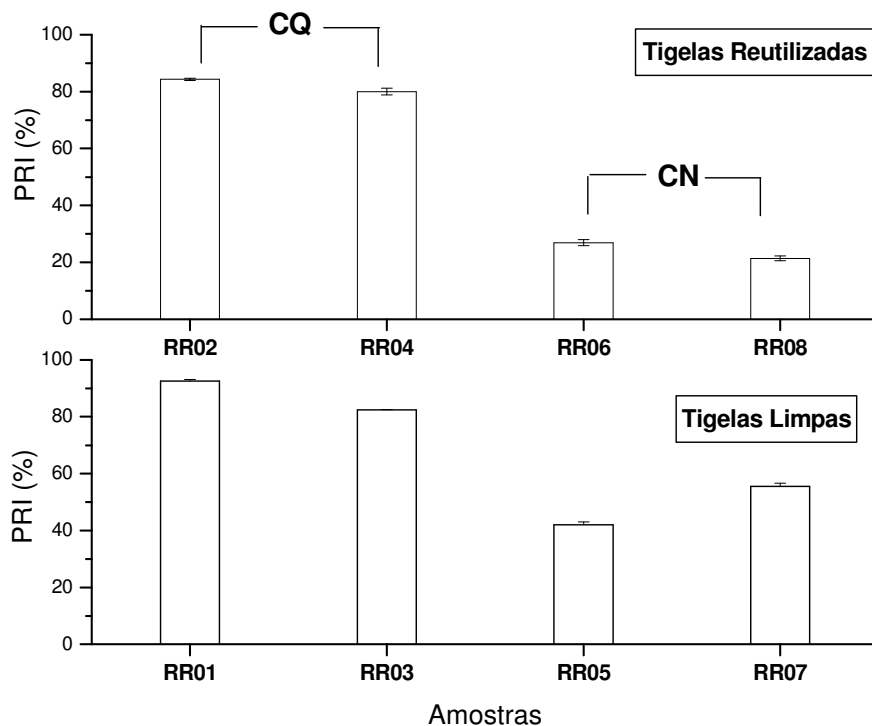


FIGURA 3.2.1.4 - Variação do índice de retenção de plasticidade (PRI) para as amostras de BN seca obtidas por coagulação química do látex coletado em tigela reutilizada (RR02 e RR04); coagulação química do látex coletado em tigela limpa (RR01 e RR03); coagulação natural do látex coletado em tigela reutilizada (RR06 e RR08) e coagulação natural do látex coletado em tigela limpa (RR05 e RR07).

O PRI é uma propriedade da borracha natural que sofre alterações em função da degradação da mesma. Uma das interferências está diretamente relacionada à oxidação dos coágulos. Neste estudo, as variações no PRI foram influenciadas pelo uso de tigelas reutilizadas e, principalmente, pelo modo de coagulação natural, conhecido também por “sangria acumulada”. A sangria acumulada permite que o látex fique em contato por mais tempo com os micro-organismos presentes no soro, durante o processo de coagulação (Figura 3.2.1.5).

As bactérias utilizam os sólidos presentes no látex como substrato nutritivo para seu crescimento e reprodução¹²⁰. A multiplicação bacteriana tem como resultado o aumento dos ácidos no látex, particularmente dos ácidos graxos voláteis.



Figura 3.2.1.5 - Processo de coagulação natural do látex, “sangria acumulada”.

Quando o teor de ácidos está suficientemente alto, começam os fenômenos de putrefação e coagulação natural do látex¹²⁰ e no caso das tigelas reutilizadas (Figura 3.2.1.6), impurezas provenientes de sangrias anteriores podem contribuir para o processo da degradação da borracha.



A



B

Figura 3.2.1.6 - Coleta do látex em tigela limpa (A) e tigela reutilizada (B).

De acordo com a literatura⁵³, borrachas produzidas através da coagulação química do látex em geral, possuem maiores valores de PRI. No látex fresco, as partículas de borracha estão envolvidas por uma complexa membrana fosfolipoprotéica, cuja superfície é carregada negativamente, contribuindo para a estabilidade coloidal do meio. Os lipídios neutros, incluindo os diferentes tipos de tocoferóis, desempenham um papel muito importante na proteção das partículas de borracha contra a termo-oxidação. Os autores acreditam que após a rápida coagulação química do látex, a membrana fosfolipoprotéica é preservada protegendo a cadeia isoprênica contra a oxidação⁵³. No entanto, quando a borracha é submetida à coagulação espontânea e ao armazenamento prolongado, a membrana que protege as partículas de borracha é destruída através de reações enzimáticas. Este ataque, pode envolver a hidrólise da flora microbiana a qual ocorre durante a maturação da borracha. Portanto além de perderem a camada protetora que representa uma resistência inicial à termo-degradação, as cadeias do polímero ficariam susceptíveis a oxidação por estarem mais expostas a ação de outras substâncias oxidantes^{53,71}.

As diferenças entre as amostras de BN, obtidas por coagulação química (CQ) e coagulação natural (CN) do látex, foram significativas para todos os ensaios padrões. As amostras CN apresentaram maiores variações, com os maiores coeficientes de variação (C.V.%) para o PRI, P_0 e V_R .

3.2.2 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As Figuras 3.2.2.1 e 3.2.2.2 trazem as curvas de DSC para as amostras CQ e CN, do clone RRIM 600, respectivamente. Cada temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada tomando o valor do ponto de inflexão na curva do segundo aquecimento.

As amostras não apresentam diferenças significativas nos valores de T_g , os valores encontrados estão de acordo com a literatura¹⁰². A maior diferença observada foi de 0,5°C, o que não permite determinar diferenças estruturais entre as amostras.

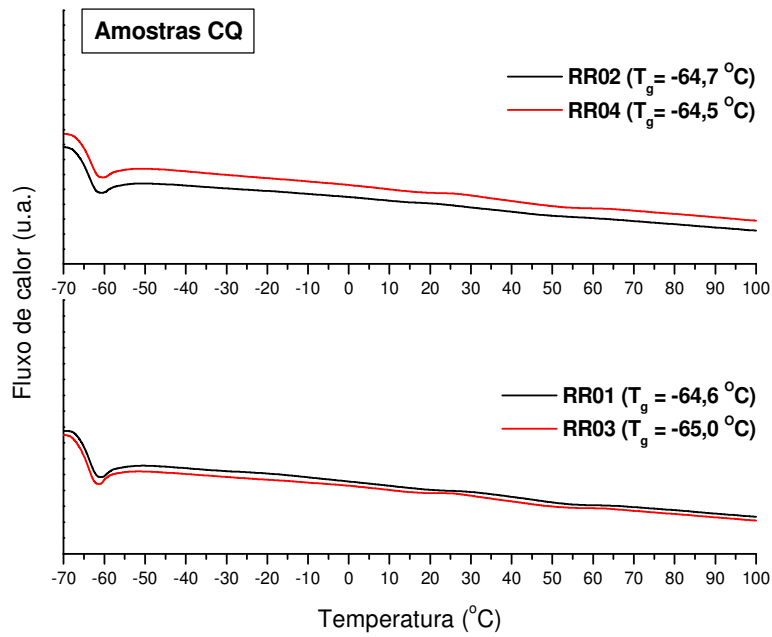


FIGURA 3.2.2.1 - Curvas de DSC com os valores da T_g (temperatura de transição vítrea) para as borrachas obtidas por coagulação química do látex (CQ) do clone RRIM 600.

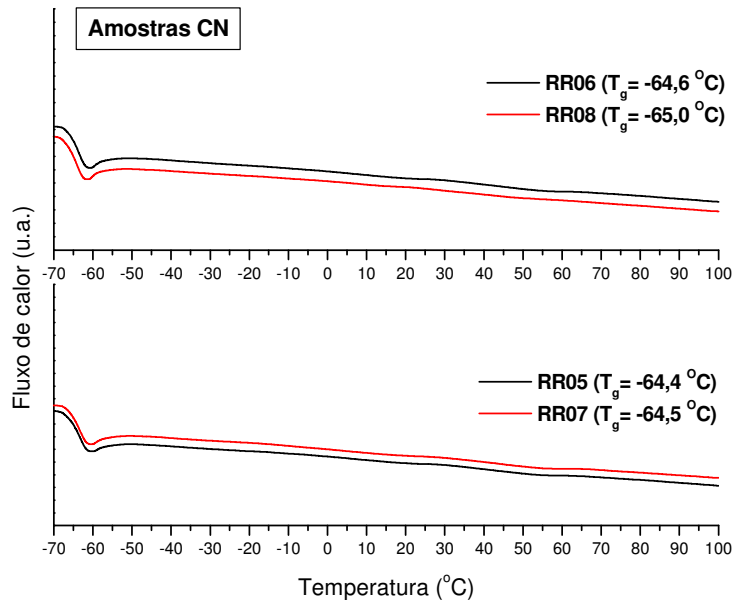


FIGURA 3.2.2.2 - Curvas de DSC com os valores da T_g (temperatura de transição vítrea) para as borrachas obtidas por coagulação natural do látex (CN) do clone RRIM 600.

3.2.3 - Análise termogravimétrica (TG)

A Figura 3.2.3.1 apresenta os termogramas de RR01, RR02, RR03, RR04, RR05, RR06, RR07 e RR08, obtidos em atmosfera inerte. Uma única etapa de perda de massa é observada nos termogramas, em todas as amostras analisadas.

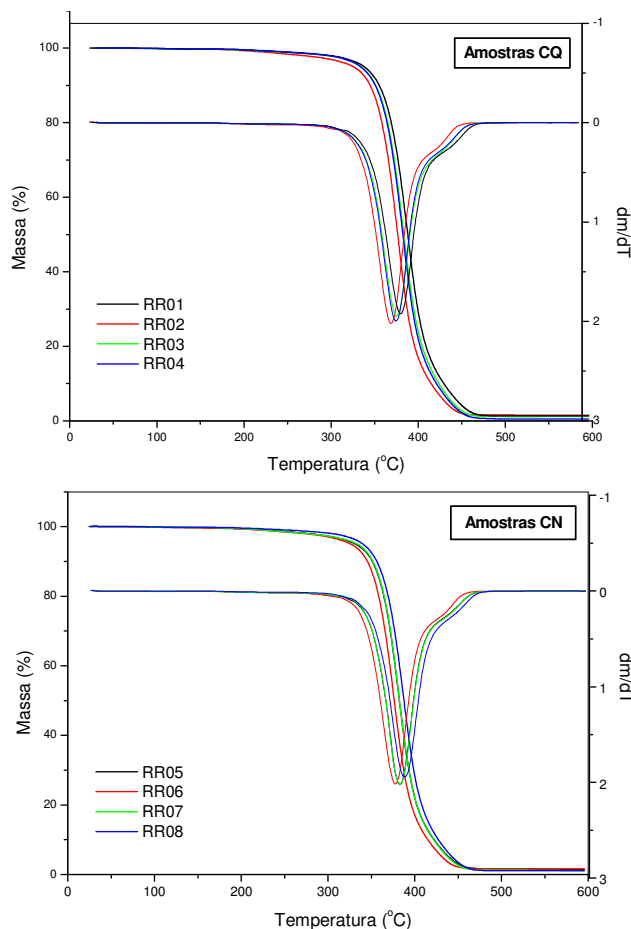


FIGURA 3.2.3.1 - Curvas de TG para as amostras de borracha obtidas por coagulação química do látex (RR01, RR02, RR03, RR04) e por coagulação natural do látex (RR05, RR06, RR07 e RR08), em atmosfera inerte com velocidade de aquecimento de 10°C/min..

O ombro observado na curva dm/dT , em torno de 430°C, está associado à decomposição mais lenta de cadeias poliméricas ou resíduos poliméricos altamente reticulados³⁴. Para as amostras analisadas, a faixa de valores

para a temperatura de degradação máxima do polímero foi de 375 - 380^oC. Acima de 400^oC, o comportamento térmico pode ser atribuído ao conteúdo de frações do polímero de alta massa molar que são produzidas através da reticulação das cadeias poliméricas durante o aquecimento da amostra.

As amostras RR02 e RR06, coletadas em tigelas reutilizadas, apresentaram os menores valores para a T₅₀, de aproximadamente 377^oC. Para essas amostras foi verificada uma diferença de aproximadamente 11^oC na T₅₀, quando comparadas com a amostra RR01 (T₅₀ = 388^oC).

3.2.4 - Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR obtidos para todas as amostras analisadas do clone RRIM 600 estão apresentados na Figura 3.2.4.1. Os espectros apresentam todas as absorções características do *cis* 1,4-poli-isopreno. As principais frequências e atribuições referentes a estes grupos funcionais estão apresentadas no ANEXO II.

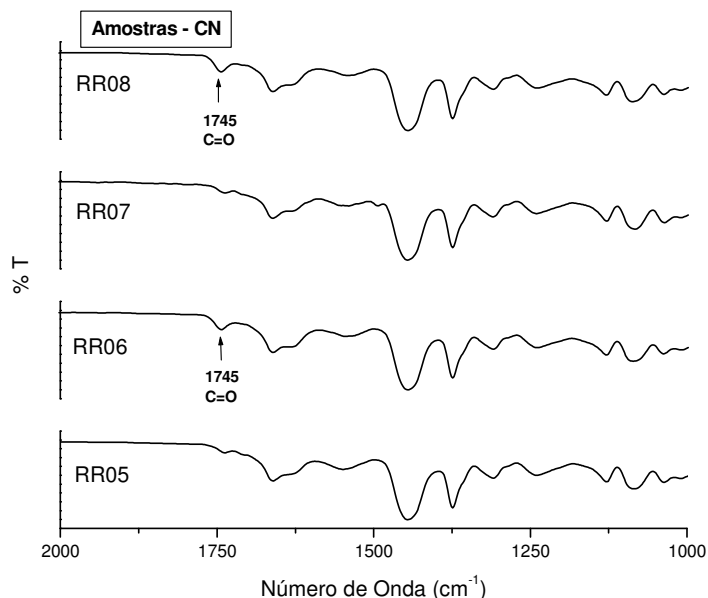
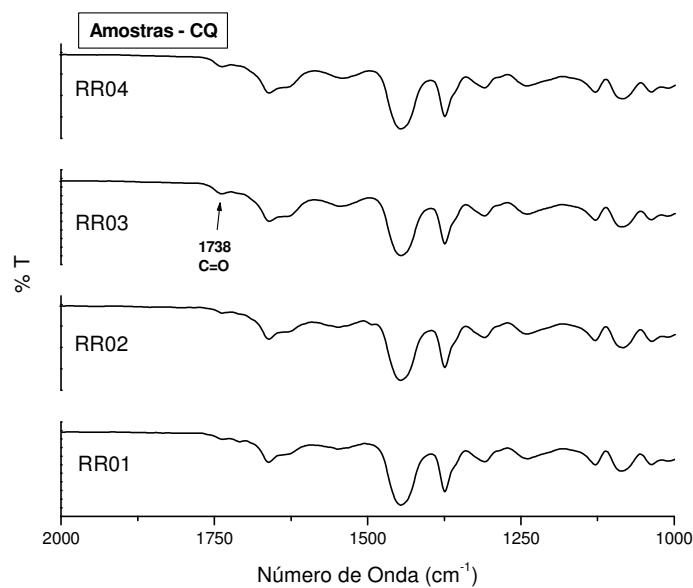


FIGURA 3.2.4.1 - Espectros de FTIR, na região de 2000 a 1000 cm^{-1} , das amostras de borracha, obtidas por coagulação química (CQ) e coagulação natural (CN) do látex, coletado em tigelas limpa e reutilizada.

A banda de absorção na região de 1745 cm^{-1} é atribuída ao C=O de aldeídos. Os aldeídos podem formar ligações cruzadas na presença de aminoácidos e são os principais responsáveis pelo endurecimento da borracha, quando armazenada por longos períodos³². Nos espectros de FTIR das amostras de BN seca obtidas por coagulação natural do látex (CN), observa-se a presença da banda

de absorção em 1745 cm^{-1} com maior intensidade, nas amostras coletadas em tigelas reutilizadas (RR06 e RR08). Para as amostras de BN seca obtidas por coagulação química do látex (RR03 e RR04) foi verificada a presença da banda de absorção em 1738 cm^{-1} , atribuída a C=O de éster. A presença dessas bandas pode ser explicada pela auto-oxidação da borracha^{79,114} e também pela auto-oxidação de ácidos graxos insaturados, causada pelos mesmos fatores que promovem a auto-oxidação da borracha, levando a formação de produtos secundários.

Para os espectros obtidos, não foi observado variação para a banda de amida II (1548 cm^{-1}) característica de proteínas, provavelmente, não houve modificação no arranjo dessas proteínas. Ferreira⁷¹ avaliou as mudanças ocorridas em amostras estocadas por diferentes períodos, submetidas a condições de maiores tempos de envelhecimento (30, 60 e 120 min.) em estufa à temperatura de 140°C . Para essas amostras não foram observadas mudanças significativas nas bandas características da cadeia isoprênica. As principais mudanças nos espectros de FTIR foram observadas na região das amidas (de 1630 e 1540 cm^{-1})⁷¹.

Neste estudo, foi observado que para a amostra de látex coletada em tigela limpa e coagulada com ácido acético (RR01) apresentou os maiores valores para o PRI e para a T_{50} . Pela técnica de FTIR, a amostra RR01 não apresentou em seu espectro, bandas de absorção na região dos grupos carbonílicos.

3.3 - Estudo do efeito do método de coagulação nas propriedades tecnológicas da borracha natural crua de diferentes clones cultivados nos Estados de MT e BA

Após a etapa de sangria, dois tipos de coleta podem ocorrer: a coleta do produto na forma do látex de campo (produto líquido) ou na forma de coágulos. O processo de coagulação pode ocorrer de forma espontânea na tigela em cerca de dois dias, ou com a utilização de reagente químico (coagulação química).

Este estudo teve como objetivo a caracterização dos parâmetros tecnológicos de índice de retenção de plasticidade (PRI), plasticidade Wallace (P_0) e viscosidade Mooney (V_R) em função do método de coagulação do látex. Foram avaliados cinco clones das Plantações Edouard Michelin - PEM (FX 3864, GT 1, PB 217, PR 255 e RRIM 600) e quatro clones das Plantações Michelin da Bahia - PMB (FX 3864, PMB 01, FDR 5788 e CDC 312).

3.3.1 - Análises de rotina da borracha

Nas Tabelas de 3.3.1.1 a 3.3.1.5 estão os valores de PRI, plasticidade Wallace e viscosidade Mooney obtidos para as borrachas dos clones da PEM, submetidas a cinco diferentes tratamentos, mais a amostra controle (sem adição de produto químico). De acordo com os resultados obtidos, o clone PR 255 apresentou as menores variações (C.V.< 6%) para os parâmetros tecnológicos, em função dos diferentes tratamentos. Já o clone FX 3864 da PEM foi o que mais variou em função dos tratamentos feitos, com valores de C.V. maiores de 20%, para os três parâmetros analisados.

TABELA 3.3.1.1 - Valores de índice de retenção de plasticidade (PRI), plasticidade Wallace (P_0) e viscosidade Mooney (V_R) para as amostras de borracha seca do clone FX 3864 da PEM, tratadas com diferentes reagentes químicos.

CLONE	TRATAMENTOS	PRI (%)	P_0	V_R
FX 3864	Controle	69,3	55,2	105,5
	Ácido Fosfórico (6%)	75,7	60,5	109,6
	Ácido Pirolenhoso (6%)	68,0	57,3	102,6
	EDTA (6%)	84,9	55,2	99,3
	Ácido Acético (6%)	68,6	57,7	106,5
	ZnO + Ácido Acético (6%)	42,0	24,5	55,3
	Média	68,1	51,7	96,5
	Desvio padrão (\pm)	14,3	13,5	20,5
	CV (%)	21,0	26,1	21,2

TABELA 3.3.1.2 - Valores de índice de retenção de plasticidade (PRI), plasticidade Wallace (P_0) e viscosidade Mooney (V_R) para as amostras de borracha seca do clone GT 1 da PEM, tratadas com diferentes reagentes químicos.

CLONE	TRATAMENTOS	PRI (%)	P_0	V_R
GT 1	Controle	76,3	50,1	96,7
	Ácido Fosfórico (6%)	77,6	50,8	98,2
	Ácido Pirolenhoso (6%)	82,8	47,0	97,5
	EDTA (6%)	91,9	38,5	72,1
	Ácido Acético (6%)	87,0	51,5	86,7
	ZnO + Ácido Acético (6%)	64,7	36,1	77,0
	Média	80,1	45,7	88,0
	Desvio padrão (\pm)	9,5	6,7	11,4
	CV (%)	11,8	14,7	12,9

TABELA 3.3.1.3 - Valores de índice de retenção de plasticidade (PRI), plasticidade Wallace (P_0) e viscosidade Mooney (V_R) para as amostras de borracha seca do clone PB 217 da PEM, tratadas com diferentes reagentes químicos.

CLONE	TRATAMENTOS	PRI (%)	P_0	V_R
PB 217	Controle	67,7	61,1	109,8
	Ácido Fosfórico (6%)	60,5	62,3	108,5
	Ácido Pirolenhoso (6%)	67,2	61,1	110,9
	EDTA (6%)	78,7	59,1	99,5
	Ácido Acético (6%)	57,0	59,8	110,0
	ZnO + Ácido Acético (6%)	59,9	47,1	99,3
	Média	65,2	58,4	106,3
	Desvio padrão (\pm)	7,9	5,6	5,4
	CV (%)	12,1	9,6	5,1

TABELA 3.3.1.4 - Valores de índice de retenção de plasticidade (PRI), plasticidade Wallace (P_0) e viscosidade Mooney (V_R) para as amostras de borracha seca do clone PR 255 da PEM, tratadas com diferentes reagentes químicos.

CLONE	TRATAMENTOS	PRI (%)	P_0	V_R
PR 255	Controle	83,8	45,8	86,1
	Ácido Fosfórico (6%)	86,2	45,9	82,2
	Ácido Pirolenhoso (6%)	82,0	45,1	84,3
	EDTA (6%)	88,8	39,8	76,0
	Ácido Acético (6%)	83,1	42,2	81,3
	ZnO + Ácido Acético (6%)	76,2	43,2	89,2
	Média	83,3	43,7	83,2
	Desvio padrão (\pm)	4,3	2,4	4,5
	CV (%)	5,2	5,5	5,4

TABELA 3.3.1.5 - Valores de índice de retenção de plasticidade (PRI), plasticidade Wallace (P_0) e viscosidade Mooney (V_R) para as amostras de borracha seca do clone RRIM 600 da PEM, tratadas com cinco diferentes reagentes químicos.

CLONE	TRATAMENTOS	PRI (%)	P_0	V_R
RRIM 600	Controle	82,5	43,1	86,5
	Ácido Fosfórico (6%)	77,0	46,7	88,0
	Ácido Pirolenhoso (6%)	79,7	44,1	80,9
	EDTA (6%)	95,9	34,4	64,9
	Ácido Acético (6%)	76,6	46,5	92,0
	ZnO + Ácido Acético (6%)	61,6	22,2	57,5
	Média	78,9	39,5	78,3
	Desvio padrão (\pm)	11,0	9,6	13,9
	CV (%)	14,0	24,3	17,7

Nas tabelas de 3.3.1.6 a 3.3.1.9 estão os valores de PRI, P_0 e V_R obtidos para as borrachas dos clones da PMB, submetidas a quatro diferentes tratamentos químicos mais a amostra controle.

TABELA 3.3.1.6 - Valores de índice de retenção de plasticidade (PRI), plasticidade Wallace (P_0) e viscosidade Mooney (V_R) para as amostras de borracha seca do clone FX 3864 da PMB, tratadas com quatro diferentes reagentes químicos.

CLONE	TRATAMENTOS	PRI (%)	P_0	V_R
FX 3864-PMB	Controle	90,0	50,5	86,8
	Ácido Fosfórico (6%)	83,0	48,8	84,4
	Ácido Pirolenhoso (6%)	84,2	50,8	87,3
	EDTA (6%)	91,9	48,2	80,9
	Ácido Acético (6%)	84,1	53,2	90,7
	Média	86,6	50,3	86,0
	Desvio padrão (\pm)	4,0	1,9	3,6
	CV (%)	4,6	3,8	4,2

TABELA 3.3.1.7 - Valores de índice de retenção de plasticidade (PRI), plasticidade Wallace (P_0) e viscosidade Mooney (V_R) para as amostras de borracha seca do clone PMB 01 da PMB, tratadas com quatro diferentes reagentes químicos.

CLONE	TRATAMENTOS	PRI (%)	P_0	V_R
PMB 01	Controle	82,1	67,3	107,8
	Ácido Fosfórico (6%)	74,1	53,1	92,9
	Ácido Pirolenhoso (6%)	76,5	54,1	90,1
	EDTA (6%)	85,2	57,5	98,9
	Ácido Acético (6%)	78,4	52,7	98,8
	Média	79,3	56,9	97,7
	Desvio padrão (\pm)	4,4	6,1	6,8
	CV (%)	5,5	10,7	6,9

TABELA 3.3.1.8 - Valores de índice de retenção de plasticidade (PRI), plasticidade Wallace (P_0) e viscosidade Mooney (V_R) para as amostras de borracha seca do clone FDR 5788 da PMB, tratadas com quatro diferentes reagentes químicos.

CLONE	TRATAMENTOS	PRI (%)	P_0	V_R
FDR 5788	Controle	82,8	58,7	96,8
	Ácido Fosfórico (6%)	76,1	52,5	86,6
	Ácido Pirolenhoso (6%)	78,8	59,2	100,4
	EDTA (6%)	91,3	52,3	87,1
	Ácido Acético (6%)	90,7	55,3	85,7
	Média	83,9	55,6	91,3
	Desvio padrão (\pm)	6,9	3,3	6,8
	CV (%)	8,2	5,9	7,4

TABELA 3.3.1.9 - Valores de índice de retenção de plasticidade (PRI), plasticidade Wallace (P_0) e viscosidade Mooney (V_R) para as amostras de borracha seca do clone CDC 312 da PMB, tratadas com quatro diferentes reagentes químicos.

CLONE	TRATAMENTOS	PRI (%)	P_0	V_R
CDC 312	Controle	75,2	49,4	91,7
	Ácido Fosfórico (6%)	78,4	52,1	80,6
	Ácido Pirolenhoso (6%)	78,8	55,7	91,8
	EDTA (6%)	86,3	46,8	77,8
	Ácido Acético (6%)	74,8	58,0	91,6
	Média	78,7	52,4	86,7
	Desvio padrão (\pm)	4,6	4,5	6,9
	CV (%)	5,8	8,6	8,0

Dos resultados de P_0 e V_R , verifica-se que os clones da PEM foram os que mais apresentaram variações, em função dos diferentes tratamentos, devido principalmente ao tratamento feito com óxido de zinco. O clone FX 3864-PEM foi o que apresentou as maiores variações para a P_0 (C.V. = 26,1%) e para a V_R (C.V.= 21,2%). Já, os clones da PMB apresentaram pouca variação nas propriedades tecnológicas da borracha em função dos diferentes tratamentos químicos.

A V_R e a P_0 estão relacionadas com a viscosidade da BN nos testes de controle de qualidade. Vários trabalhos na literatura^{13,16,93,121}, mostram significativas correlações entre essas duas propriedades. Para este estudo, a correlação encontrada entre as variáveis V_R e P_0 , significativa a $P < 0,01$, está consistente com os resultados observados na literatura^{13,93}, como mostra a Figura 3.3.1.1.

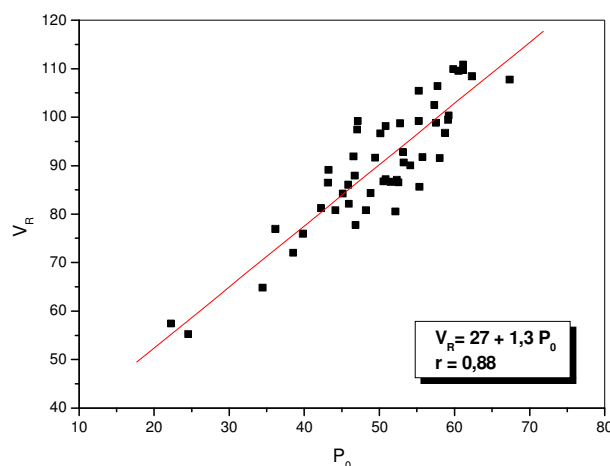


FIGURA 3.3.1.1 - Correlação entre os valores de plasticidade Wallace (P_0) e viscosidade Mooney (V_R), para todos os clones avaliados da PEM e PMB em função dos diferentes reagentes químicos.

Entre os fatores que influenciam a qualidade da borracha, em termos de uniformidade e padronização do produto final, está a diferença no tratamento do látex. De acordo com a literatura⁹⁶, o procedimento utilizado para a coagulação do látex influencia no comportamento da BN, isto é, o tipo de coagulação (química ou natural) interfere na quantidade de substâncias não-borracha que estão retidas na borracha, afetando assim, o balanço de substâncias oxidantes e antioxidantes.

Comparando os valores entre os tratamentos e a amostra Controle, para cada clone da PEM e da PMB, observa-se que as amostras tratadas com EDTA possuem os maiores valores para o PRI, desta forma, para esse tipo de tratamento a borracha apresenta maior resistência à degradação termo-oxidativa. A Figura 3.3.1.2 traz os valores de PRI para todos os clones avaliados neste estudo.

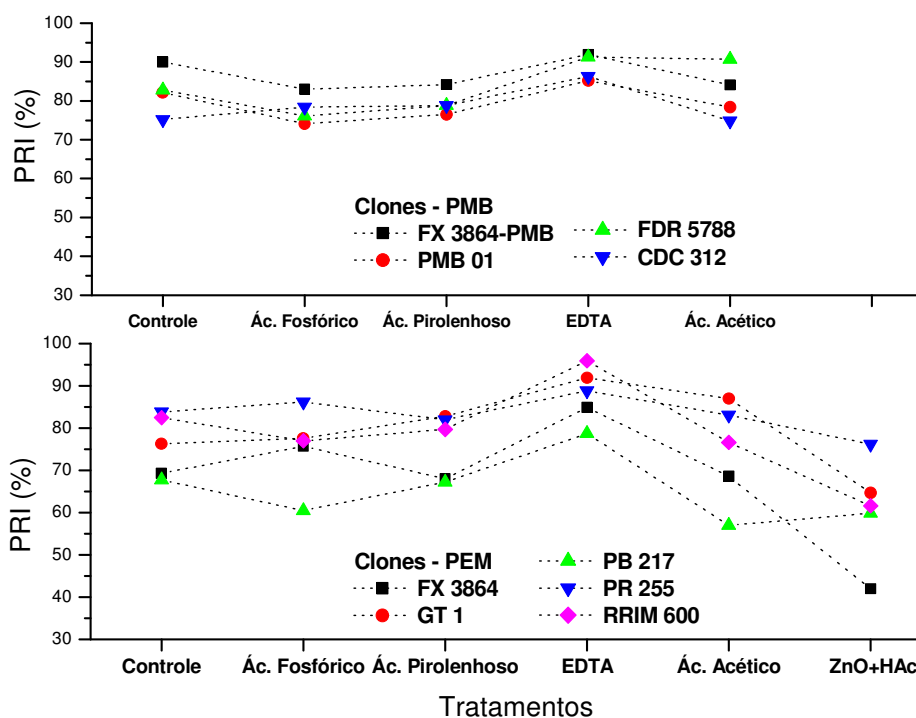


FIGURA 3.3.1.2 - Variação do índice de retenção de plasticidade (PRI) para as borrachas dos clones da PEM (FX 3864, GT 1, PB 217, PR 255 e RRIM 600) e da PMB (FX 3864, PMB 01, FDR 5788, CDC 312), em função dos diferentes reagentes químicos.

Comparando os valores de PRI das borrachas tratadas quimicamente com a amostra Controle, entre os clones da PEM, o clone GT 1 apresentou um maior aumento no PRI (em torno de 16%) em função do tratamento feito com EDTA, em seguida estão os clones: FX 3864 > RRIM 600 > PB 217 > PR 255. Entre os clones da PMB, o clone CDC 312 teve um maior aumento no PRI (em torno de 11%) em função do tratamento feito com EDTA, em seguida estão os clones: FDR 5788 > PMB 01 > FX 3864.

Este efeito do EDTA nos valores do PRI pode ser explicado pelo fato do EDTA ser um composto orgânico que atua como ligante polidentado, capaz de formar quelatos com os íons metálicos que catalisam a oxidação. De acordo com a literatura^{15,122}, no látex fresco o cobre pode complexar com as proteínas e aminoácidos sem causar nenhum efeito deteriorador no envelhecimento da BN. Entretanto, quando o látex é exposto à atividade microbiana, os micro-organismos degradam os aminoácidos e as proteínas dos complexos com Cu, liberando-o, logo o Cu livre atua como um catalisador do processo de degradação térmica¹²². Isso

deve ser uma possível explicação para a suscetibilidade geral das BN autoaguladas à degradação termo-oxidativa comparadas com as BN coaguladas por ácido. Desta forma, o EDTA é classificado como antioxidante secundário, inibindo a oxidação na etapa de iniciação da termo-oxidação⁶⁴.

No geral, observou-se que os clones da PMB mostraram menor suscetibilidade para o PRI, em função dos tratamentos feitos. Para os clones da PEM, foi observada uma queda significativa nos valores do PRI para as amostras tratadas com a solução de ZnO+HAc (Figura 3.3.1.2), para o clone FX 3864-PEM o valor do PRI foi de 42%, o que está abaixo do valor mínimo de 60% estipulado pela norma NBR 11597. O óxido de zinco juntamente com um ácido graxo (geralmente, ácido esteárico) formam um sal que, posteriormente, pode formar complexos com os aceleradores orgânicos e, desta forma, promover uma satisfatória rede de ligações cruzadas na borracha¹²³.

Com exceção do tratamento feito com ZnO+HAc, foi observado que para alguns tratamentos o valor do PRI foi menor, quando comparados com a amostra Controle. Estes resultados podem ter sido influenciados pelas diferenças genéticas clonais, pois, dependendo do nível do metabolismo a BN pode ter uma maior ou menor pré-disposição à degradação¹⁷.

No estudo realizado por Martins et al.⁸³, o tipo de coagulação influenciou nas propriedades de P_0 , V_R , extrato acetônico e % de nitrogênio dos novos clones da série IAC 400 do Estado de São Paulo. As amostras coaguladas quimicamente com ácido acético apresentaram valores superiores em relação às amostras coaguladas naturalmente no campo. As propriedades de PRI (%) e % de cinzas não foram influenciadas de forma sistemática pelos tipos de coagulação estudados.

No estudo realizado por Ferreira⁷¹, foram avaliados os efeitos de tratamentos de coagulação (com diferentes concentrações de ácido acético) e do tempo de estocagem nas propriedades da borracha natural do clone RRIM 600. As amostras coaguladas quimicamente apresentaram os maiores valores de PRI, em relação às amostras coaguladas naturalmente. Quando comparados os valores de PRI das amostras coaguladas quimicamente e das amostras estocadas por períodos superiores a 14 dias, foi observado que as amostras coaguladas com ácido possuem maiores valores de PRI e portanto maior resistência à degradação térmica.

Segundo a autora, este comportamento pode ser explicado pelo fato de que a coagulação natural associada a longos períodos de estocagem, pode comprometer a integridade da membrana protetora das partículas de borracha. A coagulação natural do látex e o eventual armazenamento do coágulo podem influenciar a estrutura molecular e o comportamento reológico da BN processada⁷¹.

Nesta etapa, foi avaliado somente o efeito imediato de diferentes produtos para a coagulação do látex, nas propriedades da borracha, não foi considerado, portanto, o efeito da maturação por um longo período nas propriedades dessas borrachas. Sabe-se que durante o ensaio de PRI ocorrerem na borracha: degradação, algum entrecruzamento via radicais livres e, certa quantidade de endurecimento devido aos grupos aldeídos^{29,53,93}. De acordo com a literatura⁵³, para borrachas coaguladas espontaneamente o valor do PRI cai com o aumento do tempo de estocagem. Sendo assim, as variações no PRI dos clones estudados da PEM e da PMB, podem ter sido influenciadas pelas diferenças genéticas clonais, alterações nas condições climáticas que atuam diretamente na síntese dos constituintes não borrachosos do látex coletado.

3.3.2 - Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A técnica de FTIR foi utilizada com o objetivo de investigar a estrutura química das amostras de BN dos diferentes clones e verificar possíveis mudanças na estrutura da borracha, em função dos diferentes reagentes químicos utilizados para a coagulação do látex. Entre todos os clones avaliados, foram observadas algumas variações nos espectros dos clones da PEM (RRIM 600 e PB 217) e da PMB (CDC 312). Na Figura 3.3.2.1 estão os espectros obtidos para as amostras de borracha dos clones RRIM 600 e PB 217 para diferentes tipos de coagulação química.

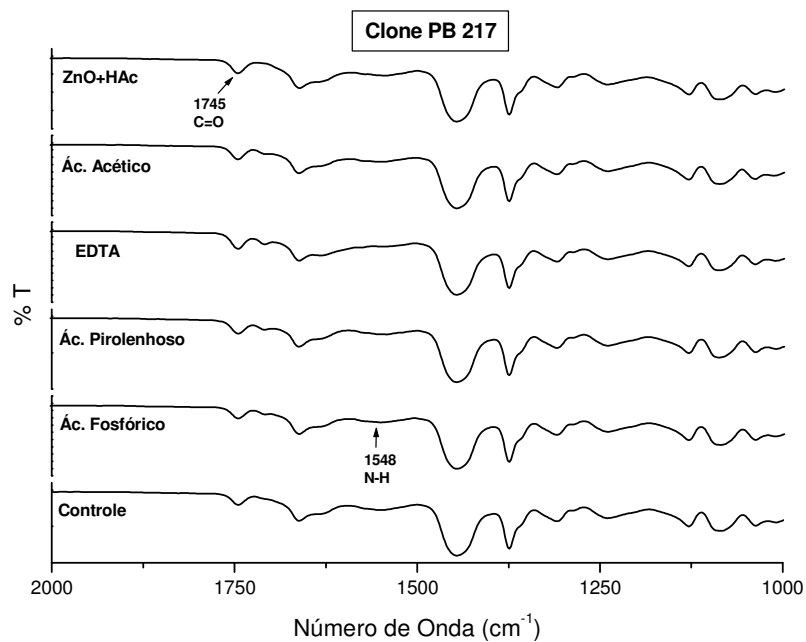
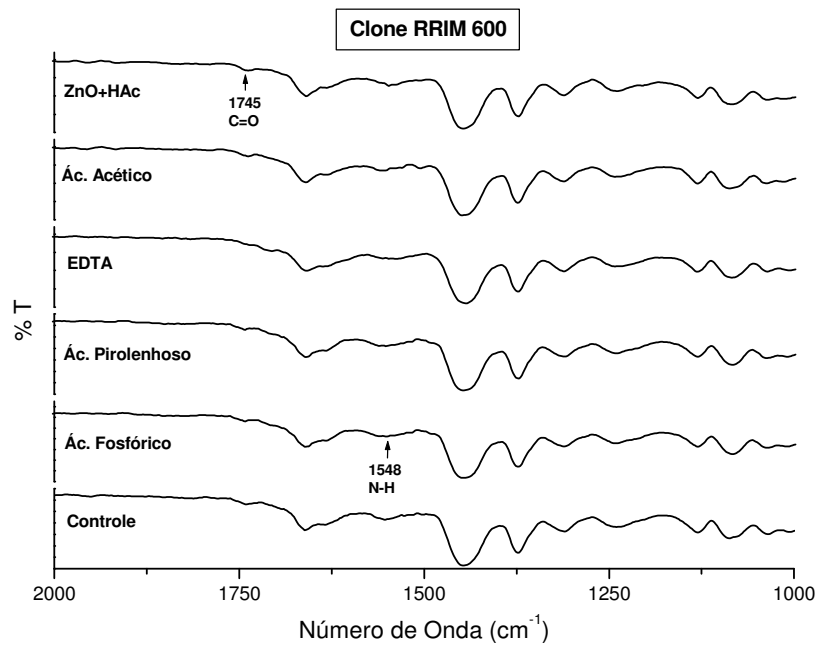


FIGURA 3.3.2.1 - Espectros de FTIR, na região de 2000 a 1000 cm^{-1} , para as amostras de borracha dos clones da PEM (RRIM 600 e PB 217).

Na Figura 3.3.2.2 são apresentados os espectros obtidos para o clone CDC 312 da PMB.

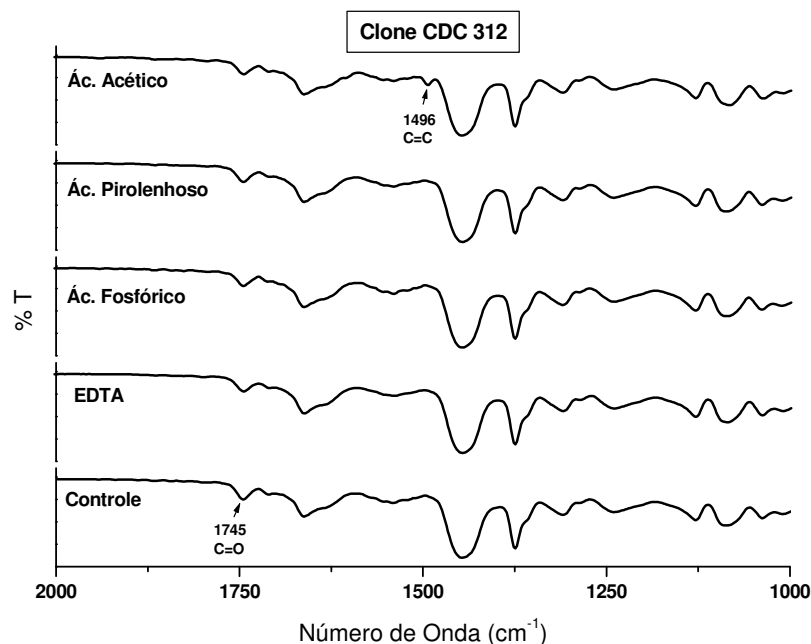


FIGURA 3.3.2.2 - Espectros de FTIR, na região de 2000 a 1000 cm^{-1} , para as amostras de borracha do clone CDC 312 da PMB.

De acordo com as Figuras 3.3.2.1 e 3.3.2.2, pode-se observar uma pequena diminuição na intensidade da banda de absorção em 1548 cm^{-1} , característica de proteínas presentes na fração não-borracha, para a amostra do clone PB 217 tratada com EDTA. De certa forma, houve uma modificação no arranjo das proteínas, em função deste tratamento químico. Observa-se também, a banda de absorção em 1745 cm^{-1} , com maior intensidade para as amostras dos clones PB 217 (PEM) e CDC 312 (PMB), característica de C=O de aldeídos (um dos produtos de oxidação das cadeias poliméricas). Segundo Sekhar¹²⁴, as quantidades de ésteres e aldeídos são muito maiores para a borracha obtida do látex das árvores virgens. Esta observação foi feita pelo autor com base na correlação entre a formação do gel e o conteúdo de aldeídos.

A amostra tratada com ácido acético, do clone CDC 312, apresentou em seu espectro a banda de absorção em 1496 cm^{-1} atribuída à deformação axial de C=C do anel. Não foram observadas mudanças com relação às bandas de absorção características da cadeia de *cis* 1,4-poli-isopreno, como bandas de estiramento CH_2 em 2850 cm^{-1} , estiramento C=C em 1660 cm^{-1} , deformação CH_2 em 1450 cm^{-1} , deformação CH_3 em 1378 cm^{-1} e C-H no plano *cis* 1,4 em 1127 cm^{-1} .

3.3.3 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As temperaturas de transição vítrea foram obtidas por calorimetria exploratória diferencial. As curvas de DSC obtidas para os clones da PEM e da PMB estão apresentadas nas Figuras 3.3.3.1 e 3.3.3.2, respectivamente. As amostras mostraram comportamento similar. Não houve variações significativas nos valores da temperatura de transição vítrea (T_g) entre as amostras tratadas quimicamente dos diferentes clones da PEM e PMB. O valor encontrado para a T_g das amostras de borracha, determinado a partir das curvas do segundo aquecimento, foi de $-64,4 \pm 0,1^\circ\text{C}$, o que está de acordo com a faixa de valores encontrados na literatura de -73°C a -61°C ^{102,103}.

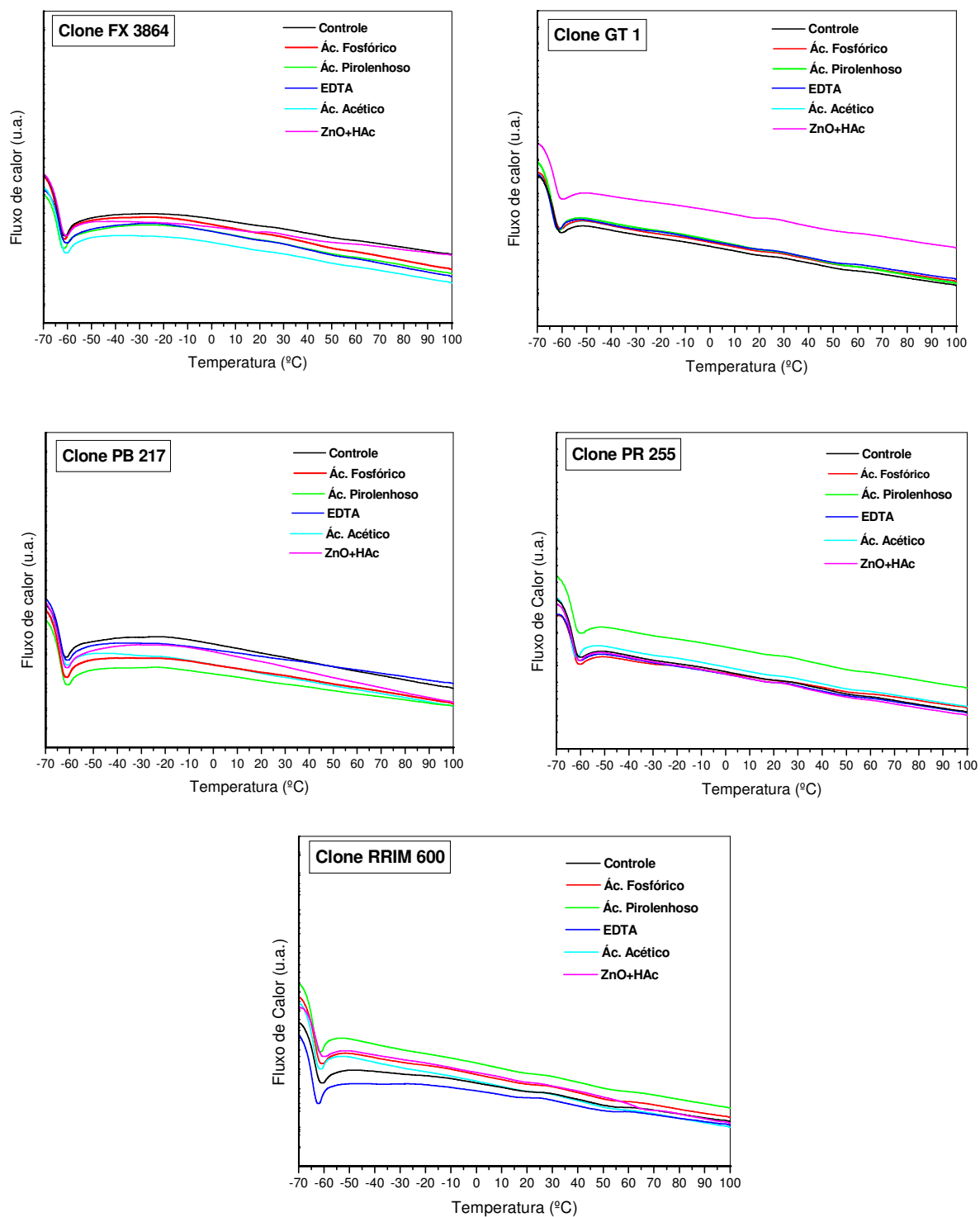


FIGURA 3.3.3.1 - Curvas de DSC para as amostras de borracha seca dos clones da PEM (FX 3864, GT 1, PB 217, PR 255 e RRIM 600) submetidas a cinco diferentes tratamentos químicos.

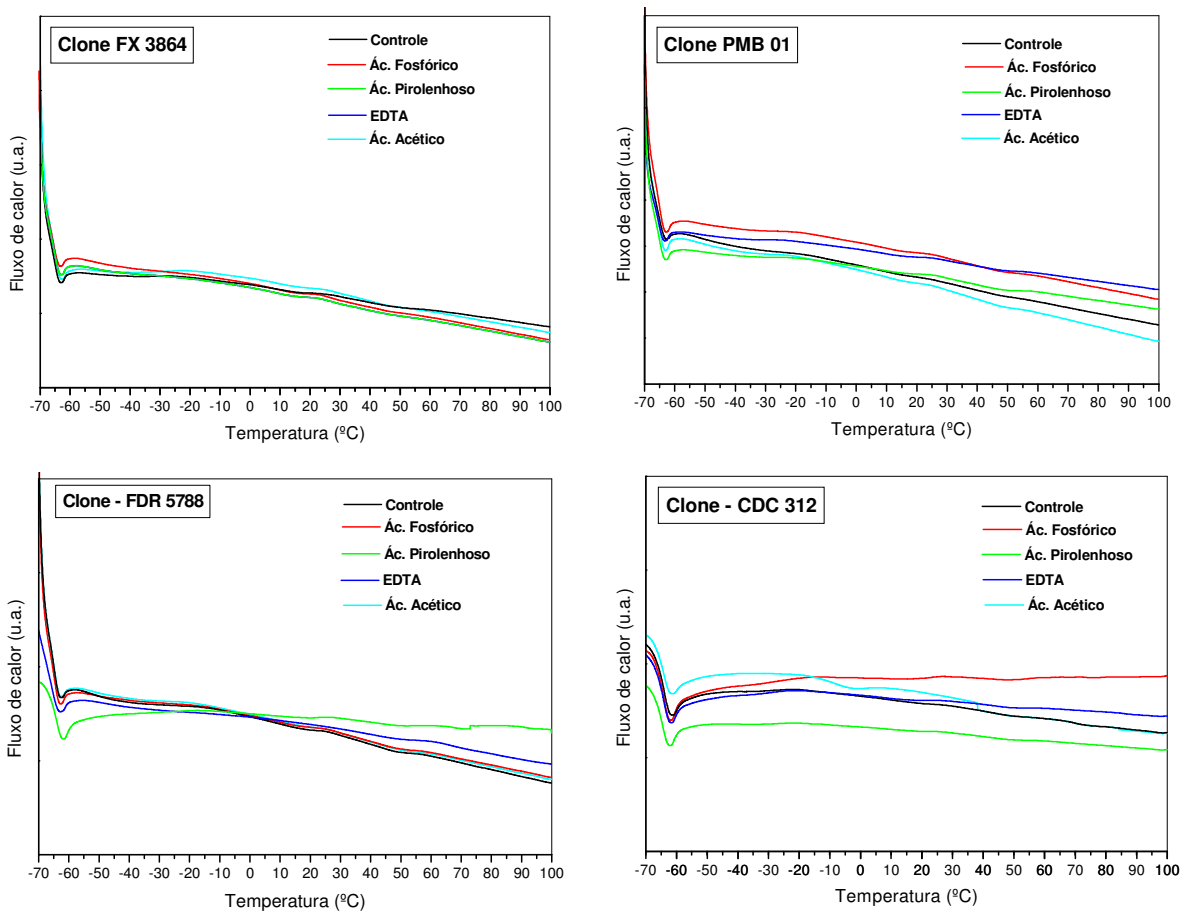


FIGURA 3.3.3.2 - Curvas de DSC para as amostras de borracha seca dos clones da PMB (FX 3864, PMB 01, FDR 5788 e CDC 312) submetidas a quatro diferentes tratamentos químicos.

3.3.4 - Análise termogravimétrica (TG)

O estudo por termogravimetria foi feito para avaliar a estabilidade térmica das amostras de borracha, de diferentes clones, em função dos diferentes tratamentos químicos para a coagulação do látex. O comportamento térmico do material é um parâmetro importante para a determinação das etapas de formulação e processamento da borracha. Os termogramas obtidos, em atmosfera inerte, para os clones da PEM e da PMB estão apresentados nas Figuras 3.3.4.1 e 3.3.4.2, respectivamente. Todas as amostras analisadas apresentaram comportamento similar, com uma única etapa de perda de massa, desta forma, os mecanismos de decomposição são parecidos independentemente do tipo de tratamento feito para a coagulação do látex.

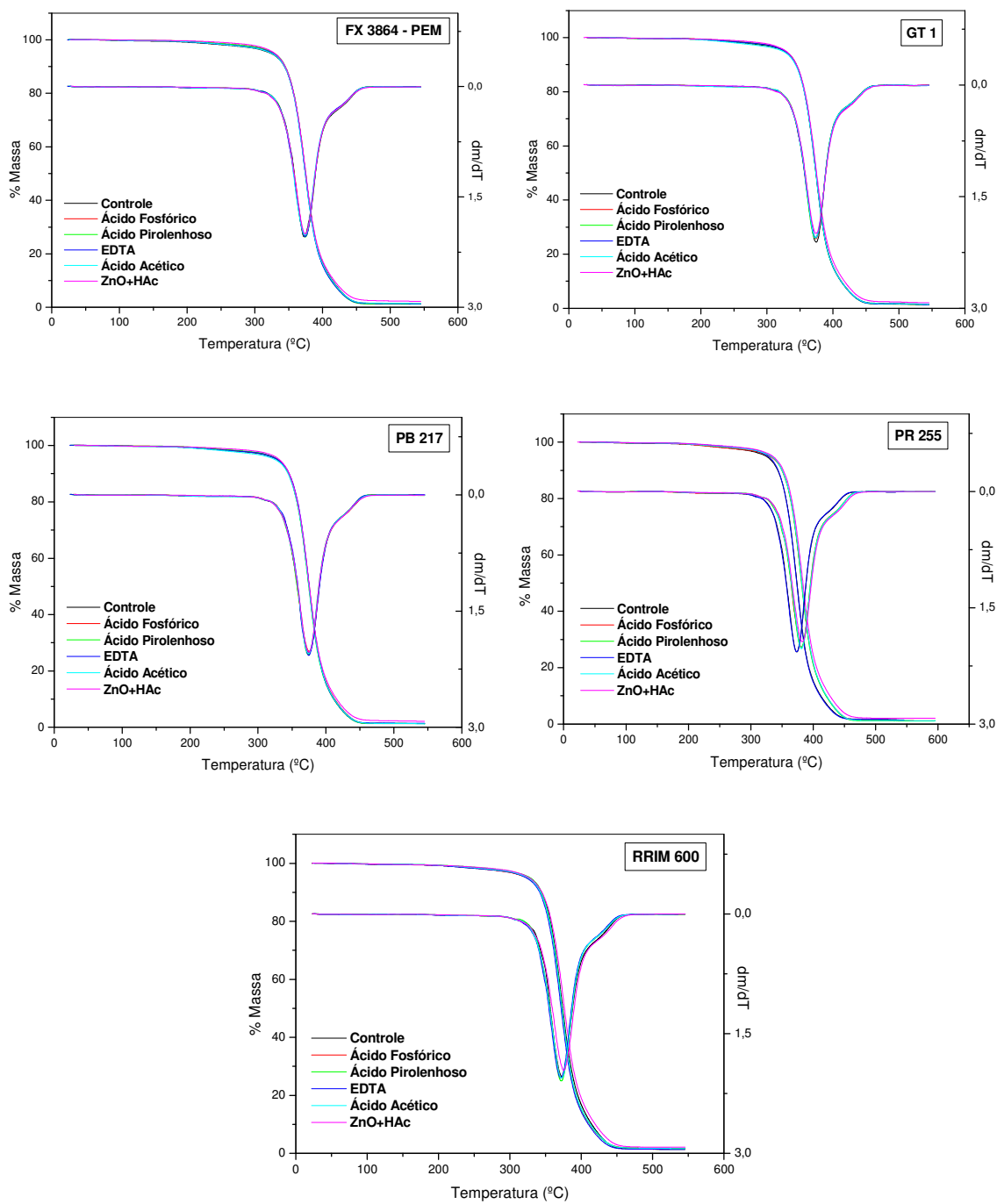


FIGURA 3.3.4.1 – Curvas de TG para as amostras de borracha seca dos clones da PEM, submetidas a diferentes tratamentos químicos, em atmosfera inerte com velocidade de aquecimento de 10°C/min.

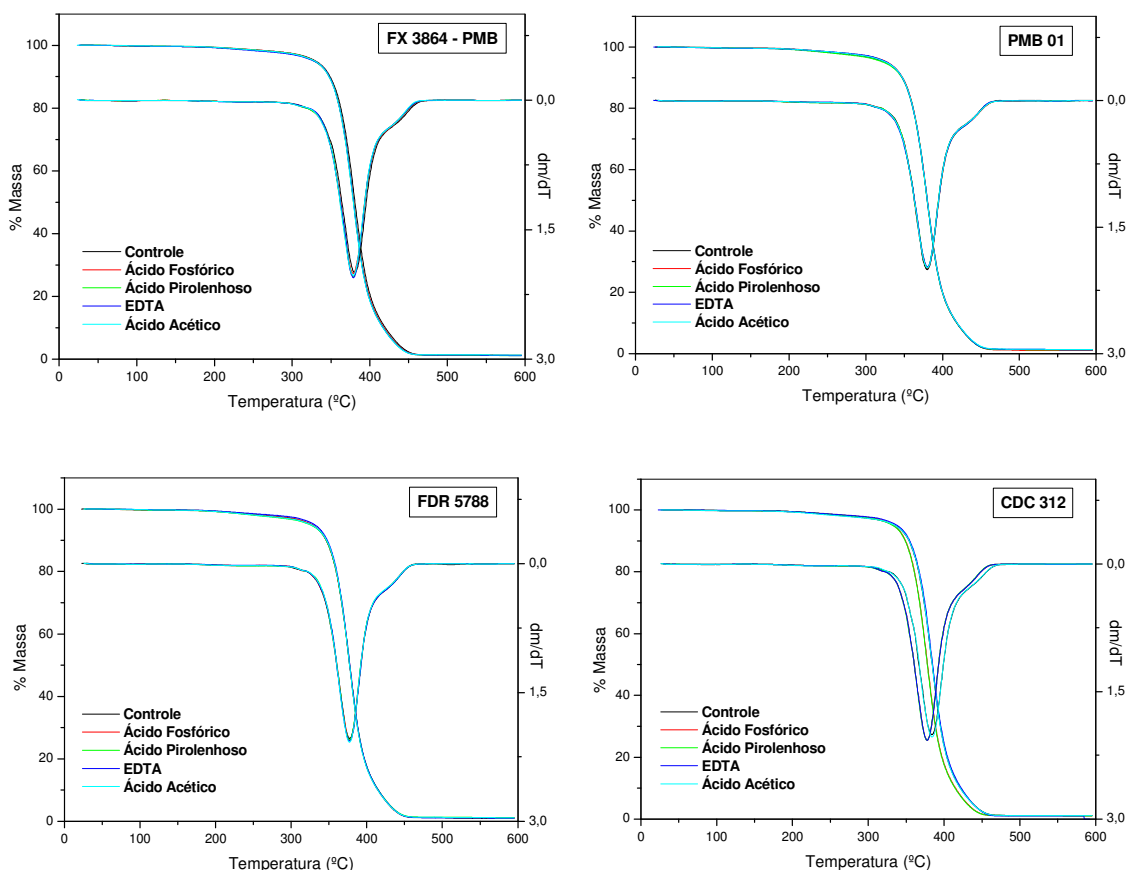


FIGURA 3.3.4.2 – Curvas de TG para as amostras de borracha seca dos clones da PMB, submetidas a diferentes tratamentos químicos, em atmosfera inerte com velocidade de aquecimento de 10°C/min.

Em torno de 320°C a borracha inicia seu processo de degradação, com significativa perda de massa. Para os clones da PEM, a temperatura máxima de degradação do polímero ($T_{máx}$) foi de aproximadamente 375°C. Para os clones da PMB, a $T_{máx}$ ficou em torno de 379°C. O comportamento das curvas de TG em atmosfera inerte, obtidas para todas as amostras analisadas, está de acordo com a literatura^{104,105,106}.

A Tabela 3.3.4.1 mostra os valores das T_{50} (índice de estabilidade térmica) obtidos dos termogramas de TG, para os clones da PEM (FX 3864, GT 1, PB 215, PR 255 e RRIM 600) e da PMB (FX 3864, PMB 01, FDR 5788 e CDC 312) submetidos a diferentes tratamentos químicos.

TABELA 3.3.4.1 – Valores do índice de estabilidade térmica (T_{50}), obtidos dos termogramas de TG em atmosfera inerte com velocidade de aquecimento de 10°C/min., para as amostras de borracha seca dos clones da PEM e da PMB, em função dos diferentes tratamentos químicos.

Clones PEM	Tratamentos	T₅₀ (°C)	Clones PMB	Tratamentos	T₅₀ (°C)
FX 3864	Controle	374	FX 3864	Controle	380
	Ácido Fosfórico	375		Ácido Fosfórico	379
	Ácido Pirolenhoso	375		Ácido Pirolenhoso	379
	EDTA	374		EDTA	379
	Ácido Acético	374		Ácido Acético	378
	ZnO + Ácido Acético	375			
GT 1	Controle	374	PMB 01	Controle	380
	Ácido Fosfórico	374		Ácido Fosfórico	380
	Ácido Pirolenhoso	374		Ácido Pirolenhoso	379
	EDTA	374		EDTA	380
	Ácido Acético	374		Ácido Acético	380
	ZnO + Ácido Acético	375			
PB 217	Controle	375	FDR 5788	Controle	377
	Ácido Fosfórico	375		Ácido Fosfórico	377
	Ácido Pirolenhoso	374		Ácido Pirolenhoso	377
	EDTA	375		EDTA	377
	Ácido Acético	374		Ácido Acético	377
	ZnO + Ácido Acético	375			
PR 255	Controle	373	CDC 312	Controle	384
	Ácido Fosfórico	381		Ácido Fosfórico	378
	Ácido Pirolenhoso	381		Ácido Pirolenhoso	378
	EDTA	373		EDTA	384
	Ácido Acético	381		Ácido Acético	384
	ZnO + Ácido Acético	383			
RRIM 600	Controle	374			
	Ácido Fosfórico	372			
	Ácido Pirolenhoso	372			
	EDTA	375			
	Ácido Acético	372			
	ZnO + Ácido Acético	376			

De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 3.3.4.1 e 3.3.4.2 e na Tabela 3.3.4.1, pode-se observar que os clones da PMB são mais estáveis termicamente do que os clones da PEM, por apresentarem maiores valores

para o índice de estabilidade térmica (T_{50}). Entre os clones da PEM, o clone PR 255 apresentou maiores valores para a T_{50} . Apesar de possuírem a mesma origem clonal, o clone FX 3864 da PMB apresentou maior estabilidade térmica (em torno de 5°C) do que o clone FX 3864 da PEM.

Nas curvas de DTG, obtidas para todas as amostras, foi observado um ombro, em torno de 430°C , o qual, esta associado à decomposição mais lenta de cadeias poliméricas ou resíduos poliméricos altamente reticulados³⁴. Acima de 400°C , o desempenho térmico das amostras tratadas com óxido de zinco, apresentou uma decomposição mais lenta, resultante da presença de cadeias poliméricas ou resíduos poliméricos altamente reticulados. O conteúdo de resíduo, próximo a 600°C , para as amostras tratadas com ZnO+HAc foi de aproximadamente $2,5 \pm 0,1\%$. Para os demais tratamentos, a massa residual foi menor, em torno de $1,0 \pm 0,1\%$. Este resultado está de acordo com a análise de porcentagem de cinzas (Figura 3.3.4.3), pode-se observar que as amostras tratadas com ZnO excederam o valor máximo de $0,75\%$, estipulado pela norma NBR 11597 da ABNT²³. O excesso de cinzas tem grande possibilidade de provocar efeito depressivo nas propriedades de envelhecimento além de reduzir as propriedades dinâmicas do vulcanizado.

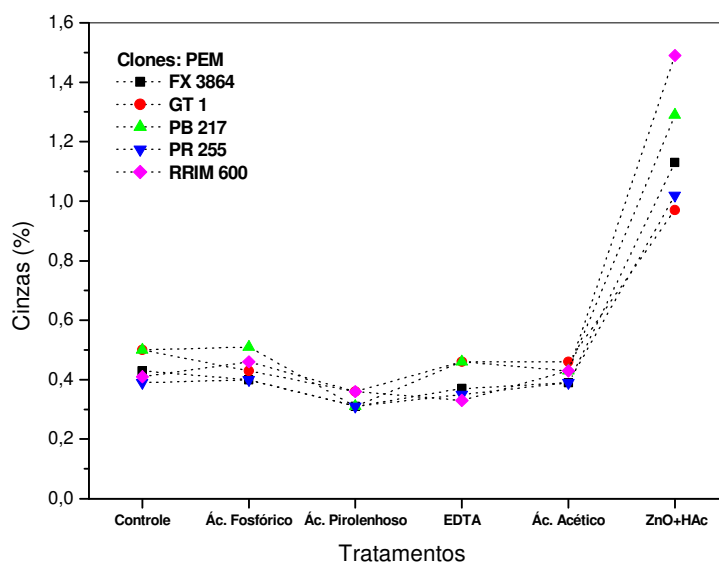


FIGURA 3.3.4.3 - Variação do percentual de cinzas para as borrachas dos clones da PEM, em função dos diferentes reagentes químicos utilizados para a coagulação do látex.

Uma correlação negativa $r = -0,80$, significativa a $P < 0,05$, foi observada entre as variáveis PRI e % de cinzas, para os clones RRIM 600 e PR 255 da PEM. Logo, a seção 3.3.5 apresenta os resultados obtidos da análise de minerais para esses clones, com o objetivo de quantificar esses minerais e investigar possíveis alterações nas propriedades da borracha, em função dos diferentes tratamentos.

3.3.5 - Análise de minerais

De acordo com a literatura, algumas substâncias inorgânicas como Cu, Mn e Fe demonstram atividade oxidante da BN⁹³. A proporção dos antioxidantes naturais e dos oxidantes controlará a suscetibilidade da borracha contra a degradação oxidativa^{29,125}. As Figuras 3.3.5.1 e 3.3.5.2 apresentam os valores dos minerais e do PRI para os clones RRIM 600 e PR 255, respectivamente. Abaixo está a legenda referente aos minerais analisados.

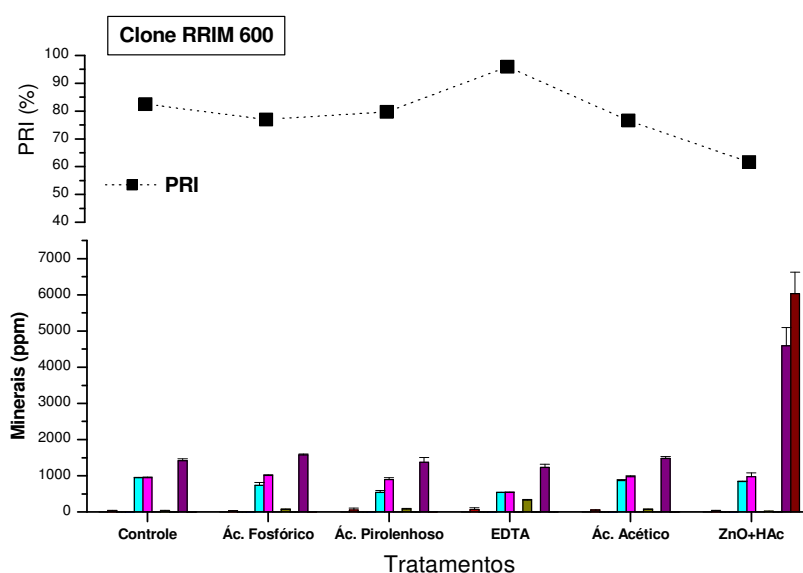


FIGURA 3.3.5.1 - Variações dos minerais e do índice de retenção de plasticidade (PRI) para as borrachas do clone RRIM 600, em função dos diferentes tratamentos químicos.

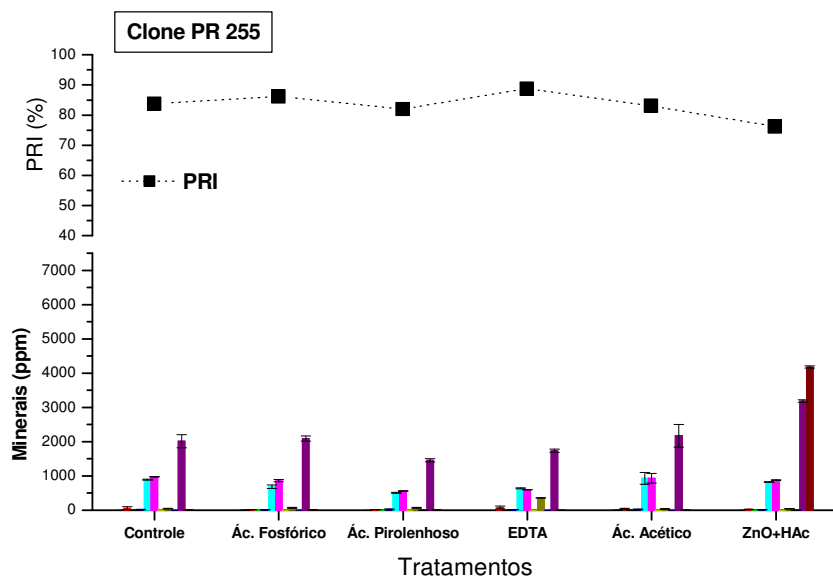


FIGURA 3.3.5.2 - Variações dos minerais e do índice de retenção de plasticidade (PRI) para as borrachas do clone PR 255, em função dos diferentes tratamentos químicos.

Os clones não apresentaram variações significativas entre as amostras tratadas quimicamente, com exceção das amostras tratadas com ZnO+HAc. No geral, o clone RRIM 600 apresentou um maior conteúdo dos elementos Zn e Mn, do que o clone PR 255. A presença destes elementos está relacionada com a formação dos microgéis³⁴.

Para o clone RRIM 600 foram encontradas correlações entre as variáveis P_0 e B ($r = -0,86$); P_0 e P ($r = -0,84$); P_0 e Zn ($r = -0,88$); PRI e P ($r = -0,81$) e PRI e Na ($r = 0,81$), significantes a $P < 0,05$. Para o clone RRIM 600, o PRI da amostra tratada com EDTA foi 14% maior do que a amostra controle. O sódio está em excesso nas amostras tratadas com EDTA, uma correlação positiva foi encontrada entre as variáveis PRI e Na. Para o clone PR 255 foi observada uma correlação negativa $r = -0,82$, significante a $P < 0,05$, entre as variáveis PRI e Zn.

Neste estudo, vimos que as amostras tratadas com EDTA possuem os maiores valores para o PRI. Com base neste resultado, foi feito um estudo complementar (seção 3.3.6), utilizando novos produtos antioxidantes para a coagulação do látex, com o objetivo de investigar a influência dos mesmos no PRI da borracha.

3.3.6 - Estudo complementar: Efeito do método de coagulação, utilizando diferentes produtos antioxidantes, no PRI da borracha natural crua do clone RRIM 600

Atualmente existem vários métodos disponíveis para retardar ou evitar a degradação de polímeros. Os antioxidantes são talvez os aditivos mais importantes para composições de borracha, onde são incorporados quase que obrigatoriamente para a maior parte dos produtos comerciais. Normalmente são eficazes em quantidade muito pequenas, o que é um fator positivo, pois afeta pouco as outras propriedades do material⁶⁴.

Os antioxidantes podem ser classificados de acordo com seu mecanismo de ação como primários ou secundários. Os antioxidantes primários, como por exemplo, os compostos fenólicos, são doadores de hidrogênio, capazes de converter os radicais livres em produtos termodinamicamente estáveis ou reagir com radicais livres, formando o complexo lipídio-antioxidante que, por sua vez, pode reagir com outro radical livre. O átomo de hidrogênio ativo do antioxidante é sequestrado pelos radicais livres R^\bullet e ROO^\bullet com maior facilidade que os hidrogênios alílicos das moléculas insaturadas. Assim, formam-se espécies inativas para a reação em cadeia e um radical relativamente estável (A^\bullet) procedente do antioxidante. Já os antioxidantes secundários retardam a reação de auto-oxidação por diferentes mecanismos, que incluem complexação com metais, sequestro de oxigênio, decomposição de hidroperóxidos para formar espécie não radical, absorção da radiação ultravioleta ou desativação de oxigênio singlete¹²⁶.

Frequentemente, a combinação sinérgica mais comum é misturas de antioxidantes que funcionam com diferentes mecanismos. Chama-se de sinergismo a ação cooperativa, protetora e estabilizante de uma mistura de aditivos⁶⁴.

A Figura 3.3.6.1 apresenta as variações do PRI, em função dos tratamentos feitos com diferentes soluções de antioxidantes preparadas a 0,01%, para amostras de látex estabilizadas com amônia, do clone RRIM 600 da PEM, coletadas em outubro de 2008.

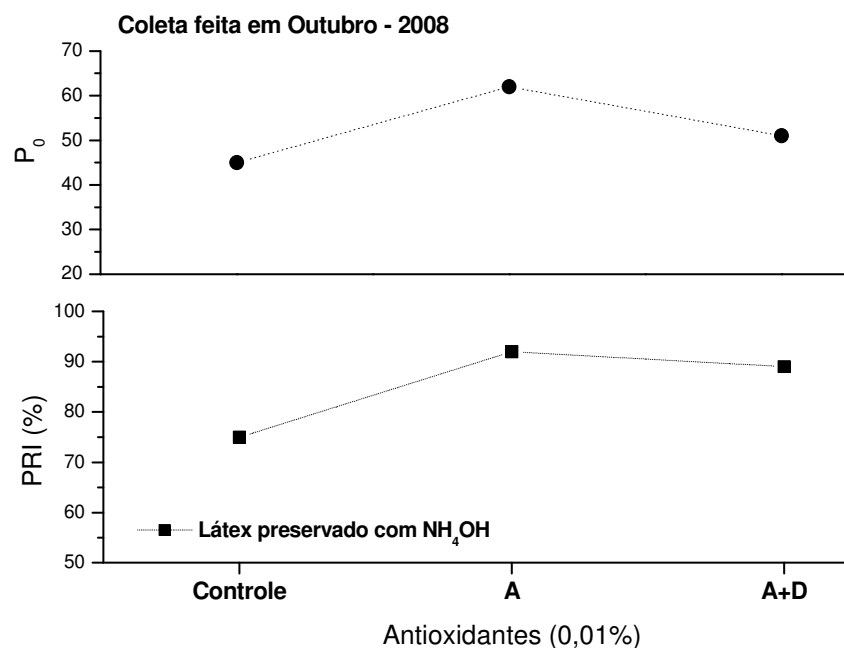


FIGURA 3.3.6.1 - Variações do índice de retenção de plasticidade (PRI) e da plasticidade Wallace (P_0), em função dos tratamentos com antioxidantes feitos em amostras de látex estabilizadas com amônia, do clone RRIM 600 da PEM, após cinco meses de armazenamento dos coágulos.

Mesmo após um período de cinco meses de armazenamento dos coágulos, foi observado um aumento em torno de 17% no PRI, para as amostras do clone RRIM 600 da PEM tratadas com os antioxidantes A e A+D. Para a P_0 , também foi verificado um aumento em função dos tratamentos feitos.

Foram também avaliados os efeitos dos antioxidantes em amostras de látex do clone RRIM 600, coletadas em Pindorama/SP, com e sem a adição do conservante amônia.

A Figura 3.3.6.2 apresenta as variações do PRI e da P_0 , em função dos tratamentos feitos com diferentes antioxidantes, para amostras de látex fresco e látex preservado com amônia, do clone RRIM 600 de Pindorama, para a coleta feita em abril de 2009.

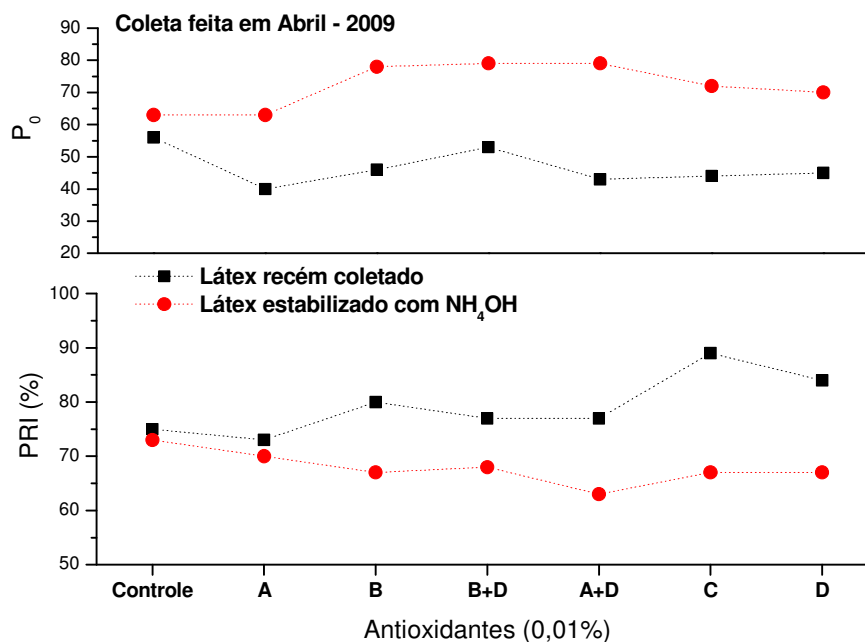


FIGURA 3.3.6.2 - Variações do índice de retenção de plasticidade (PRI) e da plasticidade Wallace (P_0), em função dos tratamentos com antioxidantes feitos em amostras de látex com e sem adição de amônia, do clone RRIM 600 de Pindorama, após nove dias de armazenamento dos coágulos.

De acordo com a Figura 3.3.6.2 pode-se observar que o valor do PRI foi maior para as amostras de látex sem adição de amônia, com destaque para a amostra tratada com o antioxidante C, que apresentou o melhor desempenho para o PRI, com um aumento de 14% em relação ao Controle.

Foi observado um aumento na plasticidade para as amostras de látex amoniacal para todos os tratamentos, com exceção do tratamento feito com o antioxidante A, que não apresentou variação comparado com a P_0 da amostra Controle.

Os diferentes tratamentos feitos para a coagulação do látex estabilizado com amônia não apresentaram bons resultados para o PRI, pois, ficaram abaixo do valor obtido para a amostra Controle. Este comportamento é explicado pelo fato do látex amoniacal ser mais susceptível à degradação oxidativa do que o látex recém coletado (sem adição de amônia), em virtude da redução no teor de substâncias antioxidantes presentes naturalmente no látex. A adição de amônia não remove as proteínas integrais associadas com a superfície das partículas de borracha, mas por outro lado, modifica a membrana fosfolipoprotéica

em função da desnaturação destas proteínas e da hidrólise parcial dos fosfolipídios³⁴.

Segundo Rippel³⁴, a estabilidade termo-oxidativa do látice contendo partículas de borracha não estabilizadas com amônia, separadas por centrifugação é maior que o látice contendo partículas de borracha estabilizadas com amônia, separadas também por centrifugação. Fosfolipídios, tocotrienóis e aminoácidos estão entre os componentes que são removidos do látex estabilizado com amônia. Estas substâncias são antioxidantes naturais da borracha e a sua saída em consequência da presença de amônia e posterior centrifugação contribui para diminuir a estabilidade termo-oxidativa.

Com base nos resultados obtidos, novos ensaios foram feitos em amostras de látex recém coletado (sem adição de amônia), para avaliar o comportamento do PRI em função da variação da concentração das soluções de diferentes antioxidantes.

A Figura 3.3.6.3 apresenta as variações do PRI, em função dos tratamentos feitos para amostras de látex sem adição de amônia, do clone RRIM 600 de Pindorama, para a coleta feita em Maio de 2009.

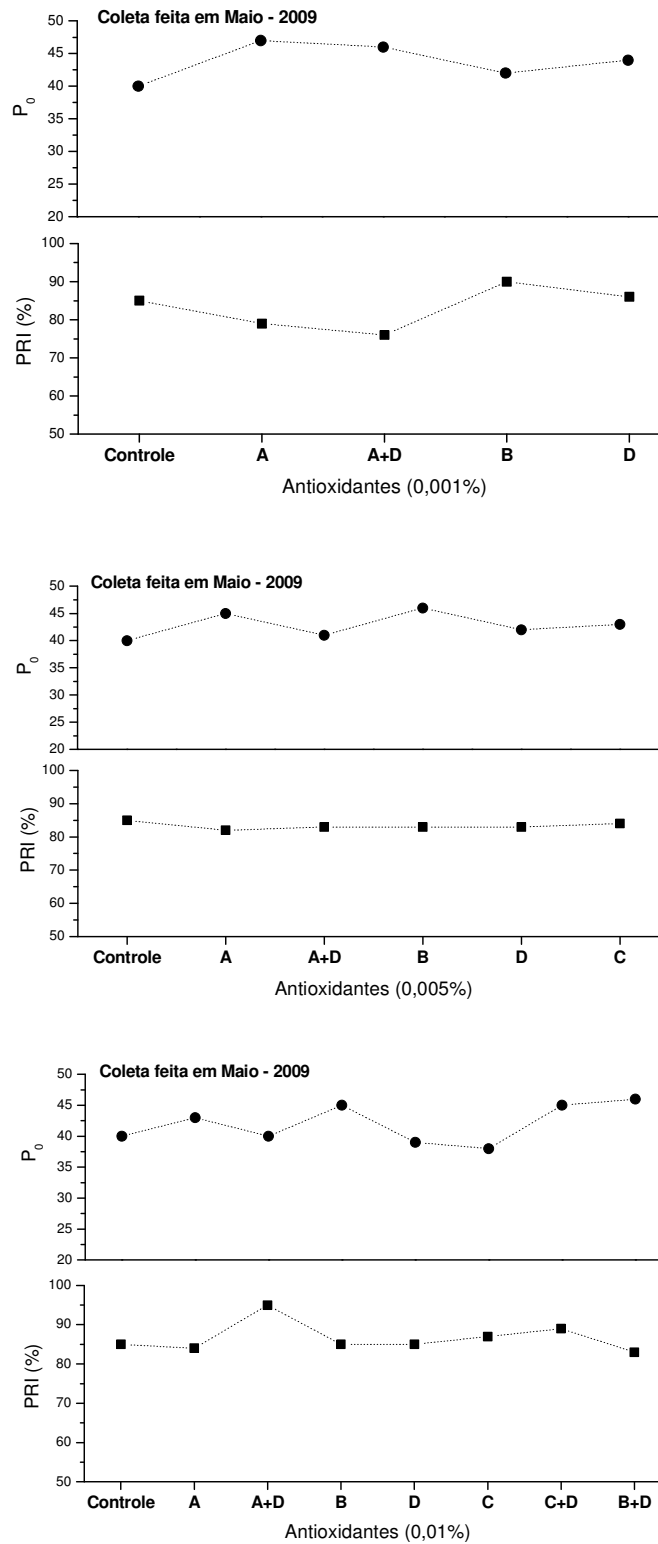


Figura 3.3.6.3 - Variações do índice de retenção de plasticidade (PRI) e da plasticidade Wallace (P_0), em função dos tratamentos com antioxidantes (nas concentrações de 0,001%, 0,005% e 0,01%) para amostras de látex sem amônia, do clone RRIM 600 de Pindorama, após nove dias de armazenamento dos coágulos.

Por meio deste experimento, foi possível verificar que para determinadas concentrações, alguns antioxidantes apresentam melhores resultados para o PRI. Pode-se observar que para a concentração de 0,001%, a amostra de látex tratada com o antioxidante B, apresentou melhor desempenho para o PRI. Para a concentração de 0,01%, dois produtos se destacaram pelo efeito sinérgico (A+D), com um PRI em torno de 10% maior do que a amostra Controle. Para a concentração de 0,005%, não foi observada variações significativas para o PRI. A P_0 também variou, em função da concentração. No geral, os tratamentos com antioxidantes mostraram ser eficazes para o aumento do PRI, quando feitos em amostras de látex recém coletado (sem adição de amônia), para as concentrações de 0,001% e 0,01% com os antioxidantes (B e D) e (A, C, D e A+D), respectivamente.

3.4 - Caracterização dos GEBs com aplicação de ácido fosfórico, sulfato de hidroxilamina e EDTA

O GEB é o resultado da mistura de vários coágulos de diferentes clones. Muitos destes coágulos provêm de usinas e plantações diferentes, sem nenhum tipo de padronização em relação ao processamento, tipo de coagulação e estocagem. Esta falta de controle afeta principalmente as propriedades do polímero e geralmente essas borrachas fora dos padrões requisitados pelas indústrias não são aceitas, principalmente pelas indústrias pneumáticas que são as principais consumidoras.

Neste sentido, este estudo teve como objetivo, avaliar a qualidade do GEB em função da aplicação de diferentes produtos químicos, com o intuito de obter propriedades mais homogêneas para a borracha, o que contribui para o seu processo de fabricação.

3.4.1 - Análises de rotina da borracha

A Tabela 3.4.1.1 traz os valores dos ensaios de P_0 , V_R e PRI e das análises físico-químicas (% de cinzas, % de nitrogênio e extrato acetônico) para os GEBs submetidos a três diferentes tratamentos, utilizando Ácido fosfórico, Sulfato de hidroxilamina (SHA) e EDTA dissódico, mais a amostra controle (sem adição de reagente químico).

TABELA 3.4.1.1 - Valores de plasticidade Wallace (P_0), viscosidade Mooney (V_R) e índice de retenção de plasticidade (PRI) e das análises físico-químicas (% de cinzas, % de nitrogênio e extrato acetônico) para os GEBs analisados.

Tratamentos	P_0	V_R	PRI (%)	Cinzas (%)	N (%)	Extrato Acetônico (%)
Controle	30,0	70,0	41,1	0,62	0,30	2,7
<i>Desvio Padrão</i>	$\pm 0,1$	$\pm 0,2$	$\pm 0,6$	-	-	$\pm 0,1$
Ácido Fosfórico	33,1	70,9	58,1	0,71	0,31	2,9
<i>Desvio Padrão</i>	$\pm 0,4$	$\pm 0,2$	$\pm 0,4$	$\pm 0,02$	$\pm 0,01$	$\pm 0,07$
SHA	30,7	66,3	55,2	0,43	0,33	2,9
<i>Desvio Padrão</i>	$\pm 0,1$	$\pm 0,3$	$\pm 0,3$	$\pm 0,02$	$\pm 0,01$	$\pm 0,05$
EDTA	31,7	71,2	55,8	0,44	0,27	2,8
<i>Desvio Padrão</i>	$\pm 0,3$	$\pm 0,05$	$\pm 0,1$	$\pm 0,02$	-	$\pm 0,1$

Os resultados obtidos para os ensaios considerados padrões no controle de qualidade da borracha apresentaram poucas variações em função dos diferentes produtos aplicados no GEB, exceto o PRI e % de cinzas. Os três tratamentos feitos foram eficazes no aumento do PRI, com relação ao PRI da amostra Controle. Nas usinas de beneficiamento, normalmente é utilizado o ácido fosfórico para a correção do PRI em GEB com valor de PRI menor que 50%. Watson¹²⁷ verificou que o tratamento feito com ácido fosfórico pode melhorar significativamente a qualidade de certos tipos de borrachas cruas com relação ao aumento do PRI além de melhorar as propriedades térmicas de gomas vulcanizadas com ou sem a presença de antioxidantes em sua composição.

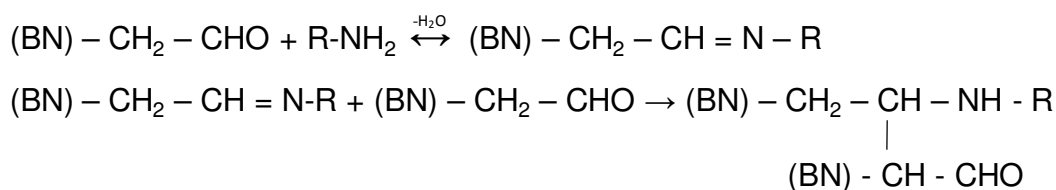
A amostra de GEB tratada com sulfato de hidroxilamina (SHA) apresentou menor valor para a viscosidade Mooney, com isso, pode-se dizer que após um longo período de armazenamento, o GEB tratado com SHA terá um menor valor para a V_R em relação ao GEB sem tratamento químico (Controle), pois, a borracha natural recém preparada tem um teor de gel, de aproximadamente 5-10%, durante a armazenagem esse teor aumenta e pode chegar a 50%, ou mais se o período de armazenagem for longo¹²⁸. As variações na viscosidade das borrachas

de diferentes clones é um dos fatores que contribuem para a heterogeneidade das propriedades do GEB.

A ação de endurecimento durante a armazenagem pode ser inibida submetendo a borracha ao tratamento com compostos contendo grupos -NH_2 , tais como a hidroxilamina e a semicarbazida. Por outro lado, o tratamento feito com aminas bifuncionais, acelera o processo de endurecimento na borracha¹⁷. O mecanismo proposto é baseado na reação da hidroxilamina com aldeído, presente na cadeia do poli-isopreno provavelmente como produto da decomposição de ácidos graxos não saturados oxidados²⁹. As equações 1 e 2 ilustram as reações entre a borracha e aminas bifuncionais e monofuncionais, respectivamente²⁹.



Gregory e Tan¹²⁹ observaram que a borracha purificada, a partir da ultra centrifugação do látex, não sofreu endurecimento durante o armazenamento. Quando a fração *bottom*⁶ do látex centrifugado foi adicionada ao látex purificado, o endurecimento aumentou proporcional ao aumento da concentração da fração até um valor limite. Um efeito similar foi notado quando aminoácidos foram adicionados ao látex purificado. Sendo assim, para compreender o efeito de endurecimento, os autores sugeriram um mecanismo envolvendo aminoácidos, isto é:



Os altos valores de resistência à tensão, da borracha vulcanizada envelhecida, foram observados por estarem associados com os aminoácidos e não com a presença de proteínas. Os aminoácidos, entretanto, não possuem a mesma capacidade antioxidante dos tocoferóis¹⁵.

⁶ A fração *bottom* também conhecida como fração de fundo ou fase lutóide, consiste principalmente de partículas lutóides, as quais tem grande influência no metabolismo do látex e na estabilidade do mesmo⁹³.

Em 1965 foi introduzido no mercado o Sistema Normalizado de Borracha da Malásia ou SMR (*Standard Malaysian Rubber*), procedimento que foi seguido por outros países produtores para controlar a qualidade da borracha, até que a Organização Internacional de Normatização, ISO, editou a norma ISO 2000 para as chamadas borrachas TSR (*Technically Specified Rubber*).

A TSR 3 CV é uma classe especial referente às borrachas com viscosidade controlada (CV). A especificação principal aplicável a esta classe é sua viscosidade Mooney (ML ou ML (1+4) 100), que deve ser 60 ± 5 , especificada como TSR 3 CV 60¹³⁰.

A classe TSR 3 CV 60 é obtida a partir do látex tratado com sulfato de hidroxilamina, o qual é adicionado para inibir o endurecimento durante o armazenamento, estabilizando a viscosidade Mooney do produto¹³¹.

Bonfils et al.⁶⁹ verificaram que o tipo de clone e o processamento adotado na obtenção da BN crua (TSR 5 CV 60 e TSR 10) influenciam os valores da P_0 e da V_R . As amostras TSR 10 dos clones PR 107 e PB 217 apresentaram diferenças significativas na distribuição de massa molar (DMM). Para o clone PR 107, as cadeias curtas, responsáveis pela agregação, desapareceram proporcionando um aumento na P_0 , na V_R e no conteúdo de gel mais que no clone PB 217, mostrando que esse clone é mais adequado para a produção dessa classe de BN. Para as amostras TSR 5 CV 60, enquanto a V_R da BN do clone PR 107 atende a especificação ($V_R = 60 \pm 2$), a BN do clone PB 217 tem valor bem maior. O tratamento da BN com a solução de sulfato de hidroxilamina, necessária à obtenção da BN TSR 5 CV 60, inativa os sítios responsáveis pela agregação resultando na formação de gel, e as cadeias curtas atuam como plastificantes internos, diminuindo os valores de P_0 , V_R e M_n . O clone PB 217 causa problemas na obtenção de BN TSR 5 CV 60 por não possuir cadeias curtas (DMM unimodal) para plastificar a BN crua.

No trabalho feito por Eng et al.⁸², as borrachas com viscosidade controlada de diferentes clones não apresentaram correlação entre o conteúdo de Cu e o PRI (%). Quando as amostras de BN foram estabilizadas com hidroxilamina, o grau de endurecimento na estocagem foi baixo, mas o valor do PRI (%) permaneceu alto. A extensão da redução do conteúdo de gel foi muito maior do que a redução na massa molar das amostras BN, sendo atribuído à desnaturação das

proteínas que levaram a uma desintegração das ligações cruzadas ou uma alta taxa de oxidação, devido, a presença de um alto nível de íons metálicos na fase gel.

3.4.2 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas de DSC obtidas para as amostras de GEB estão apresentadas na Figura 3.4.2.1. A T_g foi determinada tomando o valor do ponto de inflexão na curva do segundo aquecimento. Não houve variações significativas nos valores da temperatura de transição vítrea (T_g) entre as amostras tratadas quimicamente e a amostra Controle. Os valores encontrados para a T_g das diferentes amostras estão de acordo com a faixa de valores encontrados na literatura de -73°C a -61°C ^{102,103}.

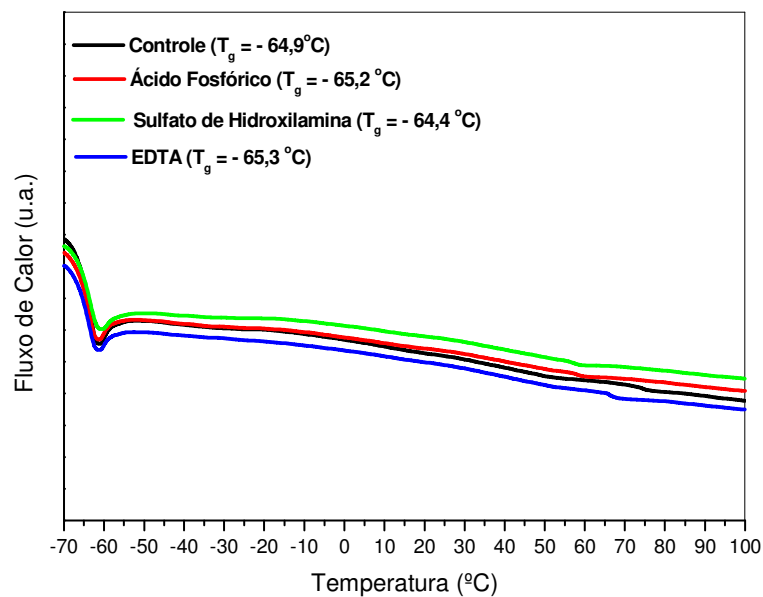


FIGURA 3.4.2.1 - Curvas de DSC para as amostras de GEB tratadas quimicamente e amostra Controle (sem tratamento químico).

3.4.3 - Análise termogravimétrica (TG)

O estudo por termogravimetria foi feito para avaliar a estabilidade térmica das amostras de GEB, em função dos diferentes tratamentos químicos. O comportamento térmico do material é um parâmetro importante para a determinação das etapas de formulação e processamento da borracha.

Os termogramas obtidos para todas as amostras analisadas apresentaram comportamento similar (Figura 3.4.3.1), com uma única etapa de perda de massa, desta forma, os mecanismos de decomposição são parecidos independentemente do tipo de tratamento feito. Em torno de 320°C a borracha inicia seu processo de degradação, com significativa perda de massa. A temperatura máxima de degradação do polímero foi de aproximadamente 376°C. O comportamento das curvas de TG em atmosfera inerte, obtidas para todas as amostras analisadas, está de acordo com a literatura^{104,105,106}.

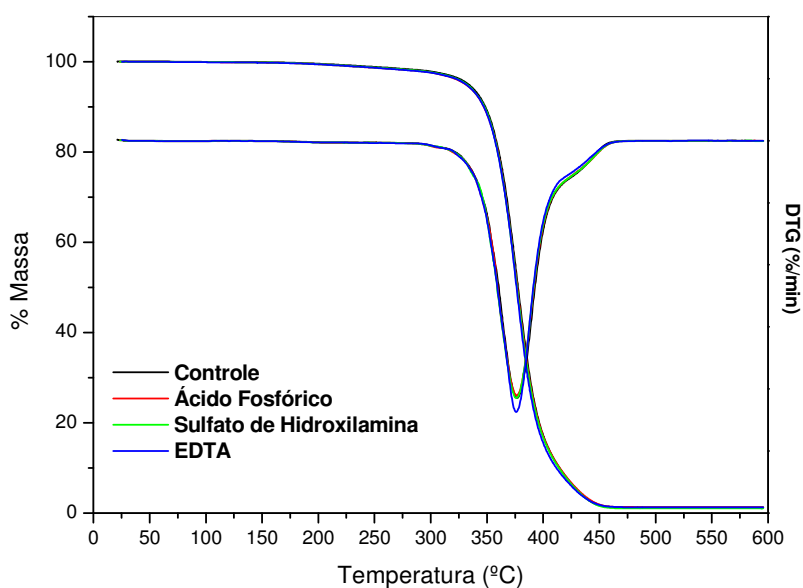


FIGURA 3.4.3.1 - Termogramas de TG para as amostras de GEB tratadas quimicamente e para o Controle (sem tratamento químico).

3.4.4 - Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A técnica de FTIR foi utilizada com o objetivo de investigar possíveis mudanças na estrutura da borracha dos Geb's tratados quimicamente. Na Figura 3.4.4.1 estão os espectros obtidos para as amostras de GEB tratadas quimicamente e para a amostra Controle.

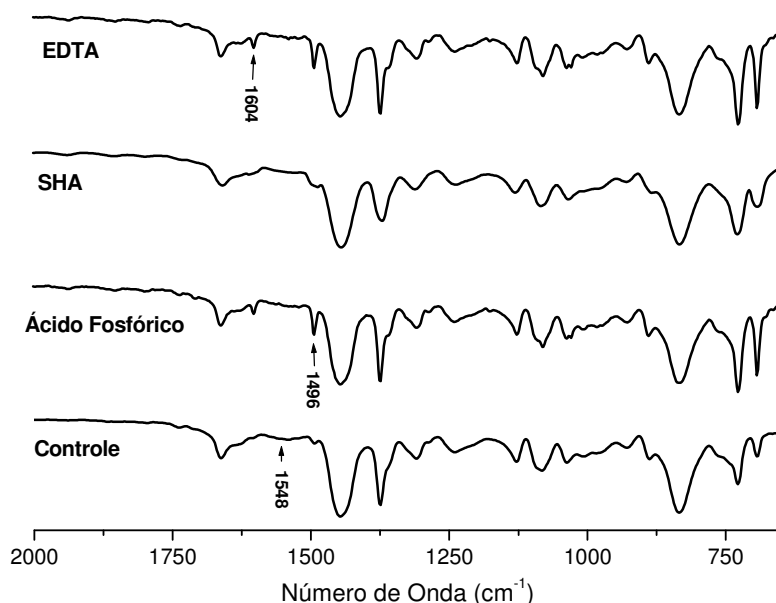


FIGURA 3.4.4.1 - Espectros de FTIR (região de 2000 a 650 cm⁻¹) obtidos para as amostras de GEB tratadas quimicamente e para a amostra Controle (sem tratamento químico).

De acordo com os espectros obtidos, pode-se observar uma pequena diminuição na intensidade da banda de absorção em 1548 cm⁻¹, característica de grupos -NH, para as amostras tratadas quimicamente, indicando uma modificação no arranjo das proteínas e aminoácidos, os quais desempenham um papel importante durante o processo de armazenamento prolongado da borracha.

As amostras tratadas com EDTA e Ácido fosfórico apresentaram em seus espectros bandas de absorção em 1496 cm⁻¹, atribuída à deformação axial de C=C do anel, e em 1604 cm⁻¹, característica de deformação axial assimétrica acoplada de duplas ligações conjugadas (C=C-C=C). Não foram observadas

mudanças com relação às bandas de absorção características da cadeia de *cis* 1,4-poli-isopreno (ANEXO II), como bandas de estiramento CH₂ em 2850 cm⁻¹, estiramento C=C em 1660 cm⁻¹, deformação CH₂ em 1450 cm⁻¹, deformação CH₃ em 1378 cm⁻¹ e C-H no plano *cis* 1,4 em 1127 cm⁻¹.

Sabe-se que o endurecimento da borracha seca aumenta com o tempo de armazenamento, este efeito tem sido atribuído ao aumento do grau de oxidação da borracha. Li et al.⁷⁹ utilizaram a técnica de FTIR para analisar filmes de borracha em condições de envelhecimento acelerado e constataram que havia um grande aumento no conteúdo de pontes de hidrogênio e de compostos carbonílicos no gel obtido.

O endurecimento por estocagem não é simplesmente um subproduto de degradação oxidativa, mas envolve grupos adjacentes presentes na cadeia isoprênica, como grupos aldeído, epóxi e aminoácidos¹³² com consequente aumento de ligações cruzadas ocasionado por grupos aldeídos presentes na BN^{36,53}.

3.4.5 - Análise de Minerais

Segundo Gan e Ting³², a redução no endurecimento pelo excesso de sal de magnésio foi atribuído ao chamado “efeito inundador” em grupos –COO⁻. Provavelmente, a reação de aminoácidos com os grupos anormais presentes na cadeia da borracha é retardada pela presença de Mg²⁺. Tarachiwin et al.¹³³ propuseram a formação de ligações R-PO₄⁻Mg²⁺PO₄-R entre grupos fosfolipídios ligados às cadeias de poli-isopreno como α-terminal e íons magnésio.

Por outro lado, íons metálicos de transição, tais como Co²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺ e Ag²⁺, promovem degradação oxidativa a tal ponto que reações de cisão de cadeia se tornam predominantes durante o período de armazenamento da borracha seca³².

No estudo feito por Rippel³⁴ foi observado que a ligação de íons Ca²⁺ com grupos oxigenados das cadeias de poli-isopreno reticula a borracha ionicamente. Segundo a autora, este fato suporta a idéia de que peculiares propriedades mecânicas da BN são devidas à reticulação iônica, reforçada pela presença de nanopartículas inorgânicas³⁴. Como o macrogel é formado a partir da

borracha seca, espera-se que ocorra uma reticulação adicional envolvendo os componentes da membrana fosfolipoprotéica. A autora sugere ainda, a existência de algum grau de reticulação envolvendo estes cátions e fosfolípidios, proteínas e/ou carboxilatos. A evidência de formação de reticulação iônica envolvendo cálcio e carboxilatos foi demonstrada por micrografias analíticas³⁴.

Os íons cálcio também estão presentes no macrogel, além dos microgéis³⁴. O gel, ou macrogel, da borracha seca e dissolvida em solvente é constituído de um *soft gel* (formado por pontes de hidrogênio entre os grupos polares e proteínas, bem como por ligações iônicas entre grupos oxigenados e íons cálcio, além de outros íons como sódio e potássio) e de um *hard gel* (é formado dentro das partículas de borracha, no látex, por ligações iônicas entre grupos oxigenados, como carboxilatos e carbonilas e íons cálcio)^{34,39}.

Neste estudo foram quantificados os macro e micronutrientes presentes nas amostras de BN seca dos diferentes GEBs. A Figura 3.4.5.1 ilustra as variações de Ca (ppm), V_R e P_0 para todas as amostras de GEB analisadas.

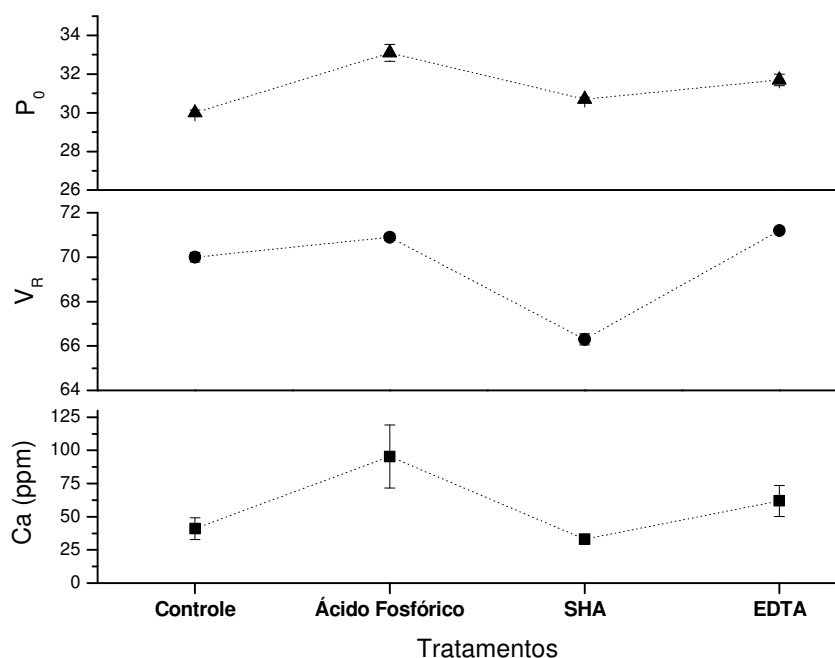


FIGURA 3.4.5.1 - Valores de Ca (ppm), viscosidade Mooney (V_R) e da plasticidade Wallace (P_0) para todas as amostras de GEB analisadas.

Durante o armazenamento, a borracha torna-se mais dura e os valores de viscosidade Mooney (V_R) aumentam. Acredita-se que esse endurecimento ocorre devido ao aumento do número de ligações cruzadas na borracha¹³² com consequente aumento do macrogel.

Aparentemente, o comportamento entre as curvas obtidas para o conteúdo de cálcio, V_R e P_0 , em função dos diferentes tratamentos feitos, foi similar. Este resultado está de acordo com a literatura, isto é, a reticulação iônica envolvendo íons cálcio contribui de forma efetiva para o aumento no conteúdo do macrogel na borracha seca³⁴, este aumento no macrogel é verificado pelo aumento na V_R como observado na Figura 3.4.5.1.

A Figura 3.4.5.2 mostra as curvas obtidas para o conteúdo de magnésio e o PRI (%), para todas as amostras analisadas. Nota-se uma similaridade entre as curvas.

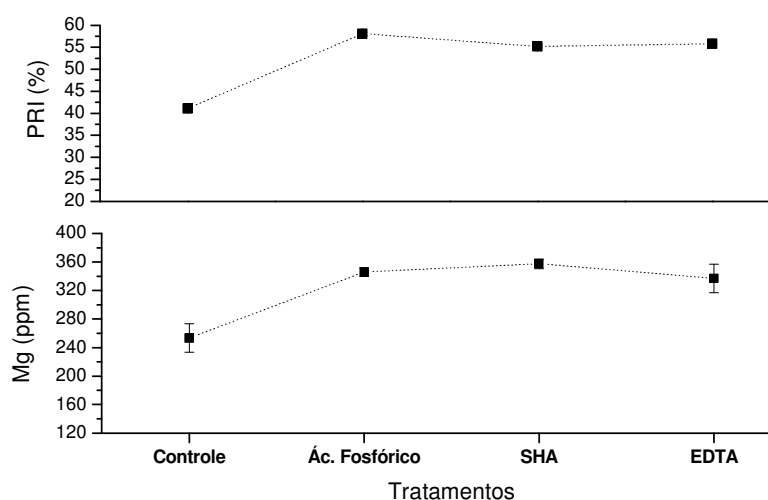


FIGURA 3.4.5.2 - Valores de Mg (ppm) e do índice de retenção de plasticidade (PRI), para as amostras de GEB.

A presença de Mg^{2+} contribui muito pouco para a formação do macrogel na borracha seca, retardando a reação de aminoácidos com os grupos anormais presentes na cadeia^{32,34}. Sendo assim, com base nos resultados obtidos para as amostras de GEB, a borracha com um maior conteúdo de Mg apresentou maior valor para o PRI, ou seja, maior resistência à degradação termo-oxidativa.

Elementos como o cobre e o manganês estão presentes no látex em baixa concentração, comparados com outros elementos como o magnésio e o potássio. Estes elementos, Cu e Mn, são conhecidos como catalisadores no processo de oxidação da borracha, sendo o Cu o mais potente. Acredita-se que estes metais estão presentes na forma inerte no látex, sendo ativados durante o período de armazenamento da borracha, catalisando assim o processo de degradação⁹³.

A Figura 3.4.5.3 apresenta os teores (em ppm) de Cu, Mn e Fe, obtidos pela análise de minerais para os GEBs, em função dos diferentes tratamentos químicos.

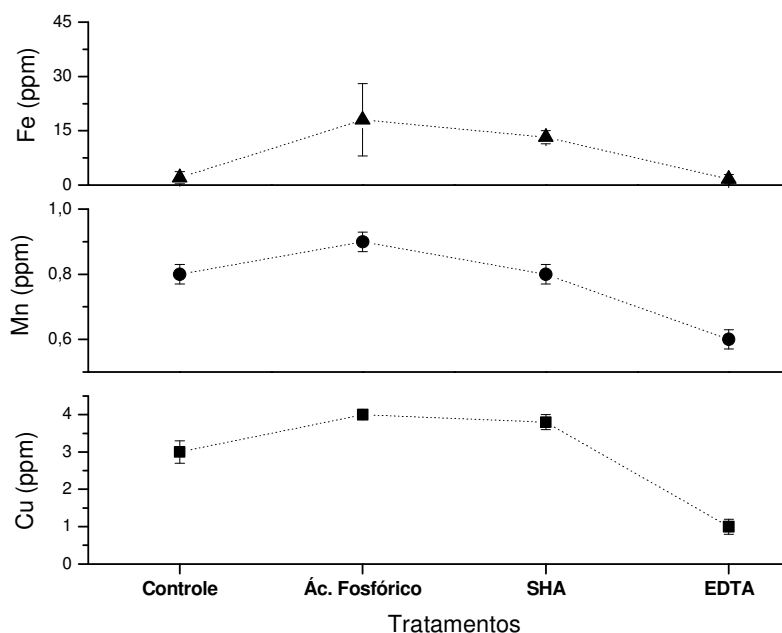


FIGURA 3.4.5.3 - Teores (em ppm) de Cu, Mn e Fe para os GEBs, em função dos diferentes tratamentos químicos.

Não houve variação significativa no conteúdo de Cu para os tratamentos feitos com SHA e Ácido fosfórico, quando comparados com a amostra controle. No entanto, o tratamento feito com EDTA apresentou uma queda no teor de Cu e também de Mn. Para o Fe, não foi observada variações significativas, em função dos tratamentos feitos com ácido fosfórico, sulfato de hidroxilamina e EDTA.

4 – CONCLUSÕES

Com os estudos realizados neste trabalho pode-se chegar às seguintes conclusões:

No *estudo da influência inter e intraclonal* observou-se variações nas propriedades da borracha durante os 21 meses (divididos em dois anos agrícolas), para os clones cultivados nos estados do MT (GT 1, RRIM 600, FX 3864 e PR 255) e da Bahia (FX 3864). Os resultados indicam comportamentos estatisticamente distintos nas propriedades das borrachas para todos os clones estudados, indicando uma alta variabilidade ao longo do ano. Neste estudo, a média dos valores de PRI (índice de retenção de plasticidade) para todos os clones, exceto para o clone PR 255 (PRI = 75%), está abaixo do valor mínimo de 60% especificado pela norma NBR 11597, o que indica que a borracha desses clones não possui uma boa qualidade. Os resultados obtidos para os demais ensaios padrões estão dentro dos padrões requeridos pela indústria. No geral, sobre a ótica de uniformidade dos parâmetros tecnológicos, a partir dos resultados obtidos pelos coeficientes de variação, foi observado que o clone PR 255 é o mais homogêneo.

Os coeficientes de determinação, obtidos das análises de regressão, demonstram que variações na temperatura média e precipitação pluviométrica explicam, significativamente, embora de forma distinta, variações nos parâmetros tecnológicos da BN para cada um dos clones analisados. Além disso, as análises indicaram que as características genéticas de cada clone são responsáveis pelas diferentes respostas às variações ambientais. Dos clones avaliados, o FX 3864 da PEM mostrou ser o mais susceptível às variações climáticas (Precipitação pluviométrica e Temperatura).

Desta forma, no que se refere ao estudo inter e intraclonal, conclui-se que as variações observadas nas propriedades da borracha natural podem ser uma consequência de uma interação de fatores como o clima, frequência de sangria, solo, idade da árvore, estimulação, estação do ano, constituintes não-borracha, entre outros fatores sendo o mais relevante a origem clonal, como já fora demonstrado na literatura para outros clones e regiões.

No *estudo do efeito do método de coagulação nas propriedades tecnológicas da BN*, os resultados mostraram que as amostras de látex coaguladas com EDTA possuem os maiores valores de PRI. Este efeito pode ser explicado pelo fato do EDTA ser capaz de formar complexos estáveis com os íons metálicos, presentes na borracha, que catalisam a oxidação.

Com base neste resultado, tendo em vista que o EDTA é um antioxidante secundário (desativador de íons metálicos), um estudo complementar foi feito para verificar *o efeito de diferentes produtos antioxidantes, para a coagulação do látex, no PRI da BN*. Nesta etapa, os melhores resultados de PRI foram obtidos nos tratamentos feitos em látex recém coletado (sem adição de amônia), para as concentrações de 0,001% e 0,01% com os antioxidantes (B e D) e (A, C, D e A+D), respectivamente. Para as amostras de látex, do clone RRIM 600, estabilizadas com amônia da PEM, foi observado um aumento no PRI, em torno de 17%, para os tratamentos feitos a 0,01% com os antioxidantes A e A+D, mesmo após um período de cinco meses de armazenamento dos coágulos.

No *estudo da avaliação do método de coagulação e das condições das tigelas utilizadas para a coleta do látex*, do clone RRIM 600, foi verificado que o método de sangria acumulada e o uso de tigelas reutilizadas influenciam nas propriedades da borracha. As amostras de BN obtidas por coagulação química possuem os maiores valores para o PRI, quando comparadas com as amostras obtidas por coagulação natural. As amostras CNTR (RR06 e RR08) apresentaram os piores desempenhos para o índice de retenção de plasticidade (PRI), com valores abaixo dos padrões requeridos pelas indústrias.

A auto-oxidação da borracha leva à formação de produtos como aldeídos, conforme corroboram os resultados da técnica de FTIR, onde as amostras RR06 e RR08 (CNTR) apresentaram em seus espectros a banda de absorção, com maior intensidade, em 1745 cm^{-1} , atribuída ao C=O de aldeídos. A amostra RR01 (CQTL) não apresentou em seu espectro, bandas de absorção na região dos grupos carbonílicos. Neste estudo, verificou-se que a amostra RR01 possui os maiores valores para o PRI e para o índice de estabilidade térmica.

No *estudo da caracterização dos GEBs* com aplicação de ácido fosfórico, sulfato de hidroxilamina e EDTA, os resultados obtidos para os ensaios considerados padrões no controle de qualidade da borracha apresentaram poucas

variações para os ensaios de P_0 , %N e % de extrato acetônico, em função dos diferentes produtos aplicados nos coágulos triturados. Com relação à amostra controle, os tratamentos feitos com ácido fosfórico e sulfato de hidroxilamina corrigiram os valores do PRI e da V_R , respectivamente.

De uma maneira geral, este trabalho apresenta resultados sobre a variação das propriedades da borracha em diferentes situações. Logo, estes resultados podem ter sido influenciados pelas diferenças genéticas clonais, uma vez que, dependendo do nível do metabolismo, a BN pode ter uma maior ou menor pré-disposição à degradação além de fatores externos como o clima, frequência de sangria, estimulação, estação do ano, solo (fatores, como umidade, aeração, compactação, acidez e doenças de raízes, também afetam a absorção de nutrientes pelas plantas), entre outros. Com relação ao índice de retenção de plasticidade (PRI), as variações são influenciadas pelas diferenças genéticas clonais e alterações nas condições climáticas que atuam diretamente na composição dos constituintes não-borracha do látex obtido entre as coletas, principalmente os tocoferóis, apresentando uma forte ação antioxidante.

Embora os resultados encontrados não permitam descartar a hipótese deste estudo, é importante apontar limitações que impedem a afirmação categórica de que as variações climáticas e sazonais, bem como a origem clonal, sejam os principais fatores que influenciam a qualidade da BN. Entre estas limitações tem-se o método quantitativo utilizado, no caso a Análise Estatística de Regressão. Além disso, no estudo da influência inter e intraclonal não há séries longas de dados, o que limita a utilização de instrumentos quantitativos mais elaborados. Embora os resultados indiquem que as variações climáticas afetam significativamente as propriedades da BN, o ideal seria isolar o efeito da sazonalidade presente nos dados, pois, se tratando de organismos vivos, como é o caso da *Hevea*, as características presentes são função das características defasadas ou passadas das propriedades da própria *Hevea*. Para tanto, seria necessário o uso de longas séries de dados, e de outro instrumento de análise quantitativa, no caso a Análise de Séries Temporais, o que contrapõem a limitação de recursos e de tempo para a consecução da presente pesquisa.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MORTON, M. *Rubber Technology*. 4^a ed., Malabar, Florida: Robert E. Krieger Publishing Company, 1981. p. 603.
2. GONÇALVES, P. de S.; FONTES, J.R.A. *Domesticação e Melhoramento da Seringueira*. In: BOREM, A. LOPES, M.T.G.; CLEMENT, C.R. (eds). *Domesticação e Melhoramento: Espécies Amazônicas* Viçosa: UFV, 2009. p. 399-427.
3. MARTINS, M.B.G; ZIERI, R. "Leaf anatomy of rubber-tree clones". *Scientia Agricola*, **4**, 2003.
4. COTTA, M.K. *Quantificação de Biomassa e Análise Econômica do Consórcio Seringueira-Cacau para Geração de Créditos de Carbono*. Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal – UFV, Viçosa/MG, 2005. Dissertação de mestrado.
5. RIPPEL, M.M.; BRAGANÇA, F.C. "Borracha natural e nanocompósitos com argila". *Quím. Nova*, **32**, p. 818-826, 2009.
6. DALL'ANTONIA, A.C; MARTINS, M.A.; MORENO, R.M.B.; MATTOSO, L.H.C.; JOB, A.E.; GONÇALVES, P. de S. "Avaliação de clones de borracha natural crua por ensaios padrões e análise dinâmico-mecânica". *Polímeros*, **16**, 2006.
7. LIMA, D.U.; OLIVEIRA, L.E.M.; SOARES, A.M.; DELÚ-FILHO, N. "Avaliação sazonal da produção de borracha e da dinâmica de carboidratos solúveis em plantas de seringueira (*Hevea brasiliensis* Müll. Arg.) cultivadas em Lavras, Minas Gerais". *Rev. Árvore*, **26**, p. 377-383, 2002.
8. PAARDEKOOOPER, E.C.; SAMOSORN, S. "Clonal variation in latex flow pattern". *J. Rub. Res. Inst. of Malaya*, **21**, p. 264-273, 1969.
9. DEVAKUMAR, A. S.; GURURAJA RAO, G.; RAJAGOPAL, R.; SANJEEVA RAO, P.; GEORGE, M. J.; VIJAYAKUMAR, K. R.; SETHURAJ, M. R. "Studies on soil-plantatmosphere system in *Hevea*: II. Seasonal effects on water relations and yield". *Indian J. Nat. Rub. Res.*, **1**, p. 45-60, 1988.
10. SANJEEVA RAO, P.; SARASWATHYAMMA, C.K.; SETHURAJ, M.R. "Studies on the relationship between yield and meteorological parameters of rubber tree (*Hevea brasiliensis*)" *Agric. and Forest Meteor.*, **90**, p. 235-245, 1998.
11. RAJ, S.; DAS, G.; POTHEN, J.; DEY, S.K. "Relationship between latex yield of *Hevea brasiliensis* and antecedent environmental parameters". *Internat. J. Biom.*, **49**, p. 189-196, 2004.

12. KOSITSUP, B.; MONTPIED, P.; KASEMSAP, P.; THALER, P., AMÉGLIO, T.; DREYER, E. "Photosynthetic capacity and temperature responses of photosynthesis of rubber trees (*Hevea brasiliensis* Müll. Arg.) acclimate to changes in ambient temperatures" *Trees - Structure and Function*, **23**, p.357-365, 2009.
13. FERREIRA, M.; MORENO, R. M. B.; GONÇALVES, P.S.; MATTOSO, L.H.C. "Evaluation of natural rubber from clones of *Hevea brasiliensis*". *Rub. Chem. Techn.*, **75**, p.1-7, 2002.
14. MORENO, R.M.B. *Avaliação e Monitoramento das Propriedades do Látex e da Borracha Natural de Clones da Seringueira Recomendados para o Plantio do Estado de São Paulo*. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais – UFSCar, São Carlos/SP, 2002. Tese de doutorado.
15. MORENO, R.M.B.; GONÇALVES, P. de S.; MATTOSO, L.H.C. "Desempenho da borracha natural crua de novos clones de seringueira (*hevea spp.*) da série IAC para recomendação ao plantio no Estado de São Paulo: I - as propriedades tecnológicas P_0 , PRI (%) e V_R ". *Circular Técnica 27*, 2005.
16. MORENO, R.M.B.; FERREIRA, M.; GONÇALVES, P. de S.; MATTOSO, L.H.C. "Avaliação do látex e da borracha natural de clones de seringueira no Estado de São Paulo". *Pesq. Agropec. Bras.*, **38**, p. 583-590, 2003.
17. EHABE E.E., NKENG G.E.; BONFILS F. "Mechanistic proposals for variations in the macrostructure of natural rubber". A review. *Recent Res. Devel. Bioener.*, 2006.
18. International Rubber Study Group Web site Statistics www.rubberstudy.com, acessada em Agosto 2009.
19. MORCELI, P. Borracha Natural. Situação atual e perspectivas. Companhia Nacional de abastecimento-CONAB, 2003.
20. http://www.iac.sp.gov.br/Centros/Centro_cafe/seringueira/. Acessada em 2008.
21. MORENO, R.M.B.; FERREIRA, M.; GONÇALVES, P. de S.; MATTOSO, L.H.C. "Technological properties of latex and natural rubber of *Hevea brasiliensis* clones", *Sci. agric.*, **62**, p.122-126, 2005.
22. PEREIRA, J.P. "Cadeia Produtiva de Borracha Natural: Análise diagnóstica e demandas atuais no Paraná". Londrina: Iapar, p. 85, 1996.
23. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Borracha natural: NBR 11597*. Rio de Janeiro, 22 p., 1997.
24. WISNIEWSKI, R. "Látex e borracha". Belém, Ministério da Educação e Cultura, Faculdade de Ciências Agrárias do Pará, Serviço de Documentação e Informação, 1983.
25. NAIR, S. "Dependence of bulk viscosities (Mooney and Wallace) on molecular parameters of natural rubber". *J. Rub. Res. of Malaysia*, **23**, p. 76-81, 1970.

26. ESAH, Y. "Clonal characterisation of latex and rubber properties". *J. Nat. Rub. Res.*, **5**, p. 52-80, 1990.
27. BATEMAN, D.; SEKAHAR, B. C. "Significance of PRI in raw and vulcanised natural rubber". *J. Rub. Res. of Malaysia*, **19**, p. 133-140, 1966.
28. CARDOSO, A.L.; CARDOSO, A.; GALEMBECK, F. "Obtenção e Caracterização de Látex Copolímeros". *Polímeros*, Jul/Set, 1992.
29. HWEE, E.A.; TANAKA, Y. "Structure of natural rubber". *Trend. in Polym. Sci.*, **3**, p. 493-513, 1993.
30. ALLEN, P.W.; BRISTOW, G.M. "The gel phase in natural rubber". *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, p. 603-615, 1963.
31. GAN, S.N. "Storage hardening of natural rubber". *J.M.S. – Pure Applied Chemistry*, **33**, p. 939-1948, 1996.
32. GAN, S.N.; TING, K.F. "Effect of treating latex with some metal ions on storage hardening of natural rubber". *Polymer*, **34**, p. 2142-2147, 1993.
33. TANGPAKDEE, J; TANAKA, Y. "Characterization of sol and gel in *Hevea* natural rubber". *Rub. Chem. and Techn.*, **70**, p. 707-713, 1997.
34. RIPPEL, M.M. *Caracterização Microestrutural de Filmes e Partículas de Látex de Borracha Natural*. Programa de Pós-Graduação em Química – UNICAMP, Campinas/SP, 2005. Tese de doutorado.
35. MORAWETZ, H. "History of rubber research". *Rub. Chem. Techn.* **73**, p. 405-426, 2000.
36. MARINHO, J.R.D. *Microestrutura de Cis-poli-isoprenos de Látices Naturais*. Instituto de Macromoléculas - UFRJ, Rio de Janeiro/RJ, 1992. Tese de doutorado.
37. WEBSTER, C.C.; PAARDEKOOOPER, E.C. "The botany of the rubber tree". In: *Rubber C.C. Webster; W.J. Baulkwill*, ed. Longman Sci. & Technic., Longman Group UK Limited, Longman House, Burnt Mill, Harlow, England, p. 614, 1989.
38. CORNISH, K.; SILER, D.J. "Alternative natural rubber". *Chemtech*, **26**, p. 38-44, 1998.
39. TANAKA Y. "Structural characterization of natural polyisoprenes: Solve the mystery of natural rubber based on structural study". *Rub. Chem. Techn.*, **74**, p. 355–375, 2001.
40. ARCHER, B.L.; AUDLEY, B.G. "Biosynthesis of rubber". *Adv. Enzymol. Related Areas Mol. Biol.*, **29**, p. 221-257, 1967.

41. SERRES, E.; JACOB, J.L.; PRÉVOT, J.C.; LACROTTE, R.; VIDAL, A.; ESCHBASCH, J.M.; D'AUZAC, J. *Development of the Hevea latex diagnosis*. URL: <http://www.cirad.fr>, 1997.
42. SERRES, E., LACROTTE, R., PRÉVOT, J.C., CLEMENT, A., COMMERE, J. AND JACOB, J.L. "Metabolic aspects of latex regeneration *in situ* for three *Hevea* clones – Indian". *J. Nat. Rub. Res.*, **2**, p. 72-88, 1994.
43. KADIR, A.A.S.A. "Advances in natural rubber production". *Rub. Chem. Techn.*, **67**, p. 537-548, 1994.
44. ESCHBACH, J.M., VAN DE SYPE H., JACOB J.L., D'AUZAC J. "Relationships between yield and clonal physiological characteristics of latex from *Hevea brasiliensis*". *Physiologie Végétale*, **22**, p. 295-304, 1984.
45. TANAKA, Y.; KAWAHARA, S.; TANGPAKDEE, J. "Structural characterization of natural rubber". *KGK, Kauts., Gummi, Kunst.*, **50**, p. 6-11, 1997.
46. MORENO, R.M.B.; MARTINS, M.A.; GONÇALVES, P. de S.; MATTOSO, L.H.C. *Propriedades Físicas e Propriedades Tecnológicas da Borracha Natural*. In: *Alvarenga, A. de P.; Carmo, C.A.F.S. do (Eds.)*, Seringueira, Viçosa: EPAMIG, p. 669-688, 2008. cap. XIX.
47. HO, C.C.; SUBRAMAN, A.; YONG, W.M. "Lipids associated with the particles in *Hevea latex*". *Rub. Res. Instit. of Malaysia*, 1975.
48. MOOIBROEK H.; CORNISH K. "Alternative sources of natural rubber". *Appl. Microbiol. Biotechn.*, **53**, p. 355-365, 2000.
49. SAKDAPIPANICH, J.T.; NAWAMAWAT, K.; KAWAHARA, S. "Characterization of the large and small rubber particles in fresh *Hevea latex*". *Rub. Chem. Techn.*, **75**, p. 179-185, 2002.
50. MARTINS, M.A.; McMAHAN, C.M.; WOOD, D.F.; MORENO, R.M.B.; MATTOSO, L.H.C.; GONÇALVES, P. de S. "Particle Size Investigation on Natural Rubber from Different Clones of Brazilian IAC Series". *XI International Macromolecular Colloquium /6th International Symposium on Natural Polymers and Composites – ISNaPol*, Gramado/RS, Brasil, 2007.
51. HASMA, H. "Lipids associated with rubber particles and their possible role in mechanical stability of latex concentrates". *J. Nat. Rub. Res.*, **6**, p.105-114, 1991.
52. SEKARAN, N. "Characterization of natural rubber for greater consistency". *Rub. Res. Instit. of Malaysia*, 1988.
53. NA-RANONG, N.; LIVONNIERE, H. de; JACOB, J. L. "Natural rubber: doubts about the PRI". *Plant., Rech., Dével.*, **2**, p. 44, 1995.

54. SHERIEF, P.M.; SETHURAJ, M.R. "The role of lipids and proteins in the mechanism of latex vessel plugging in *Hevea brasiliensis*". *Phys. Plant.*, **42**, p. 351-353, 1978.
55. NGOLEMASANGO, F.; EHABE, E.E.; AYMARD, C.; SAINTE-BEUVE, J.; KOUONKAM, B.; BONFILS, F. "Role of short polyisoprene chains in storage hardening of natural rubber". *Polym. Int.*, **52**, p. 1365-1369, 2003.
56. SETHURAJ, M. R.; MATHEW, N. M. – "*Natural Rubber: Biology, Cultivation and Technology*", Elsevier, Amsterdam, 1992.
57. OTHMAN, A.B.; HEPBURN, C.; HASMA, H. "Influence of non-rubber constituents on elastic properties of natural rubber vulcanizates". *Plast. Rub. Comp. Proces. Appl.*, **19**, p. 185-194, 1993.
58. EHABE, E.; LE ROUX, Y.; NGOLEMASANGO, F.; BONFILS, F.; NKENG, G. ; NKOUONKAM, B.; SAINTE BEUVE, J.; GOBINA, M.S. "Effect of maturation on the bulk viscosity and molecular chain length of cuplump natural rubber". *J. App. Polym. Sci.*, **86**, p. 703-708, 2002.
59. BONFILS, F.; FLORI, A.; BEUVE, J.S. "Relations between Wallace plasticity and M_w for natural rubber". *J. App. Polym. Sci.*, **74**, p. 3078-3087, 1999.
60. BONFILS, F.; LIVONNIÈRE, J.C.L.; H.; BEUVE J.S. "Study of natural rubber degradation in a PRI oven". *KGK, Kauts., Gummi, Kunst.*, **52**, p. 32-36, 1999.
61. KEEN, F.E.; LEHRLES, R.S. "The development of controlled-release antioxidants: A successful system demonstrated by its effect on the stabilization of rubber". *Polym. Deg. Stab.*, **38**, p. 219-227, 1992.
62. MALAIKA, S.A. "Mechanisms of antioxidant action and stabilization technology – the Aston experience". *Polym. Deg. Stab.*, **34**, p. 1-36, 1991
63. VULIC, I.; VITARELLI, G.; ZENNER, J.M. "Structure–property relationships: phenolic antioxidants with high efficiency and low colour contribution". *Polym. Deg. Stab.*, **78**, p. 27-34, 2002.
64. HONORATO, S.B. *Efeito Antioxidante de Componentes do Látex da Seringueira e Mangabeira Sobre a Degradação Termo-Oxidativa do Poli(1,4-cis-isopreno) Sintético*. Programa de Pós-Graduação Química – Universidade Federal do Ceará, 2005, Dissertação de mestrado.
65. GALIANI, P.D., *Compósitos de Borracha Natural com Polianilina*. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – FEIS/UNESP, 2005, Dissertação de mestrado.
66. SUBRAMANIAM, A. "Gel permeation chromatography of NR". *Rub. Chem. Techn.*, **45**, p. 346-358, 1972.

67. SUBRAMANIAM, A., "Molecular weight and other properties of natural rubber: A study of clonal variations". *International Rubber Conference*, (Eds.), *Rub. Res. Inst. of Malaysia*, Kuala Lumpur, p. 4, 1975.
68. BURFIELD, D.R. "Storage hardening of natural rubber: An examination of current mechanistic proposals". *J. Nat. Rub. Res.*, **1**, p. 202-208, 1986.
69. BONFILS, F.; CHAR, C.; GARNIER, Y.; SANAGO, A.; SAINT-BEUVE, J. "Inherent molar mass distribution of clones and properties of crumb natural rubber". *J. Rub. Res.*, **3**, p.164, 2000.
70. BONFILS, F.; DOUMBIA, A.; CHAR, C.; SAINT BEUVE, J. "Evolution in the natural rubber native structure and plasticity retention index from the first tapping of clones trees". *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, p. 903-909, 2005.
71. FERREIRA, M. *Efeito das Variações Intra e Interclonais e do Efeito do Tipo de Coagulação e do Porta-Enxerto nas Propriedades da Borracha Natural de Clones Recomendados para o Plantio no Estado de São Paulo*. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – USP, São Carlos/SP, 2003. Tese de doutorado.
72. COSTA, R.B.; GONÇALVES, P. de S.; ODALIA-RÍMOLI, A.; ARRUDA, E.J. "Melhoramento e conservação genética aplicados ao desenvolvimento local - o caso da seringueira (*Hevea SP*)". *Revista internacional de desenvolvimento local*, **1**, p. 51-58, 2001.
73. GONÇALVES, P. de S. "Recomendação de clones de seringueira para o estado de São Paulo". *I Ciclo de Palestras sobre a Heveicultura Paulista*, Barretos/SP, 1998.
74. GONÇALVES, P. de S.; MARTINS, A.L.M.; FURTADO, E.L.; SAMBUGARO, R.; OTTATI, E.L.; ORTOLANI, A.A.; JÚNIOR, G.G. "Desempenho de clones de seringueira da série IAC 300 na região do planalto de São Paulo". *Pesq. Agropec. Bras.*, **37**, p. 131-138, 2002.
75. Standard ISO2930, Raw NR – Determination of Plasticity Retention Index, 1995.
76. MORGANS, R; LACKOVIC, S.; MCGARRY, B.; DINNAGE, G.; PEARCE, B. "Importance of Experimental Parameters on Rapid Plasticity Testing for PRI (Plasticity Retention Index)". *International Rubber Conference*, Chennai, India, December 7-9th, 1998.
77. ONG, E. L. "Characterization of new Latex-Timber Clones of natural rubber". *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, p. 1517–1521, 2000.
78. YIP, E. "Clonal characterization of latex and rubber properties". *J. Nat. Rub. Res.*, **5**, p. 52-80, 1990.
79. LI, S-D.; YU, H-P.; PENG, Z.; LI, P-S. "Study on variation of structure and properties of natural rubber during accelerated storage". *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, p. 1779-1783, 1998.

80. LÊ 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*". *J. Rub. Res.*, Kuala Lumpur, **3**, p. 142-156, 2000.
81. JAYASURIYA, M.M.; MITHRANANDA, S.Y.; RATNAYAKE, U.; SIRIWARDENA, S.; KUMARA, G.; LIYANAGE, R.; KURUPU, C.; WEJESEKARA, M. "Effects of drying conditions on the technological properties of sheet natural rubber". *J. Rub. Res.*, Kuala Lumpur, **3**, p. 185-192, 2000.
82. ENG, A. H.; CHANG, C.F.; KAWAHARA, S. "PRI ageing and some related properties of constant viscosity natural rubbers". *J. Rub. Res.*, **5**, p. 199-208, 2002.
83. MARTINS, M. A.; GONÇALVES, P. S.; MATTOSO, L.H.C., "Estudo do efeito do método de coagulação nas propriedades tecnológicas da borracha natural crua de clones da série IAC 400". *IX Congresso Brasileiro de Polímeros, CBPol*, Campina Grande, 2007.
84. RESING, W.L. "Sur les facteurs affectant le PRI du caoutchouc naturel et les relations entre le PRI et quelques propriétés des vulcanisats". *Revue Generale des Caoutchoucs et Plastiques*, **44**, 1967.
85. LOYEN, G.; LIVONNIÈRE, H. "Évolution de la couleur et du PRI des caoutchoucs de saignées cumulées". *Revue Generale des Caoutchoucs et Plastiques*, **52**, 1975.
86. HANOVER, P.; CRÉTIN, H.; MICHEL, P.; MOUTON, G.; ROUDEIX, H.; LIVONNIÈRE, H. de. "Influence dès conditions climatiques et d'exploitation sur le PRI du caoutchouc naturel recolte par saignées cumulees". *Caoutchoucs et Plastiques* **85**, 1980.
87. BONFILS, F.; LAIGNEAU, J.C.; SYLLA, S.; SAINT-BEUVE, J. "DSC valuation of PRI of raw natural rubber". *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, p. 2354-2359, 2001.
88. MORENO, R.M.B.; GONÇALVES, P. de S.; MATTOSO, L.H.C. "Study of raw natural rubber from new rubber tree clones (IAC series)". *KGK, Kauts., Gummi, Kunst.*, **61**, p. 528-530, 2008.
89. MORENO, R.M.B.; GALIANI, P.D.; GONÇALVES, P. de S.; MATTOSO, L.H.C. "Estudo para a estimativa da energia de ativação da borracha natural de novos clones de seringueira da série IAC 300". *Circular Técnica* **44**, 2008.
90. MALMONGE, J.A.; CAMILLO, E.C.; MORENO, R.M.B.; MATTOSO, L.H.C.; MCMAHAN, C.M. "Comparative Study on the Technological Properties of Latex and Natural Rubber from *Hancornia speciosa* Gomes and *Hevea brasiliensis*". *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, p. 2986-2991, 2009.
91. DALL'ANTONIA, A.C.; MARTINS, M.A.; MORENO, R.M.B.; MATTOSO, L.H.C.; GONÇALVES, P. de S.; JOB, A.E. "Caracterização mecânica e térmica da borracha natural formulada e vulcanizada dos clones: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600". *Polímeros*, **19**, p. 63-71, 2009.

92. FERREIRA, M.; MORENO, R.M.B.; GONÇALVES, P. de S.; MATTOSO, L.H.C. "Avaliação dos parâmetros fisiológicos do látex de clones de seringueiras de região de Presidente Prudente/SP". *Boletim de Pesquisa*, 1999.
93. FERREIRA, M. *Caracterização do Látex e da Borracha Natural de Seringueiras de Presidente Prudente/SP*, São Carlos – SP. Programa de Pós-Graduação em Química – USP, 1999. Dissertação de mestrado.
94. DOMINGUES, F.A. *Nutrição Mineral e Crescimento de Seringais em Início de Exploração no Estado de São Paulo*. Piracicaba, p. 154, 1994, ESALQ. Dissertação de mestrado.
95. HASMA, H.; SUBRAMANIAM, A. "Composition of lipids in latex of *Hevea brasiliensis* clone RRIM 501". *J. Nat. Rub. Res.*, **1**, p.93-98, 1986.
96. KNIGHT, G.T.; TAN, A.N. "Dynamic and related properties of natural rubber". In: International Rubber Conference, *Rub. Res. Instit. of Malaysia*, Kuala Lumpur, p. 115-139, 1975.
97. MORENO, R. M.B.; GONÇALVES, P. de S.; MATTOSO, L.H.C. "Evaluation and monitoring of natural rubber technological properties of rubber tree clones recommended for plantation on the plateau of São Paulo State, Brazil". *Progress in Rubber, Plast. Recyc. Techn.*, **24**, p. 19-32, 2008.
98. GONÇALVES, P. de S.; CARDOSO, M.; BOAVENTURA, M.A.M.; COLOMBO, C.A.; ORTOLANI, A.A. "Clones de *Hevea*: Influência dos fatores ambientais na produção e recomendação para o plantio". Instituto Agrônômico (IAC), Boletim técnico, 138, 32p., 1992.
99. MORENO, R.M.B.; FERREIRA, M.; GONÇALVES, P. de S.; MATTOSO, L.H.C. Variação da plasticidade Wallace e viscosidade Mooney da borracha de clones de *Hevea*. In: *5º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Águas de Lindóia. Associação Brasileira de Polímeros, São Carlos, p.1422-1425, 1999.
100. REIS, E.L.; CHEPOTE, R.E,S. *Solos e Nutrição da Seringueira*. In: *Alvarenga, A. de P.; Carmo, C.A.F.S. do (Eds.)*, Seringueira, Viçosa: EPAMIG, p. 669-688, 2008. cap. VII.
101. CANEVAROLO, Jr.S.V. – "*Técnicas de Caracterização de Polímeros*", Artliber Ed. Ltda, São Paulo, 2004.
102. LOADMAN, M.J.R. "The glass transition temperature of natural rubber". *J. Therm. Anal.*, **30**, p. 929-941, 1985.
103. KOW, C.; MORTON, M.; FETTERS, L.J.; HADJICHRISTIDIS, N. "Glass transition behavior of polyisoprene: the influence of molecular weight terminal hydroxy groups, microstructure and chain branching". *Rub. Chem. Technol.*, **55**, p. 245-252, 1982.

104. MARTINS, M. A.; MORENO, R. M.B.; McMAHAN, C. M.; BRICHTA, J.L.; GONÇALVES, P. de S.; MATTOSO, L.H.C. "Thermooxidative study of raw natural rubber from Brazilian IAC 300 series clones". *Thermoch. Acta*, **474**, 62-66, 2008.
105. OLIVEIRA, L.C.S.; ROSA D.P.; ARRUDA, E.J.; COSTA, R.B.; GONÇALVES, P. de S. "Comparative studies of latex obtained of rubber tree clones (*Hevea brasiliensis*) – series IAC 328 – Votuporanga – SP". *J. Therm. Anal. Calorim.*, **75**, p. 495–500, 2004.
106. MORENO, R.M.B.; GALIANI, P.D.; MATTOSO, L.H.C.; MARTINS, M.A.; GONÇALVES, P. de S. "Thermal Behavior of Natural Rubber from New Clones: IAC 328, IAC 329 and IAC 331". *KGK. Kautsch., Gummi, Kunst.*, **7**, p. 448-451, 2009.
107. MARTINS, M.A.; MORENO, R. M.B.; MATTOSO, L.H.C.; GONÇALVES, P. de S. "Thermo oxidative study of raw natural rubber from IAC series 300 clones". In: *World Polymer Congress, Rio de Janeiro. Simpósio Internacional de Macromoléculas*. Rio de Janeiro/RJ, 2006.
108. GONÇALVES, P. de S.; SILVA, M.A.S.; AGUIAR, A.T.E.; MARTINS, M.A.; SCALOPPI JUNIOR, E.J.; GOUVÊA, L.R.L. "Performance of new *Hevea* clones from IAC 400 series". *Sci. Agric.*, **64**, p. 241-248, 2007.
109. ABAD, L.V.; RELLEVE, L.S.; ARANILLA, C.T.; ALIGANGA, A.K.; SAN DIEGO, C.M.; ROSA, A.M. "Natural antioxidants for radiation vulcanization of natural rubber latex". *Polym. Deg. Stab.*, **76**, p. 275-279, 2002.
110. LUCAS, E.F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. *Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. Rio de Janeiro: Serviços Editoriais, 2001.
111. OLIVEIRA, L.C.S.; ROSA D.P.; ARRUDA, E.J.; COSTA, R.B.; GONÇALVES, P. de S. "Evaluation of latex from five *Hevea* clones grown in São Paulo State, Brazil". *Thermoch. Acta*, **398**, p.259-263, 2003.
112. BRISTOW, G. M. "The Huggin's parameter for polyisoprenes". *J. Polym. Sci.*, New York, **62**, p. 168-171, 1962.
113. BURFIELD, D. R.; GAN, S.N. "Nonoxidative cross linking reactions in natural rubber. I: Determination of cross linking groups". *J. Polym. Sci.*, New York, **13**, p. 2725-2744, 1975.
114. LI, S-D.; YU, H-P.; ZHENG, P.; ZHU, C-S; LI, P-S. "Study on thermal degradation of sol and gel of natural rubber". *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, p. 1339-1344, 2000.
115. MARTINS, C.F.P. *Estudo da Biodegradabilidade e Envelhecimento de Filmes de Borracha Obtidos por Processos de Vulcanização do Látex por Radiação Induzida de Fonte Gama*. São Paulo. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia associada à USP, 2005. Dissertação de mestrado.

116. LI, G-Y; KOENIG, J.L. "A review of rubber oxidation". *Rub. Chem. Techn.*, **78**, 2005.
117. HSU, S.L.; LU, F.J. "A vibrational spectroscopic analysis of the structure of natural rubber". *Rub. Chem. Technol.*, **60**, p. 647-658, 1987.
118. SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979. p. 103-113.
119. SAMBHI, M.S. "An analysis of the plasticity retention index of the standard Malaysian rubber scheme" *J. Nat. Rub. Res.*, **2**, p.133-140, 1989.
120. MARTINS, M.A.; MORENO, R.M.B.; GONÇALVES, P. de S. MATTOSO, L.H.C. *Coleta, Armazenamento, Beneficiamento e Qualidade da Borracha Natural*. In: *Alvarenga, A. De P.; Carmo, C.A.F.S. Do (Eds.)*, Seringueira, Viçosa: EPAMIG, p. 665, 2008. cap. XVIII.
121. BRISTOW, G.M. "The correlation between Mooney viscosity and Wallace plasticity number for raw natural rubber". *NR Technology*, **13**, 1982.
122. SHELTON, J.R. "Review of basic oxidation processes in elastomers". *Rub. Chem. Techn.*, **45**, p. 359, 1972.
123. SANTOS, A.C.S.; COSTA, H.M.; RAMOS, V.D. "Efeito de um resíduo do processo de alvanoplastia sobre a vulcanização da borracha natural (NR)". *Polímeros*, **19**, p. 255-261, 2009.
124. SEKHAR, B.C. "Degradation and crosslinking of polyisoprene in *Hevea brasiliensis* latex during processing and storage". *J. Polym. Sci.*, **48**, p. 133-137, 1960.
125. SHERIEF, P.M.; SETHURAJ, M.R. "The role of lipids and proteins in the mechanism of latex vessel plugging in *Hevea brasiliensis*". *Phys. Plant.*, Copenhagen, **42**, p. 351-353, 1978.
126. RAMALHO, V.C.; JORGE, N.; "Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos". *Quím. Nova*, **29**, 755-760, 2006.
127. WATSON, A.A. "Improved ageing of natural rubber by chemical treatments". *J. Rub. Res. Inst. Malaya*, **22**, p. 104-119, 1969.
128. ALVES, M.R.C. *Estudo da Borracha Natural para Utilização em Períodos de Entressafra num Mesmo Composto*. Campinas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - UNICAMP, 2004. Dissertação de mestrado.
129. GREGORY, M.J.; TAN, A.S. "Some observations on storage hardening of natural Rubber". *Proc. Int. Rubber Conf.*, Kuala Lumpur, **4**, 1975.

130. KIM, C.; BONFILS, F.; COLLET, A.; SAINTE BEUVE, J. "Hydroxylamine sulphate retards the vulcanization of natural rubber but not of synthetic polyisoprene". *International Rubber Conference IRC*, Lyon, França, 2006.
131. SEKHAR, B. "Inhibition of hardening in natural rubber". *Rub. Chem. Techn.*, **35**, p. 889-895, 1962.
132. VARGUESE, L.; MADHUSOODANAN, K.N.; GEETHAKUMARI AMMA, M. L.; THOMAS, K.T.; MATHEW, N. M. "Effect of warehousing on properties of natural rubber sheets". *Nat. Rub. Res.*, **18**, p. 55-62, 2005.
133. TARACHIWIN, L.; SAKDAPIPANICH, J.T.; TANAKA, Y. "Gel formation in natural rubber latex: effect of magnesium ion". *Rub. Chem. Technol.*, **76**, 1185-1193, 2004.
134. MONTGOMERY, D.C.; *Design and Analysis of Experiments*. 3^a ed., New York: John Wiley & Sons, 1991.
135. GUJARATI, D.N. *Econometria Básica*. 3^a ed., Pearson Makron Books, São Paulo, 2000.

APÊNDICE A

TABELA A-1 - Médias e coeficientes de variação (C.V. %) dos ensaios padrões de DRC, N(%), extrato acetônico, % de cinzas, plasticidade Wallace (P_0), viscosidade Mooney (V_R) e índice de retenção de plasticidade (PRI) para os cinco clones monitorados durante o período de 21 meses, divididos em dois anos agrícolas (AG) do estudo da influência inter e intraclonal nas propriedades da borracha natural.

Clones	DRC (%) (1º AG)		DRC (%) (2º AG)	
	Média	C.V. (%)	Média	C.V. (%)
FX 3864-PEM	52,3	9,2	46,9	4,0
GT 1	42,7	14,7	49,3	20,5
RRIM 600	47,7	5,2	45,7	5,9
FX 3864-PMB	40,6	7,4	48,8	7,6
PR 255	-	-	49,2	12,2

Clones	N (%) (1º AG)		N (%) (2º AG)	
	Média	C.V. (%)	Média	C.V. (%)
FX 3864-PEM	0,30	23,3	0,26	7,7
GT 1	0,29	17,6	0,26	26,9
RRIM 600	0,32	9,4	0,27	11,1
FX 3864-PMB	0,43	23,3	0,31	32,3
PR 255	-	-	0,29	1,0

Clones	Extrato (%) (1º AG)		Extrato (%) (2º AG)	
	Média	C.V. (%)	Média	C.V. (%)
FX 3864-PEM	2,5	9,2	2,1	9,5
GT 1	2,7	11,3	2,5	10,0
RRIM 600	2,8	12,4	2,2	13,6
FX 3864-PMB	2,3	11,0	2,1	14,3
PR 255	-	-	2,6	3,8

Clones	Cinzas (%) (1º AG)		Cinzas (%) (2º AG)	
	Média	C.V. (%)	Média	C.V. (%)
FX 3864-PEM	0,42	42,9	0,55	18,2
GT 1	0,50	32,0	0,54	37,0
RRIM 600	0,43	30,2	0,50	32,0
FX 3864-PMB	0,37	21,6	0,56	35,7
PR 255	-	-	0,48	25,0

Clones	P_0 (1º AG)		P_0 (2º AG)	
	Média	C.V. (%)	Média	C.V. (%)
FX 3864-PEM	47,8	14,8	47,5	26,3
GT 1	52,7	11,0	39,5	18,7
RRIM 600	45,0	22,4	35,6	18,3
FX 3864-PMB	51,1	23,9	45,3	21,4
PR 255	-	-	49,5	8,5

Clones	V_R (1º AG)		V_R (2º AG)	
	Média	C.V. (%)	Média	C.V. (%)
FX 3864-PEM	102,0	7,2	101,6	6,9
GT 1	100,5	8,9	77,8	13,4
RRIM 600	96,5	13,1	75,1	12,9
FX 3864-PMB	100,4	10,2	93,4	13,1
PR 255	-	-	93,9	7,0

Clones	PRI (%) (1º AG)		PRI (%) (2º AG)	
	Média	C.V. (%)	Média	C.V. (%)
FX 3864-PEM	49,7	28,8	47,6	24,6
GT 1	52,1	23,2	53,7	35,0
RRIM 600	49,0	24,3	44,4	34,0
FX 3864-PMB	41,0	31,7	48,7	21,1
PR 255	-	-	74,8	12,4

Variáveis Climáticas	PEM (1º AG)	PEM (2º AG)	PMB (1º AG)	PMB (2º AG)
$PPT_{média}$ (mm)	138,95	162,79	148,05	120,53
$T_{média}$ (°C)	24,14	24,0	24,55	24,80

TABELA A-2 - Valores dos quadrados médios (QM), média e coeficiente de variação (C.V%) obtidos para as propriedades da borracha, dos clones avaliados no 1º ano agrícola, do estudo da influência inter e intraclonal nas propriedades da borracha natural.

Propriedade	Média	C.V.%	Clones ⁽¹⁾	Coletas ⁽¹⁾	Erro
			QM	QM	QM
DRC	44,93	11,08	153,59**	19,91**	4,96
PRI	46,34	26,26	90,83 ^{ns}	348,07*	90,97
P₀	46,91	16,99	150,22**	124,62**	28,63
V_R	98,86	8,71	125,45*	163,07**	36,07
% N	0,34	22,58	0,019**	0,007 ^{ns}	0,003
Extrato	2,58	12,93	0,45**	0,059 ^{ns}	0,07
% Cinzas	0,41	24,63	0,02 ^{ns}	0,013 ^{ns}	0,008

⁽¹⁾ graus de liberdade = 3 (Clones) e 6 (Coletas)

^{ns}: não significativo

* e **: significativos a 0,05 e 0,01 de probabilidade, respectivamente

DRC: conteúdo de borracha seca; PRI: índice de retenção de plasticidade; P₀: plasticidade Wallace; V_R: viscosidade Mooney; %N: percentual de nitrogênio; Extrato: extrato acetônico; % Cinzas: percentual de cinzas.

TABELA A-3 - Valores dos quadrados médios (QM), média e coeficiente de variação (C.V%) obtidos para as propriedades da borracha dos clones avaliados no 2º ano agrícola, do estudo da influência inter e intraclonal nas propriedades da borracha natural.

Propriedade	Média	C.V.%	Clones ⁽¹⁾	Coletas ⁽¹⁾	Erro
			QM	QM	QM
DRC	47,08	9,16	29,29 ^{ns}	55,02*	12,32
PRI	54,72	33,70	1.188,88**	714,13**	86,21
P₀	42,37	23,70	259,11**	139,53**	94,81
V_R	86,34	16,60	1.181,46**	259,59*	63,88
% N	0,27	16,01	0,003 ^{ns}	0,004 ^{ns}	0,004
Extrato	2,34	12,73	0,31**	0,07 ^{ns}	0,07
% Cinzas	0,50	26,80	0,014 ^{ns}	0,008 ^{ns}	0,02

⁽¹⁾ graus de liberdade = 3 (Clones) e 9 (Coletas)

^{ns}: não significativo

* e **: significativos a 0,05 e 0,01 de probabilidade, respectivamente

DRC: conteúdo de borracha seca; PRI: índice de retenção de plasticidade; P₀: plasticidade Wallace; V_R: viscosidade Mooney; %N: percentual de nitrogênio; Extrato: extrato acetônico; % Cinzas: percentual de cinzas

Obs: Para o 2º ano agrícola, não foi considerado o clone FX 3864-PMB na análise, pois o número de amostras coletadas é inferior quando comparado aos demais clones.

TABELA A-4 – Reta de regressão e coeficiente de determinação (R^2) para cada propriedade em função das variáveis ambientais de Temperatura média ($T_{\text{média}}$) e Precipitação pluviométrica (PPT).

	FX 3864 - PEM	GT 1
PRI R^2	$PRI = -52,13 + 4,29 \cdot T_{\text{média}} - 0,04 \cdot PPT$ 42,11%	***
T_{50} R^2	$T_{50} = 400,8 - 1,04 \cdot T_{\text{média}} + 0,478 \cdot PPT - 0,018 \cdot T_{\text{média}} \cdot PPT$ 88,35%	***
%N R^2	$N = 1,0 - 0,030 \cdot T_{\text{média}} - 0,006 \cdot PPT + 0,0002 \cdot T_{\text{média}} \cdot PPT$ 49,69%	***
EXT R^2	$EXT = 4,80 - 0,103 \cdot T_{\text{média}} - 0,038 \cdot PPT + 0,0015 \cdot T_{\text{média}} \cdot PPT$ 31,64%	***
%CIN R^2	$CIN = 0,69 - 0,0063 \cdot T_{\text{média}} - 0,00048 \cdot PPT$ 39,07%	***
DRC R^2	***	$DRC = 4,88 + 1,62 \cdot T_{\text{média}}$ 34,26%
P_0 R^2	$P_0 = -61,1 + 4,53 \cdot T_{\text{média}} + 0,80 \cdot PPT - 0,032 \cdot T_{\text{média}} \cdot PPT$ 77,91%	$P_0 = -7,7 + 2,21 \cdot T_{\text{média}}$ 20,62%
V_R R^2	$V_R = 35,8 + 2,72 \cdot T_{\text{média}}$ 77,26%	***

*** não foi encontrado modelo válido

Obs: Não foi possível analisar o clone FX 3864-PMB, pois, o número de amostras coletadas no 2º ano agrícola é inferior quando comparado aos demais clones.

TABELA A-5 – Reta de regressão e coeficiente de determinação (R^2) para cada propriedade em função das variáveis ambientais de Temperatura média ($T_{\text{média}}$) e Precipitação pluviométrica (PPT).

	RRIM 600	PR 255
PRI R^2	$PRI = -48,4 + 3,95 \cdot T_{\text{média}}$ 44,27%	$PRI = 2,2 + 3,02 \cdot T_{\text{média}}$ 32,45%
T_{50} R^2	$T_{50} = 427,6 - 2,25 \cdot T_{\text{média}} + 0,026 \cdot PPT$ 62,13%	$T_{50} = 342,1 + 1,64 \cdot T_{\text{média}}$ 47,32%
%N R^2	***	***
EXT R^2	$EXT = 2,7 - 0,0014 \cdot PPT$ 28,21%	$EXT = 1,7 + 0,032 \cdot T_{\text{média}}$ 50,99%
%CIN R^2	$CIN = 1,4 - 0,0039 \cdot T_{\text{média}}$ 26,68%	$CIN = 0,53 - 0,0004 \cdot PPT$ 28,80%
DRC R^2	***	$DRC = 68,4 - 0,96 \cdot T_{\text{média}}$ 64,47%
P_0 R^2	$P_0 = -35,1 + 3,06 \cdot T_{\text{média}}$ 47,88%	***
V_R R^2	$V_R = -2,3 + 3,44 \cdot T_{\text{média}}$ 28,70%	***

*** não foi encontrado modelo válido

Obs: O clone PR 255 foi avaliado somente com os dados do 2º ano agrícola.

APÊNDICE B

As tabelas de B-1 a B-5 apresentam as correlações lineares, entre as variáveis %N, extrato acetônico (%EXT), % de cinzas (%CIN), DRC, plasticidade Wallace (P_0), viscosidade Mooney (V_R) e índice de retenção de plasticidade (PRI) e índice de estabilidade térmica (T_{50}), para todos os clones avaliados no estudo da influência inter e intraclonal nas propriedades da borracha natural. A análise foi feita a partir dos dados coletados nos meses em comum, para todos os clones.

TABELA B-1 – Correlações lineares (parte 1)

	PRI-FX	T_{50} -FX	%N-FX	%EXT-FX	%CIN-FX	%DRC-FX	P_0 -FX	V_R -FX
PRI-FX	1**	-0,31	-0,73**	0,009	-0,35	0,35	-0,52	0,72**
T_{50}-FX		1**	0,06	-0,28	0,49	-0,36	-0,29	-0,38
%N-FX			1**	0,57*	0,02	0,17	-0,26	-0,59*
%EXT-FX				1**	-0,52	0,62*	0,34	-0,13
%CIN-FX					1**	-0,70**	-0,37	-0,35
%DRC-FX						1**	0,45	0,37
P_0-FX							1**	0,75**
V_R-FX								1**
PRI-GT								
T_{50}-GT								
%N-GT								
%EXT-GT								
%CIN-GT								
%DRC-GT								
P_0-GT								
V_R-GT								
PRI-RR								
T_{50}-RR								
%N-RR								
%EXT-RR								
%CIN-RR								
%DRC-RR								
P_0-RR								
V_R-RR								
PRI-FXP								
T_{50}-FXP								
%N-FXP								
%EXT-FXP								
%CIN-FXP								
%DRC-FXP								
P_0-FXP								
V_R-FXP								

* $P < 0,05$ e ** $P < 0,01$

FX = clone FX 3864-PEM; GT = clone GT 1; RR = clone RRIM 600; FXP=clone FX3864-PMB.

TABELA B-2 – Correlações lineares (parte 2)

	PRI-GT	T50-GT	%N-GT	%EXT-GT	%CIN-GT	%DRC-GT	P0-GT	VR-GT
PRI-FX	0,44	-0,24	0,45	0,28	0,11	0,49	0,32	0,29
T₅₀-FX	0,04	0,88**	-0,47	-0,29	0,41	0,17	-0,26	-0,31
%N-FX	-0,15	0,08	-0,28	0,11	0,01	-0,65*	0,15	0,18
%EXT-FX	0,23	-0,16	0,22	0,31	0,25	-0,45	0,48	0,49
%CIN-FX	-0,34	0,40	-0,35	-0,51	0,23	0,05	-0,76**	-0,76**
%DRC-FX	0,46	-0,20	0,35	0,73**	0,06	-0,08	0,90**	0,85**
P₀-FX	0,52	-0,12	0,22	0,18	0,31	0,54	0,20	0,12
V_R-FX	0,55*	-0,18	0,39	0,31	0,06	0,75**	0,31	0,26
PRI-GT	1**	0,37	0,19	0,69**	0,55*	0,50	-0,50	0,41
T₅₀-GT		1**	-0,21	-0,06	0,69**	0,31	-0,10	-0,16
%N-GT			1**	0,12	0,17	0,13	0,37	0,38
%EXT-GT				1**	0,04	0,01	0,75**	0,69**
%CIN-GT					1**	0,33	-0,02	-0,08
%DRC-GT						1**	-0,08	-0,18
P₀-GT							1**	0,98**
V_R-GT								1**
PRI-RR								
T₅₀-RR								
%N-RR								
%EXT-RR								
%CIN-RR								
%DRC-RR								
P₀-RR								
V_R-RR								
PRI-FXP								
T₅₀-FXP								
%N-FXP								
%EXT-FXP								
%CIN-FXP								
%DRC-FXP								
P₀-FXP								
V_R-FXP								

*P<0,05 e **P<0,01

FX = clone FX 3864-PEM; GT = clone GT 1; RR = clone RRIM 600; FXP=clone FX3864-PMB.

TABELA B-3 – Correlações lineares (parte 3)

	PRI-RR	T50-RR	%N-RR	%EXT-RR	%CIN-RR	%DRC-RR	P0-RR	VR-RR
PRI-FX	0,57*	-0,34	-0,26	-0,20	-0,21	0,39	0,67*	0,53
T₅₀-FX	-0,46	0,98**	0,04	-0,57*	0,46	-0,25	-0,37	-0,44
%N-FX	-0,16	0,07	0,57*	0,53	-0,10	-0,11	-0,23	-0,03
%EXT-FX	0,25	-0,31	0,43	0,44	-0,38	0,30	0,38	0,49
%CIN-FX	-0,28	0,51	0,006	-0,18	0,51	-0,42	-0,75**	-0,84**
%DRC-FX	0,50	-0,36	0,43	0,30	-0,41	0,61*	0,80**	0,89**
P₀-FX	0,76**	-0,34	-0,27	-0,17	-0,60*	0,25	0,64*	0,55*
V_R-FX	0,74**	-0,36	-0,37	-0,23	-0,63*	0,14	0,67*	0,57*
PRI-GT	0,46	0,08	-0,10	-0,42	-0,54	0,07	0,59*	0,54
T₅₀-GT	-0,30	0,92**	0,05	-0,66*	0,15	-0,35	-0,23	-0,31
%N-GT	0,31	-0,38	0,08	0,07	-0,34	-0,12	0,30	0,28
%EXT-GT	0,43	-0,21	0,20	0,12	-0,39	0,39	0,66*	0,72**
%CIN-GT	0,07	0,42	0,03	-0,54	-0,16	-0,15	0,05	-0,08
%DRC-GT	0,47	0,18	-0,66*	-0,74**	-0,32	-0,25	0,35	0,13
P₀-GT	0,32	-0,23	0,43	0,23	-0,41	0,46	0,75**	0,87**
V_R-GT	0,24	-0,28	0,49	0,33	-0,41	0,45	0,68**	0,83**
PRI-RR	1**	-0,44	-0,21	0,11	-0,62*	0,13	-0,71**	0,62
T₅₀-RR		1**	0,05	-0,56*	0,41	-0,35	-0,38	-0,45
%N-RR			1**	0,58*	0,16	0,35	-0,11	0,10
%EXT-RR				1**	-0,08	0,28	-0,02	0,19
%CIN-RR					1**	0,08	-0,56*	-0,59*
%DRC-RR						1**	0,50	0,56*
P₀-RR							1**	0,95**
V_R-RR								1**
PRI-FXP								
T₅₀-FXP								
%N-FXP								
%EXT-FXP								
%CIN-FXP								
%DRC-FXP								
P₀-FXP								
V_R-FXP								

*P<0,05 e **P<0,01

FX = clone FX 3864-PEM; GT = clone GT 1; RR = clone RRIM 600; FXP=clone FX3864-PMB.

TABELA B-4 – Correlações lineares (parte 4)

	PRI-FXP	T50-FXP	%N-FXP	%EXT-FXP	%CIN-FXP	%DRC-FXP	P0-FXP	VR-FXP
PRI-FX	0,78**	-0,43	-0,40	-0,15	-0,25	0,37	0,03	0,19
T50-FX	-0,01	0,31	-0,22	0,27	0,48	0,24	-0,33	-0,15
%N-FX	-0,72**	0,31	0,56*	0,37	-0,29	-0,82**	-0,15	-0,05
%EXT-FX	-0,11	-0,12	0,50	0,36	-0,60*	-0,70**	-0,28	0,08
%CIN-FX	-0,09	0,46	-0,13	-0,22	0,45	0,44	-0,21	-0,44
%DRC-FX	0,21	-0,32	0,12	0,33	-0,70**	-0,53	0,23	0,51
P0-FX	0,56*	-0,26	-0,15	0,02	-0,43	0,07	-0,27	0,33
VR-FX	0,61*	-0,24	-0,44	-0,003	-0,35	0,28	0,18	0,60*
PRI-GT	0,56*	-0,17	-0,45	0,61*	-0,43	-0,18	-0,02	0,63*
T50-GT	0,12	0,29	-0,26	0,57*	0,22	0,11	-0,28	0,16
%N-GT	0,21	0,05	0,09	0,15	-0,36	0,07	0,32	0,47
%EXT-GT	0,28	-0,23	-0,32	0,49	-0,46	-0,50	0,38	0,56*
%CIN-GT	0,45	-0,04	-0,07	0,56*	-0,20	0,008	-0,50	0,15
%DRC-GT	0,65	-0,05	-0,67*	0,07	0,07	0,56*	-0,15	0,35
P0-GT	0,07	-0,26	0,08	0,46	-0,65*	-0,56*	0,37	0,62*
VR-GT	-0,01	-0,25	0,18	0,42	-0,66*	-0,59*	0,41	0,60*
PRI-RR	0,46	-0,03	-0,36	0,06	-0,45	-0,01	-0,06	0,36
T50-RR	-0,02	0,41	-0,28	0,37	0,49	0,23	-0,22	-0,04
%N-RR	-0,41	0,17	0,56*	0,18	-0,42	-0,51	0,29	0,12
%EXT-RR	-0,56*	0,14	0,52	-0,20	-0,33	-0,51	0,33	-0,06
%CIN-RR	-0,13	0,14	0,04	-0,48	0,54	0,36	-0,008	-0,68**
%DRC-RR	0,33	-0,67*	0,12	-0,20	-0,29	-0,16	0,16	-0,03
P0-RR	0,54	-0,48	-0,27	0,26	-0,50	-0,21	0,05	0,48
VR-RR	0,32	-0,43	-0,08	0,28	-0,61*	-0,41	0,19	0,54
PRI-FXP	1**	-0,47	-0,62*	0,05	0,008	0,48	-0,12	0,18
T50-FXP		1**	-0,09	0,10	0,26	0,10	0,13	0,09
%N-FXP			1**	-0,14	-0,43	-0,51	-0,13	-0,25
%EXT-FXP				1**	-0,19	-0,46	-0,01	0,61*
%CIN-FXP					1**	0,62*	0,02	-0,35
%DRC-FXP						1**	0,02	-0,17
P0-FXP							1**	0,53
VR-FXP								1**

*P<0,05 e **P<0,01

FX = clone FX 3864-PEM; GT = clone GT 1; RR = clone RRIM 600; FXP=clone FX3864-PMB.

TABELA B-5 – Correlações lineares (parte 5)

	PRI-FX	T ₅₀ -FX	%N-FX	%EXT-FX	%CIN-FX	%DRC-FX	P ₀ -FX	V _R -FX
PRI-PR	0,93**	0,02	-0,04	0,31	0,30	0,79**	0,65*	0,78**
T₅₀-PR	0,27	0,57*	-0,50	-0,37	-0,11	0,35	-0,09	0,40
%N-PR	-0,42	-0,19	-0,54	-0,11	-0,90**	-0,01	0,02	0,34
%EXT-PR	0,72**	-0,10	-0,22	0,60*	-0,22	0,94**	0,85**	0,96**
%CIN-PR	-0,29	-0,29	-0,44	0,17	-0,82**	0,06	0,28	0,41
%DRC-PR	0,86**	-0,37	0,17	0,62*	0,23	0,80**	0,80**	0,76**
P₀-PR	0,33	0,63*	-0,60*	-0,45	-0,07	0,18	0,05	0,47
V_R-PR	-0,73**	0,56*	-0,67*	-0,82**	-0,55*	-0,68**	-0,64*	-0,30

	PRI-GT	T ₅₀ -GT	%N-GT	%EXT-GT	%CIN-GT	%DRC-GT	P ₀ -GT	V _R -GT
PRI-PR	0,88**	0,43	0,56*	0,62*	0,52	0,92**	0,78**	0,53
T₅₀-PR	0,38	0,82**	0,13	0,30	0,35	0,47	0,75**	0,89**
%N-PR	-0,06	-0,06	-0,21	0,32	-0,04	0,008	-0,16	0,004
%EXT-PR	0,90**	0,48	0,57*	0,67*	0,80**	0,89**	0,64*	0,46
%CIN-PR	0,003	-0,19	-0,13	0,31	-0,02	0,08	-0,29	-0,26
%DRC-PR	0,86**	0,11	0,67*	0,66*	0,56*	0,79**	0,54	0,24
P₀-PR	0,29	0,57*	-0,18	0,24	-0,04	0,61*	0,51	0,51
V_R-PR	-0,67*	0,07	-0,81**	-0,34	-0,66*	-0,37	-0,37	-0,08

	PRI-RR	T ₅₀ -RR	%N-RR	%EXT-RR	%CIN-RR	%DRC-RR	P ₀ -RR	V _R -RR
PRI-PR	0,62*	0,02	-0,56*	-0,63*	-0,40	0,19	0,84**	0,90**
T₅₀-PR	-0,05	0,64*	0,42	-0,72**	-0,23	-0,13	0,35	0,38
%N-PR	0,49	-0,07	-0,13	-0,05	-0,62*	-0,80**	0,16	0,05
%EXT-PR	0,83**	-0,07	-0,52	-0,74**	-0,88**	-0,01	0,96**	0,95**
%CIN-PR	0,71**	-0,20	-0,44	0,04	-0,66*	-0,68**	0,27	0,16
%DRC-PR	0,76**	-0,37	-0,74**	-0,40	-0,55*	0,19	0,80**	0,84**
P₀-PR	0,30	0,64*	-0,16	-0,56*	-0,03	-0,23	0,47	0,48
V_R-PR	-0,24	0,61*	0,36	0,15	0,29	-0,61*	-0,39	-0,48

	PRI-PR	T ₅₀ -PR	%N-PR	%EXT-PR	%CIN-PR	%DRC-PR	P ₀ -PR	V _R -PR
PRI-PR	1**							
T₅₀-PR	0,33	1**						
%N-PR	-0,23	0,07	1**					
%EXT-PR	0,75**	0,27	0,27	1**				
%CIN-PR	-0,11	-0,30	0,87**	0,39	1**			
%DRC-PR	0,88**	-0,06	0,09	0,82**	0,17	1**		
P₀-PR	-0,58*	0,66*	-0,01	0,24	-0,13	0,18	1**	
V_R-PR	-0,50	0,27	0,39	-0,51	0,16	-0,74**	0,39	1**

*P<0,05 e **P<0,01

FX = clone FX 3864-PEM; GT = clone GT 1; RR = clone RRIM 600; FXP=clone FX3864-PMB.

ANEXO I

1) Análise de variância (ANAVA Dois Critérios). Para o cálculo, são utilizadas as seguintes equações¹³⁴:

$$a) \bar{X}_{i.} = \frac{\sum X_{i.}}{r}$$

b) Graus de liberdade:

$$gl_{\text{trat}} = t-1$$

$$gl_{\text{blocos}} = r-1$$

$$gl_{\text{erro}} = (t-1).(r-1)$$

c) A soma de quadrados:

$$SQ_{\text{trat}} = \frac{X_{i.}^2}{r} - \frac{X_{..}^2}{r.t}; \quad SQ_{\text{bloco}} = \frac{X_{.j}^2}{t} - \frac{X_{..}^2}{r.t}; \quad SQ_{\text{total}} = X_{ij}^2 - \frac{X_{..}^2}{r.t}$$

$$SQ_{\text{erro}} = SQ_{\text{total}} - SQ_{\text{trat}} - SQ_{\text{blocos}}$$

d) O quadrado médio:

$$QM_{\text{trat}} = SQ_{\text{trat}}/gl_{\text{trat}}$$

$$QM_{\text{blocos}} = SQ_{\text{blocos}}/gl_{\text{blocos}}$$

$$QM_{\text{erro}} = SQ_{\text{erro}}/gl_{\text{erro}}$$

e) O valor da estatística F:

$$F_{\text{trat}} = QM_{\text{trat}}/QM_{\text{erro}}$$

$$F_{\text{blocos}} = QM_{\text{blocos}}/QM_{\text{erro}}$$

Sendo:

X_{ij} : observações individuais

i: refere-se aos tratamentos (1; 2; 3; ...; t)

j: refere-se aos blocos (1; 2; 3 ...; r)

r.t : número de unidades experimentais

$X_{i.}$: totais de tratamentos

$X_{.j}$: totais de blocos

$X_{..}$: total geral

SQ : soma dos quadrados

2) O coeficiente de correlação de Pearson calcula-se segundo a seguinte fórmula¹³⁵:

$$r = \frac{n \sum X_i Y_i - (\sum X_i)(\sum Y_i)}{\sqrt{[n \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2][n \sum Y_i^2 - (\sum Y_i)^2]}}$$

3) O coeficiente de determinação (R^2), usado para julgar a adequação do modelo de regressão, é dado pela equação¹³⁵:

$$R^2 = \frac{\hat{\beta}_2 \sum y_i x_{2i} + \hat{\beta}_3 \sum y_i x_{3i}}{\sum y_i^2}$$

4) O coeficiente de variação experimental (C.V%) é definido como a razão entre o desvio padrão de uma amostra e a sua média, como mostra a equação:

$$C.V. (\%) = \frac{\sigma}{\bar{X}} \cdot 100$$

ANEXO II

Frequências e atribuições das bandas identificadas nos espectros de FTIR para a cadeia de *cis* 1,4-poli-isopreno³⁴.

FREQUÊNCIA ³⁴	ATRIBUIÇÃO ³⁴
3114	ν_{ass} (C=C)
3036	ν_s (=C-H)
2962	ν_{ass} C-H no CH ₃
2925	ν_{ass} C-H no -CH ₂ -
2912	ν_s C-H no CH ₃
2854	ν_s C-H no -CH ₂ -
2726	ν -CH ₂ -C=(CH ₃)
1663	ν_s C=C
1450	δ -CH ₂ -
1432	δ_s -CH ₃
1375	δ_s -CH ₃
1362	-CH ₂ bending
1324	δ (=CH) no plano
1309	-CH ₂ - twist
1287	C-H bending
1244	-CH ₂ - twist
1125 ou 1128	C-H bending no plano ou ν (C-C) <i>cis</i> ou CH ₂ wag
1091	Estiramento C-CH ₂ -
1038	-CH ₃ rock
1015	Estiramento -C-CH ₂ -
985	Estiramento -C-CH ₃
889	-CH ₃ wag -C-H do CH ₂ =C(CH ₃)
837	δ C=C-H
764	-CH ₂ rock -C(CH ₃)=CH-
741	-CH ₂ rock -C(CH ₃)=CH-
573	(R) ₂ C=CH ₂ twisting
506	<i>cis</i> -RCH=CH-R twisting
488	=CC ₂ rocking