

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

**“ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA  
NAS PROPRIEDADES DA BORRACHA NATURAL DOS  
NOVOS CLONES DE SERINGUEIRA RRM 711, RRM 926 E  
RRM 937”**

**Maycon Jhony Silva\***

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA.

**Orientador (a): Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso**

**\* bolsista (FAPESP)**

**São Carlos - SP  
2017**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Maycon Jhony Silva, realizada em 07/12/2017:

---

Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
Embrapa

---

Profa. Dra. Mariselma Ferreira  
UFABC

---

Profa. Dra. Elaine Cristina Paris  
Embrapa

*Aos meus pais, Dete e João, que sempre me incentivaram nesta caminhada. Nos momentos de dificuldades foram o suporte para que os meus sonhos se tornassem realidade.*

*“A verdadeira viagem de descobrimento não  
consiste em procurar novas paisagens, mas em ter  
novos olhos”.*

*Marcel Proust*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus, pela oportunidade concedida de trilhar novos caminhos.

Ao Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso e a Dra. Maria Alice Martins pela orientação, pela confiança e pelas inúmeras contribuições na minha formação como profissional e ser humano.

As professoras Dra. Clelia Mara de Paula Marques e Dra. Andreia Francisco Afonso, que durante a minha caminhada na graduação e no mestrado sempre estavam por perto me incentivando nos momentos difíceis e compartilhando seus conhecimentos.

Aos meus irmãos Elen, Pablo e Gabriel, que mesmo com a distância não mediram esforços para se fazerem presentes.

Aos meus sobrinhos Kaylani, Yan, João Miguel, Manu, Helena e Arthur pelos inúmeros momentos de alegria.

A todos os amigos que São Carlos me trouxe, em especial a Fábria (tata), Jocely, Luane, Kátia, Deborah, Eduardo, Wagner, Pedro, Henrique, Paola, Edson, Mayara e Priscila pelo companheirismo em todos os momentos que precisei.

A todos os funcionários e colaboradores da Embrapa Instrumentação, por propiciarem um excelente ambiente de trabalho, em especial à Alice, Adriana, Silviane, Milene, Suzane e Joana, pelo suporte, paciência e competência no dia a dia de trabalho.

Aos amigos de sala da Embrapa Instrumentação, em especial Anny pela amizade, incentivo e companheirismo nesses anos de trabalho e ao Rogério, que pelo pouco tempo que convivi compartilhou seus conhecimentos de forma plena.

Aos estagiários do laboratório de látex e borracha natural Carolina, Otávio, José, Letícia e em especial a Joyci pelo compartilhamento e dedicação nos auxílios nos ensaios.

Ao Gilberto Batista de Souza da Embrapa Pecuária Sudeste, pela colaboração e auxílio nas análises de minerais e teor de nitrogênio.

À empresa Quirino Borrachas, na pessoa do Sr. Umberto, pela disponibilidade na utilização do laboratório para realização das análises de plasticidade Wallace e viscosidade Mooney.

Ao Dr. Erivaldo José Scaloppi Júnior e estagiários, do Centro de Seringueira e Sistemas Agroflorestais, pela atenção e auxílio durante as coletas do látex.

A todas secretárias do PPGQ – UFSCar, em especial a Cristina.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos (PPGQ-UFSCar) e à Embrapa Instrumentação, pela oportunidade de cursar o mestrado.

À CAPES e à FAPESP (Processo: 2015/17081-9) pela concessão da bolsa.

## LISTA DE ABREVIATURAS

EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
BN	Borracha Natural
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
DRC	<i>Dry Rubber Content</i> (Conteúdo de borracha seca)
TSC	<i>Total Solid Content</i> (Conteúdo de Sólidos Totais)
ZP	Potencial Zeta
DLS	Espalhamento dinâmico de luz
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
P <sub>0</sub>	Plasticidade Wallace
P <sub>30</sub>	Plasticidade Wallace após degradação térmica
PRI	Índice de retenção de plasticidade
V <sub>R</sub>	Viscosidade Mooney
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
RMN	Ressonância magnética nuclear
TG	Termogravimetria
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea

## LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – Composição do látex recém coletado .....	6
TABELA 2.2 – Composição da borracha natural seca obtida por coagulação ácida...8	
TABELA 2.3 – Parentais dos novos clones estudados RRIM 711, RRIM 926, RRIM 937 e RRIM 600 (testemunha).....	11
TABELA 4.1 – Sequência de reinserção dos extratos na borracha natural – clone RRIM 937.....	26
TABELA 4.2 Descrição da amostra e do método de coagulação utilizado para obtenção da borracha natural (clone RRIM 600).....	26
TABELA 5.1 – Média, desvio padrão e agrupamento estatístico dos valores encontrados para teor de borracha seca (DRC) e teor de sólidos totais (TSC) para os novos clones RRIM 711, RRIM 926, RRIM 937 e o clone RRIM 600 (controle).....	32
TABELA 5.2 – Média e desvio padrão das parcelas para o tamanho médio efetivo das partículas de borracha natural dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle).....	33
TABELA 5.3 – Resultados da comparação entre os clones e as coletas pela análise de variância com medidas repetidas e testes de comparações múltiplas de Duncan ou Games-Howell a partir dos resultados obtidos para cada parcela. ....	45
TABELA 5.4 – Correlações de Pearson que apresentaram significância na comparação das propriedades avaliadas dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle).....	46
TABELA 5.5 – Correlações de Pearson que apresentaram significância na comparação entre as propriedades e a composição avaliada dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle).....	47
TABELA 5.6 – Valores obtidos para a transição vítrea das parcelas da borracha natural dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle). ....	51
TABELA 5.7 – Teor de gel para cada clone nas duas coletas. ....	59
TABELA 5.8 – Propriedades tecnológicas da borracha natural em função do método de coagulação – clone RRIM 600. ....	64
TABELA 5.9 – Plasticidade Wallace ( $P_0$ ), índice de retenção de plasticidade (PRI) e teor de extrato acetônico (%) para os diferentes tempos de extração dos constituintes não borracha solúveis em acetona – RRIM 600.....	65



TABELA 5.10 – Plasticidade Wallace ( $P_0$ ), índice de retenção de plasticidade (PRI) e teor de extrato acetônico (%) para os diferentes tempos de extração dos constituintes não borracha solúveis em acetona – RRIM 937.....	65
TABELA A.1 - Estimativa de produção média ao longo dos 3 primeiros anos de sangria e percentagens de ganhos em relação ao clone RRIM 600 (controle) referentes ao primeiro ano do período de imaturidade e adulto.....	80
TABELA A.2 – Perímetros médios anuais do caule em centímetros e percentagens de ganhos em relação ao RRIM 600 (controle)(IAC, 2015).....	80
TABELA A.3 – Representação esquemática da disposição das árvores em cada parcela. ....	81
TABELA B.1 – Atribuições do FTIR para borracha natural e sintética.....	82
TABELA AP.1 – Média, desvio padrão, teste de comparações múltiplas de Duncan (agrupamento das médias) e diferença obtida entre as coletas em porcentagem para plasticidade Wallace – Wallace ( $P_0$ ), índice de retenção de plasticidade – % (PRI), tamanho de partículas – nm (TP), potencial Zeta – mV (ZP) e viscosidade Mooney – Mooney (VR).....	83
TABELA AP.2 – Média, Desvio padrão, teste de comparações múltiplas de Duncan/Games-Howell – heterogeneidade de variância (agrupamento das médias) e diferença obtida entre as coletas em porcentagem para o teor de cinzas – % (C), teor de extrato acetônico – % (E.A) e teor de nitrogênio – % (N).....	84
TABELA AP.3 – Média, Desvio padrão, teste de comparações múltiplas e diferença obtida entre as coletas em porcentagem para os teores em ppm de cálcio (Ca), cobre (Cu), ferro (Fe), potássio (K), manganês (Mn), zinco (Zn), potássio (P), magnésio (Mg) e sódio (Na).....	85

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Panorama da produção e consumo mundial de borracha natural no ano de 2014. ....	2
FIGURA 1.2 – Principais estados brasileiros produtores de borracha natural em 2016. ....	3
FIGURA 2.1 – Identificação das frações de látex após a centrifugação. As frações estão divididas da seguinte forma: 1-3: fase de borracha; 4: partículas Frey-Wyssling; 5: soro e 6 a 11: constituem as frações de fundo, sendo a fração 8 os lutóides .....	7
FIGURA 2.2 – Representação dos modelos propostos para a interface das partículas de borracha de látex com os fosfolipídios e proteínas . ....	8
FIGURA 2.3 – Estrutura proposta para a cadeia polimérica da borracha natural.....	9
FIGURA 2.4 – Representação da cadeia polimérica da borracha natural com o grupo $\alpha$ terminal .....	10
FIGURA 4.1 - Extração do látex da seringueira (A) e o látex coletado e estabilizado com $\text{NH}_4\text{OH}$ (B).....	18
FIGURA 5.1 – Representação da fenologia da seringueira durante os 12 meses do ano no planalto paulista.....	29
FIGURA 5.2 – Dados climáticos médios dos meses de março de 2016 (preto) e fevereiro de 2017 (vermelho) na cidade de Votuporanga – SP. Os números no eixo X representam as médias das medidas feitas a cada três dias do mês que foi realizada a coleta .....	30
FIGURA 5.3 – Valor médio e desvio padrão das parcelas (1° coleta) para o conteúdo de borracha seca (DRC) e sólidos totais (TSC) dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle).....	31
FIGURA 5.4 – Distribuição do tamanho de partículas por intensidade dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle) para as duas coletas realizadas.....	32
FIGURA 5.5 – Valor médio e desvio padrão das parcelas de cada coleta do potencial Zeta dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle). ....	34
FIGURA 5.6 – Valor médio e desvio padrão do teor de nitrogênio das parcelas dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle)....	35

FIGURA 5.7 – Valor médio e desvio padrão do teor de cinzas das parcelas dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle)....	36
FIGURA 5.8 – Valor médio e desvio padrão do teor de extrato acetônico das parcelas dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle). .....	37
FIGURA 5.9 – Valor médio e desvio padrão dos macronutrientes das parcelas dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle)....	38
FIGURA 5.10 – Valor médio e desvio padrão dos micronutrientes das parcelas dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle)....	39
FIGURA 5.11 – Valor médio e desvio padrão da plasticidade Wallace ( $P_0$ ) e da viscosidade Mooney ( $V_R$ ) das parcelas dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle).....	41
FIGURA 5.12 – Viscosidade Mooney ( $V_R$ ) por plasticidade Wallace ( $P_0$ ) das parcelas dos quatro clones estudados (2ª coleta). .....	41
FIGURA 5.13 – Valor médio e desvio padrão do índice de retenção de plasticidade (PRI) das parcelas dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle). .....	43
FIGURA 5.14 – Curvas de TG/DTG da borracha natural dos novos clones RRIM 711, RRIM 926, RRIM 937 e do RRIM 600 (controle) em atmosfera inerte, 10°C/min. ....	49
FIGURA 5.15 – Curvas de TG/DTG da borracha natural dos novos clones RRIM 711, RRIM 926, RRIM 937 e do RRIM 600 (controle) em atmosfera oxidativa, 10°C/min.	50
FIGURA 5.16 – Curvas de DSC das parcelas da borracha natural dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle). .....	51
FIGURA 5.17 – Espectros de FTIR das parcelas da borracha natural dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle). .....	52
FIGURA 5.18 – Estrutura química das unidades cis-1,4 poliisopreno, presentes na composição da borracha natural. ....	53
FIGURA 5.19 – Espectros de $^{13}\text{C}$ – RMN e $^1\text{H}$ – RMN, respectivamente da borracha natural dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle). .....	53
FIGURA 5.20 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento no regime permanente para o látex de seringueira dos diferentes clones coletados em fevereiro de 2017. ....	54

FIGURA 5.21 – Módulo de armazenamento em cisalhamento ( $G'$ ) e módulo de perda em cisalhamento ( $G''$ ) em função da frequência angular para o látex de seringueira dos diferentes clones coletados em fevereiro de 2017. ....	55
FIGURA 5.22 – Curvas de $G'$ e $G''$ para um dado polímero, indicando como a frequência se desloca com a variação do peso molecular e da distribuição de peso molecular (BRETAS e D'ÁVILA, 2010).....	55
FIGURA 5.23 – Módulo de armazenamento em cisalhamento ( $G'$ ) e módulo de perda em cisalhamento ( $G''$ ) em função da frequência angular da borracha natural dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle), 1° coleta.....	57
FIGURA 5.24 – Módulo de armazenamento em cisalhamento ( $G'$ ) e módulo de perda em cisalhamento ( $G''$ ) em função da frequência angular da borracha natural dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle), 2° coleta.....	57
FIGURA 5.25 – Módulo de armazenamento em cisalhamento ( $G'$ ) em função da frequência angular da borracha natural dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle) da 1° coleta e 2° coleta, respectivamente. ....	58
FIGURA 5.26 – Viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) em função da frequência angular da borracha natural dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle) da 1° coleta e 2° coleta, respectivamente.....	59
FIGURA 5.27 – Viscosidade complexa reduzida ( $\eta^*/\eta_0$ ) em função da frequência angular reduzida ( $\omega/\omega_0$ ) da borracha natural dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle) da 1° coleta e 2° coleta, respectivamente. ....	60
FIGURA 5.28 – Módulo de perda em cisalhamento ( $G''$ ) em função do módulo de armazenamento em cisalhamento ( $G'$ ) da borracha natural dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle) da 1° coleta e 2° coleta, respectivamente.....	61
FIGURA 5.29 – Plasticidade Wallace ( $P_0$ ) e índice de retenção de plasticidade (PRI) da borracha natural em função do método de coagulação – clone RRIM 600.....	62
FIGURA 5.30 – Curvas de TG/DTG da borracha natural em atmosfera inerte, 10°C/min – clone RRIM 600.....	64

FIGURA 5.31 – Reinserção dos extratos na borracha natural dos clones RRIM 937 e RRIM 600. ....	66
--	----

## RESUMO

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA NAS PROPRIEDADES DA BORRACHA NATURAL DOS NOVOS CLONES DE SERINGUEIRA RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937. O Brasil, que já foi o maior produtor de borracha natural do mundo, enfrenta um déficit na sua produção, o que resultou na necessidade de pesquisar variedades clonais de seringueira com alta produtividade e qualidade adaptadas a diferentes áreas. Diante deste cenário, este trabalho buscou avaliar a composição química e as propriedades da borracha natural dos novos clones, o efeito do método de coagulação no látex dos clones RRIM 600 e RRIM 937 e a influência dos constituintes não-borracha solúveis em acetona nas propriedades de plasticidade Wallace ( $P_0$ ) e índice de retenção de plasticidade (PRI). As amostras foram avaliadas através dos ensaios físico-químicos, térmicos e reológicos de: DRC, TSC, distribuição do tamanho de partículas e potencial Zeta, FTIR, RMN, determinação de macro e micronutrientes por ICP-OES, teor de extrato acetônico, teor de cinzas, teor de nitrogênio, plasticidade Wallace, índice de retenção de plasticidade, viscosidade Mooney, termogravimetria, DSC e comportamento reológico. A partir dos resultados obtidos foi feita uma análise de variância com medidas repetidas e testes de comparações múltiplas para avaliar o comportamento dos clones em relação às parcelas e às coletas. Para avaliar as correlações das variáveis foi utilizada a correlação de Pearson. Os resultados mostraram que houve mais variações entre os clones e as coletas na composição do que nas propriedades. A borracha produzida pelos novos clones apresentou bom desempenho considerando os padrões estabelecidos pelas normas, exceto o clone RRIM 711 que apresentou as maiores variações nas propriedades e valores inferiores aos demais. Todos os clones mostraram uniformidade na avaliação térmica, sendo que em atmosfera inerte a decomposição ocorreu em única etapa com temperatura de início de degradação variando entre 275–280 °C e em atmosfera oxidativa ocorreu em três etapas com a temperatura de início de degradação variando entre 210–220 °C. Os espectros de RMN e FTIR mostraram que a estrutura da borracha natural para todos os clones estudados possui majoritariamente a forma cis-1,4-poli-isopreno. O método de coagulação alterou as propriedades da borracha natural e a extração dos constituintes não-borracha solúveis em acetona afetou diretamente os valores de PRI.

## ABSTRACT

STUDY OF THE INFLUENCE OF CHEMICAL COMPOSITION ON THE PROPERTIES OF THE NATURAL RUBBER FROM THE NEW RUBBER TREE'S CLONES RRIM 711, RRIM 926 AND RRIM 937. Brazil, that already was the largest producer of natural rubber in the world, faces a deficit in its production, what has resulted in the necessity to research of clonal varieties of rubber trees with high quality and productivity adapted to different areas. In view of this scenario, this study sought to evaluate the chemical composition and as properties from natural rubber of the new clones the effect of the coagulation method on the latex clones RRIM 600 and RRIM 937 and the influence of the non-rubber constituents soluble in acetone in properties of plasticity Wallace ( $P_0$ ) and plasticity retention index (PRI). The samples were evaluated by physical-chemical, thermal and rheological tests of: DRC, TSC, particle size distribution and Zeta potential, FTIR, NMR, determination of macro and micronutrients by ICP-OES, acetone extract content, ash, nitrogen content, Wallace plasticity, plasticity retention index, Mooney viscosity, thermogravimetry, DSC and rheological behavior. From the obtained results a variance analysis with repeated measures and tests of multiple comparisons was made to evaluate the behavior of the clones in relation to the plots and the collections. Pearson's correlation was used to evaluate the correlations of the variables. The results showed that there were more variations between the clones and the collections in the composition than in the properties. The rubber produced by the new clones presented good performance considering the standards established by the norms, except the clone RRIM 711 that presented the greatest variations in properties and lower values than the others. All clones showed uniformity in the thermal evaluation, and in the inert atmosphere the decomposition occurred in a single stage with a temperature of beginning of degradation varying between 275–280 °C and in oxidative atmosphere occurred in three stages with the temperature of beginning of degradation varying between 210–220 °C. The NMR and FTIR spectra have shown that the natural rubber structure for all the clones studied has mostly the cis-1,4-polyisoprene form. The coagulation method altered the properties of the natural rubber and the extraction of the non-rubber constituents soluble in acetone directly affected the PRI values.

## Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO.....	5
2.1	<i>Hevea brasilienses</i> .....	5
2.2	Látex de borracha natural .....	6
2.2.1	Partículas de borracha de látex .....	7
2.3	Borracha natural.....	8
2.3.1	Clones de borracha natural .....	11
3	OBJETIVOS.....	16
3.1	Objetivo .....	16
3.2	Objetivos específicos .....	16
4	METODOLOGIA .....	17
4.1	Materiais.....	17
4.2	Coleta e preparação das amostras .....	17
4.2.1	Especificações das condições de sangria e coleta do látex .....	17
4.2.2	Coagulação química e processamento dos coágulos.....	18
4.3	Caracterização do látex.....	18
4.3.1	Conteúdo de borracha seca (DRC) .....	18
4.3.2	Conteúdo de sólidos totais (TSC).....	19
4.3.3	Espalhamento dinâmico de luz (DLS) e potencial Zeta (ZP) .....	19
4.3.4	Caracterizações reológicas do látex sob fluxo cisalhante e regime permanente.....	20
4.4	Caracterização da composição química da borracha natural.....	20
4.4.1	Teor de cinzas (%).....	20
4.4.2	Teor de extrato acetônico (%).....	21
4.4.3	Teor de nitrogênio (%) .....	21
4.4.4	Determinação de macronutrientes e micronutrientes .....	22



4.5	Propriedades tecnológicas e térmicas.....	22
4.5.1	Plasticidade Wallace ( $P_0$ ). Índice de retenção de plasticidade (PRI) e viscosidade Mooney ( $V_R$ ).....	22
4.5.2	Caracterização reológica da borracha natural sob fluxo cisalhante e regime permanente.....	23
4.5.3	Determinação do teor de gel.....	24
4.5.4	Termogravimetria (TG) .....	24
4.5.5	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	24
4.6	Caracterização estrutural .....	25
4.6.1	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) .....	25
4.6.2	Ressonância magnética nuclear (RMN) .....	25
4.7	Estudo do efeito dos constituintes não borracha solúveis em acetona no PRI dos clones: RRIM 600 e RRIM 937 .....	25
4.8	Estudo do efeito de diferentes métodos de coagulação nas propriedades – clone RRIM 600 .....	26
4.9	Análise estatística .....	27
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	28
5.1	Precipitação e Temperatura média .....	28
5.2	Estudo da relação entre a composição química e as propriedades tecnológicas .....	30
5.2.1	Conteúdo de borracha seca (DRC) e teor de sólidos totais (TSC) .....	30
5.2.2	Tamanho e distribuição de partículas e potencial Zeta.....	32
5.2.3	Teor de cinzas, nitrogênio e extrato acetônico .....	34
5.2.4	Análise Elementar.....	37
5.2.5	Plasticidade Wallace ( $P_0$ ), índice de retenção de plasticidade (PRI) e viscosidade Mooney ( $V_R$ ).....	39
5.2.6	Análise Estatística .....	43
5.3	Caraterização térmica e estrutural da borracha natural dos novos clones...47	
5.3.1	Termogravimetria (TG) .....	47

5.3.2	Temperatura de transição vítrea (Tg) .....	50
5.3.3	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) .....	51
5.3.4	Ressonância magnética nuclear.....	52
5.4	Caracterização reológica.....	54
5.4.1	Látex.....	54
5.4.2	Borracha Natural.....	56
5.5	Estudo da influência do método de coagulação .....	61
5.6	Estudo da influência dos constituintes não borracha no P <sub>0</sub> e PRI.....	64
6	CONCLUSÃO .....	67
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	69
	ANEXO A .....	80
	ANEXO B .....	82
	APÊNDICE .....	83

## 1 INTRODUÇÃO

A Borracha Natural (BN) é uma matéria-prima obtida pelo processo de coagulação do látex extraído de vegetais. Apesar da grande variedade de espécies existentes, a *Hevea brasiliensis* [(Willd. Adr. Ex Juss.)Muell.-Arg.], conhecida popularmente como seringueira, é a única que produz em quantidade e qualidade para exploração em níveis de produção industrial (SANTOS e MOTHÉ, 2007).

A borracha natural inicialmente foi relatada por Cristóvão Colombo por volta de 1492 e mais tarde por P d'Anghieria (1525), como um material extraído de uma planta, que era utilizado pelos nativos da América Tropical na fabricação de bolas elásticas e artefatos rudimentares (APABOR; SANTOS e MOTHÉ, 2007).

Os estudos relacionados a esse material tiveram sua primeira publicação somente em meados de 1735 com Charles de la Condamine, que em expedição ao Peru em nome da academia real francesa de ciências fizera suas primeiras observações (SANTOS e MOTHÉ, 2007; SETHURAJ e MATHEW, 1992). A partir dessa publicação inúmeros estudos e aplicações para o material surgiram. Em 1840 uma descoberta feita por Goodyear aumentou as possibilidades de utilização da BN, quando descobriu “acidentalmente” mudança das propriedades da BN com adição de enxofre, processo este denominado de vulcanização (APABOR; SETHURAJ e MATHEW, 1992). Com o desenvolvimento das pesquisas e diante das propriedades apresentadas, a BN passou a ocupar posição de destaque no mercado mundial. Dado a importância gerada, cientistas se debruçaram em pesquisas na busca de conhecer a composição, estrutura, propriedades, e posteriormente a produção de borrachas sintéticas (SANTOS e MOTHÉ, 2007).

Neste contexto, o Brasil da segunda metade do século XIX até a segunda década do século XX foi o maior produtor de BN, chegando à produção de 42 mil toneladas anuais (CASTRO et al., 2009; SANTOS e MOTHÉ, 2007), pois a borracha natural é nativa na Amazônia. Com a revolução industrial em alta e a versatilidade das aplicações da BN, a região norte do país vivenciou uma era de prosperidade econômica e desenvolvimento, uma vez que seringais que eram explorados de forma extrativista não faltavam na região. Este cenário foi se modificando a partir de 1910, quando as exportações oriundas de colônias britânicas chegaram ao mercado. O mercado foi totalmente modificado, após os resultados das pesquisas realizadas pelos ingleses, que em 1876 desenvolveram a partir de enxertia de sementes “levadas” do Brasil, variedades mais resistentes e adaptáveis em outras

regiões (HASSG, 2009; SANTOS e MOTHÉ, 2007). Devido a essa expansão, as exportações foram perdendo competitividade diante dos preços e da produção em relação aos demais países produtores (CASTRO et al., 2009).

Como consequência o Brasil que já foi o principal produtor e exportador de borracha do mundo, até os anos cinquenta do século passado, hoje produz apenas 1,6% da produção mundial, o que é insuficiente para o consumo interno, sendo necessária importação de aproximadamente 55% da borracha consumida no país, Figura 1.1 (Rubber Statistical Bulletin, 2015). Segundo a ABRABOR (2017), a previsão é que o Brasil aumente aproximadamente 9% da sua produção chegando em 201.000 toneladas e um consumo de 227.000 toneladas, ocorrendo assim uma redução na importação.

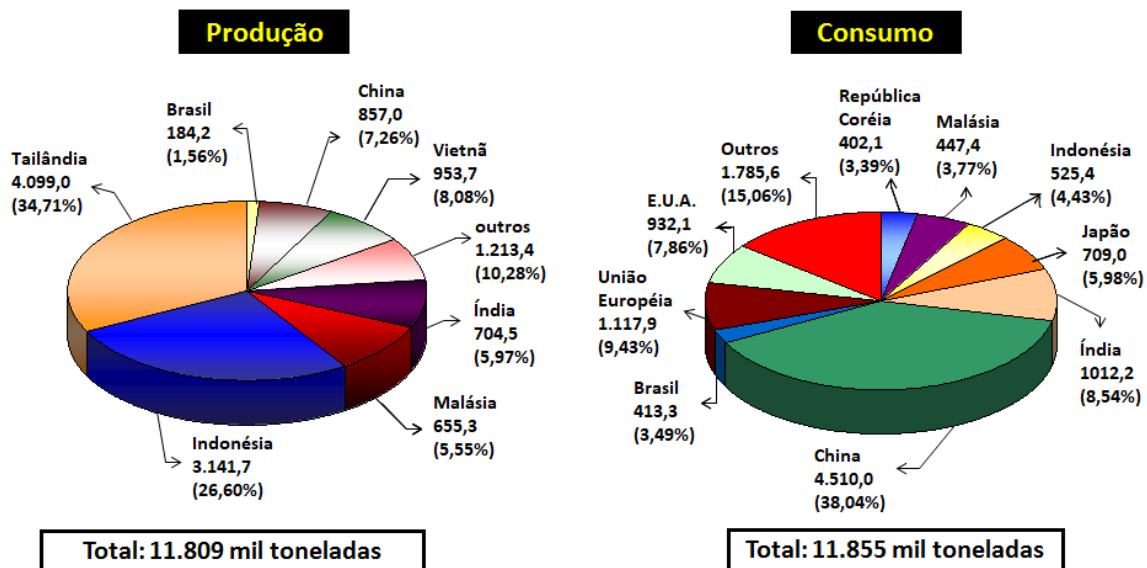


FIGURA 1.1 - Panorama da produção e consumo mundial de borracha natural no ano de 2014 (Rubber Statistical Bulletin, 2015).

De acordo com os dados publicados Rubber Statistical Bulletin em 2015, a Ásia é a principal produtora de látex de *Hevea brasiliensis*. Em relação a todos os países, projeções indicam que em 2025 o consumo de borracha natural crescerá mais que a produção (ABRABOR, 2017).

O Brasil neste cenário possui uma vantagem em consideração aos demais produtores, pois a área apta para plantio para heveicultura é incomparavelmente maior, sendo que o aumento da produção de borracha natural apresenta sinais de recuperação, devido ao aumento da demanda, na qual o Estado

de São Paulo apresenta a maior produção do país (GONÇALVES, 2002; OLIVEIRA et al., 2017).

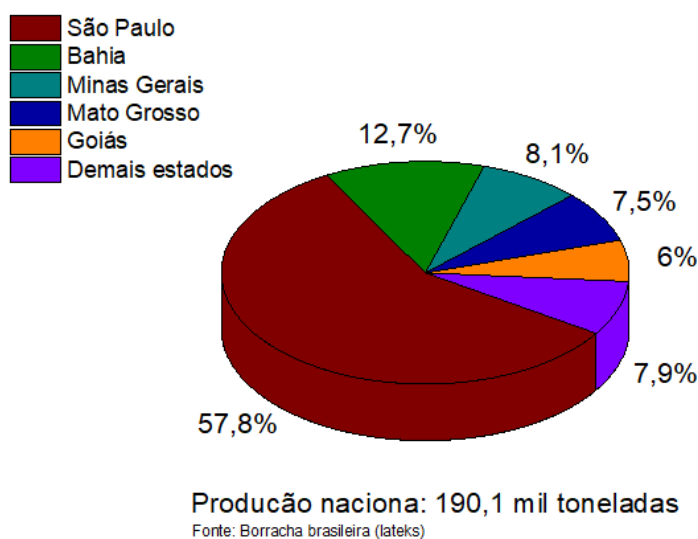


FIGURA 1.2 – Principais estados brasileiros produtores de borracha natural em 2016.

Para que ocorra uma elevação da produção da BN é necessário o aumento da área plantada e o desenvolvimento de novos clones de seringueira adaptáveis em diferentes regiões com alta produtividade e qualidade (GIREESH et al., 2017).

Diversos projetos estão em desenvolvimento no país com intuito de aumentar a produção e melhorar a qualidade da matéria prima produzida. No estado de São Paulo, a Embrapa Instrumentação, unidade da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) e o Instituto Agrônomo (IAC) vêm desenvolvendo projetos para melhoramento genético, obtenção e avaliação de novos cultivares de seringueira que apresentem alta produtividade e qualidade do látex, alto desempenho agrônomo e resistência a doenças ( PRIYADARSHAM et al., 2005; GOLÇALVES et al., 2002; GONÇALVES et al., 2001).

Neste contexto, a produção de borracha natural se torna indispensável em diversos setores e a busca pelo aumento da produção e qualidade do material se caracteriza como um fator de extrema importância no cenário atual. Desta forma, o presente trabalho estudou o comportamento dos clones RRIM 711, RRIM 926, RRIM 937 e RRIM 600 (controle) na busca do entendimento da relação entre a

composição e as propriedades, o que é importante para futuras aplicações e a certificação da qualidade da borracha natural produzida pelos mesmos.

## 2 REVISÃO

### 2.1 *Hevea brasilienses*

A literatura apresenta que, cerca de 2500 espécies de plantas produzem cis-1,4-poliisopreno, porém o látex da seringueira é a fonte comercial de maior importância de borracha natural, pois apresenta produtividade em nível industrial e alta qualidade para inúmeras aplicações (MOOIBROEK e CORNISH, 2000; SAKDAPIPANICH e ROJRUTHAI, 2014). Devido a este fato, algumas pesquisas buscam espécies que possam produzir borracha natural em quantidade e qualidade comparável com a *Hevea brasiliensis* (MOOIBROEK e CORNISH, 2000; SORATANA et al., 2017).

A seringueira pertence ao gênero *Hevea* que compreende onze espécies, sendo todas, membros da família *Euphorbiaceae*. Essa família é conhecida por apresentar outros gêneros importantes, tais como *Ricinus* (mamona) e *Manihot* (mandioca) (GONÇALVES et al., 1990; GONÇALVES et al., 2001). O gênero *Hevea* tem como área de ocorrência a Amazônia brasileira, bem como Bolívia, Colômbia, Peru, Venezuela, Equador, Suriname e Guiana. A seringueira é uma árvore ereta, de crescimento rápido, com um tronco estreito e em seu hábitat natural as árvores podem atingir alturas superiores a 40 metros de altura e viver por longos anos, mas nas plantações de cultivo elas raramente excedem os 25 metros porque o crescimento é reduzido pelas sangrias (técnica utilizada na extração do látex) (GONÇALVES et al., 1990; MARTO, 2007).

A extração de látex da *Hevea brasilienses* ocorre pelo processo denominado sangria, sendo este caracterizado por incisões feitas no tronco da árvore com intuito de “cortar” os vasos laticíferos para a extração do látex (GONÇALVES, 2001). Após a extração, se não for adicionado nenhum agente para preservação do látex ocorre o processo chamado de coagulação natural. Duas hipóteses são discutidas na literatura para explicação deste processo, sendo uma justificada pela reação entre os microrganismos com os compostos não-borracha e a outra um processo bioquímico envolvendo a hidrólise de substâncias lipídicas e reações com os cátions metálicos presentes no látex, ambos os processos causam diminuição do pH de 6 para 5 afetando diretamente o poder de estabilização (GALIANI, 2010; RIPPEL, 2005).

## 2.2 Látex de borracha natural

O látex da *Hevea brasiliensis* é definido como um sistema coloidal, no qual sua composição consiste em uma suspensão de partículas de diversas espécies químicas orgânicas e inorgânicas (WISNIEWSKI, 1983). A composição típica dos componentes borracha e não-borracha no látex recém coletado está representada na Tabela 2.1. A composição dos constituintes não-borracha pode variar de acordo com vários fatores, tais como clone, idade da árvore, solo, estação do ano, etc (HWEE e TANAKA, 1993).

TABELA 2.1 – Composição do látex recém coletado (HWEE, 2014).

Composição	Porcentagem (m/m)
Borracha (hidrocarboneto)	36
Proteínas, aminoácidos e compostos nitrogenados	1,7
Lipídios	1,6
Cinzas	0,5
Carboidratos e outros	1,6
Água	58,6

Os compostos não-borracha presentes no látex estão dissolvidos ou suspensos no meio aquoso do látex, enquanto outros estão adsorvidos na superfície das partículas de borracha. Os componentes principais não-borracha têm sido identificados como sais inorgânicos, aminoácidos, proteínas, lipídios e carboidratos (HWEE e TANAKA, 1993; WISNIEWSKI, 1983). Dos vários constituintes não isoprenos do látex, as proteínas recebem uma atenção especial, pois estão presentes em todas as frações do látex centrifugado, desempenhando as mais diversas funções e participando ativamente na biossíntese do látex (AGOSTINI, 2013).

O látex apresenta três tipos de partículas predominantes: as partículas de borracha, lutóides e o complexo de Frey – Wyssling (FW) (RIPPEL, 2005). A primeira tentativa de separar as frações do látex foi descrita na literatura por COOK e SEKHAR (1954) que mais tarde foi estudada por MOIR (1959), conforme mostra a Figura 2.1.



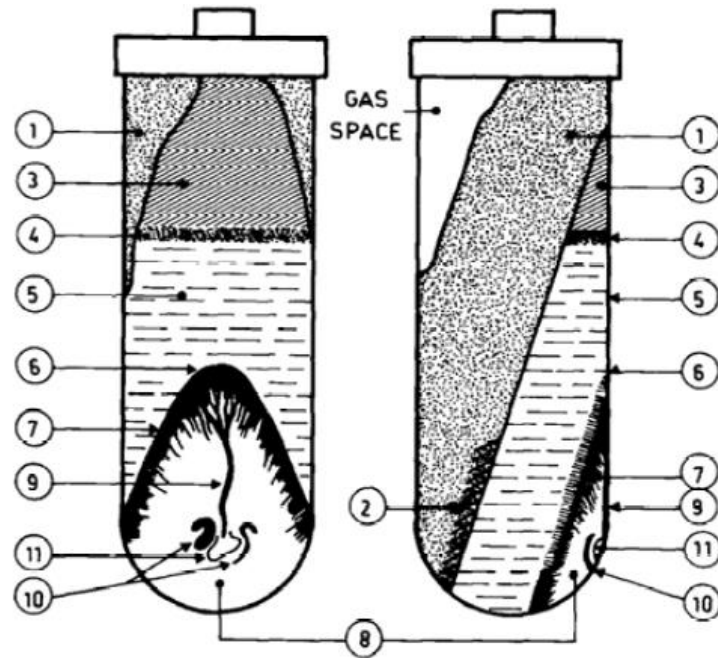


FIGURA 2.1 – Identificação das frações de látex após a centrifugação. As frações estão divididas da seguinte forma: 1-3: fase de borracha; 4: partículas Frey-Wyssling; 5: soro e 6 a 11: constituem as frações de fundo, sendo a fração 8 os lutóides (MOIR, 1959).

### 2.2.1 Partículas de borracha de látex

As partículas de borracha apresentam uma composição majoritária *cis*-1,4-poliisopreno, com uma pequena porcentagem de constituintes não-borracha. As partículas de borracha geralmente apresentam forma de pêra e/ou esféricas com diâmetro podendo variar de 5 nm até 3000nm (RIPPEL, 2005; THEPCHALERM, 2014). Os constituintes não-borracha são oriundos principalmente de proteínas e lipídios, que juntos formam uma membrana que envolve as partículas de borracha, sendo que esta é responsável pela formação de uma carga negativa líquida que confere estabilidade coloidal às partículas no látex não estabilizado (THEPCHALERM, 2014).

Na literatura dois modelos são apresentados para explicar a interação entre os lipídios e proteínas na superfície das partículas de borracha. Segundo COCKBAIN e PHILPOTT (1963) e CORNISH (2001) *apud* THEPCHALERM (2014), os fosfolipídios estão localizados perto das partículas de borracha, enquanto as proteínas são distribuídas entre a fração soro e a interface das partículas de borracha-soro, Figura 2.2 (A). Estudos desenvolvidos por NAWAMAWAT et al.

(2011), propõe um novo modelo que consiste em uma mistura de proteínas e fosfolípidios à volta das partículas de borracha, Figura 2.2 (B).

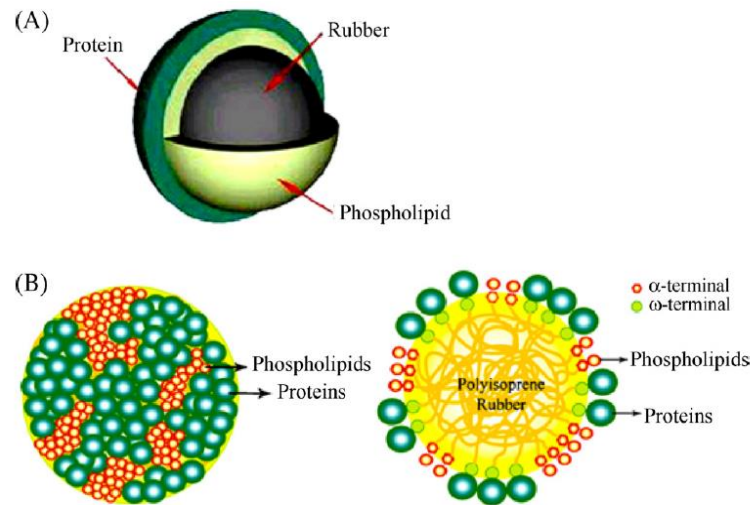


FIGURA 2.2 – Representação dos modelos propostos para a interface das partículas de borracha de látex com os fosfolípidios e proteínas (NAWAMAWAT et al., 2011).

### 2.3 Borracha natural

Durante a obtenção da borracha natural a maior parte dos constituintes não-borracha solúveis em água são perdidos no processo de coagulação, mas uma porcentagem dos lipídios, proteínas, substâncias inorgânicas e outros ficam retidas no material seco. Uma composição média da borracha natural seca é apresentada na Tabela 2.2.

TABELA 2.2 – Composição da borracha natural seca obtida por coagulação ácida (HWEE e TANAKA, 1993).

Composição	Porcentagem (%)
Hidrocarboneto	93,7
Lipídios neutros	2,4
Glicolípídios e fosfolípídios	1,0
Proteínas	2,2
Carboidratos	0,4
Constituintes inorgânicos	0,2
Outros	0,1

A borracha natural possui uma estrutura muito complexa, sendo suas propriedades dependentes de muitos fatores, tais como: clone, variações climáticas, condições de solo, entre outros que influenciam diretamente na qualidade e no processamento da matéria-prima (EJOLLE et al., 2006). Segundo BONFILS e VAYSSE (2003) apud LIENGPAYOON (p. 11-15, 2008), para uma melhor compreensão entre a relação da estrutura e as propriedades uma divisão em três níveis estruturais pode ser feita para a borracha natural, sendo: i) microestrutura que está relacionada com a estrutura química da borracha; ii) mesoestrutura que permite uma compreensão em relação a estrutura macromolecular e gel e iii) a macroestrutura que integra as interações que ocorrem em todo o produto.

Ao longo dos anos diversos autores vêm se dedicando a elucidar a estrutura da borracha natural. Em relação à estrutura da cadeia de cis-1,4-poliisopreno, por meio de vários experimentos de RMN de próton e carbono determinou-se que a estrutura da cadeia polimérica da borracha natural é representada conforme mostra a Figura 2.3.

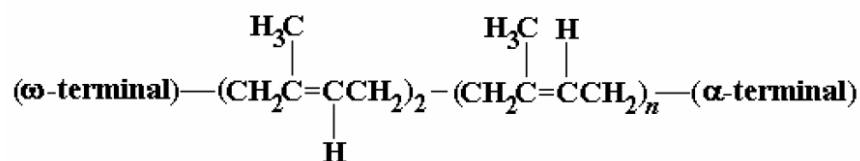


FIGURA 2.3 – Estrutura proposta para a cadeia polimérica da borracha natural (RIPPEL, 2005).

Pela representação acima, a cadeia polimérica é composta por duas unidades trans-1,4-poliisopreno, dois grupos terminais  $\alpha$  e  $\omega$  e n unidades cis-1,4-poliisopreno. Estudos realizados com RMN presumem que o  $\omega$  seja formado por um grupo dimetilalquil modificado contendo grupos funcionais que podem se associar com proteínas e o grupo  $\alpha$  composto por um grupo fosfato que interage por meio de ligações de hidrogênio ou ligações com íons metálicos com fosfolipídios, conforme mostra a Figura 2.4 (SAKDAPIPANICH e ROJRUTHAI, 2014; TANAKA e TARACHIWIN, 2009).

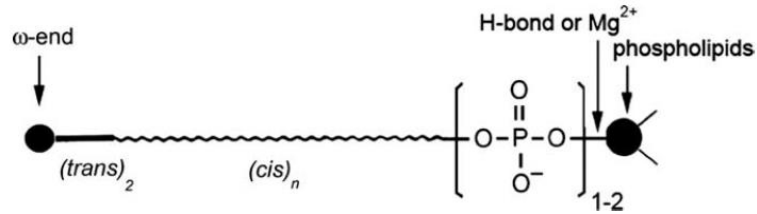


FIGURA 2.4 – Representação da cadeia polimérica da borracha natural com o grupo  $\omega$  terminal (TANAKA e TARACHIWIN, 2009).

A borracha natural possui uma estrutura complexa e na presença de alguns solventes passa a ter um comportamento que apresenta uma fração solúvel composta por macromoléculas de poliisopreno e microagregados (microgel) e uma insolúvel denominada fase gel ou macrogel (EJOLLE et al., 2006). Assim o gel é definido como sendo “uma rede de polímeros formados pelo resultado da reticulação, que geralmente é inchada por solventes convencionais do poliisopreno” (THEPCHALERM, 2014).

Em estudos realizados por TANAKA (2001); TANGPAKDEE e TANAKA, (1997) e TARACHIWIN et al., (2003) a fração gel da borracha sólida é dividida em duas partes, sendo a “*Soft gel*” e a “*hard gel*”. A primeira é formada por ligações de hidrogênio (compostos polares e proteínas) e ligações iônicas (fosfatos oriundos de fosfolípídios com íons de magnésio). A segunda está associada a formação de reticulação covalente devido a inserção de amônia para estabilização do látex.

Segundo RIPPEL (2005), ao realizar uma série de estudos por meio de micrografias analíticas de várias amostras, propôs um mecanismo para a formação do macrogel. A partir dos resultados obtidos pela autora, ligações de hidrogênio (proteínas e compostos oxigenados da cadeia de poliisopreno) e ligações iônicas (grupos oxigenados e cátions metálicos e/ou grupos fosfolípídios com os cátions metálicos) são formadas dando origem ao macrogel, sendo que íons de  $\text{Ca}^{2+}$  são os principais responsáveis pela reticulação, refutando a ideia de que os íons de  $\text{Mg}^{2+}$  atuavam mais efetivamente como proposto pelos autores citados acima. Reticulações adicionais podem ocorrer com as membranas fosfolipoprotéicas presentes na BN sólida e envolvendo cátions e fosfolípídios, proteínas e/ou carboxilatos.

### 2.3.1 Clones de borracha natural

O desenvolvimento de novos clones leva cerca de três décadas considerando todo o processo de cruzamento, plantação, avaliação e pôr fim a recomendação para plantio em larga escala (GIREESH et al., 2017; GONÇALVES, 1998).

Considerando que a borracha natural corresponde cerca de 42% do consumo mundial de elastômero (grande parte é utilizada para a produção de pneus) (ROLERE et al., 2016) e o atual contexto de produção versus consumo, pesquisas na área de desenvolvimento de novos cultivares e avaliação da matéria-prima produzida são consideradas estratégicas para que ocorra uma autossuficiência na produção e qualidade nos anos vindouros.

Segundo GONÇALVES et al (p. 27, 2001), *“um clone se constitui de um grupo de plantas obtidas através da propagação vegetativa de uma planta matriz, sendo que todas as árvores de um clone possuem a mesma constituição genética, responsável pela uniformidade existente entre elas”*. Os clones são produzidos pela enxertia, no qual as novas árvores formadas apresentam diferenças em diversos aspectos, como por exemplo, na produção, qualidade do material e resistência (GONÇALVES e MARQUES, 2008).

Os clones apresentam uma grande importância no cenário de desenvolvimento do setor da heveicultura, pois apresentam grande uniformidade nas características agrônômicas e nas propriedades do látex produzido (GONÇALVES, 1998; GONÇALVES et al., 2001). A Tabela 2.3 apresenta os parentais dos clones estudados neste trabalho.

TABELA 2.3 – Parentais dos novos clones estudados RRIM 711, RRIM 926, RRIM 937 e RRIM 600 (testemunha) (MYDIN e SARASWATHYAMMA, 2005).

Clone	Parentais
RRIM 711	RRIM 605 X RRIM 71
RRIM 926	PB5/51 X RRIM 623
RRIM 937	PB5/51 X RRIM 703
RRIM 600	Tjir 1 x PB 86

RRIM (Rubber Research Institute of Malaysia) – Malásia; Tjir (Tjirandji) – Indonésia; PB (Proefstation voor Rubber – Indonésia .

Diversos estudos vêm sendo realizados com intuito de selecionar novos clones adaptados a diferentes regiões do país e na busca pela compreensão do comportamento das propriedades do látex e da borracha natural. As avaliações têm mostrado o comportamento da matéria prima ao longo dos períodos fenológicos da planta, variações climáticas, tipo de sangria, entre outras, com o objetivo de selecionar os melhores clones para registro junto ao órgão governamental responsável e desenvolver novas aplicações para melhor aproveitamento deste bioproduto renovável (YIP, 1990; FERREIRA, 1999; MORENO, 2002; FERREIRA et al., 2002; PRIYADARSHAM et al., 2005; DALL'ANTONIA et al., 2006; MARTINS et al., 2007; GONÇALVES et al., 2007; GALIANI et al., 2011; MORENO et al., 2013; SILVA et al., 2015).

Na avaliação do látex e da borracha natural alguns ensaios são considerados padrões para avaliação da qualidade do material produzido, tais como conteúdo de borracha seca (DRC), teor de cinzas, teor de nitrogênio, teor de extrato acetônico, plasticidade Wallace ( $P_0$ ), índice de retenção de plasticidade (PRI) e viscosidade Mooney ( $V_R$ ).

A parceria estabelecida entre a Embrapa Instrumentação e o IAC tem gerado inúmeros frutos na obtenção de novos clones que apresentam alta produtividade e qualidade. A avaliação do látex e da borracha natural é considerada uma etapa de grande importância para o registro dos clones, pois junto com as informações agronômicas é possível inferir sobre a qualidade das árvores estudadas e da matéria-prima produzida.

Dentro dos projetos desenvolvidos nessa parceria foram avaliadas as propriedades tecnológicas, físico-químicas e térmicas de inúmeros clones, sendo que com os resultados foi possível realizar a recomendação para plantio e o registro no Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) de oito clones IACs (IAC 15, IAC 41, IAC 56, IAC 40, IAC 35, IAC 300, IAC 301 e IAC 302), dezenove clones da série IAC 400 (IAC 400, IAC 401, IAC 402, IAC 403, IAC 404, IAC 405, IAC 406, IAC 407, IAC 408, IAC 409, IAC 410, IAC 411, IAC 412, IAC 413, IAC 414, IAC 415, IAC 416, IAC 417 e IAC 418) e nove clones da série IAC 500 (IAC 500, IAC 501, IAC 502, IAC 503, IAC 505, IAC 506, IAC 511, e IAC 512) (MAPA).

O estudo realizado por YIP (1990) demonstra a importância da caracterização e avaliação das propriedades do látex e da borracha natural, pois nem sempre clones que apresentam boas características agronômicas e de

produção geram matéria-prima de qualidade. No desenvolvimento do estudo, foram caracterizados 43 clones recomendados para o plantio pelo Instituto de Pesquisa de Borracha da Malásia (RRIM) a partir dos ensaios considerados padrões e análise elementar. Os resultados obtidos mostraram que todas as propriedades avaliadas tiveram variações de acordo com a origem do clone. A borracha produzida pelos clones RRIM apresenta viscosidade menor em relação aos clones PB, que tendem a apresentar viscosidade maior, sendo assim considerada mais dura.

MORENO (1998) realizou a caracterização do látex e da borracha de quatro clones (GT 1, PB 235, IAN 873 e RRIM 600) plantados na região de Matão – SP. O látex e borracha produzida pelos clones foram avaliados pelos ensaios padrões pelo período de 12 meses. De acordo com os resultados, os ensaios de DRC, teor de cinzas, teor de extrato acetônico,  $P_0$  e  $V_R$  apresentaram a maior influência em relação as condições climáticas. Também, o látex mostrou-se suscetível principalmente com o nível de precipitação. Todas as propriedades apresentaram variações ao longo dos 12 meses, e os clones tiveram comportamentos distintos em relação as variações ambientais, sendo esta uma consequência das características genéticas dos clones.

FERREIRA et al. (2002) realizou um estudo com quatro clones plantados na região de Presidente Prudente – SP por um período de 6 meses. Durante esse período, determinou o DRC, teor de nitrogênio, teor de cinzas e a correlação entre a  $V_R$  e  $P_0$ . Os resultados mostraram que há uma dependência das propriedades com as variações climáticas, tipo de clone e a frequência de sangria ao longo dos meses avaliados, caracterizando assim de extrema importância da avaliação das propriedades padrões para determinar a qualidade do material produzido. Também, foi encontrada uma correlação linear ( $r=0,80$ ) entre as propriedades  $P_0$  e  $V_R$ , sendo as borrachas estudadas consideradas como duras.

Segundo a avaliação e o monitoramento feito por MORENO et al. (2007) do DRC, teor de nitrogênio e teor de cinzas de seis clones da série IAC durante 23 meses, as propriedades avaliadas apresentaram variações ao longo dos meses e os clones tiveram comportamento semelhante ao longo do monitoramento. Em relação aos valores médios, todos clones apresentaram valores de DRC entre 34,8–39,4 %, teor de nitrogênio entre 0,44–0,53% e teor de cinzas entre 0,22–0,29%. O teor de nitrogênio foi a única propriedade que apresentou valores acima do estipulado pela norma (0,60%) durante períodos consecutivos de anos diferentes.

MARTINS et al. (2008) avaliaram as propriedades térmicas da borracha natural de 4 clones da série IAC. Os resultados mostraram uniformidade na temperatura de degradação tanto em atmosfera inerte como em oxidativa. Também, os clones apresentaram temperatura de transição vítrea semelhante ( $-63^{\circ}\text{C}$ ). Com esses resultados, foi possível avaliar a homogeneidade dos clones em relação as propriedades térmicas.

No estudo do comportamento térmico em atmosfera inerte realizado por SILVA et al. (2013), para os clones PM 10, PC 119 e PB 291 ao longo de 6 meses, os resultados obtidos tiveram comportamento semelhante aos encontrados por MARTINS et al. (2008). Os clones não apresentaram variações ao longo do período de avaliação, tendo uma pequena diferença na temperatura de degradação.

No trabalho de GALIANI et al. (2011), foram avaliados os clones GT 1, PR 255, FX 3864 e RRIM 600 plantados no estado de Mato Grosso pelos ensaios de DRC,  $P_0$ ,  $V_R$  e PRI. Os resultados mostraram que os clones estudados apresentam comportamentos distintos nas propriedades ao longo dos 10 meses de monitoramento, exceto para o DRC. Ao relacionar os valores obtidos com as propriedades tecnológicas, a autora observou que a temperatura e a precipitação influenciaram as variações nas propriedades, porém as características intrínsecas de cada clone levaram as respostas diferentes frente às variações climáticas.

SILVA et al. (2014) estudou a  $P_0$ , PRI,  $V_R$ , teor de cinzas, teor de nitrogênio e o teor de extrato acetônico dos clones PM 10, PC 119 e PB 291 e do clone RRIM 600 (testemunha) por 12 meses. Os resultados obtidos mostraram que todos os clones produziram borracha de boa qualidade e foram classificados como TSR – coágulos de campo classe 10. Os clones apresentaram altos valores de  $P_0$  e PRI e em todas as propriedades avaliadas os clones apresentaram um comportamento semelhante ao longo do tempo, ou seja, as variações apresentadas pelos clones seguiram o mesmo comportamento de aumento ou diminuição nos valores das propriedades.

Diante deste contexto, em que a produção de borracha natural se torna indispensável em diversos setores e a busca pelo aumento da produção e qualidade do material se caracteriza como um fator de extrema importância no cenário atual, a literatura tem mostrado diversos trabalhos sobre a composição da borracha natural dos novos clones, utilizando diversas técnicas na busca de compreender a influência



destes resultados na qualidade do material produzido (BONFILS et al., 2007; SANSATSADEEKUL et al., 2011; MCMAHAN et al., 2015; ROLERE et al., 2016).

Segundo LIENGPAYOON et al. (2013), a partir do estudo da composição lipídica do látex e da borracha natural de três clones observou-se que no látex recém-coletado o teor de lipídios variou de 3,36% a 3,67% e na borracha seca de 2,31% a 3,27%, havendo uma dependência da origem do clone. Após extrair e isolar os lipídios, foram determinadas as classes com auxílio da técnica de cromatografia. Os conhecimentos gerados por esse estudo, abrem caminhos para várias aplicações, tais como o controle de qualidade no processamento pós-colheita do material, a relação das propriedades com a composição lipídica, a utilização de padrões de lipídios para fazer a marcação da origem clonal, entre outras.

Já no estudo realizado por THONGPET et al. (2013) com quatro clones com diferentes massas molares, buscou-se um maior entendimento da ação dos ácidos graxos nas propriedades da borracha seca. Os resultados mostram que os clones que apresentaram maiores massas molares possuem o maior valor de  $P_0$ , porém menores valores de PRI. Clones que apresentaram baixos teores de ácidos graxos exibem  $P_0$  baixos, entretanto elevados valores no PRI e no grau de aceleração do endurecimento da borracha. O autor afirma que nenhuma correlação deixa evidente a relação dos ácidos graxos com as propriedades intrínsecas da borracha natural, pois essas estão relacionadas por um conjunto de fatores que os lipídios se caracterizam com uma parte.

Assim o presente estudo busca avaliar e caracterizar três novos clones plantados no Centro de Seringueira e Sistemas Agroflorestais em Votuporanga – SP, com intuito de contribuir para o entendimento da relação entre a composição química e as propriedades da borracha natural, avaliação das propriedades dos novos clones, que junto com os dados agronômicos colabora para o registro dos mesmos.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo**

Estudo da composição química, das propriedades tecnológicas e reológicas da BN brasileira dos novos clones de seringueira RRIM 711, RRIM 926, RRIM 937 e RRIM 600 (testemunha), visando contribuir para o entendimento da composição química e das propriedades.

#### **3.2 Objetivos específicos**

- ✓ Avaliar o látex dos diferentes clones;
- ✓ Determinar as propriedades tecnológicas e composição química da BN;
- ✓ Avaliar a estrutura química da BN dos diferentes clones;
- ✓ Analisar o comportamento reológico do látex e da borracha natural no regime permanente e oscilatório;
- ✓ Avaliar o comportamento térmico da BN em atmosfera inerte e oxidativa;
- ✓ Analisar a relação entre a composição química e as propriedades da BN dos clones;
- ✓ Avaliar o efeito do método de coagulação nas propriedades do clone RRIM 600;
- ✓ Avaliar o efeito dos constituintes não-borracha solúveis em acetona na plasticidade Wallace ( $P_0$ ) e no índice de retenção de plasticidade (PRI) dos clones RRIM 600 e RRIM 937.

## **4 METODOLOGIA**

### **4.1 Materiais**

As amostras de látex dos novos clones de seringueira RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle) utilizadas para o desenvolvimento do estudo, foram coletadas no Centro de Seringueira e Sistemas Agroflorestais em Votuporanga - SP. Os clones foram selecionados a partir da análise dos dados obtidos do desempenho dos caracteres primários (produção) e secundário (características agronômicas) avaliados no centro de pesquisa em Votuporanga (Anexo – Tabela A.1 e Tabela A.2).

Os reagentes utilizados neste trabalho foram:

- ✓ Ácido acético – Panreac (P.A – 99,7%);
- ✓ Ácido clorídrico – Synth (P.A – 36,5-38%);
- ✓ Ácido nítrico – Synth (P.A – 65%);
- ✓ Hidróxido de amônio – Vetec (P.A – 28-30% de NH<sub>3</sub>);
- ✓ Acetona – Qhemis (99,5%);
- ✓ Clorofórmio – Synth (P.A – 100%);
- ✓ Tolueno – Pareac (P.A – 99,5%);
- ✓ Clorofórmio deuterado - Sigma Aldrich (99,8%).

A seguir são descritos os procedimentos experimentais adotados na preparação das amostras e nos ensaios realizados.

### **4.2 Coleta e preparação das amostras**

#### **4.2.1 Especificações das condições de sangria e coleta do látex**

Foram realizadas duas coletas, sendo uma no mês de março de 2016 e a outra em fevereiro de 2017. Para cada coleta foram feitas sangrias realizadas no início da manhã em 30 árvores de cada um dos clones. As árvores estão distribuídas em três parcelas (10 árvores cada parcela), plantadas segundo um delineamento estatístico no seringal (Anexo – Tabela A.3). De acordo com essa disposição, para cada coleta, cada parcela de cada clone foi definida como uma amostra, com intuito de avaliar a variação das propriedades e da composição dentro de cada clone. O seringal está localizado a 20°27'29,2"S50°03'52,7"W, com solo Podzólico Vermelho-Escuro, latossólico eutrófico A moderado, textura arenosa média. As árvores foram

plantadas com espaçamento 8 m entre linhas e de 2,5 m entre plantas e todas sangradas com o sistema  $\frac{1}{2}$  S d/7 5d/7. ET 2,5%. 8/y (corte em meio espiral) (MORENO, 2002).

Após a coleta, foi feita a estabilização do látex com solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  na proporção de 4,7 mL para cada 100 mL de látex, com intuito de evitar a coagulação e preservar o material coletado (Figura 4.1).

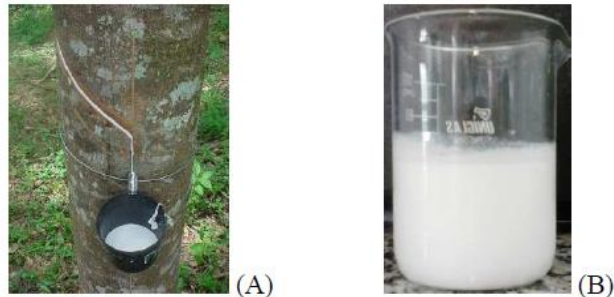


FIGURA 4.1 - Extração do látex da seringueira (A) e o látex coletado e estabilizado com  $\text{NH}_4\text{OH}$  (B).

#### 4.2.2 Coagulação química e processamento dos coágulos

Para a realização dos ensaios com a borracha natural, o látex foi coagulado pela adição de ácido acético  $0,33 \text{ mol L}^{-1}$ . O coágulo obtido foi lavado em água corrente, e ficou por 24 h em um béquer com água para remoção do excesso de ácido. Após, foi levado para estufa a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h e em seguida foi passado em uma calandra de rolo liso para formação da manta. As mantas foram colocadas na estufa a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  até a completa secagem.

### 4.3 Caracterização do látex

#### 4.3.1 Conteúdo de borracha seca (DRC)

O ensaio foi realizado de acordo com a norma NBR ISO 126 (ABNT, 2011a). O DRC é a porcentagem em massa de borracha seca contida em 100g de látex, precipitada com solução de ácido acético. Para o ensaio, 100 g de látex foram pesados com aproximação de 0,1 mg e coagulados pela adição de solução de ácido acético  $0,33 \text{ mol L}^{-1}$ . O coágulo obtido foi lavado para retirada do excesso de ácido e laminado até a espessura de 2-3 mm. Em seguida, levado à estufa ( $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) para

completa secagem. A massa de borracha seca foi determinada com precisão de 0,1 mg e o DRC calculado de acordo com a equação abaixo.

$$DRC = \frac{m_1}{m_0} \times 100$$

onde  $m_0$ : é a massa, em gramas, da porção da amostra de látex e  $m_1$ : é a massa, em gramas, da amostra seca.

#### 4.3.2 Conteúdo de sólidos totais (TSC)

O ensaio foi realizado de acordo com a norma NBR ISO 124 (ABNT, 2011b). Para a determinação do TSC, aproximadamente 2,0 g de látex foram adicionados em uma placa de Petri previamente pesada. Em seguida, o recipiente contendo o látex foi colocado na estufa (60 °C) e seco até o completo desaparecimento dos pontos brancos no filme que se formou no fundo da placa. A placa foi pesada e obteve-se o valor do TSC de acordo com a equação descrita abaixo.

$$TSC = \frac{m_1}{m_0} \times 100$$

onde  $m_0$ : é a massa, em gramas, da porção da amostra de látex e  $m_1$ : é a massa, em gramas, do filme seco.

#### 4.3.3 Espalhamento dinâmico de luz (DLS) e potencial Zeta (ZP)

Para a determinação do potencial Zeta e da distribuição/tamanho de partículas de borracha no látex, utilizou-se o equipamento da Malvern Instruments - Zetasizer Nano ZS90. O equipamento tem a capacidade de medir três parâmetros, a granulometria, potencial Zeta e peso molecular das partículas ou moléculas em um meio líquido.

A determinação do tamanho e da distribuição das partículas pela técnica de DLS leva em consideração que pequenas partículas em suspensão se movem aleatoriamente, sendo este conhecido como Movimento Browniano. Quando uma fonte de luz (LASER) com frequência conhecida é incidida sobre as partículas em movimento em um determinado ângulo, a luz é espalhada, mas em uma frequência diferente, assim é possível relacionar o tamanho das partículas com a mudança na frequência da luz (MALVERN INSTRUMENTS, 2005). As diferenças

existentes no comportamento da interação entre o tamanho das partículas são usadas para caracterizar o perfil de distribuição de tamanho da amostra.

O potencial Zeta é definido como “a medida do potencial elétrico entre a superfície externa da camada compacta e o meio líquido no qual se desenvolve” (MALVERN INSTRUMENTS, 2005).

Para realização da leitura no equipamento das duas medidas, 50 µL de látex foi diluído em 40 mL de água destilada e utilizou-se uma cubeta DTS 0012 para a distribuição/tamanho das partículas e uma DTS 106050 para o potencial Zeta. Os ensaios foram realizados em triplicata.

#### **4.3.4 Caracterizações reológicas do látex sob fluxo cisalhante e regime permanente**

As caracterizações feitas em regime oscilatório e permanente foram realizadas no reômetro modelo Physica MCR 301, Anton Paar, utilizando geometria cilindros coaxiais. Para realização do ensaio, o látex de cada amostra foi agitado manualmente e transferido para o reservatório ('cup') e preenchido com uma quantidade de amostras suficiente para a cobertura do dispositivo de medição ('bob cup'), sendo este mantido à temperatura de 30 °C. Para o regime permanente as amostras foram submetidas a uma taxa de cisalhamento de 0,01 a 500 s<sup>-1</sup>. No regime oscilatório, as propriedades reológicas G' (módulo de armazenamento), G'' (módulo de dissipação viscosa) e  $\eta^*$  (viscosidade complexa) foram medidas na faixa de frequência de 0,01 a 100 rad/s.

### **4.4 Caracterização da composição química da borracha natural**

#### **4.4.1 Teor de cinzas (%)**

Para determinação do teor de cinzas (%) a borracha seca de cada clone foi picotada, pesada e colocada em cadinhos de porcelana previamente limpos por 30 minutos a 550 °C. Após, foram levados ao forno tipo Mufla (EDG) para obtenção da completa calcinação (800 °C), em atmosfera inerte até 450 °C seguido de atmosfera oxidativa – adaptação da norma NBR ISO 247 (ABNT, 2010a).

O teor de cinzas foi determinado através da massa de cinzas residuais nos cadinhos, que foi calculado pela seguinte equação:

$$\text{Teor de Cinzas}(\%) = \left( \frac{m_2 - m_1}{m_0} \right) \cdot 100$$

onde  $m_0$  é a massa da amostra,  $m_1$  é a massa do cadinho vazio e  $m_2$  é a massa do cadinho com as cinzas, todas em gramas.

#### 4.4.2 Teor de extrato acetônico (%)

O ensaio foi realizado de acordo com a norma NBR 11597-adaptada (ABNT, 1997). As amostras de borracha seca foram cortadas em tiras e pesou-se cerca de 2,0 g com aproximação de 0,1 mg. Em seguida foram envolvidas em um papel de filtro e colocadas em um extrator tipo Soxhlet e a extração foi feita com acetona por 16 h. A acetona foi removida por evaporação e o extrato seco pesado para a determinação da porcentagem em borracha seca. O extrato acetônico é expresso em porcentagem, pela diferença da massa inicial comparado com a massa final.

$$E.A (\%) = \frac{m_1}{m_0} \cdot 100$$

onde  $m_0$ : é a massa, em gramas, da porção da amostra inicial e  $m_1$ : é a massa, em gramas, da amostra após a extração.

#### 4.4.3 Teor de nitrogênio (%)

O teor de nitrogênio (%) foi determinado utilizando o método de Kjeldahl, sendo realizado na Embrapa Pecuária Sudeste. Este método baseia-se na transformação do nitrogênio contido na amostra em sulfato de amônio através da digestão com ácido sulfúrico com posterior destilação. O método consiste em duas etapas, digestão da amostra para converter o nitrogênio orgânico a íon amônio ( $N-NH_4^+$ ) e determinação do  $N-NH_4^+$  no digerido, após destilação com solução básica. Para tanto, uma massa de aproximadamente 200 mg de borracha seca é adicionada a 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 equipamento de Kjeltex auto 1035/38 e inicia-se a destilação feita por arraste a vapor. O  $(NH_4)_2SO_4$  é tratado com solução de NaOH 40% em excesso, que após o tratamento libera  $NH_3$ . A  $NH_3$  é recebida e reage com  $H_3BO_3$  + indicador. O borato ácido de amônio formado foi titulado com solução de  $H_2SO_4$  0,1N. O equipamento calcula a porcentagem de proteína bruta (PB) que fornecerá a % de nitrogênio, a partir da expressão:

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

O resultado foi expresso em peso de nitrogênio sobre 100 g de amostra de borracha.

#### **4.4.4 Determinação de macronutrientes e micronutrientes**

A análise elementar foi feita em amostras de borracha seca, previamente calcinadas de acordo com o método para obtenção da porcentagem de cinzas adaptado da norma NBR ISO 247 (ABNT, 2010a). O processo de digestão das cinzas foi feito com ácido clorídrico em banho de areia a 150°C, seguido de uma rediluição em ácido nítrico. Após 40 minutos no banho de areia, resfriou e transferiu quantitativamente o extrato para um frasco tipo Falcon desmineralizado e completou-se o volume para 25 mL. Os extratos foram submetidos à leitura, em triplicata, utilizando um espectrômetro com plasma acoplado indutivamente, Varian Vista RL (CCD Simultaneous ICP-OES), sendo o sistema do equipamento purgado com argônio. Experimento realizado na Embrapa Pecuária Sudeste.

### **4.5 Propriedades tecnológicas e térmicas**

#### **4.5.1 Plasticidade Wallace ( $P_0$ ). Índice de retenção de plasticidade (PRI) e viscosidade Mooney ( $V_R$ )**

Os ensaios de PRI e  $P_0$  foram realizados de acordo com as normas e NBR ISO 2930 (ABNT, 2010b) e NBR ISO 2007 (ABNT, 2010c), respectivamente. Para realização do ensaio  $P_0$  e do PRI, aproximadamente 20 g de borracha seca foram passados em uma calandra de rolo liso, para se obter um filme de 3,4 mm de espessura. Dez corpos de prova foram preparados, ao acaso, e separados em dois grupos.

O plastímetro Wallace (marca Gramma) de pratos paralelos determina a plasticidade em condições específicas de temperatura, tempo de ação da força de compressão, forma e peso do corpo de prova. A  $P_0$  foi determinada em 5 corpos de prova. Para determinação do PRI, os 5 corpos de prova restantes foram termodegradados em uma estufa de degradação (marca Gramma) a 140 °C por 30 minutos. Os corpos de prova termodegradados foram analisados no plastímetro Wallace ( $P_{30}$ ). O PRI é expresso em porcentagem e calculado de acordo com a seguinte equação:



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

A  $V_R$  foi determinada em um viscosímetro Mooney (marca Gramma), em temperatura constante de  $100 \pm 0,5$  °C (ABNT, 2010d). Para a determinação da viscosidade foram preparados cinco corpos de prova com cerca de 50 mm de diâmetro e 6 mm de espessura. Os corpos de prova em formato de circunferência foram envolvidos em um disco metálico, este foi inserido em uma câmara rígida a temperatura constante. Após a estabilização de 1 minuto, o disco é girado lentamente em uma direção, pelo viscosímetro, durante um tempo de 4 minutos e a resistência oferecida pela amostra a esta rotação é definida como a viscosidade Mooney do corpo de prova.

#### **4.5.2 Caracterização reológica da borracha natural sob fluxo cisalhante e regime permanente**

As caracterizações feitas em regime oscilatório e permanente foram realizadas no reômetro modelo Physica MCR 301, Anton Paar, utilizando geometria cone placa e distância entre as placas de 1,0 mm. As amostras de borracha natural foram preparadas em uma prensa aquecida a 150 °C para se obter filmes com espessura em torno de 1,5 a 2,0 mm.

As medidas em regime oscilatório foram realizadas à temperatura constante e igual a 180 °C e dentro da região de regime viscoelástico linear (LVE), sendo que esta região foi determinada através de um ensaio de varredura de deformação na frequência de  $1 \text{ rad s}^{-1}$ . O valor de deformação igual a 1% foi definido dentro da LVE para todas as amostras. As propriedades reológicas em regime oscilatório:  $G'$  (módulo de armazenamento),  $G''$  (módulo de dissipação viscosa) e  $\eta^*$  (viscosidade complexa) foram medidas na faixa de frequência de 0,01 a  $100 \text{ rad s}^{-1}$ .

Já no regime permanente, as amostras foram submetidas a uma taxa de cisalhamento de 0,01 a  $100 \text{ s}^{-1}$ , e a viscosidade foi determinada.

### **4.5.3 Determinação do teor de gel**

A quantificação do teor de gel das amostras dos quatro clones nas duas coletas foi determinada utilizando a metodologia proposta por TANGPAKDEE e TANAKA (1997).

Para cada clone, cerca de 0,30 g de borracha seca foi cortada em pequenos pedaços, e em seguida foram adicionados em um tubo de vidro contendo 50 mL de tolueno. A mistura foi agitada e a amostra mantida em repouso a temperatura ambiente sem iluminação. O tubo contendo a amostra foi centrifugado a 3000 rpm por 1h a temperatura de 15°C. A fase gel foi separada da fração solúvel com auxílio de uma pipeta de Pasteur. Depois de seco, o conteúdo de gel foi determinado pela diferença de massa.

### **4.5.4 Termogravimetria (TG)**

A estabilidade térmica da borracha natural dos clones foi avaliada por termogravimetria (TG - DTG). Os ensaios foram realizados em um equipamento da TA Instruments, modelo Q500. As condições dos ensaios foram: temperatura ambiente a 600°C, com uma razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, massa aproximada de 10 mg e atmosfera inerte com fluxo de 40 mL min<sup>-1</sup> na balança e 60 mL min<sup>-1</sup> na amostra. O ensaio também foi realizado em atmosfera oxidativa, da temperatura ambiente a 700 °C, nas mesmas condições experimentais citadas acima.

### **4.5.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

A temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) da borracha natural dos clones foi determinada através do ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC), utilizando um instrumento da TA Instruments, modelo Q100. A razão de aquecimento utilizada foi de 10 °C min<sup>-1</sup> e o intervalo de temperatura de -90 °C a 100 °C, sendo que para a determinação da T<sub>g</sub> foi realizada na segunda varredura. A T<sub>g</sub> foi determinada utilizando o método da segunda derivada.

## **4.6 Caracterização estrutural**

### **4.6.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)**

Os ensaios por espectroscopia na região do infravermelho foram realizados com o objetivo de caracterizar os grupos químicos presentes na borracha dos diferentes clones. Os espectros foram obtidos a partir das amostras de borracha seca que foram colocadas diretamente em um acessório tipo HATR Horizontal, acoplado em um equipamento modelo Vertex 70 da Bruker Optics. Foram feitas 32 varreduras no intervalo de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

### **4.6.2 Ressonância magnética nuclear (RMN)**

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  foram obtidos com um espectrômetro Avance III HD Bruker 400 MHz, utilizando um rotor de zircônia e uma sonda de sólidos, sem rotação. Utilizamos uma polarização direta do carbono com 1024 varreduras, tempo de relaxação D1 (2 segundos) e pulso de  $4\ \mu\text{s}$ , desacoplando o hidrogênio. As amostras foram referenciadas utilizando hexametilbenzeno como padrão, sendo o sinal da metila referenciado em 17,3 ppm. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  foram obtidos com um espectrômetro Avance III HD Bruker 600 MHz utilizando uma sonda de 5 mm. O comprimento de pulso para o foi de  $10,7\ \mu\text{s}$ , tempo de relaxação de 1 s e 64 varreduras. Os deslocamentos químicos foram obtidos em relação ao tetrametilsilano (TMS) com sinal da metila referenciado em 0 ppm. A amostra foi solubilizada em clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ).

## **4.7 Estudo do efeito dos constituintes não borracha solúveis em acetona no PRI dos clones: RRIM 600 e RRIM 937**

O ensaio de extração foi feito de acordo com o procedimento para determinação do teor de extrato acetônico, norma NBR 11597-adaptada (ABNT, 1997). As extrações foram feitas com 2, 4, 8, 12 e 16 h e o resíduo obtido em cada extração foi colocado na estufa para evaporação da acetona e obtenção do extrato com os constituintes não borrachas. As mantas de borracha de cada replicata após a extração foram reprocessadas na calandra para formação de uma única manta, e determinação do PRI.

Numa segunda etapa do estudo, foi feita a reincorporação do extrato através do ensaio de intumescimento, com a utilização de clorofórmio como solvente, conforme mostra Tabela 4.1. O PRI foi determinado novamente para compreender as alterações após a reincorporação dos extratos.

TABELA 4.1 – Sequência de reincorporação dos extratos na borracha natural – clone RRIM 937.

Tempo (h)	Amostra
16	Borracha natural (RRIM 937) após a extração de 16 h.
12	Borracha natural (RRIM 937) com 0 h de extração.
8	Borracha natural (RRIM 600) com 8 h de extração.

#### 4.8 Estudo do efeito de diferentes métodos de coagulação nas propriedades – clone RRIM 600

Para este ensaio, o látex coletado foi separado em duas amostras, uma estabilizada como hidróxido de amônio e a outra sem adição do estabilizante. Para a realização dos ensaios, o látex foi coagulado de acordo com a descrição da Tabela 4.2.

TABELA 4.2 Descrição da amostra e do método de coagulação utilizado para obtenção da borracha natural (clone RRIM 600).

Coleta	Métodos de coagulação	pH da solução	
Látex sem estabilizante	A	*Natural	-
	B	*Natural	-
Látex com estabilizante (NH <sub>4</sub> OH)	C	Solução Ácida (CH <sub>3</sub> COOH – 0,33M)	2,35
	D	Solução Ácida (CH <sub>3</sub> COOH – 3,0 M)	1,71
	E	Solução Ácida (**produto comercial)	0,71

\*Coagulação natural no laboratório à temperatura ambiente.

\*\*Produto (resíduo da indústria de fertilizantes) utilizado por produtores de borracha natural para acelerar o processo de coagulação no campo.

O coágulo obtido por cada método de coagulação natural foi lavado em água corrente, e os coágulos obtidos por coagulação com solução ácida ficaram por 24h em um béquer com água para remoção do excesso de ácido. Após esta etapa, ambos foram levados para estufa a 60°C por 24 h para secagem, e em seguida foram processados em uma calandra de rolo liso para formação das mantas. As mantas foram colocadas na estufa a 60°C até a completa secagem.

A borracha natural foi avaliada através da plasticidade Wallace ( $P_0$ ) e índice de retenção de plasticidade (PRI), teor de nitrogênio (N) e teor de extrato acetônico (E.A.) e termogravimetria (TG).

#### **4.9 Análise estatística**

A partir dos resultados obtidos das parcelas de cada clone, realizou-se um estudo comparativo entre os clones e coletas que foram analisados, visando compreender a relação dos valores encontrados dentro de cada propriedade. Esta comparação foi feita pela análise de variância com medidas repetidas e testes de comparações múltiplas de Duncan ou Games-Howell (para casos em que houve heterogeneidade de variância entre os clones). Para avaliar as correlações das variáveis foi utilizada a correlação de Pearson. O nível de significância adotado para todas as análises foi de 5% e o software estatístico utilizado foi o R, versão 3.3.3.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, são apresentados e discutidos os resultados obtidos na avaliação e caracterização da BN dos novos clones RRIM 711, RRIM 926, RRIM 937 e RRIM 600 (testemunha). O látex coletado foi caracterizado através das análises de conteúdo de borracha seca (DRC), teor de sólidos totais (TSC), distribuição de partículas, potencial Zeta e ensaios reológicos em regime permanente e oscilatório. Após a coagulação química, a borracha natural obtida para cada amostra foi avaliada e caracterizada pelos ensaios de teor de nitrogênio, teor de extrato acetônico, teor de cinzas, plasticidade Wallace ( $P_0$ ), viscosidade Mooney ( $V_R$ ) e índice de retenção de plasticidade (PRI), determinação de macronutrientes e micronutrientes por ICP-OES, calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN) e ensaios reológicos em regime permanente e oscilatório. Também foram realizados dois estudos, um com o clone RRIM 600 para compreender a influência do método de coagulação nas propriedades  $P_0$ , PRI, teor de extrato acetônico, teor de nitrogênio e termogravimetria (TG) e outro a avaliação da influência dos constituintes não borrachas solúveis em acetona na  $P_0$  e PRI dos clones RRIM 600 e RRIM 937.

Os resultados obtidos foram analisados para avaliar a variação das propriedades dentro de cada parcela, entre os clones, e entre as coletas. Foi avaliada também a influência da composição nas propriedades estudadas.

### 5.1 Precipitação e Temperatura média

Foram feitas duas coletas, sendo a primeira em março de 2016 e a segunda em fevereiro de 2017. As duas coletas foram realizadas na estação de área foliar máxima e alta produção de látex da planta, conforme ilustra a Figura 5.1.

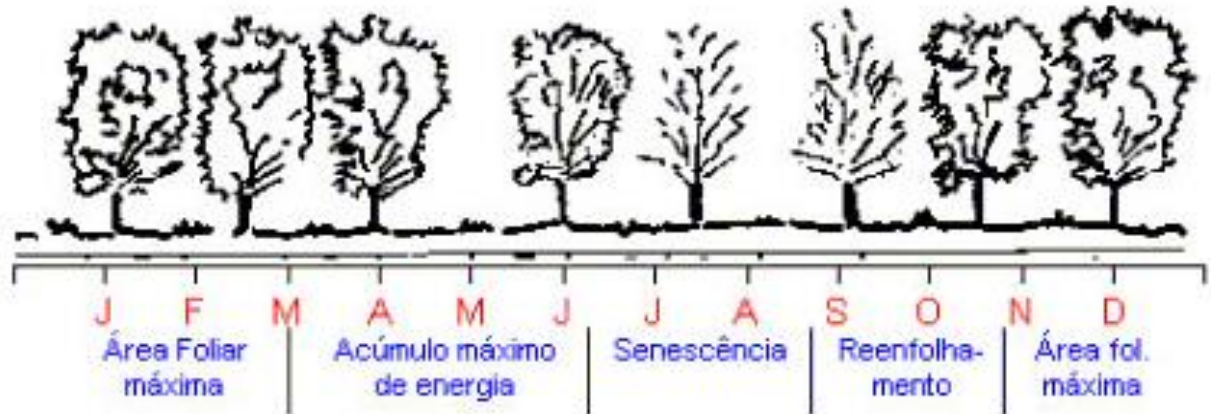


FIGURA 5.1 – Representação da fenologia da seringueira durante os 12 meses do ano no planalto paulista (GONÇALVES et al., 2001)

A Figura 5.2 representa a variação da temperatura e precipitação, a média e o desvio padrão dos meses que foram realizadas as coletas na estação experimental de Votuporanga-SP. A variação climática estabelece uma importante relação com as propriedades e com volume da BN produzida, sendo que a diminuição na temperatura e precipitação associados ao processo fenológico da planta, acarretam alterações no metabolismo influenciando diretamente o processo biossintético (GALIANI, 2010; MORENO et al., 2003).

Estudos realizados de monitoramento das propriedades do látex e da borracha natural têm mostrado que os fatores ambientais, assim como a forma que a sangria é conduzida afetam diretamente nas propriedades do material obtido (FERREIRA, 1999; GALIANI, 2010; MORENO, 1998, 2002), sendo assim de extrema importância para compreender as alterações da planta e qualidade da borracha natural produzida.

Pela análise dos dados da Figura 5.2 observa-se que não houve variação significativa na temperatura média entre os meses das duas coletas, mas a precipitação teve um comportamento mais variável. No mês da primeira coleta houve um volume acumulado de chuva maior que na segunda, sendo de 228 e 161 mm, respectivamente.

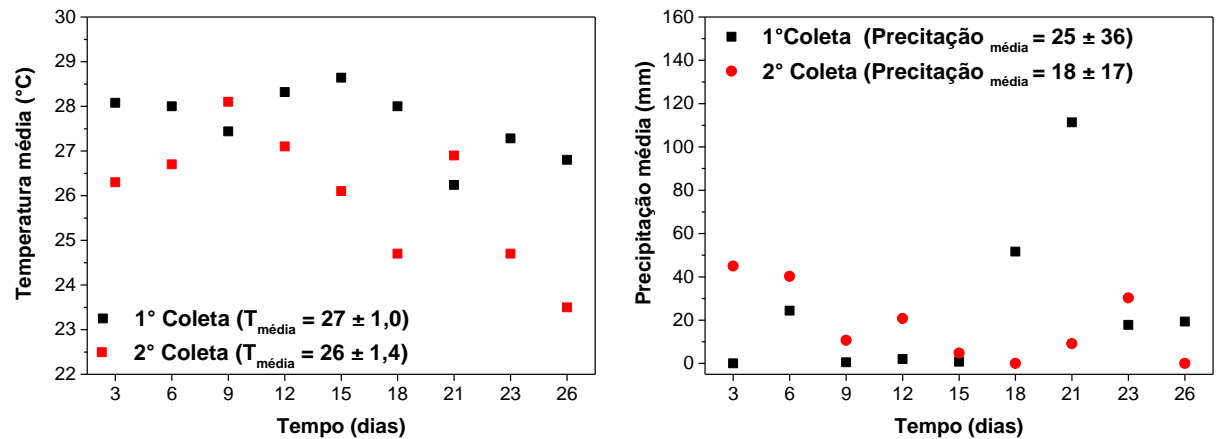


FIGURA 5.2 – Dados climáticos médios dos meses de março de 2016 (preto) e fevereiro de 2017 (vermelho) na cidade de Votuporanga – SP. Os números no eixo X representam as médias das medidas feitas a cada três dias do mês que foi realizada a coleta (CIIAGRO, 2017).

As coletas foram feitas com a diferença de um ano e no mesmo período fenológico da planta, com intuito de compreender o comportamento dos clones estudados em relação às propriedades e a composição.

## 5.2 Estudo da relação entre a composição química e as propriedades tecnológicas

### 5.2.1 Conteúdo de borracha seca (DRC) e teor de sólidos totais (TSC)

O DRC é definido como o teor de massa seca de borracha natural em 100 g de látex e seu teor varia de 20% a 50% dependendo do clone, sistema de sangria e as variações climáticas, sendo sua composição de mais de 90% de cis – 1,4-poliisopreno (MORENO, 1998; REJIKUMAR e PHILIP, 2010; FERREIRA et al., 2002). O TSC fornece o teor de material sólido (suspenso e dissolvido), sendo determinado pela diferença de massa na formação de um filme através da secagem do látex (HAMZA et al., 2008).

A partir da diferença entre os valores de TSC e DRC obtidos, é possível inferir uma porcentagem estimada dos constituintes não-borracha presentes na BN. Os valores de DRC e TSC, Figura 5.3, apresentaram um intervalo de 33–38% e de 36–41%, respectivamente. As médias das parcelas de todos os clones não apresentaram variações significativas dentro de um mesmo clone para esses



dois ensaios, demonstrando assim uma homogeneidade do material produzido pelas árvores de um mesmo clone.

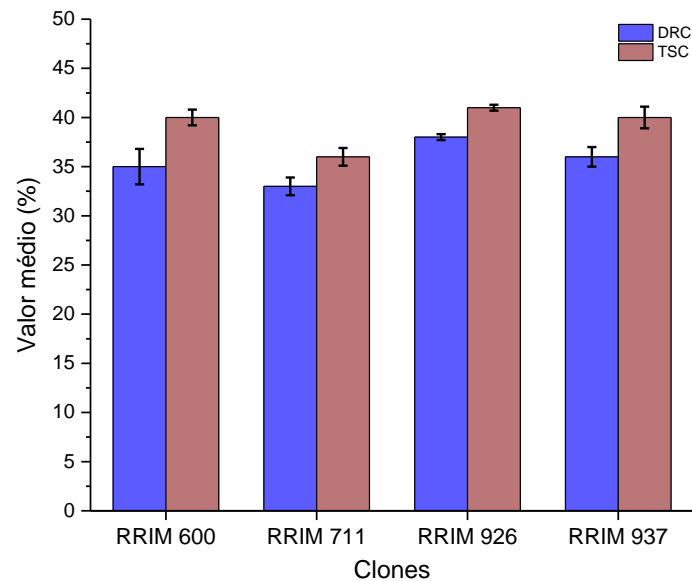


FIGURA 5.3 – Valor médio e desvio padrão das parcelas (1ª coleta) para o conteúdo de borracha seca (DRC) e sólidos totais (TSC) dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle).

De acordo com os resultados, Tabela 5.1, o clone RRIM 926 apresentou o maior valor para esta propriedade e o clone RRIM 711 o menor. Observa-se pelo agrupamento das médias que os clones RRIM 600 e RRIM 937 podem ser considerados estatisticamente iguais.

Considerando o estudo realizado por YIP (1990), no qual avaliou 43 clones classificados em classe I, II e III segundo as recomendações Instituto de Pesquisa de Borracha da Malásia (RRIM), os valores de DRC encontrados foram considerados abaixo da média com valores entre 31-34%, na média 34-38%, acima da média 38-41% e altos acima de 41%. De acordo com essa classificação feita pelo autor, os clones do presente estudo podem ser considerados dentro média.

TABELA 5.1 – Média, desvio padrão e agrupamento estatístico dos valores encontrados para teor de borracha seca (DRC) e teor de sólidos totais (TSC) para os novos clones RRIM 711, RRIM 926, RRIM 937 e o clone RRIM 600 (controle).

Clone	DRC (%)		TSC (%)	
	Média	D.P	Média	D.P
<sup>a</sup> RRIM 600	35	1,8	40	0,8
<sup>b</sup> RRIM 711	33	0,9	36	0,9
<sup>c</sup> RRIM 926	38	0,3	41	0,3
<sup>a</sup> RRIM 937	36	1,0	40	1,1

## 5.2.2 Tamanho e distribuição de partículas e potencial Zeta

O látex de BN oriundo da *Hevea brasiliensis* é definido como um sistema coloidal, onde partículas carregadas negativamente de vários tipos estão suspensas em um soro, sendo que neste sistema predominam as partículas de borracha, os lutóides e os chamados complexos de Frey-Wyssling (RIPPEL et al., 2003). A análise da distribuição do tamanho de partículas foi realizada com intuito de determinar a distribuição e o tamanho efetivo das partículas de borracha. A partir dos resultados, Figura 5.4, observa-se que os clones independente da coleta, apresentaram uma distribuição bimodal para tamanho das partículas.

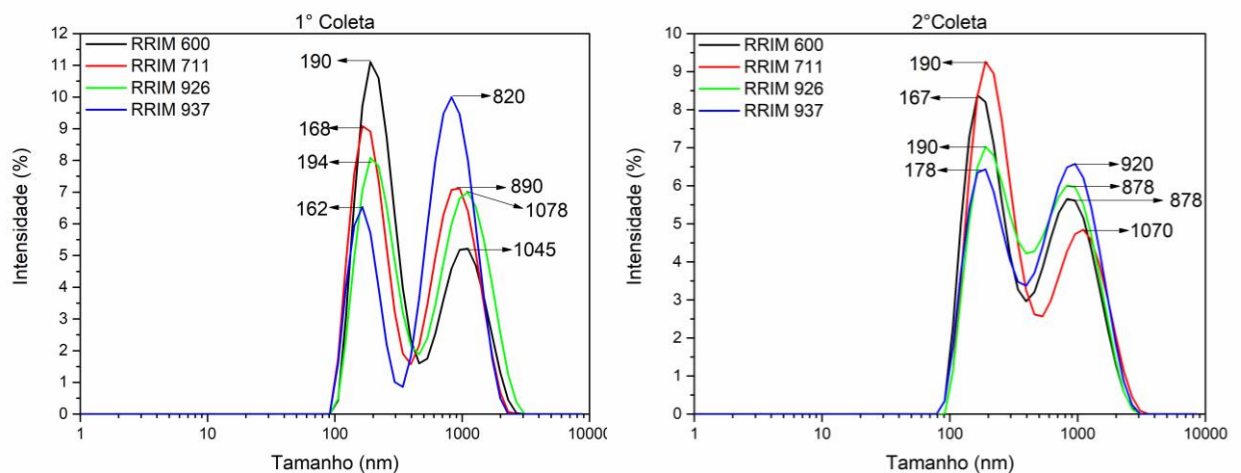


FIGURA 5.4 – Distribuição do tamanho de partículas por intensidade dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle) para as duas coletas realizadas.

Analisando os resultados obtidos para o diâmetro efetivo fornecido pelo equipamento, Tabela 5.2, observa-se que todos os clones apresentaram valor médio acima do clone controle em ambas as coletas. Através da análise estatística pode-se concluir que os clones RRIM 600 e RRIM 711 apresentam o mesmo valor médio, bem como os clones RRIM 926 e RRIM 937. Os diâmetros efetivos encontrados estão de acordo com a faixa de tamanhos descritos na literatura para látex da borracha natural 20 a 5000 nm (BLACKLEY, 1997)

TABELA 5.2 – Média e desvio padrão (D.P) das parcelas para o tamanho médio efetivo das partículas de borracha natural dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle).

Clone	Coleta 1		Coleta 2	
	Média (nm)	D.P.	Média (nm)	D.P.
a RRIM 600	295	2,3	295	6,0
a RRIM 711	300	12	312	16
b RRIM 926	362	2,2	354	16
b RRIM 937	358	10	349	15

A Figura 5.5 apresenta o valor médio e o desvio padrão do potencial Zeta para cada clone em ambas as coletas. Observa-se que todos os valores encontrados são negativos, indicando assim grande estabilidade coloidal nas condições analisadas ( $\text{pH} \approx 10$ ), uma vez que na faixa de pH entre 8-12 e com valores negativos o sistema coloidal é caracterizado como estável (MALVERN INSTRUMENTS, 2004). Este fato explica o látex não coagular na presença da amônia, somente após a adição de um agente coagulante.

Segundo os resultados obtidos por RIPPEL (2005) com látex de borracha natural com e sem adição de amônia como estabilizante, as partículas de borracha com a adição do estabilizante diminuem e o valor do potencial Zeta aumenta em módulo, indicando que a amônia modifica as propriedades do látex possivelmente pela interação entre as proteínas presentes na superfície do látex, a hidrólise e ação de inibição de alguns constituinte não borracha.

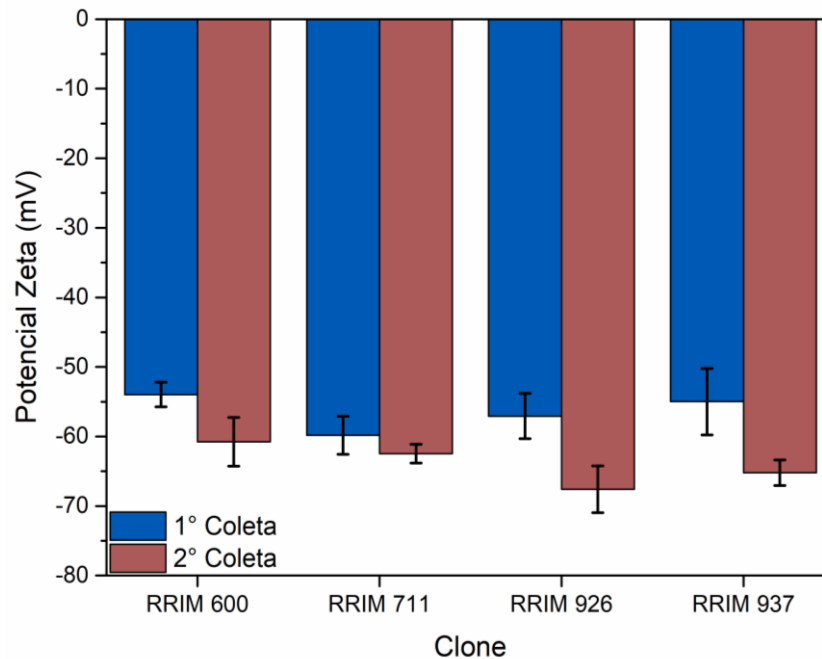


FIGURA 5.5 – Valor médio e desvio padrão das parcelas de cada coleta do potencial Zeta dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle).

### 5.2.3 Teor de cinzas, nitrogênio e extrato acetônico

Com a análise do teor de nitrogênio pode-se ter um indicativo das proteínas, aminoácidos e bases nitrogenadas que estão presentes no látex e na BN (FERREIRA et al., 2002; MORENO, et al., 2007). A quantificação deste parâmetro é de grande importância, uma vez que permite avaliar o grau de desgaste da espécie vegetal para produção do látex e uma estimativa da qualidade final do produto (excesso de substâncias nitrogenadas na borracha confere propriedades mecânicas insatisfatórias) (MORENO, 2002).

Segundo YIP (1990), borracha de boa qualidade deve apresentar teores de nitrogênio entre 0,2% a 0,6%, sendo que a norma estabelece 0,6% como valor máximo (ABNT, 2010e). Em estudo realizado pelo mesmo autor com 43 clones, encontrou uma variação para o teor de nitrogênio de 0,36-0,60%. Já MORENO et al., (2003), realizou o monitoramento em seringais da região de Matão dessa propriedade ao longo de 8 meses, mostrando que há variação nessa propriedade no período estudado (0,30% - 0,80%).

Os valores médios encontrados para cada clone na análise do teor de nitrogênio estão representados na Figura 5.6. Todos os clones ficaram entre os

valores encontrados pela literatura e abaixo do valor estipulado pela norma, sendo que o clone RRIM 711 apresentou a maior variação entre as coletas.

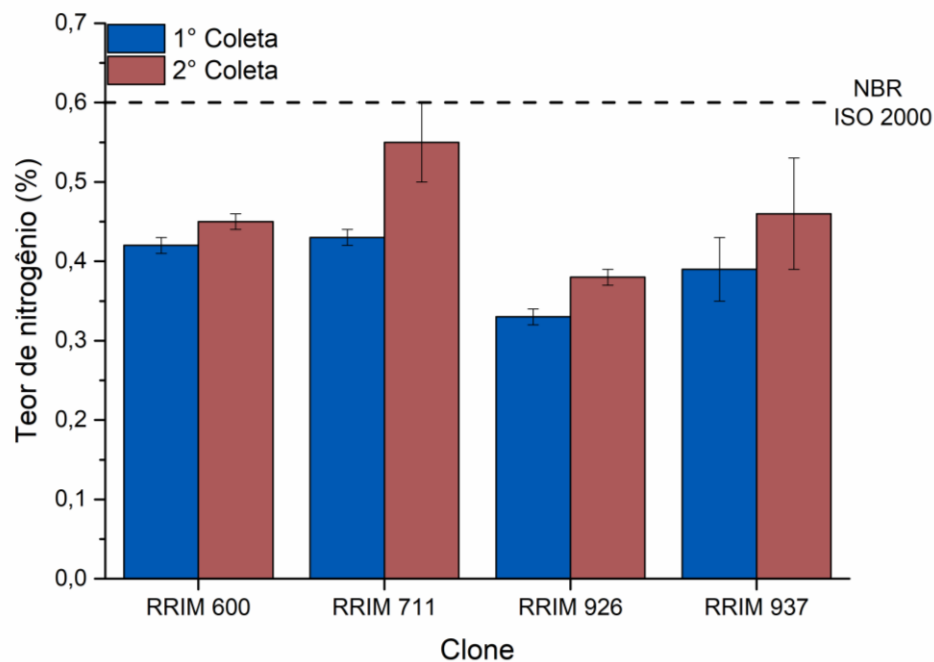


FIGURA 5.6 – Valor médio e desvio padrão do teor de nitrogênio das parcelas dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle).

O ensaio para determinação do teor de cinzas quantifica os componentes inorgânicos não decompostos à temperatura de aproximadamente 600 °C, enquanto todas as substâncias de natureza orgânica são volatilizadas nessa temperatura (GALIANI, 2010; MORENO et al., 2008). De acordo com os resultados obtidos, Figura 5.7, todos os clones apresentaram comportamento similar e o teor de cinzas dentro do valor estipulado pela norma (máximo de 0,75%) (ABNT, 2010e). O baixo teor de cinzas pode estar associado ao método de coagulação utilizado, uma vez que a amostra não ficou exposta no campo consequentemente está mais preservada e com menor grau de sujidades. Os valores encontrados também estão dentro da faixa de teores (0,1%- 0,4%) encontrados por diversos autores (MORENO et al., 2003; FERREIRA et al., 2002; YIP, 1990).

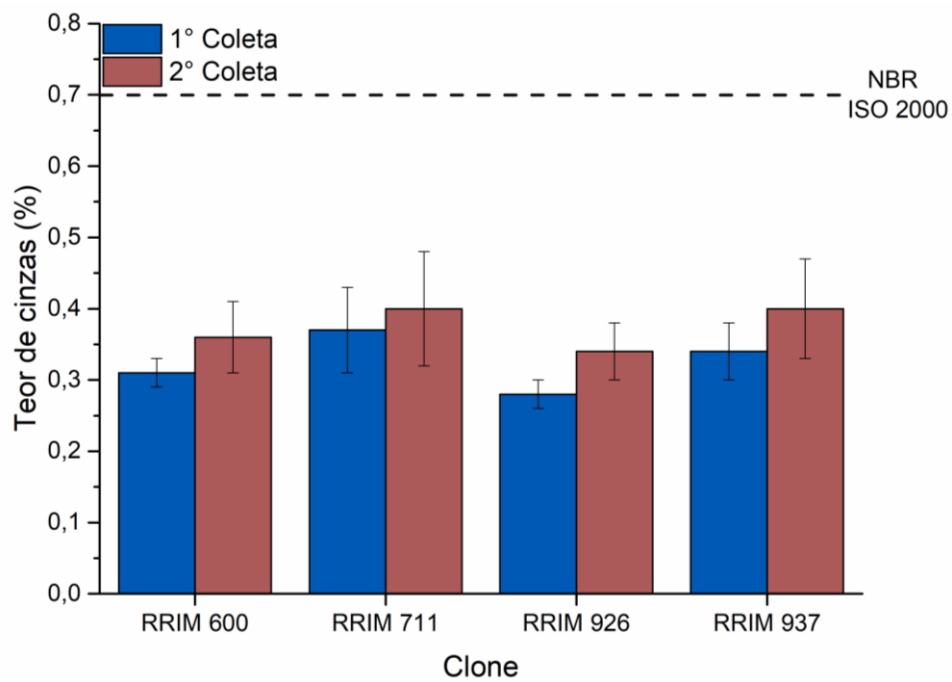


FIGURA 5.7 – Valor médio e desvio padrão do teor de cinzas das parcelas dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle).

O extrato acetônico (E.A) consiste das substâncias não-borracha presentes na BN, sendo que os lipídios são os principais componentes (GALIANI, 2010; MALMONGE et al., 2008). Em geral esta propriedade aumenta para a sangria feita com estimulação e diminui com a idade da árvore. Segundo MORENO et al. (2008) a quantidade de E.A presente na borracha seca pode variar de 2 a 5%, sendo que a norma (ABNT, 2010e) estabelece que a porcentagem máxima de 3,5%. A Figura 5.8 apresenta os valores obtidos para o teor de E.A. O clone RRIM 937 teve um valor acima do máximo estabelecido pela norma. Os clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 600 apresentaram comportamento similar em valor médio para este ensaio.

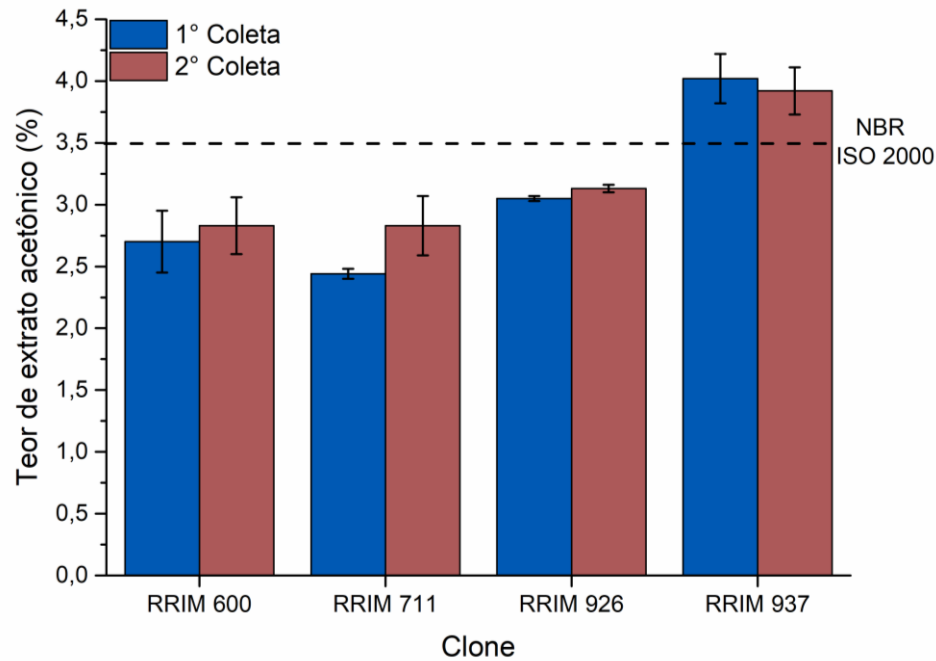


FIGURA 5.8 – Valor médio e desvio padrão do teor de extrato acetônico das parcelas dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle).

#### 5.2.4 Análise Elementar

Os nutrientes minerais foram determinados a partir da obtenção do resíduo das cinzas da borracha natural, pois são de extrema importância devido às funções específicas e essenciais que exercem no metabolismo das plantas e na qualidade do produto final, pois a planta retira do solo os elementos minerais que são armazenados e utilizados em diferentes faces do seu desenvolvimento (REIS, E.L. e CHEPOTE, 2008). Os nutrientes são classificados em duas categorias, em micro e macronutrientes, sendo que os micronutrientes (pequena quantidade) são constituintes de enzimas e os macronutrientes (maior quantidade) participam da estrutura de proteínas e ácidos nucleicos (GALIANI, 2010).

A Figura 5.9 apresenta os macronutrientes encontrados na borracha natural para as duas coletas. A partir dos ensaios, foi observado a presença de fósforo, cálcio, potássio, magnésio e sódio, sendo que com exceção do magnésio todos os elementos tiveram um aumento significativo da primeira para a segunda coleta.

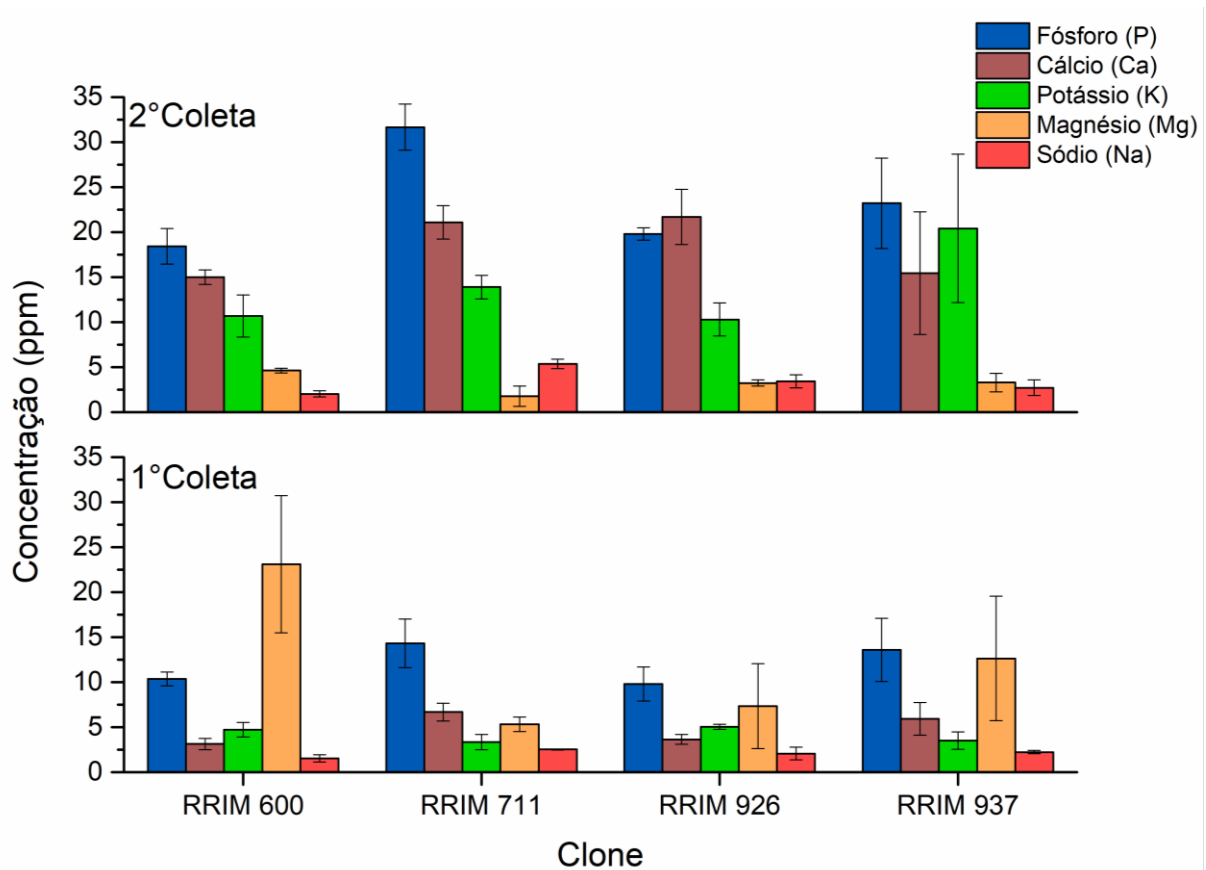


FIGURA 5.9 – Valor médio e desvio padrão dos macronutrientes das parcelas dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle).

A Figura 5.10 apresenta a média dos micronutrientes encontrados na borracha natural de cada clone. Nas duas coletas foram detectados os elementos ferro, zinco, cobre e manganês, sendo que a segunda coleta teve um aumento significativo em relação à primeira nas concentrações encontradas. A literatura relata que substâncias inorgânicas, como Cu, Mn e Fe possuem atividade oxidante na borracha natural, sendo o cobre o mais ativo (HWEE, E. A.; TANAKA, 1993). Os valores encontrados estão muito acima para esses metais quando comparados com estudo realizado por CHANG e KAWAHARA (2002), que avaliando diferentes clones encontraram concentrações de Mn <1 ppm e de Cu variando de 2 a 7 ppm.



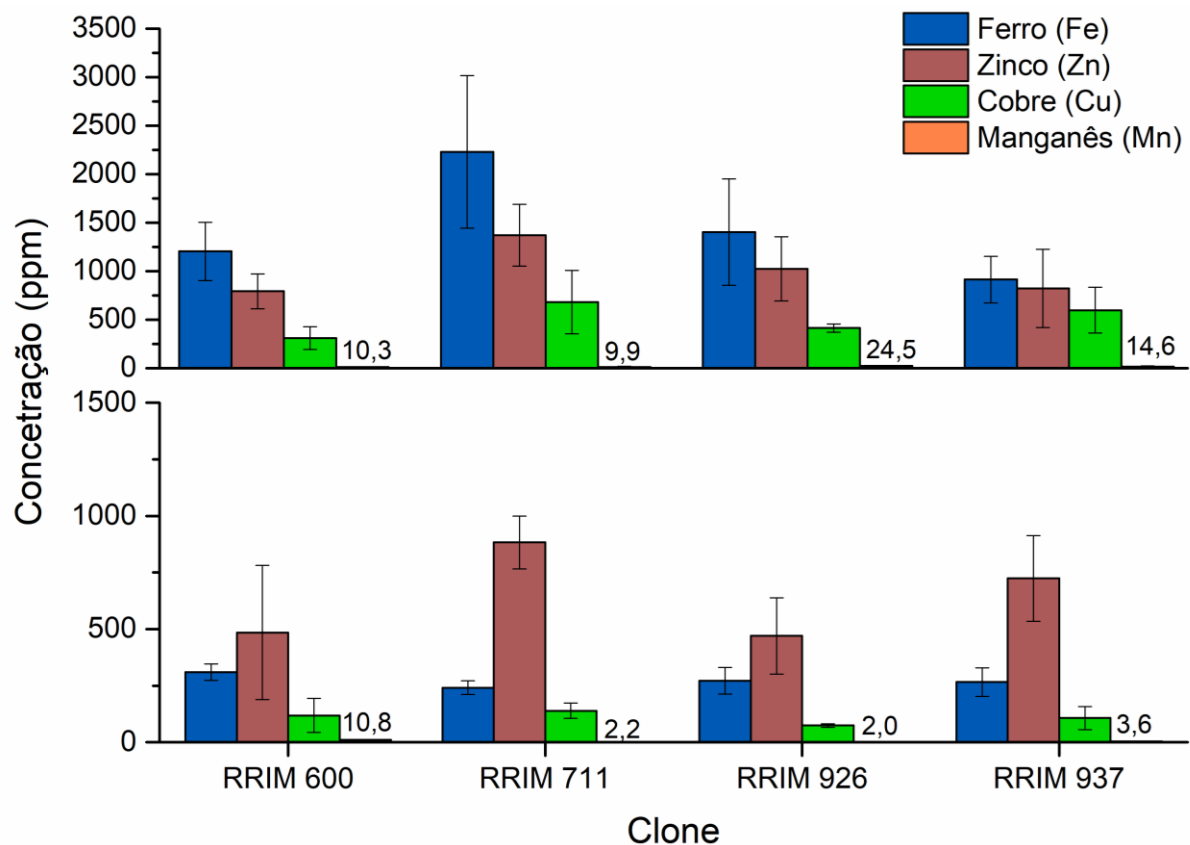


FIGURA 5.10 – Valor médio e desvio padrão dos micronutrientes das parcelas dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle).

### 5.2.5 Plasticidade Wallace ( $P_0$ ), índice de retenção de plasticidade (PRI) e viscosidade Mooney ( $V_R$ )

A  $P_0$  e a  $V_R$  são parâmetros considerados de extrema importância durante o processamento da BN nas indústrias, pois os resultados são obtidos de forma rápida e colaboram para a escolha das condições de processamento e propriedades específicas fundamentais para o produto final a ser produzido a partir desta borracha (NAIR, 1970; YIP, 1990).

A  $P_0$  está relacionada com o comprimento da cadeia polimérica e pode ser influenciada pelo processamento, armazenamento e tipo de clone, sendo que altos valores nessa propriedade indicam que a borracha natural analisada tem alta resistência para fluir sob pressão (LIENGPAYOON, 2008; NA-RANONG, et al., 1995). Já a viscosidade Mooney é a resposta da borracha natural à resistência de um rotor que gira em uma velocidade constante a 100 °C, sendo que os resultados para este parâmetro não devem ter valores extremos, pois valores baixos implica em

borrachas moles que não podem ser submetidas a qualquer tipo de processamento e borrachas com valores elevados não são desejáveis, pois demandam muito tempo, excesso de mão de obra e energia para serem processadas (GALIANI, 2010; MORENO, 1998).

Os valores de  $P_0$  e  $V_R$  tendem a aumentar com o tempo de armazenamento, pois as ligações cruzadas tendem a aumentar e como consequência a BN torna-se mais dura (MORENO, 2002). O mecanismo para este processo ainda não foi elucidado totalmente, mas a literatura apresenta que possivelmente esteja associado a reações entre as cadeias polimérica e alguns componentes não-borracha, como proteínas e fosfolipídios e/ou grupos anormais tais como aldeído, epóxi, carbonila e lactona, (THEPCHALERM, 2014).

De acordo com os resultados obtidos, Figura 5.11, todos os clones apresentaram valores de  $P_0$  superior ao mínimo necessário estabelecido pela norma, que é de 30 (ABNT, 2010e), porém o clone RRIM 711 apresentou o menor valor médio em ambas as coletas e o clone RRIM 926 o maior, indicando assim que a borracha natural obtida do clone RRIM 711 apresenta uma menor cadeia polimérica. Dos resultados de  $V_R$ , verifica-se que os clones tiveram um comportamento semelhante nas duas coletas, exceto para os clones RRIM 711 que apresentou uma diminuição significativa na 2ª coleta. De acordo com o estudo realizado por YIP (1990) com 43 clones com viscosidade controlada, ele classificou os clones em valores baixos (<45), médio-baixo (45-55), médio (55-65), médio-alto (65-75) e alto (>75). A borracha produzida pelos clones deste estudo pode ser considerada dura, devido aos valores de viscosidade obtidos, exceto o clone RRIM 711 que apresenta valor médio, para a segunda coleta.

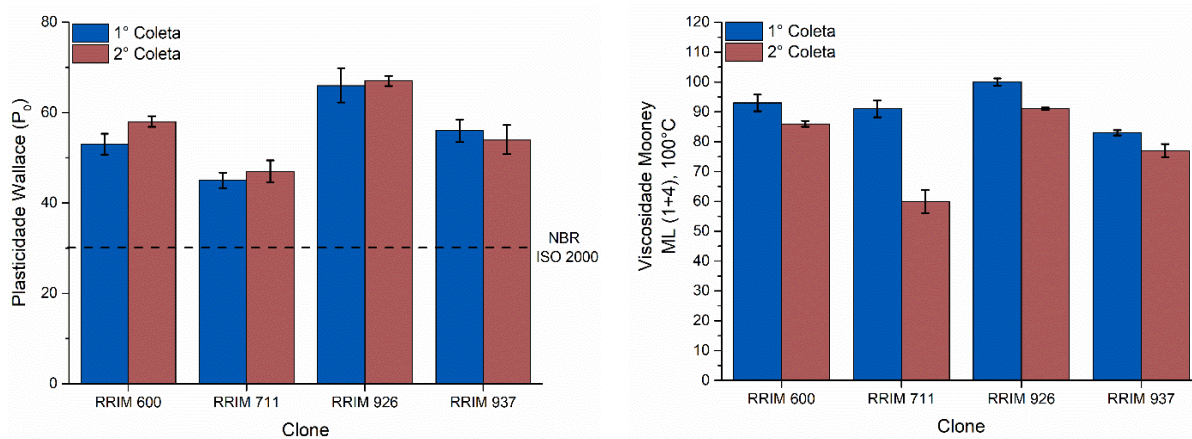


FIGURA 5.11 – Valor médio e desvio padrão da plasticidade Wallace ( $P_0$ ) e da viscosidade Mooney ( $V_R$ ) das parcelas dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle).

Os princípios para determinação da  $P_0$  e da  $V_R$  são diferentes, porém a literatura apresenta uma relação entre estes parâmetros, uma vez que eles estão ligados a massa molar do polímero (NAIR, 1970; YIP, 1990). A Figura 5.12, apresenta a relação entre a  $P_0$  e a  $V_R$  das parcelas dos quatro clones estudados (2ª coleta). Os dados da primeira coleta não apresentaram relação significativa, este fato pode estar associado com o histórico das amostras (diferença no processamento, condições de secagem e mastigação) (YIP, 1990). De acordo com o resultado obtido da equação da reta representada na Figura 5.12, o comportamento encontrado está próximo dos estudos realizado por FERREIRA et al (2002) e GALIANI (2010), mostrando que estas propriedades estão diretamente relacionadas.

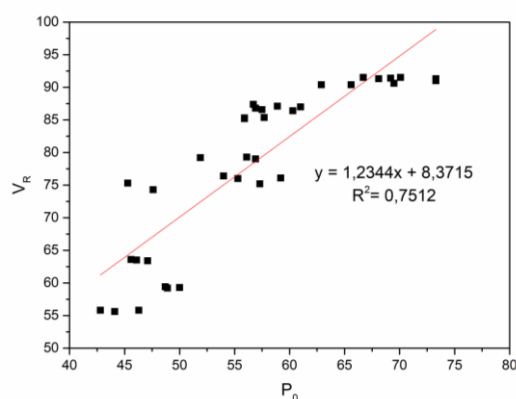


FIGURA 5.12 – Viscosidade Mooney ( $V_R$ ) por plasticidade Wallace ( $P_0$ ) das parcelas dos quatro clones estudados (2ª coleta).

O PRI fornece uma estimativa da resistência à degradação termoxidativa da BN, ou seja, é a medida da capacidade do material resistir quando

submetido a uma condição padrão de degradação, sendo que valores elevados indicam boas propriedades quanto ao envelhecimento e ao aquecimento, o que leva a menor degradação termoxidativa (LOKE, 1974; MORENO et al., 2003). A termoxidação realizada provoca cisões nas cadeias poliméricas resultando em uma diminuição da plasticidade Wallace, porém pode ocorrer a formação de reticulações entre a cadeia e os grupos chamados anormais, com o aumento da temperatura (LIENGPAYOON, 2008). Assim, o PRI pode ser considerado a medida do equilíbrio entre esses dois fatores.

De acordo com os resultados obtidos para essa propriedade, Figura 5.13, todos os clones ficaram próximos ao valor mínimo estabelecido pela norma que é 50 (ABNT, 2010e), exceto o clone RRIM 711 que apresentou valor inferior nas duas coletas, indicando uma menor resistência a termoxidação. Na literatura existem diversos estudos que fizeram o monitoramento dessa propriedade, os resultados mostraram uma variação de aproximadamente de 30% a 95% de acordo com as estações do ano, tipo de clone e o período fenológico das árvores (GALIANI et al., 2011; MORENO, 1998; MORENO et al., 2003). Apesar dos valores de PRI estarem dentro da norma para a classificação desses clones, exceto para o clone RRIM 711, os valores encontrados são baixos quando comparados com a literatura para amostras coaguladas quimicamente (MARTINS et al., (2007). Este fato pode estar associado à alta concentração encontrada para os micronutrientes que atuam como oxidantes da borracha natural.

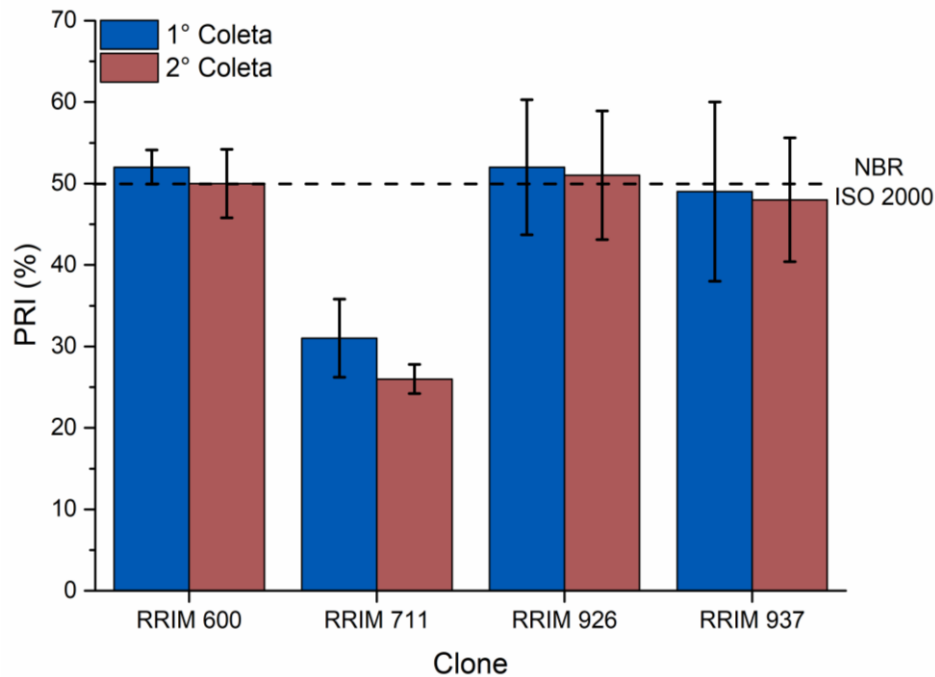


FIGURA 5.13 – Valor médio e desvio padrão do índice de retenção de plasticidade (PRI) das parcelas dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle).

### 5.2.6 Análise Estatística

A partir dos dados das duas coletas, levando em consideração a divisão das parcelas para cada clone, foi feita uma análise de variância com medidas repetidas e o teste de comparações múltiplas de Duncan ou Games-Howell, dependendo da homogeneidade de variância para avaliar o comportamento dos resultados dos ensaios em relação aos clones dentro de cada coleta e entre as coletas.

Com os resultados obtidos, Tabela 5.3, pode se fazer três divisões das propriedades/composição, como descrito abaixo:

- 1) No primeiro grupo, temos as características que apresentaram diferença significativa interclonal, mas entre as coletas não houve alteração no valor médio da propriedade para cada clone. As propriedades plasticidade Wallace ( $P_0$ ), índice de retenção de plasticidade (PRI) e tamanho de partículas foram as que apresentaram esse comportamento;
- 2) No segundo grupo as características avaliadas apresentaram diferença significativa interclonal, intraclonal e entre as coletas, ou seja, o valor médio destas propriedades variou entre os diferentes clones, dentro de cada clone e

entre as coletas para um mesmo clone, comportamento observado para o potencial Zeta (ZP), viscosidade Mooney ( $V_R$ ), extrato acetônico (E.A), nitrogênio (N), fósforo (P), magnésio (Mg), sódio (Na) e manganês (Mn).

- 3) No terceiro grupo, a variação nas características foi detectada somente entre as coletas, porém os clones mantiveram médias estaticamente iguais em cada coleta. Nesse grupo, cinzas, cobre (Cu), cálcio (Ca), ferro (Fe), potássio (K) e zinco (Zn) apresentaram este comportamento.

Considerando os resultados dos grupos, observa-se que as variáveis que sofreram maiores alterações entre os clones e as coletas foram as de composição química (E.A, N, P, Mg, Na e Mn) e as propriedades (ZP e  $V_R$ ).

TABELA 5.3 – Resultados da comparação entre os clones e as coletas pela análise de variância com medidas repetidas e testes de comparações múltiplas de Duncan ou Games-Howell a partir dos resultados obtidos para cada parcela<sup>1</sup>.

Grupo	Clone	Coleta	RRIM 600	RRIM 711	RRIM 926	RRIM 937	
1	P <sub>0</sub>	1+2	56 b	46 a	68 c	55 b	
	PRI	1+2	51 b	29 a	52 b	49 b	
	TP	1+2	295 a	306 a	360 b	354 b	
2	ZP	1	-54	-60	-57	-55	
		2	-61	-62	-68	-65	
	V <sub>R</sub>	1	93 b	91 b	100 c	83 a	
		2	86 c	60 a	91 d	77 b	
	E.A	1	2,70 ab	2,44 a	3,05 b	4,02 c	
		2	2,83 a	2,83 a	3,13 a	3,92 b	
	N	1*	0,42 b	0,43 b	0,33 a	0,39 ab	
		2	0,45 a	0,55 b	0,38 a	0,46 a	
	P	1	10,36 a	14,32 a	9,81 a	13,61 a	
		2*	18,43 a	31,66 b	19,79 a	23,2 ab	
	Mg	1	23,12 b	5,34 a	7,34 a	12,64 ab	
		2	4,61 b	1,78 a	3,23 b	3,28 ab	
	Na	1	1,54 a	2,54 b	2,08 ab	2,23 ab	
		2	2,02 a	5,34 c	3,43 b	2,7 ab	
	Mn	1	10,76 b	2,23 a	2,01 a	3,59 a	
		2	10,31 ab	9,86 a	24,52 b	14,61 ab	
	3	Cinzas	1	0,31 a	0,37 a	0,28 a	0,34 a
			2	0,36 a	0,4 a	0,34 a	0,4 a
		Cu	1	118 a	139 a	74 a	107 a
			2	309 a	681 a	412 a	598 a
Ca		1	3,14 a	6,69 a	3,65 a	5,95 a	
		2	15 a	21,08 a	21,69 a	15,43 a	
Fe		1	310 a	241 a	272 a	266 a	
		2	1204 a	2230 a	1402 a	913 a	
K		1	4,72 a	3,36 a	5,05 a	3,52 a	
		2	10,66 a	13,89 a	10,28 a	20,41 a	
Zn		1	485 a	883 a	470 a	724 a	
		2	792 a	1369 a	1023 a	822 a	

Com intuito de compreender as relações entre as propriedades versus propriedades e propriedades versus composição, foram feitas as correlações de Pearson. As correlações que apresentaram diferenças significativas estão

<sup>1</sup> Propriedades: plasticidade Wallace – Wallace (P<sub>0</sub>), índice de retenção de plasticidade – % (PRI), tamanho de partículas – nm (TP), potencial Zeta – mV (ZP) e viscosidade Mooney – Mooney (V<sub>R</sub>).  
Teores (%): Teor de cinzas (C), teor de extrato acetônico (E.A) e teor de nitrogênio (N).  
Concentração (ppm): cálcio (Ca), cobre (Cu), ferro (Fe), potássio (K), manganês (Mn), zinco (Zn), potássio (P), magnésio (Mg) e sódio (Na).

representadas nas Tabelas 5.4 e Tabela 5.5. Em alguns casos as correlações estabelecidas não foram as mesmas entre as coletas, esse comportamento pode estar associado ao fato do látex da primeira coleta ter ficado mais tempo armazenado antes da coagulação.

Em relação as correlações significativas estabelecidas entre as propriedades, a  $P_0$  apresentou correlações positivas com o PRI, TP e  $V_R$ . Como já mostrado neste estudo, a  $P_0$  e a  $V_R$  possuem uma relação direta com a massa molar do polímero. O tamanho de partículas apresentou uma relação direta com a  $P_0$ , mostrando que quanto maiores as partículas de borracha presentes no látex maior o comprimento da cadeia polimérica.

O PRI apresentou uma relação direta e positiva com a  $V_R$ , como existe um equilíbrio entre a termoxidação e a formação de reticulações, que ocorre durante o ensaio, essa correlação sugere que quanto mais reticulado for o material (mais duro) valores maiores de PRI serão obtidos. Em relação ao potencial Zeta, houve uma correlação negativa com o tamanho das partículas.

TABELA 5.4 – Correlações de Pearson que apresentaram significância na comparação das propriedades avaliadas dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle).

Propriedade	Propriedade	
	Coleta 1	Coleta 2
$P_0$	+PRI*, +TP*	+PRI**, + $V_R$ **
PRI	---	+ $V_R$ **
ZP	---	-TP*

\* Correlações significativas a 5% (correlações entre 0,6 e 0,7).

\*\* Correlações significativas a 1% (correlações superiores a 0,7).

(+) Correlação positiva (diretamente proporcional) e (-) Correlação negativa (inversamente proporcional)

Entre as propriedades e composição foram observadas mais correlações, sendo que os constituintes não borracha influenciaram principalmente a  $P_0$ , PRI,  $V_R$  e TP (Tabela 5.5).

A  $P_0$  apresentou correlação negativa em ambas as coletas com o teor de nitrogênio e na segunda coleta com a concentração de fósforo, mostrando que com o aumento do teor de nitrogênio e da concentração de fósforo há uma diminuição no valor da plasticidade. Já o PRI e a  $V_R$  apresentaram correlações com



a composição de inorgânicos e teor de nitrogênio presentes na borracha. Os resultados sugerem que o aumento das concentrações de sódio, fósforo, cobre, teores de cinzas e nitrogênio levam a uma diminuição nos valores para o PRI e a  $V_R$ . Já a concentração de magnésio está diretamente relacionada com o aumento do PRI. Apesar dos testes estatísticos não apresentarem relação entre o PRI e o teor de extrato acetônico, trabalhos na literatura sugerem que os lipídios presentes nesse teor são responsáveis pela ação antioxidante na borracha natural (MORENO, 2002; NA-RANONG, et al., 1995)

O tamanho de partículas apresentou uma correlação positiva com o teor de extrato acetônico presente na borracha natural evidenciando, como discutido anteriormente, que as partículas de borracha no látex são envolvidas por uma camada de fosfolipídios e proteínas.

TABELA 5.5 – Correlações de Pearson que apresentaram significância na comparação entre as propriedades e a composição avaliada dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle).

Propriedade	Composição	
	Coleta 1	Coleta 2
$P_0$	-N**	-N**, -P**
PRI	-C*, -Na*	-N**, -Na**, -P**, -Cu*, +Mg**
$V_R$	-	-N**, -Na**, -P**, -Cu*, +Mg*
TP	+E.A**	+E.A*

\* Correlações significativas a 5% (correlações entre 0,6 e 0,7).

\*\* Correlações significativas a 1% (correlações superiores a 0,7).

(+) Correlação positiva e (-) Correlação negativa

### 5.3 Caracterização térmica e estrutural da borracha natural dos novos clones

#### 5.3.1 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria foi realizada com intuito de avaliar a estabilidade térmica dos novos clones e do clone controle, conforme mostra os termogramas obtidos em atmosfera inerte (Figura 5.14). O gráfico obtido nesse ensaio mostra a temperatura de decomposição da borracha e seus constituintes (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009; CANEVAROLO, 2003). A diferença entre a temperatura inicial e final de decomposição é chamada de intervalo de reação, sendo que este indica a

estabilidade do material em relação à decomposição térmica (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009).

A decomposição térmica de todos os clones ocorreu em uma única etapa, indicando que há uniformidade térmica entre as parcelas dos clones e entre os clones. Também, vale ressaltar que o baixo teor de resíduos obtidos pode indicar que as borrachas obtidas possuem baixos níveis de óxidos, carbonatos, fosfatos, silicatos metálicos e impurezas geralmente presentes no látex (RIPPEL, 2005). Na busca de uma melhor compreensão dos resultados obtidos, foi necessário analisar a DTG (fornece à temperatura em que a velocidade de decomposição é máxima e uma melhor visualização dos pontos fundamentais do gráfico, temperatura inicial e fina decomposição) (CANEVAROLO, 2003). De acordo com os resultados mostrados pela DTG, todas as amostras no intervalo de aproximadamente 420°C a 450°C apresentam um ombro que pode ser associado à degradação mais lenta das cadeias ou resíduos poliméricos altamente reticulados (RIPPEL, 2005). Observou-se também que a temperatura no pico das curvas, temperatura na qual a massa está variando mais rapidamente variou de 358°C a 365°C, dependendo da parcela de cada clone. A BN dos novos clones apresentou boa estabilidade térmica até 275°C para o RRIM 600 e RRIM 711 e 280°C para o RRIM 936 e RRIM 937, temperatura em que ocorre o início a decomposição térmica. A temperatura final do processo de decomposição térmica foi em 460°C, exceto para o clone RRIM 711 que foi de 470°C. A diferença entre  $T_f$  e  $T_i$  é chamada de intervalo de reação, sendo que quanto menor for este intervalo, mais estável é o material à decomposição térmica (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009), sendo que todos os clones apresentaram comportamento semelhante.

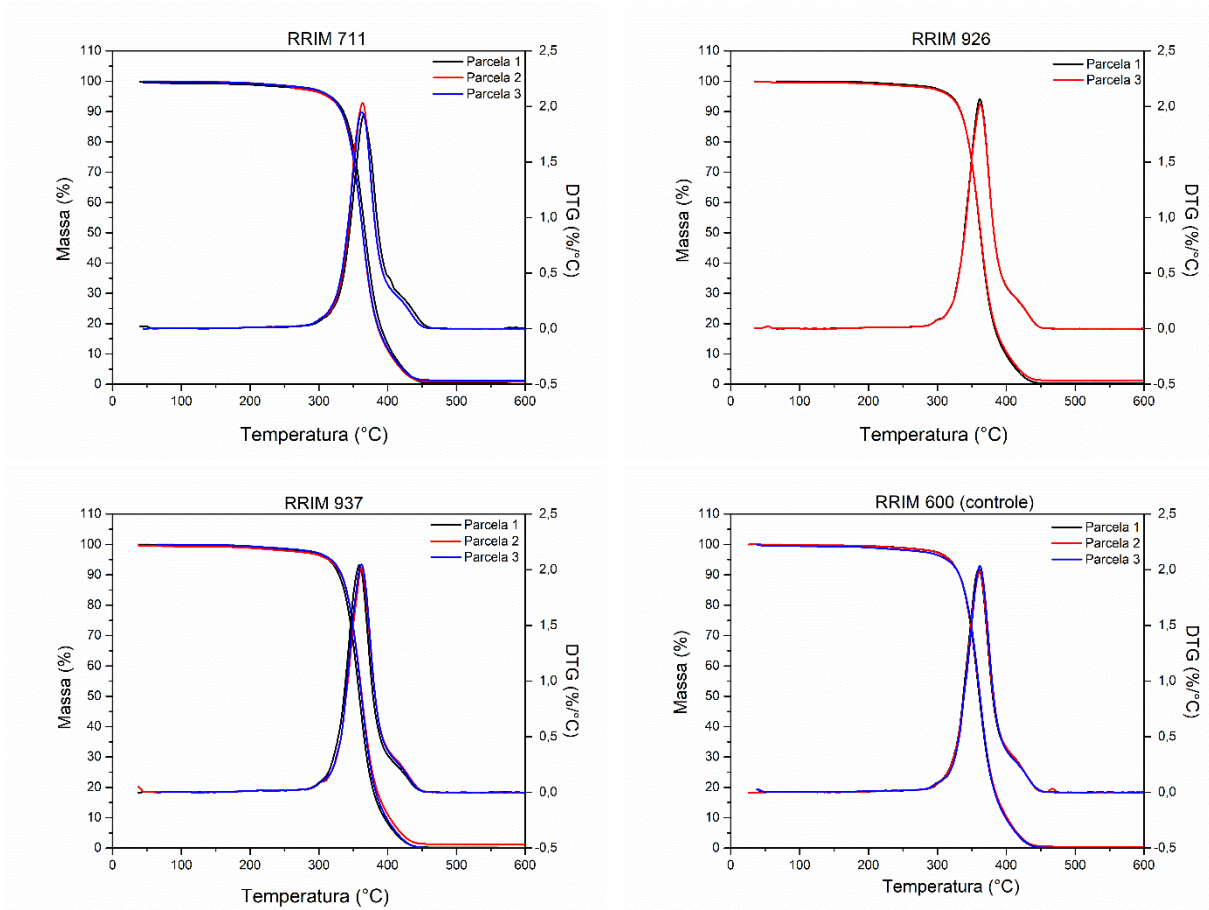


FIGURA 5.14 – Curvas de TG/DTG da borracha natural dos novos clones RRIM 711, RRIM 926, RRIM 937 e do RRIM 600 (controle) em atmosfera inerte, 10°C/min.

Em atmosfera oxidativa, Figura 5.15, observou-se que a decomposição térmica de todos os clones ocorreu em mais de uma etapa. A ocorrência de mais de um pico nas curvas de DTG em ar indica a formação de produtos intermediários estáveis termicamente, como formação de óxidos, reticulação das cadeias poliméricas, entre outros (DALL'ANTONIA, 2003; RIPPEL, 2005). Analisando as curvas de DTG, observamos que a temperatura no pico da derivada, onde ocorreu a maior perda de massa, variou de 300 a 350 °C. A borracha natural dos novos clones apresentaram boa estabilidade térmica até cerca de 220 °C para o RRIM 926 e RRIM 937, 200 °C para RRIM 711 e de 215 °C para o RRIM 600. A temperatura final do processo de decomposição térmica foi em aproximadamente 600 °C, exceto para o clone RRIM 600 que foi de 585 °C.

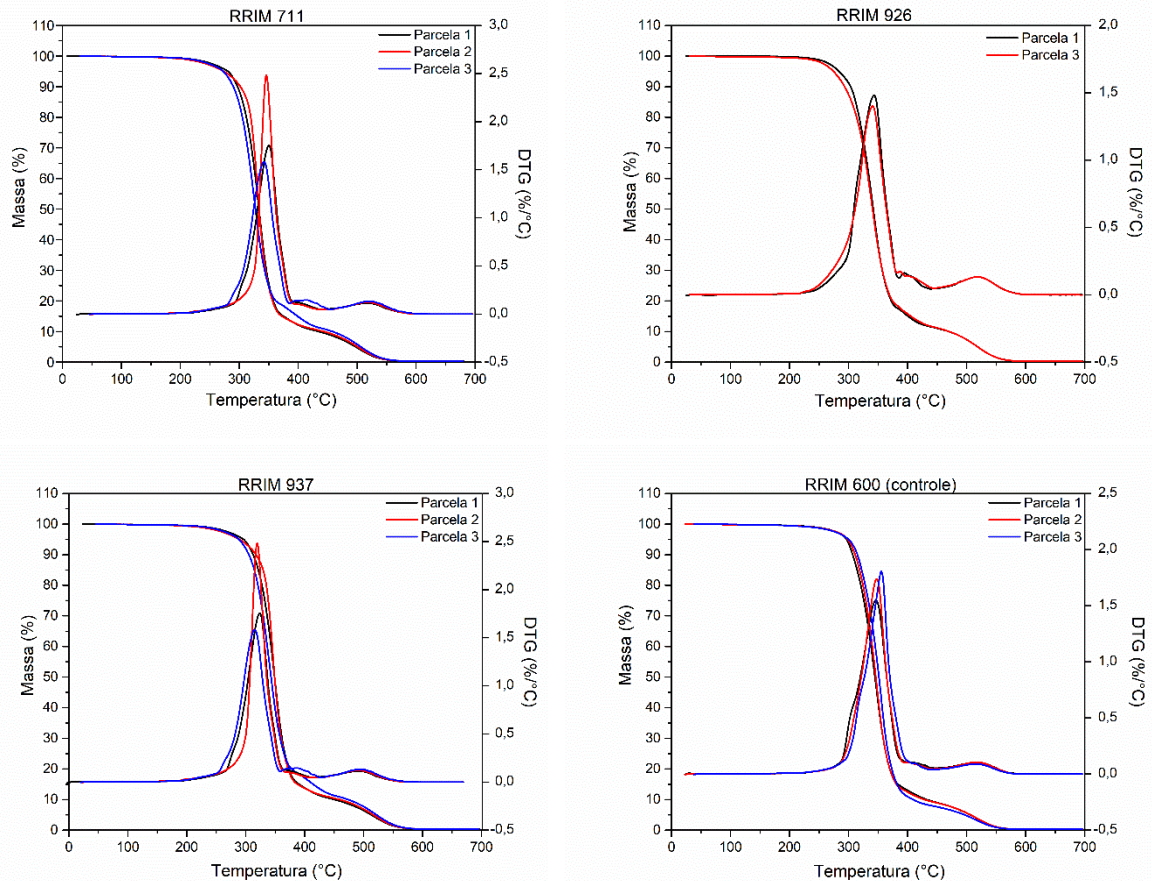


FIGURA 5.15 – Curvas de TG/DTG da borracha natural dos novos clones RRIM 711, RRIM 926, RRIM 937 e do RRIM 600 (controle) em atmosfera oxidativa, 10 °C/min.

### 5.3.2 Temperatura de transição vítrea (Tg)

A temperatura de transição vítrea (Tg) obtida através da técnica de DSC é acompanhada de uma mudança na capacidade de calor, mas não há mudança de entalpia ( $H=0$ ), sendo que a transição aparece como uma descontinuidade na linha de base (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009; CANEVAROLO, 2003). Os resultados obtidos através da técnica de DSC para a BN estão apresentados na Tabela 5.6. Foram analisadas duas parcelas de cada clone e a Tg foi determinada através do cálculo da tangente na mudança da linha base, a partir das curvas apresentadas na Figura 5.16. A análise dos resultados obtidos mostra que as curvas de DSC apresentaram uma mudança na linha de base em  $-66\text{ °C}$  para todos os clones. Esse valor se encontra dentro da faixa da literatura que varia de  $-73$  a  $-61\text{ °C}$  (RIPPEL, 2005)

TABELA 5.6 – Valores obtidos para a transição vítrea das parcelas da borracha natural dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle).

Clone	Parcela	Tg (°C)	
RRIM 600	1	-65,8	
	3	-65,8	-66
RRIM 711	1	-65,6	
	3	-65,6	-66
RRIM 926	1	-65,7	
	3	-65,9	-66
RRIM 937	1	-66,2	
	3	-65,9	-66

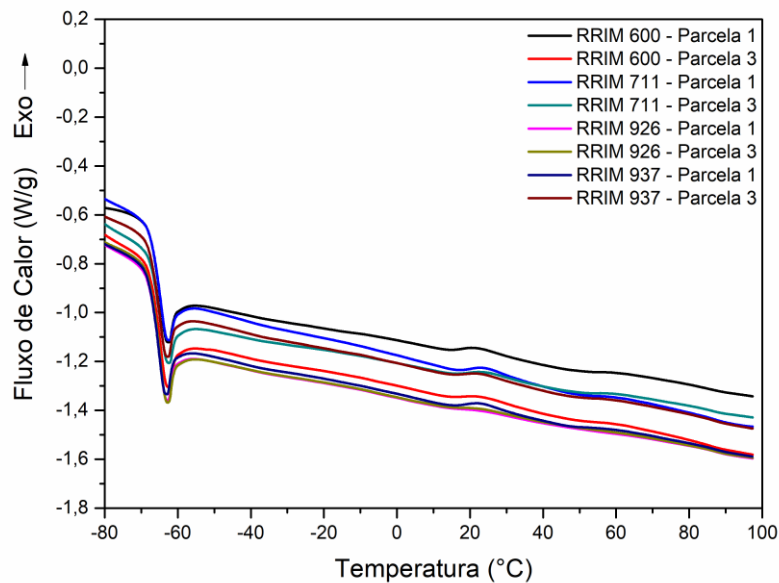


FIGURA 5.16 – Curvas de DSC das parcelas da borracha natural dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle).

### 5.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A técnica de FTIR permitiu identificar a estrutura química da BN dos clones estudados, conforme mostra a Figura 5.17. Observou-se nos espectros que

não houve diferença entre as bandas apresentadas pelos clones, mas apenas variação na intensidade. As bandas apresentadas são características do cis-poliisopreno. Observou-se bandas em aproximadamente 740, 1130 e 1310  $\text{cm}^{-1}$  que são atribuídas às vibrações dos grupos cis  $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$ . Os espectros também apresentam absorção em 3275  $\text{cm}^{-1}$ , devido à deformação axial da ligação N-H das proteínas e aminoácidos presentes na borracha. Em 2963  $\text{cm}^{-1}$ , temos uma banda de estiramento da ligação C-H do carbono olefínico. Na região de 2910 e 2850  $\text{cm}^{-1}$ , encontramos o estiramento assimétrico e simétrico do grupo metila, e C-H no plano cis-1,4 em 1125  $\text{cm}^{-1}$ , e fora do plano em 835  $\text{cm}^{-1}$  (MALMONGE et al., 2008; ROLERE et al., 2015; SILVERSTEIN e WEBSTER, 1963). Uma Tabela com todas as atribuições para a BN está no Anexo (Anexo B – Tabela B.1, ROLERE et al., 2015).

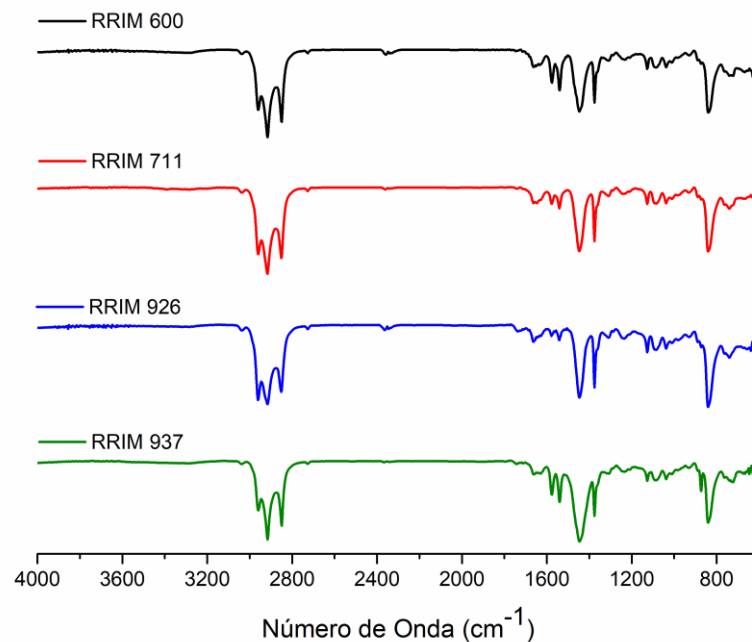


FIGURA 5.17 – Espectros de FTIR normalizados das parcelas da borracha natural dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle).

### 5.3.4 Ressonância magnética nuclear

A ressonância magnética nuclear (RMN) é considerada uma técnica de suma importância na busca de informações precisas sobre a estrutura química dos materiais. Ao longo dos anos, a literatura apresentou uma extensa diversidade de estudos na análise de estruturas poliméricas. Em relação à borracha natural, estudos com RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  se caracterizam de extrema relevância na busca de

compreender a relação entre a cadeia polimérica e os constituintes não-borracha (HWEE e TANAKA, 1993; TANAKA, 2001; TANAKA e TARACHIWIN, 2009; SAKDAPIPANICH e ROJRUTHAI, 2014).

Os espectros de  $^1\text{H}$ -RMN e  $^{13}\text{C}$ -RMN da BN no estado sólido estão apresentados na Figura 5.19. Os espectros de  $^1\text{H}$ -RMN foram obtidos a partir da BN dissolvida em clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ). De acordo com os espectros a estrutura cis 1,4-poli-isopreno pode ser identificada, sendo o sinal 5,1 ppm atribuído ao próton olefínico ( $-\text{HC}=\text{CH}-$ ), 2,03 ppm ( $-\text{CH}_2$ ) dos prótons metilênicos e o 1,67 ppm aos prótons da metila ( $-\text{CH}_3$  cis) (RIPPEL, 2005). Os sinais em 7,27 ppm refere-se ao deslocamento químico do  $\text{CDCl}_3$ . O espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN da BN no estado sólido fornece informações importantes sobre o arranjo das unidades isoméricas dos poliisoprenos que contribuem com os resultados do  $^1\text{H}$ -RMN na confirmação da estrutura dos clones estudados. Os sinais encontrados podem ser atribuídos aos carbonos C-1 (32,9 ppm), cis C-2 (135,21 ppm), cis C-3 (125,97 ppm), cis C-4 (27,2 ppm) e cis C-5 (24,15 ppm), conforme mostra a Figura 5.18 (HWEE e TANAKA, 1993).

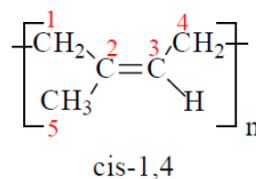


FIGURA 5.18 – Estrutura química das unidades cis-1,4 poliisopreno, presentes na composição da borracha natural.

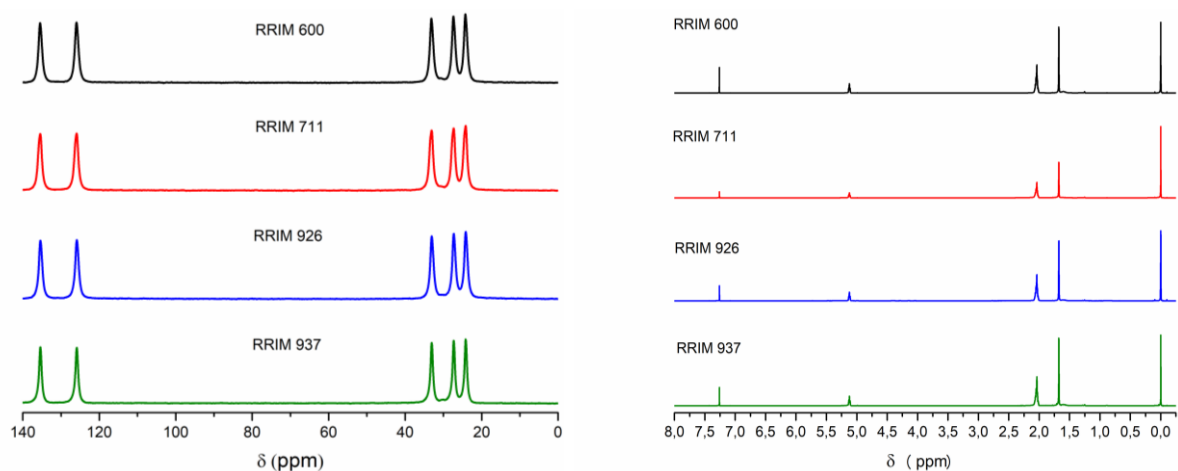


FIGURA 5.19 – Espectros de  $^{13}\text{C}$  – RMN e  $^1\text{H}$  – RMN, respectivamente da borracha natural dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle).

## 5.4 Caracterização reológica

### 5.4.1 Látex

Os resultados obtidos da viscosidade no regime permanente para látex dos quatro clones estudados estão apresentados na Figura 5.20.

Para o regime permanente, as amostras não apresentaram um comportamento definido abaixo da taxa de cisalhamento de  $8 \text{ s}^{-1}$ , e acima dessa taxa apresentaram um comportamento newtoniano, ou seja, a viscosidade da amostra fica constante. Os clones RRIM 600, RRIM 926 e RRIM 711 apresentaram comportamento semelhante, ao passo que o clone RRIM 711 apresentou o menor valor de viscosidade.

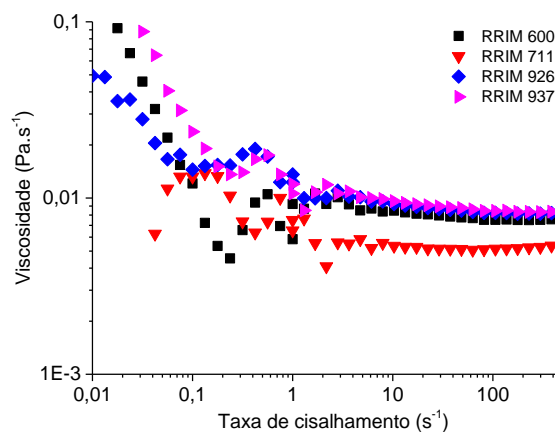


FIGURA 5.20 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento no regime permanente para o látex de seringueira dos diferentes clones coletados em fevereiro de 2017.

O módulo de armazenamento em cisalhamento ( $G'$ ) e módulo de perda em cisalhamento ( $G''$ ), Figura 5.21, mostraram que as amostras de látex apresentam um comportamento elástico, até aproximadamente  $10 \text{ s}^{-1}$ , e uma alteração para um comportamento viscoso acima dessa frequência angular. As amostras RRIM 926 e 937 deixam de ter sua componente elástica mensurável acima de  $20 \text{ s}^{-1}$  apresentando apenas a componente viscosa.



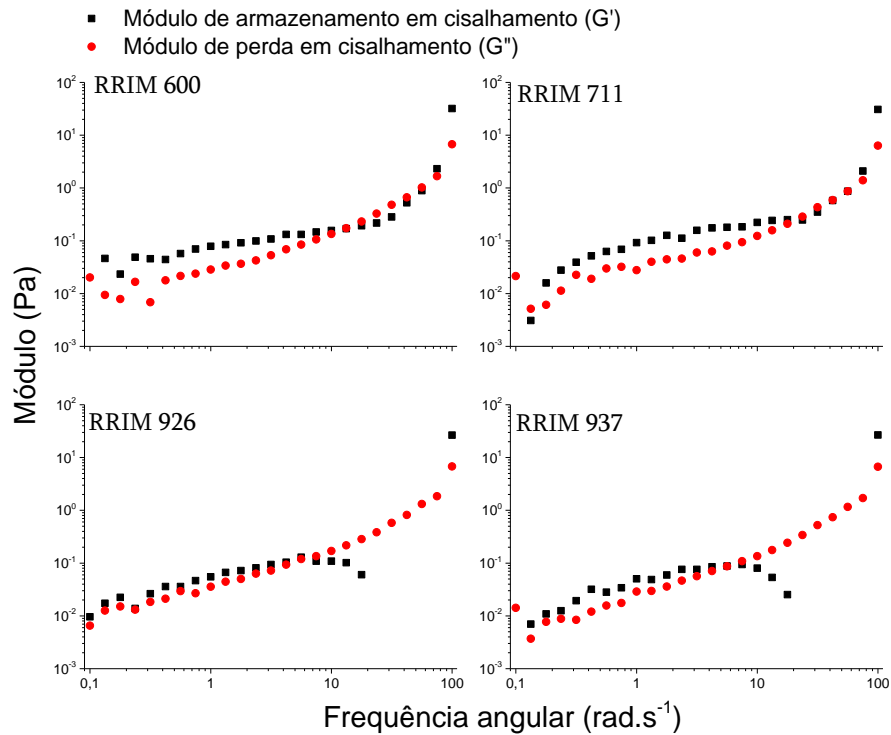


FIGURA 5.21 – Módulo de armazenamento em cisalhamento ( $G'$ ) e módulo de perda em cisalhamento ( $G''$ ) em função da frequência angular para o látex de seringueira dos diferentes clones coletados em fevereiro de 2017.

Pode-se observar que as curvas de  $G'$  e  $G''$  estão se cruzando na Figura 5.21. Por meio deste ponto é possível estimar o aumento ou diminuição de massa molar (MM) e o alargamento ou estreitamento da distribuição de massa molar, conforme mostra a Figura 5.22 (BRETAS e D'ÁVILA, 2010).

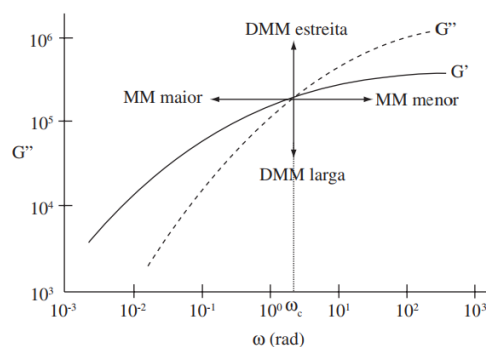


FIGURA 5.22 – Curvas de  $G'$  e  $G''$  para um dado polímero, indicando como a frequência se desloca com a variação da massa molar e da distribuição de massa molar (BRETAS e D'ÁVILA, 2010).

De acordo com os resultados o clone RRIM 937 apresenta maior massa molar e o RRIM 711 a menor massa molar, sendo que o RRIM 926 possui o ponto de cruzamento bem próximo do RRIM 937 e o RRIM 600 intermediários aos maiores e o menor. Com relação a comparação da distribuição da massa molar, os clones RRIM 926 e RRIM 937 apresenta uma distribuição de massa molar larga ao passo que os clones RRIM 600 e RRIM 711 mais estreita. A estimativa da massa molar está de acordo com os valores obtidos para a viscosidade.

#### **5.4.2 Borracha Natural**

Para encontrar a faixa de deformação para a realização dos ensaios no regime oscilatório determinou-se a região de viscosidade linear (LVE), que é caracterizada por meio do paralelismo e estabilidade das curvas  $G'$  e  $G''$  em função da deformação. A faixa de deformação avaliada, entre 0,1 e 10%, encontra-se dentro da LVE para a BN na temperatura de ensaio de 180°C e frequência angular de 1 rad s<sup>-1</sup>. Assim, a taxa de deformação de 1% foi escolhida para realização dos ensaios.

A Figura 5.23 e a Figura 5.24 apresenta módulo de armazenamento em cisalhamento ( $G'$ ) e módulo de perda em cisalhamento ( $G''$ ) em função da frequência angular para a 1° e 2° coleta, respectivamente. Ambas as coletas apresentaram um comportamento de  $G'$  maior que  $G''$ , ou seja, um comportamento elástico. O clone RRIM 711 da 2° coleta foi o único que em baixas frequências teve um comportamento viscoso, mas em altas frequências se comportou como os demais clones.

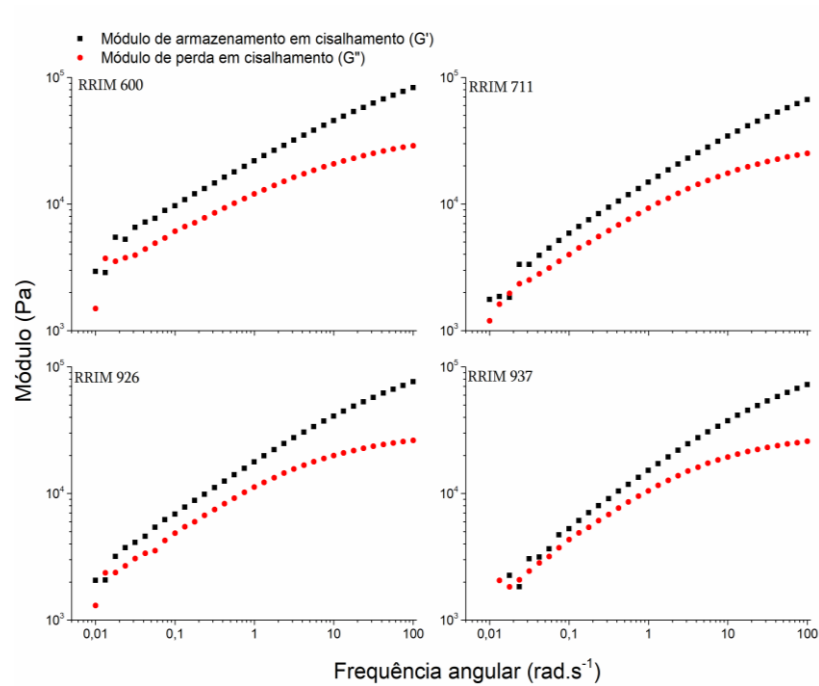


FIGURA 5.23 – Módulo de armazenamento em cisalhamento ( $G'$ ) e módulo de perda em cisalhamento ( $G''$ ) em função da frequência angular da borracha natural dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle), 1<sup>o</sup> coleta.

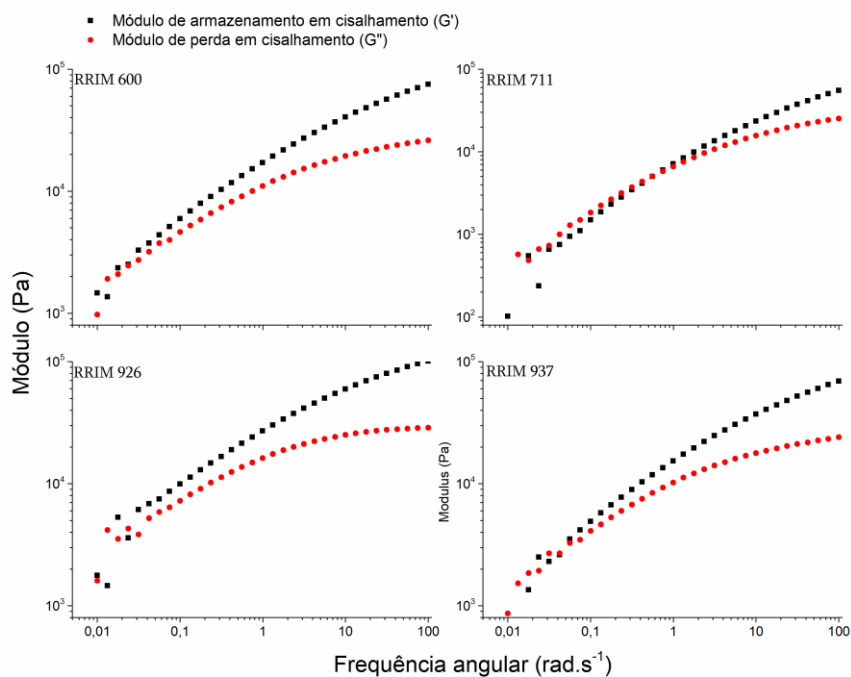


FIGURA 5.24 – Módulo de armazenamento em cisalhamento ( $G'$ ) e módulo de perda em cisalhamento ( $G''$ ) em função da frequência angular da borracha natural dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle), 2<sup>o</sup> coleta.

Analisando a Figura 5.25 pode-se observar a diferença na componente  $G'$  para as duas coletas, sendo que houve uma queda no  $G'$  para o RRIM 600 e RRIM 711 da primeira para a segunda coleta. O RRIM 926 e RRIM 937 tiveram comportamentos semelhantes em ambas as coletas.

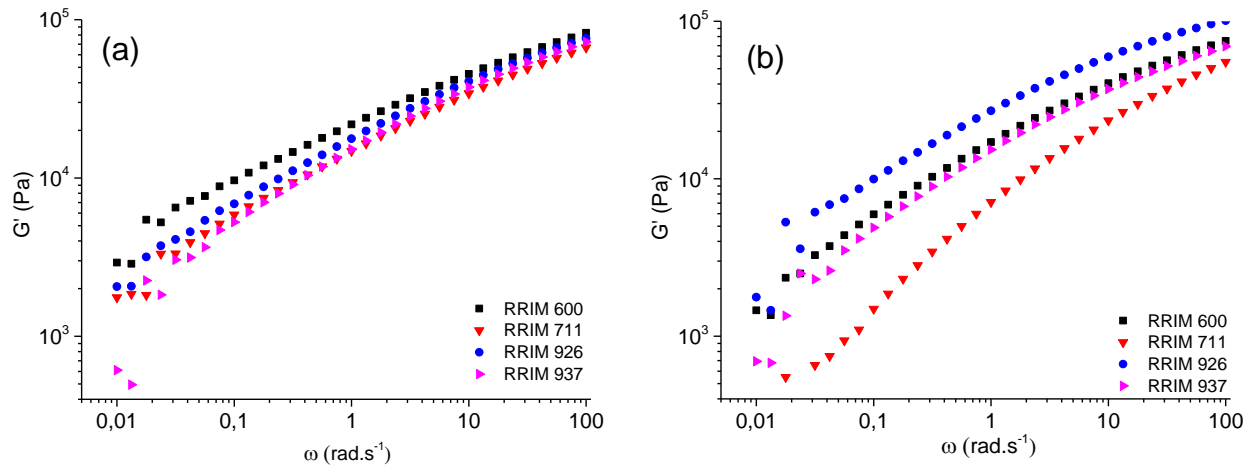


FIGURA 5.25 – Módulo de armazenamento em cisalhamento ( $G'$ ) em função da frequência angular da borracha natural dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle) da 1<sup>o</sup> coleta (a) e 2<sup>o</sup> coleta (b).

O teor de gel dos quatro clones nas duas coletas estudadas foi determinado utilizando com solvente tolueno, sendo a separação feita por diferença de densidade entre o solvente (menos denso que a borracha) e fração gel formada. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.7.

De acordo com os dados obtidos, todos os clones apresentaram alterações entre as coletas, sendo que o clone RRIM 711 foi o que teve a menor diminuição de uma coleta para outra evidenciando um menor grau de reticulação que os demais clones. Comparando os resultados obtidos para o teor de gel com componente  $G'$ , pode-se observar que na primeira coleta os clones apresentam um comportamento elástico de acordo com o grau de reticulação, ou seja, o clone com maior componente  $G'$  apresentou o maior grau de reticulação e vice-versa. Já para a segunda coleta, os valores não coincidem para os clones RRIM 926 e RRIM 937, mas o clone RRIM 711 apresentou uma diminuição significativa no grau de reticulação e na componente  $G'$ .

TABELA 5.7 – Teor de gel para cada clone nas duas coletas.

1°Coleta	Teor gel (%)	2°Coleta	Teor gel (%)
RRIM 600	49	RRIM 600	41
RRIM 711	45	RRIM 711	16
RRIM 926	48	RRIM 926	34
RRIM 937	34	RRIM 937	47

A Figura 5.26 apresenta a viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) em função da frequência angular para as amostras de BN das duas coletas realizadas. Todas as amostras apresentaram comportamento notadamente pseudoplástico e um platô Newtoniano praticamente indistinguível dentro da faixa de análise. Além disso, os clones coletados na 1° coleta apresentaram um comportamento reológico similar, enquanto na segunda coleta apresentaram comportamentos diferenciados. Na segunda coleta o clone RRIM 926 apresentou a maior viscosidade reduzida e o clone RRIM 711 a menor, os clones RRIM 600 e RRIM 937 ficaram intermediários a estes comportamentos.

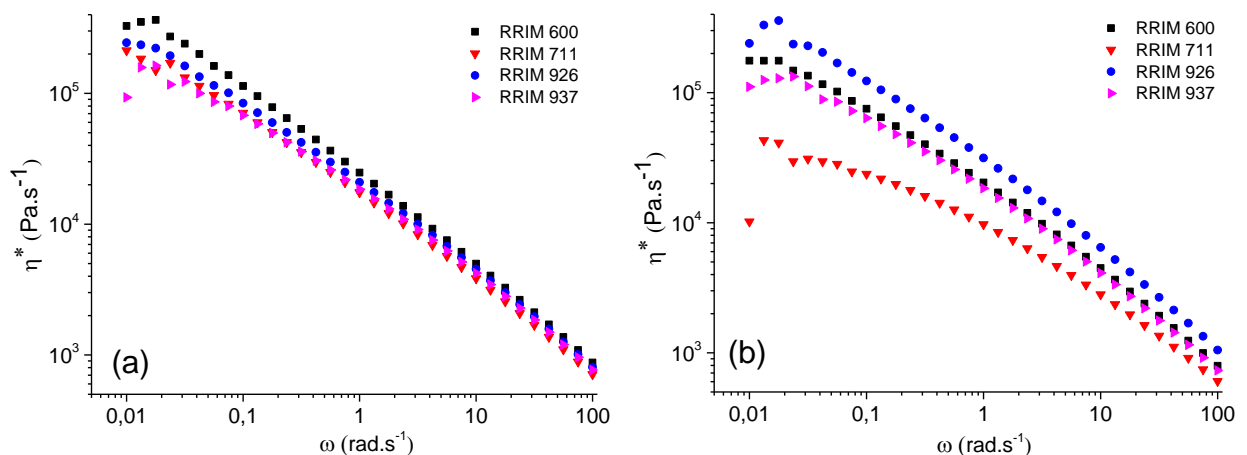


FIGURA 5.26 – Viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) em função da frequência angular da borracha natural dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle) da 1° coleta (a) e 2° coleta (b).

Para traçar o gráfico da viscosidade em sua forma reduzida realizou-se um experimento para obter os valores na viscosidade no platô newtoniano no regime

permanente. O gráfico de viscosidade complexa em sua forma reduzida é considerado invariante da massa molar e da temperatura de referência. Assim, a presença de ramificações pode ser comparada entre as amostras desde que as massas molares sejam similares (HEPPERLE, et al., 2005). Dentre as amostras avaliadas nas duas coletas, Figura 5.27, o clone RRIM 926 e RRIM 937 foi o que apresentou a menor variação da viscosidade reduzida. O RRIM 600 apresentou um aumento drástico na viscosidade reduzida, indicando que da primeira para a segunda coleta pode ter havido um aumento nas ramificações. Enquanto o RRIM 711 apresentou a diminuição mais expressiva, indicando que pode ter ocorrido uma diminuição das ramificações dessa amostra.

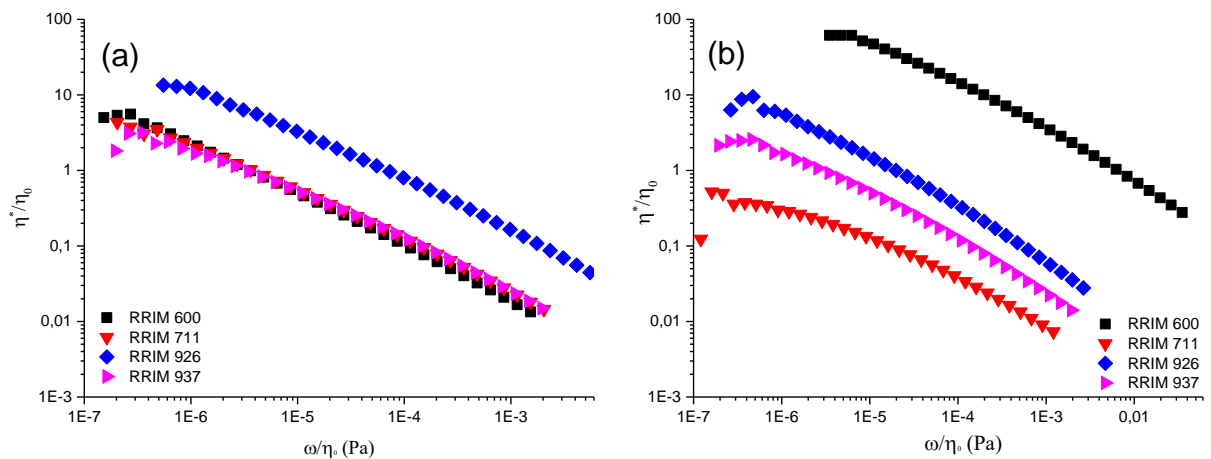


FIGURA 5.27 – Viscosidade complexa reduzida ( $\eta^*/\eta_0$ ) em função da frequência angular reduzida ( $\omega/\eta_0$ ) da borracha natural dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle) da 1ª coleta (a) e 2ª coleta (b).

Com o gráfico  $\log G''$  em função de  $\log G'$  obtêm-se um gráfico que é independente da massa molar ponderal média ( $M_w$ ) e da temperatura para homopolímeros emaranhados, sendo assim as diferenças vistas nesses gráficos podem estar relacionadas a diferenças no índice de polidispersividade e/ou presença de ramificações de cadeia longa (HAN, 2007). Considerando os resultados obtidos, Figura 5.28, o clone RRIM 711 foi o que apresentou a maior mudança em relação as outras amostras, indicando que houve uma possível variação na polidispersividade e/ou comprimento das ramificações da coleta 1 para a coleta 2. Em relação as coletas, todas amostras tiveram aumento na 2ª coleta comparada com a 1ª coleta.

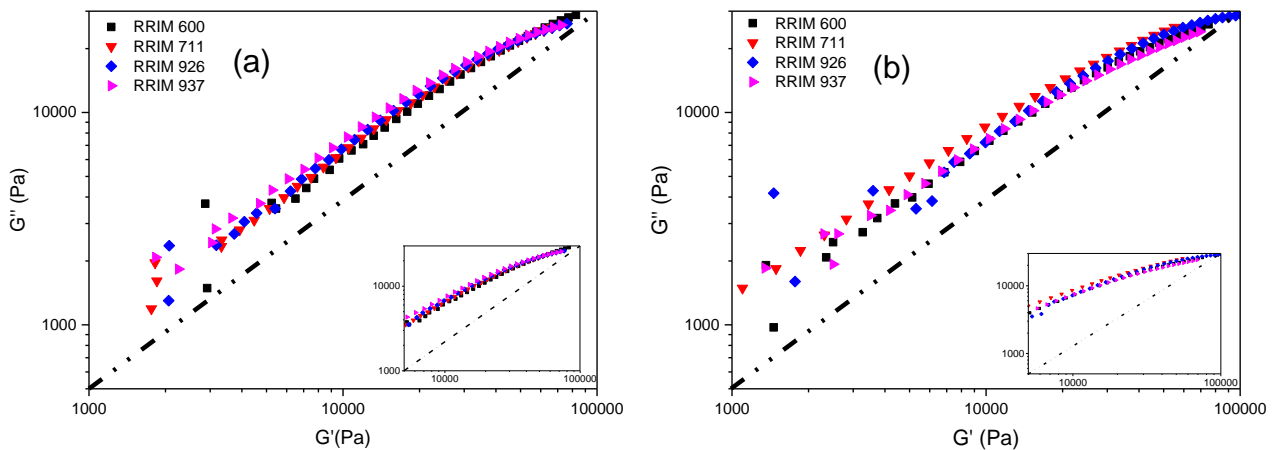


FIGURA 5.28 – Módulo de perda em cisalhamento ( $G''$ ) em função do módulo de armazenamento em cisalhamento ( $G'$ ) da borracha natural dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937 e do clone RRIM 600 (controle) da 1ª coleta (a) e 2ª coleta (b).

## 5.5 Estudo da influência do método de coagulação

Os resultados da plasticidade Wallace ( $P_0$ ) e do índice de retenção de plasticidade (PRI) em função dos métodos estudados estão apresentados na Figura 5.29. Através dos valores obtidos para  $P_0$  é possível inferir sobre o estado de degradação da borracha natural, pois esta propriedade está ligada ao comprimento da cadeia de poli-isopreno (GALIANI, 2010). Analisando os resultados da  $P_0$ , nota-se que todas as amostras apresentaram valor acima do valor mínimo estabelecido pela norma (30 unidades) (ABNT, 2010e), porém o látex coagulado com o produto comercial apresentou um valor próximo do mínimo e inferior aos demais métodos indicando que as cadeias poliméricas devem ser menores.

O PRI avalia a estabilidade da BN a termo oxidação e é um dos principais parâmetros utilizados pelas indústrias, sendo que altos valores nessa propriedade são considerados de extrema importância, pois estão relacionados com uma boa resistência do material ao aquecimento (GALIANI, 2010). Em relação ao PRI, a norma (ABNT, 2010e) estabelece que borrachas de boa qualidade, de acordo com as especificações do material, devem apresentar valor mínimo de 60. Considerando este valor, vemos que a amostra D, coagulada com o produto comercial e a amostra C, coagulada com solução ácida ( $\text{CH}_3\text{COOH} - 0,33\text{M}$ ) ficaram abaixo do valor estabelecido, indicando assim uma menor resistência a termo

oxidação. Em relação à coagulação natural, a amostra com a adição de estabilizante apresentou valor,  $64 \pm 2$ , abaixo da amostra sem adição de estabilizante ( $86 \pm 4$ ), evidenciando que a adição do estabilizante afetou esta propriedade.

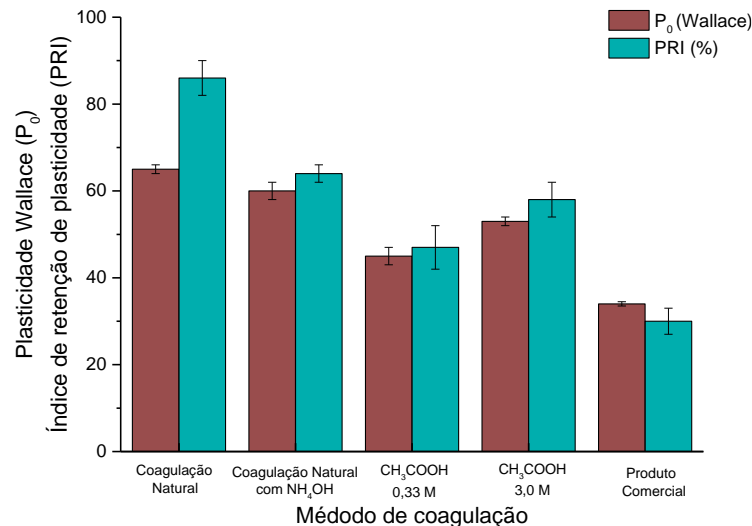


FIGURA 5.29 – Plasticidade Wallace ( $P_0$ ) e índice de retenção de plasticidade (PRI) da borracha natural em função do método de coagulação – clone RRIM 600.

Chukwu e colaboradores (2010) estudaram a influência da coagulação com ácido acético, fórmico e cítrico (limão) em diferentes concentrações (na faixa de 0,02 a 0,30 M) sobre os valores de  $P_0$  e PRI. A partir dos resultados, concluíram que com exceção do ácido cítrico ao aumentar a concentração do ácido houve uma diminuição na  $P_0$  e no PRI. Já os estudos realizados por Othman e Lye (1980), avaliaram a influência da variação do pH de vários ácidos no PRI durante a coagulação. Os resultados mostraram que o aumento da concentração do ácido, afetou diretamente na diminuição dos valores de PRI. Comparando os resultados obtidos por ambos os estudos com os dados obtidos neste trabalho, observa-se que houve uma diferença com a coagulação ácida. A concentração de 3,0 M promoveu um aumento nas duas propriedades em relação a concentração de 0,33 M e o produto comercial, obtendo assim um comportamento diferente do observado pelos autores.

Os resultados de teor de extrato acetônico e teor de nitrogênio estão apresentados na Tabela 5.8. O teor de E.A. (%) permite fazer uma estimativa dos constituintes não borrachas solúveis em acetona, dos quais os lipídios são os principais constituintes (MORENO et al., 2007). De acordo com dados obtidos, todas as amostras apresentaram valores dentro do valor estabelecido pela norma (máximo



3,5%). Os constituintes extraídos neste ensaio estão diretamente relacionados com a ação antioxidante na borracha natural e afetam os valores de PRI. Os resultados entre os métodos de coagulação ácida apresentaram uma pequena variação, a coagulação com solução de ácido acético 3,0M resultou na maior porcentagem de extrato acetônico e o maior PRI, ao passo que o produto comercial obteve os menores valores em ambos os ensaios, indicando assim uma maior ação dos antioxidantes na concentração de 3,0M. Em relação à coagulação natural, a adição de estabilizante não alterou de forma significativa a quantidade de extrato acetônico no material. Para o teor de N (%), que é um indicativo da quantidade de proteínas e bases nitrogenadas presente nas amostras, os clones apresentaram valores abaixo do máximo que a norma vigente estabelece (0,6%). Da mesma forma que observado para o E.A., observa-se que em relação à coagulação natural, a adição de estabilizante não alterou de forma significativa o teor de nitrogênio das amostras, observa-se também que para coagulação ácida o teor de nitrogênio aumenta com a diminuição do pH.

As curvas de TG e DTG para todos os métodos de coagulação estão representadas na Figura 5.30. As curvas de TG de todos os métodos apresentaram uma única etapa de degradação e temperatura de início de degradação de 290 °C, modificando somente a porcentagem de massa perdida para a coagulação A e B em relação às demais, indicando que as amostras coaguladas quimicamente mostraram maior estabilidade térmica em relação às coaguladas naturalmente, independentemente da adição do estabilizante. Observa-se também que a coagulada naturalmente com adição do estabilizante foi a que apresentou a menor estabilidade térmica. A temperatura final de degradação para todos os métodos estudados foi de 465 °C. Em aproximadamente de 420 °C, pode-se observar na curva de DTG para todas as amostras, um ombro que pode ser associado à degradação mais lenta das cadeias ou resíduos poliméricos altamente reticulados (RIPPEL, 2005), independentemente do método de coagulação utilizado.

TABELA 5.8 – Propriedades tecnológicas da borracha natural em função do método de coagulação – clone RRIM 600.

Método de Coagulação	Teor de E.A. (%)	Teor de N (%)
(A) Coagulação Natural	3,3 ± 0,1	0,17 ± 0,01
(B) Coagulação Natural com NH <sub>4</sub> OH	3,4 ± 0,1	0,18 ± 0,01
(C) CH <sub>3</sub> COOH 0,33 M	2,5 ± 0,0	0,13 ± 0,02
(D) CH <sub>3</sub> COOH 3,0 M	2,9 ± 0,0	0,16 ± 0,01
(E) Produto Comercial	2,3 ± 0,0	0,26 ± 0,02

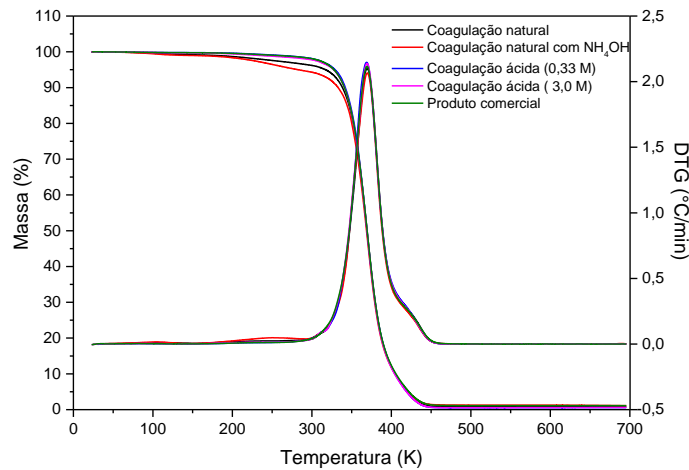


FIGURA 5.30 – Curvas de TG/DTG da borracha natural em atmosfera inerte, 10°C/min – clone RRIM 600.

## 5.6 Estudo da influência dos constituintes não-borracha no P<sub>0</sub> e PRI

Os clones RRIM 600 e RRIM 937 foram submetidos ao processo de extração por Soxhlet. Após as extrações de 2, 4, 8, 12 e 16 h determinou-se o P<sub>0</sub> e o PRI das amostras.

Os resultados obtidos, Tabela 5.9 e Tabela 5.10, mostram que os clones apresentam comportamentos semelhantes, ou seja, uma diminuição do PRI em função da extração dos componentes não-borracha solúveis em acetona. A partir de 8 h de extração, o clone RRIM 600 mantém o valor de PRI constante e o clone RRIM 937 zerou o valor de PRI considerando o desvio padrão da análise. Ao analisarmos os valores de P<sub>0</sub>, este não possui variação significativa em nenhum dos clones, sendo que as variações nos valores observadas podem estar relacionadas com o reprocessamento das amostras após a extração, para fazer os ensaios.

A partir dos resultados obtidos, concluímos que um estudo mais aprofundado deve ser feito, para buscar compreender a composição do material extraído e os níveis que estes influenciam o PRI nos diferentes clones.

TABELA 5.9 – Plasticidade Wallace ( $P_0$ ), índice de retenção de plasticidade (PRI) e teor de extrato acetônico (%) para os diferentes tempos de extração dos constituintes não borracha solúveis em acetona – RRIM 600.

<b>RRIM 600</b>			
<b>Extração (horas)</b>	<b><math>P_0</math></b>	<b>PRI (%)</b>	<b>Extrato acetônico (%)</b>
0	$75 \pm 2,7$	$46 \pm 3,4$	0
2	$81 \pm 1,6$	$29 \pm 2,5$	$2,50 \pm 0,25$
4	$76 \pm 2,4$	$22 \pm 1,8$	$2,71 \pm 0,30$
8	$78 \pm 1,9$	$13 \pm 1,0$	$2,85 \pm 0,60$
12	$81 \pm 1,1$	$13 \pm 0,9$	$2,95 \pm 0,04$
16	$76 \pm 2,1$	$13 \pm 0,7$	$3,15 \pm 0,11$

TABELA 5.10 – Plasticidade Wallace ( $P_0$ ), índice de retenção de plasticidade (PRI) e teor de extrato acetônico (%) para os diferentes tempos de extração dos constituintes não borracha solúveis em acetona – RRIM 937.

<b>RRIM 937</b>			
<b>Extração (horas)</b>	<b><math>P_0</math></b>	<b>PRI (%)</b>	<b>Extrato acetônico (%)</b>
0	$61 \pm 2,1$	$45 \pm 2,5$	0
2	$67 \pm 5,0$	$25 \pm 1,4$	$3,28 \pm 0,02$
4	$68 \pm 2,7$	$4 \pm 1,2$	$3,83 \pm 0,01$
8	$69 \pm 1,5$	$2 \pm 0,6$	$4,00 \pm 0,02$
12	$65 \pm 1,7$	$1 \pm 0,5$	$4,02 \pm 0,01$
16	$67 \pm 2,4$	$0,6 \pm 0,7$	$4,02 \pm 0,03$

Após as extrações, foi feita a incorporação de extratos obtidos no ensaio de extração na borracha para avaliar os valores de PRI. O resíduo extraído de 8, 12 e 16 h do RRIM 937 foi solubilizado em clorofórmio, e foi feita a reincorporação na borracha natural do clone RRIM 600 (submetido à 8h de extração), na manta sem extração do clone RRIM 937 e na manta do RRIM 937 submetida a 16 h de extração, respectivamente.

O  $P_0$  e PRI foram determinados novamente após a incorporação (Figura 5.31). Considerando a incorporação do resíduo no clone RRIM 937, todas as amostras aumentaram o valor de PRI em relação à sem incorporação, sugerindo assim uma maior resistência à degradação térmica por parte das amostras que tiveram reincorporação de lipídeos. Porém, o valor  $P_0$  teve uma diminuição indicando que cadeia polimérica diminuiu, este fato pode estar associado à quebra das cadeias devido ao reprocessamento para fazer os ensaios e ao tratamento como clorofórmio para fazer a reincorporação. A partir destes resultados, observamos que a composição química e o teor dos componentes não-borracha solúveis em acetona que estão presentes na borracha natural influenciam de forma significativa nas propriedades de  $P_0$  e PRI.

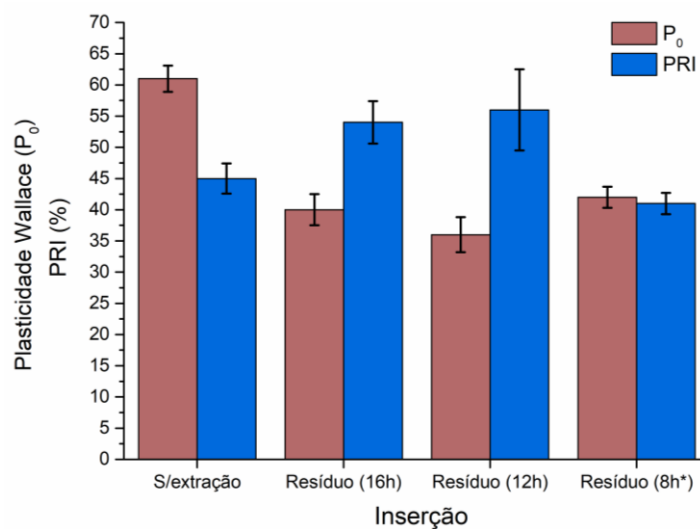


FIGURA 5.31 – Valores de  $P_0$  e PRI do clone RRIM 937 após a reincorporação dos extratos obtidos da borracha natural dos clones RRIM 937 e RRIM 600.

## 6 CONCLUSÃO

O estudo das propriedades físico-químicas e tecnológicas dos novos clones de seringueira é importante, pois juntamente com os dados agrônômicos ajuda a avaliar os melhores clones para atender o objetivo final, que é a seleção e recomendação do plantio em larga escala, além do desenvolvimento de novas aplicações para a borracha natural e a compreensão da relação estrutura/propriedade do material. Além deste fato, do ponto de vista industrial é importante, pois as indústrias estão cada vez mais exigentes em relação à qualidade e uniformidade da borracha natural produzida no país. A borracha natural de todos os clones avaliados apresentou qualidade satisfatória quando comparadas à literatura e ao clone RRIM 600 (controle), exceto o clone RRIM 711 que apresentou a maior variação entre as propriedades reológicas e propriedades inferiores aos demais estudados.

Em relação à estabilidade térmica todos os clones mostraram uniformidade na temperatura de degradação (275-280 °C) e a decomposição térmica ocorreu em uma única etapa em atmosfera inerte. Já em atmosfera oxidativa a degradação ocorreu em três etapas com a temperatura de início de degradação variando entre 210C–220 °C. Os espectros de RMN e FTIR obtidos mostraram que a estrutura da borracha natural obtida para todos os clones estudados possui majoritariamente a forma cis-1,4-poli-isopreno.

Com os dados tratados estatisticamente foi possível analisar a relação dos clones dentro de cada propriedade avaliada e a correlação entre as propriedades e a composição. Em relação à análise de variância com medidas repetidas e o teste de comparações múltiplas foi possível agrupar os conjuntos de dados em três grupos, sendo que o que apresentou a maior variação entre os clones e as coletas foi a composição química. Através das correlações de Person, foi possível obter as principais correlações consideradas significativas entre as propriedades e as propriedades versus a composição. Em ambas as correlações não foram obtidos resultados iguais para as coletas, o principal fator que pode estar associado a essa diferença deve-se ao tempo de armazenamento das amostras, uma vez que a 1º coleta ficou mais tempo armazenada. De acordo com as correlações encontradas os macronutrientes e micronutrientes afetaram diretamente algumas propriedades tais como  $P_0$ , PRI e  $V_R$ .

O método de coagulação do látex influenciou nas propriedades da borracha natural. Como consequências dessa influência, observamos que a borracha natural coagulada com o produto comercial foi a que apresentou resultados inferiores, em relação aos demais métodos estudados, indicando perda de qualidade do material, o que afeta a formulação e processamento dos produtos. A partir dos resultados obtidos e considerando o efeito do método de coagulação, podemos concluir que, em média nas condições avaliadas, e de acordo com a norma ABNT NBR ISO 2000, as amostras de borracha A (coagulação natural sem estabilizante), B (coagulação natural com estabilizante), e D (coagulação ácida 3,0 M) podem ser classificadas como sendo tecnicamente especificada (TSR) – látex integral de campo - classe WF. Enquanto, que as amostras C (coagulação ácida 0,33 M) e E (coagulação ácida – produto comercial) podem ser classificadas como sendo tecnicamente especificada (TSR) – classe 10 e 20, respectivamente.

Já para o estudo da influência dos constituintes não-borracha solúvel em acetona, os valores de plasticidade Wallace tiveram uma queda significativa, em relação aos valores iniciais, sugerindo que o reprocessamento afetou o tamanho da cadeia polimérica. A partir dos resultados, observou também que a presença dos constituintes não-borracha tem grande influência nas propriedades finais da borracha natural, porém será necessário realizar um estudo mais aprofundado para entender melhor este efeito.

De acordo com os resultados obtidos, a borracha dos novos clones RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937, em média nas condições avaliadas, e de acordo com a norma ABNT NBR ISO 2000, foram classificadas como sendo tecnicamente especificada (TSR) – borracha em folhas – classe 10. Os novos clones atendem aos padrões e especificações da norma ABNT de borrachas de boa qualidade, exceto o clone RRIM 711 que apresentou as maiores variações nas propriedades tecnológicas e qualidade inferior aos demais clones.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRABOR. Estatísticas e Tendências da Borracha Natural (2017). Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/camaras-setoriais-ematicas/documentos/camaras-setoriais/borracha-natural/2017/38a-ro/app-abrabor-38ro-borracha.pdf>>. Acesso em: out. 2017.

AGOSTINI, D. L. da. S. Estudo dos Componentes não Isoprênicos do Látex de *Hevea brasiliensis* Indutores de Angiogênese. Presidente Prudente, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais - UNESP, 2013. Tese de doutorado, 114 p.

APABOR. Histórico da borracha: da Idade Média ao terceiro Milênio. Disponível em: <<http://www.apabor.org.br/sitio/historia/historico.php>>. Acesso em: set. 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR: 11597, Borracha natural - Requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR ISO 247: Borracha - Determinação de cinzas. Rio de Janeiro, 2010a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR ISO 2930: Borracha natural, crua - Determinação do índice de retenção de plasticidade (PRI). Rio de Janeiro, 2010b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR ISO 2007: Determinação da plasticidade – Método do plastímetro rápido. Rio de Janeiro, 2010c.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR ISO 289-1: Borracha, não vulcanizada - Determinações usando um viscosímetro de disco rotativo de cisalhamento. Rio de Janeiro, 2010d.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR ISO 2000: Borracha natural - Diretrizes para especificação de borracha especificada tecnicamente (TSR). Rio de Janeiro, 2010e.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR ISO 126: Látex concentrado de borracha natural - Determinação do teor de borracha seca. Rio de Janeiro, 2011a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR ISO 124: Látex, borracha - Determinação do teor de sólidos totais. Rio de Janeiro, 2011b.

BLACKLEY, D. C. Polymer Latices: science and technology. 2<sup>a</sup> ed. Springer Netherlands, 1997.

BONFILS, F. et al. "Enhanced solvent extraction of polar lipids associated with rubber particles from *Hevea brasiliensis*". *Phytochemical Analysis*, **18** (2): 103, 2007.

BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. Reologia de Polímeros Fundidos. 2<sup>a</sup> ed. São Carlos, Edufscar, 2010. P. 257.

CANEVAROLO JR, S. V. Técnicas de Caracterização de Polímeros. 1<sup>a</sup> ed. São Paulo, Artliber, 2003. p. 448.

CASTRO, A. R. DE M.; SANJAD, N.; ROMEIRO, D. DOS S. "Da pátria da seringueira à borracha de plantação: Jacques Huber e seus estudos sobre a cultura das heveas no Oriente (1911-1912)". *Bol. Mus. Para. Emilio Goeldi Cienc. Hum.*, **4** (3): 503, 1996.

CHANG, C. R.; KAWAHARA, S. "PRI ageing and some related properties of constant viscosity natural rubbers". *J. Rubber Res.*, **5** (4): 199, 2002.



CHUKWU, M. N.; IDIAGHA, J. A.; IHUEZOR, M. O. "Effect of acid coagulation level on the plasticity retention index (PRI) of natural rubber". *Mul. J. Res. Dev.*, **15** (3): 1, 2010.

CIIAGRO. Centro integrado de informações agrometeorológicas. Disponível em: <<http://www.ciiagro.sp.gov.br/>>. Acesso em: ago. 2017.

COOK, A. S.; SEKHAR, B. C. "Fractions from *Hevea brasiliensis* latex centrifugation at 59,000 g". *Rubber Chem. Technol.*, **27**: 297, 1954.

DALL'ANTONIA, A. C. Estudo do Desempenho Mecânico e Térmico de Compostos de Borracha Natural (NR) de Diferentes Clones. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais - USP, 2003. Dissertação de mestrado, 95 p.]

DALL'ANTONIA, A. C. et al. "Avaliação de clones de borracha natural crua por ensaios padrão e análise dinâmico-mecânica". *Polímeros*, **16** (3): 239, 2006.

EJOLLE, E. E.; ELAMBO, N. G.; BONFILS, F. "Mechanistic proposals for variations in the macrostructure of natural rubber: a review". *Recent Res. Devel. Bioener.*, **4**: 1, 2006.

FERREIRA, M. Caracterização do Látex e da Borracha Natural de Seringais de Presidente Prudente/SP. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - USP, 1999. Dissertação de mestrado, 108 p.

FERREIRA, M. et al. Evaluation of Natural Rubber from Clones of *Hevea Brasiliensis*. *Rubber Chemistry and Technology*, **75** (1): 171, 2002.

GALIANI, P. D. Avaliação e Caracterização Da Borracha Natural de Diferentes Clones de Seringueira Cultivados no Estado do Mato Grosso e Bahia. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2010. Tese de doutorado, 183 p.

GALIANI, P. D.; MARTINS, M. A.; GONÇALVES, P. S.; MACMAHAN, C. M.; MATTOSO, L. H.C. "Seasonal and clonal variations in technological and thermal properties of raw Hevea natural rubber". *Journal of Applied Polymer Science.*, **122** (4): 2749, 2011.

GIREESH, T.; MEENAKUMARI, T.; MYDIN, K. K. "Fast track evaluation and selection of Hevea brasiliensis clones from a clonal nursery". *Industrial Crops and Products.*, **103**: 195, 2017.

GOLÇALVES, P. S. "Uma história de sucesso: a seringueira no Estado de São Paulo". *O Agrônomo.*, **54** (1): 6, 2002.

GONÇALVES, P. S. et al. "Performance of new Hevea clones from IAC 400 series". *Scientia Agricola*, **64** (3): 241, 2007.

GONÇALVES, P. DE S.; CARDOSO, M.; ORTOLANI, A. A. "Origem, variabilidade e domesticação da hevea; uma revisão". *Pes. Agropec. Bras.*, **25** (2): 135, 1990.

GONÇALVES, P. DE S. "Recomendação de clones de seringueira para o estado de São Paulo". *Anais do I Ciclo de Palestras sobre a Heveicultura Paulista, Barretos-SP. vol. 1*, 1998.

GONÇALVES, P. DE S.; MARQUES, J. R. B. "Clones de seringueira: influência dos fatores ambientais na produção e recomendação para o plantio". IN: *Seringueira*. ALVARENGA, A.P. & CARMO, C.A.F. (Eds). Viçosa, EPAMIG, 2008. p. 807-851.

HAMZA, Z. P.; DILFI, K. F. A.; MURALIDHARAN, M. N.; KURIAN, T. "Microwave Oven for the Rapid Determination of Total Solids Content of Natural Rubber Latex". *Int. J. Polymer. Mater.*, **57** (9): 918, 2008.

HAN, C. H. *Rheology and Processing of Polymeric Materials*. 1a ed. Oxford, Oxford University Press, 2007. p. 736.

HASSG, C. "As sementes da discórdia". Pesquisa FAPESP., 158: **22**, 2009.

HEPPERLE, J., MUNSTEDT, H., HUNG, P.K, EISENBACH, C. D. "Rheological properties of branched polystyrenes: linear viscoelastic behaviour". Rheol. Acta., **45**: 151, 2005.

HWEE, E. A.; TANAKA, Y. "Structure of natural rubber". Trends in Polymer Science, **3**: 493, 1993.

HWEE, E. A. "Non-Rubbers and Abnormal Groups in Natural Rubber". **1** (7): 53, 2014.

INTERNATIONAL RUBBER STUDY GROUP. Rubber Statistical Bulletin, 2015.

INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS (IAC). Manual de Heveicultura para o Estado de São Paulo. Campinas, 2011. 78 p.

INSTITUTO AGRÔNOMICO DE CAMPINAS (IAC). Obtenção de clones de seringueira (*hevea spp*) para o estado de São Paulo. Relatório anual - FAPESP., 2015.

JACOB, J. L.; D'AUZAC, J.; PRÉVOT, J. P. "The composition of natural latex from *Hevea brasiliensis*". Clin. Rev. Allerg., **11**: 325, 1993.

JONES, K. P.; ALLEN, P. W. "Historical development of the world rubber industry". SETHURAJ, M. R. & MATHEW, N. (Eds). Elsevier Science, 1992. p. 01-25.

LIENGPAYOON, S. Characterization of Lipid Composition of Sheet Rubber from *Hevea brasiliensis* and Relations with its Structure and Properties. Montpellier, Graduate School of Kasetsart University, 2008. Thesis, 223 p.

LIENGPAYOON, S. et al. "Lipid compositions of latex and sheet rubber from *Hevea brasiliensis* depend on clonal origin". European J. of Lipid Sci. and Technology, **115** (9): 1021, 2013.

LOKE, K. M. Plasticity Retention Index - Its Measurement and Significance for Natural Rubber. p. 56–73, 1974.

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*". Journal of Applied Polymer Science, **111** (6): 2986, 2008.

MALVERN INSTRUMENTS. Zetasizer Nano Series User Manual. 2004, 207 p.

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". Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros. Campina Grande – PB, 2009. vol. 1.

MARTINS, M. A.; MORENO, R. M. B.; McMahan, C. M.; Brichtac, J. L., Goncalves, P. S.; Mattoso, L. H. C. "Thermooxidative study of raw natural rubber from Brazilian IAC 300 series clones". Thermochimica Acta, **474**: 62, 2008.

MARTO, G. B. T. *Hevea brasiliensis* (seringueira). Disponível em: <<http://www.ipef.br/identificacao/hevea.brasiliensis.asp>>. Acesso em: ago. 2017.

MCMAHAN, C. et al. Protein influences on guayule and Hevea natural rubber sol and gel. J. of Appl.Poly. Sci, **132** (23): 1, 2015.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Ministério da Agricultura, pecuária e abastecimento. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/>>. Acesso em: ago. 2017.

MOIR, G. F. J. "Ultracentrifugation and staining of Hevea latex". Nature, **184**: 1626, 1959.

MOOIBROEK, H.; CORNISH, K. "Alternative sources of natural rubber". Appl. Microbiol. Biotechnol., **53** (4): 355, 2000.

MORENO, R. M. B.; MARTINS, M. A.; GONÇALVES, P. S.; MATTOSO, L. H. C. "Propriedades físicas e propriedades tecnológicas da borracha natural". IN: Seringueira. ALVARENGA, A.P. & CARMO, C.A.F. (Eds). Viçosa, EPAMIG, 2008. p. 807-851.

MORENO, R. M. B. Caracterização do Látex e da Borracha Natural de Clones da Região de Matão/SP. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais - UFSCar, 1999. Tese de doutorado, 88 p.

MORENO, R. M. B. et al. "Monitoramento das propriedades térmicas das borrachas naturais de novos clones: IAC 301 e IAC 303. *Polímeros*, 23(5): 649, 2013.

MORENO, R. M. B. Avaliação e Monitoramento das Propriedades do Látex e da Borracha Natural de Novos Clones de Seringueira Recomendados para o Plantio no Planalto do Estado de São Paulo. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais - UFSCar, 2002. Tese de doutorado, 106 p.

MORENO, R. M. B. et al. "Avaliação do latex e da borracha natural de clones de seringueira no Estado de São Paulo". *Pes. Agropec. Brasileira.*, **38** (5): 583, 2003.

MORENO, R. M. B.; DE SOUZA GONEALVES, P.; MATTOSO, L. H. C. "Study of raw natural rubber from new rubber tree clones (IAC series)". *KGK*, **61** (10), 528, 2008.

MORENO, R. M. B.; MATTOSO, L. H. C.; DE SOUZA GONÇALVES, P. "Performance latex and natura rubber of new rubber tree clones (IAC series)". *KGK.*, 659, 2007.

MOTHÉ, C. G. & AZEVEDO, A. D. DE. *Análise Térmica de Materiais*. 1a ed. São Paulo, Artiber, 2009, p. 322.

NA-RANONG, N.; DE LIVONNIÈRE, H.; JACOB, J. L. "Caoutchouc naturel : le PRI en question". *Plantations, recherrche, développement*, p. 44–54, 1995.

NAIR, S. "Dependence of bulk viscosities (Mooney and Wallace) on molecular

parameters of natural rubber". Journal of Rubber Research., **23** (1): 76, 1970.

NAWAMAWAT, K.; SAKDAPIPANICH, J. T.; HO, C. C.; MA, Y.; SONG, J.; VANCOSO, J. G. "Surface nanostructure of *Hevea brasiliensis* natural rubber latex particles". Colloids Surf., A: Phys. Eng. Asp., 390: 157, 2011.

OLIVEIRA, M. D. M.; GONÇALVES, E. C. P. "Custo de produção e rentabilidade do cultivo da seringueira, estado de São Paulo, 2017. An. Ind. do Agronegóc., **12**: 1, 2017.

OLIVEIRA, M. D. M.; GONÇALVES, E. C. P.; NINA, L. C. D.; SOBRINHO, J. J.; PUTZ, P. "Custo de implantação, produção e rentabilidade do cultivo da seringueira no estado de são paulo, 2016". Informações Econômicas, **47**: 30, 2017.

OTHMAN, A. B. I. N.; LYE, C. B. "Effect of ph coagulation and sulphuric acid as a coagulant on natural rubber properties". J. Rubb. Res. Inst. Malaysia, **28** (3): 109, 1980.

PRIYADARSHAM, P. M; HOA, T. T. T.; HUASUN, H.; GONÇALVEZ, P. S. "Yielding Potential of Rubber (*Hevea brasiliensis*) in Sub- Optimal Environments". J. Crop Improv., **14**: 221, 2005.

REIS, E.L.; CHEPOTE, R. E. S. "Solos e nutrição". IN: Seringueira. ALVARENGA, A.P. & CARMO, C.A.F. (Eds). Viçosa, EPAMIG, 2008. p.669 – 688.

REJIKUMAR, R.; PHILIP, J. "Estimation of dry rubber content in natural rubber latex by differential scanning calorimetry". J. Ther.An. Cal., **101** (3): 1047, 2010.

RIPPEL, M. M.; LEE, L. T.; LEITE, C. A. P.; GALEMBECK, F. "Skim and cream natural rubber particles: colloidal properties, coalescence and film formation". J. Colloid Interface Sci., **268** (2): 330, 2003.

RIPPEL, M. M. Caracterização Microestrutural de Filmes e Partículas de Látex de Borracha Natural. Campinas, Programa de Pós-Graduação em Química - Unicamp, 2005. Tese de doutorado, 350 p.

RIPPEL, M. M.; BRAGANÇA, F. D. C. "Borracha natural e nanocompósitos com argila". Quím. Nova, **32** (3): 818, 2009.

ROLERE, S.; LIENGPAYOON, S.; VAYSSE, L.; SAINTE-BEUVE, J.; BONFILS, F. "Investigating natural rubber composition with Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy: a rapid and non-destructive method to determine both protein and lipid contents simultaneously". Polymer Testing, **43**: 83, 2015.

ROLERE, S.; BOTTIER, C.; VAYSSE, L.; SAINTE-BEUVE, J.; BONFILS, F. "Characterization of macrogel composition from industrial natural rubber samples: influence of proteins on the macrogel crosslink density". Exp. Polymer Letters, **10** (5): 408, 2016.

SAKDAPIPANICH, J. T. & ROJRUTHAI, P. "Natural rubber : biosynthesis , structure , properties and application". IN: Natural Rubber Materials. THOMAS, S.; CHAN, C. H.; POTHEN, L.; RAJISHA, K. R. & MARIA, H. (Eds). RSC, 2014. p. 28 -52.

SANSATSADEEKUL, J.; SAKDAPIPANICH, J.; ROJRUTHAI, P. "Characterization of associated proteins and phospholipids in natural rubber latex". J. of Bioscience and Bioengineering, **111** (6): 628, 2011.

SANTOS, G. R.; MOTHÉ, C. G. "Prospecção e Perspectivas da Borracha Natural, *Hevea brasiliensis*". Revista Analytica, **26**: 32, 2007.

SILVA, M. J.; MORENO, R. M. B.; SCALOPPI JR, E.; GONÇALVES, P. S.; MATTOSO, L. H. C.; MARTINS, M. A. "Monitoramento do comportamento térmico da borracha natural dos novos clones PM 10, PC 119 E PB 291". Anais do 12º Congresso Brasileiro de Polímeros (12ºCBPol). Florianópolis – SC, 2013. vol.1.

SILVA, M. J.; MORENO, R. M. B.; SCALOPPI JR, E.; GONÇALVES, P. S.; MATTOSO, L. H. C.; MARTINS, M. A. "Monitoramento das propriedades tecnológica da borracha natural dos novos clones de seringueira PM 10, PC 119 e PB 291 no período de janeiro a dezembro de 2013". Anais do XIV SLAP. Porto de Galinhas – PE, 2014. vol.1.

SILVA, M. J.; MORENO, R. M. B.; SCALOPPI JR, E.; GONÇALVES, P. S.; MATTOSO, L. H. C.; MARTINS, M. A. "Caracterização da borracha natural dos novos clones de seringueira da série PB 300". Anais do 13º Congresso Brasileiro de Polímeros (13ºCBPol). Natal – RN, 2015. vol.1.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 7ª ed. Rio de Janeiro, LTC, 2006. p. 530.

SORATANA, K.; RASUTIS, D.; AZARABADI, H.; PRAGNYA L. E.; LANDIS, A. E. "Guayule as an alternative source of natural rubber: a comparative life cycle assessment with *Hevea* and synthetic rubber. J. Cleaner Production, **159**: 271, 2017.

TANAKA, Y. "Structural Characterization of Natural Polyisoprenes: solve the mystery of natural rubber based on structural study". Rubber Chem. Technol., **74** (3): 355, 2001.

TANAKA, Y.; TARACHIWIN, L. "Recent advances in structural characterization of natural rubber". Rubber Chem. Technol., **82** (3): 283, 2009.

TANGPAKDEE, J.; TANAKA, Y. "Characterization of sol and gel in *Hevea* natural rubber". Rubber Chem Technol., **70**: 707, 1997.

TARACHIWIN, L., SAKDAPIPANICH, J. T., & TANAKA, Y. Gel Formation in Natural Rubber Latex : Rubber chemistry and technology., **76** (5): 1185, 2003.

THEPCHALERM, C. Influence of *Hevea Brasiliensis* Latex Compartments on the Storage Hardening of Natural Rubber: Study of the Mesostructure by AF4-MALS and



of the Mineral Element Composition by ICP-MS. 2014. Montpellier, Graduate School of Prince of Songkla University, 2014. Thesis, 209 p.

THONGPET, C. et al. Effect of Rubber Clone on Fatty Acid Composition and Properties of Air Dried Sheet. *Advanced Materials Research*, **844**: 194, 2013

WISNIEWSKI, R. *Látex e borracha*. Belém, Ministério da Educação e Cultura, Faculdade de Ciências Agrárias do Pará, Serviço de Documentação e Informação, 1983.

YIP, E. "Clonal characterization of latex and rubber properties". *Rubber Res.*, **5** (1): 52, 1990.

## ANEXO A

TABELA A.1 – Estimativa de produção média ao longo dos 3 primeiros anos de sangria e percentagens de ganhos em relação ao clone RRIM 600 (controle) referentes ao primeiro ano do período de imaturidade<sup>1</sup> e adulto (IAC, 2015).

Clones	Parentais	Nº de Árvores	Ano 1 <sup>2</sup>		Ano 2 <sup>3</sup>		Ano 3 <sup>4</sup>		Média		% em relação a testemunha
			g/s/a	kg/ha/ano	g/s/a	kg/ha/ano	g/s/a	kg/ha/ano	g/s/a	kg/ha/ano	
RRIM711	RRIM605xRRIM71	30	28,59	494	46,22	1132	61,15	1069	45,32	898	98
RRIM802	RRIM501xRRIM623	30	23,51	406	42,40	1038	74,34	1230	46,75	891	97
RRIM901	RRIM901xRRIM600	30			-		66,69	1166	66,69	1166	127
RRIM908	PB 5/51xRRIM623	30	32,69	565	28,19	690	55,36	985	38,75	747	81
RRIM913	PB 5/51xRRIM623	30	25,86	447	28,21	691	50,76	887	34,94	675	74
RRIM926	PB 5/51xRRIM623	29	40,15	694	41,54	1017	58,16	1017	46,62	909	99
RRIM937	PB 5/51xRRIM703	30	35,19	608	49,89	1221	82,03	1434	55,70	1088	119
RRII 105	Tjir 1 x GI 1	30	28,99	501	38,23	936	64,52	1128	43,91	855	93
IAC 329	GT 711 x Tjir 16	30	30,07	520	47,11	1153	63,63	1112	46,94	928	101
IAC 401	RRIM600 ill.	30	12,87	222	15,24	373	23,23	406	17,11	334	36
RRIM600	Tjir 1 x PB 86	30	24,74	427	39,99	979	76,98	1346	47,24	917	100

TABELA A.2 – Perímetros médios anuais do caule em centímetros e percentagens de ganhos em relação ao RRIM 600 (controle)(IAC, 2015).

Clones	Parentais	Nº de Árvores	Período de imaturidade <sup>1</sup>							Média	% em relação a testemunha	Período adulto				Média	% em relação a testemunha
			Ano 1 <sup>2</sup>	Ano 2 <sup>3</sup>	Ano 3	Ano 4	Ano 5	Ano 6	Ano 7			Ano 8	Ano 9	Ano 10	Ano 11		
RRIM 711	RRIM 605 x RRIM 71	30	1,60	4,02	8,20	15,36	18,39	23,86	30,45	14,55	87	36,77	39,71	43,84	46,79	41,78	91
RRIM 802	RRIM 501 x RRIM 623	30	1,50	3,43	7,33	18,61	21,39	28,04	35,43	16,53	99	42,87	45,26	50,37	53,86	48,09	105
RRIM 901	RRIM 901 x RRIM 600	30	1,43	3,35	6,37	15,43	17,10	23,29	30,20	13,88	83	36,45	38,43	41,98	43,74	40,15	87
RRIM 908	PB 5/51 x RRIM 623	30	1,44	3,81	7,19	14,16	15,42	21,81	32,05	13,70	82	38,80	42,41	44,15	50,84	44,05	96
RRIM 913	PB 5/51 x RRIM 623	30	1,47	3,94	8,30	18,20	20,17	26,67	33,52	16,04	96	39,38	42,83	46,34	48,98	44,38	96
RRIM 926	PB 5/51 x RRIM 623	29	1,62	5,14	10,47	21,24	24,89	31,32	39,48	19,17	114	45,72	47,20	51,00	52,87	49,20	107
RRIM 937	PB 5/51 x RRIM 703	30	1,40	4,70	9,55	20,10	24,13	30,79	37,60	18,32	109	42,71	44,40	47,71	49,90	46,18	100
RRII 105	Tjir 1 x GI 1	30	1,26	3,43	7,70	17,08	19,52	26,15	34,48	15,66	94	40,90	43,19	46,87	48,96	44,98	98
IAC 329	GT 711 x Tjir 16	30	1,32	4,54	8,67	17,27	20,73	26,85	33,32	16,10	96	38,92	40,64	43,62	47,00	42,55	92
IAC 401	RRIM 600 ill.	30	1,39	4,24	9,01	18,52	22,23	29,72	37,08	17,46	104	43,16	46,42	48,77	69,20	51,89	113
RRIM 600 <sup>4</sup>	Tjir 1 x PB 86	30	1,31	5,20	9,78	17,59	20,83	27,34	35,18	16,75	100	41,04	43,84	47,59	51,57	46,01	100
Média			1,43±0,11	4,16±1,23	8,42±1,23	17,60±2,09	20,44±2,81	26,89±3,05	34,44±2,93	16,20±1,73		40,61±2,87	43,12±2,73	46,57±2,91	51,25±6,62	45,39±3,41	

<sup>1</sup> Período de imaturidade corresponde aos sete primeiros anos de avaliação do perímetro do caule anterior à abertura do painel para início da sangria.

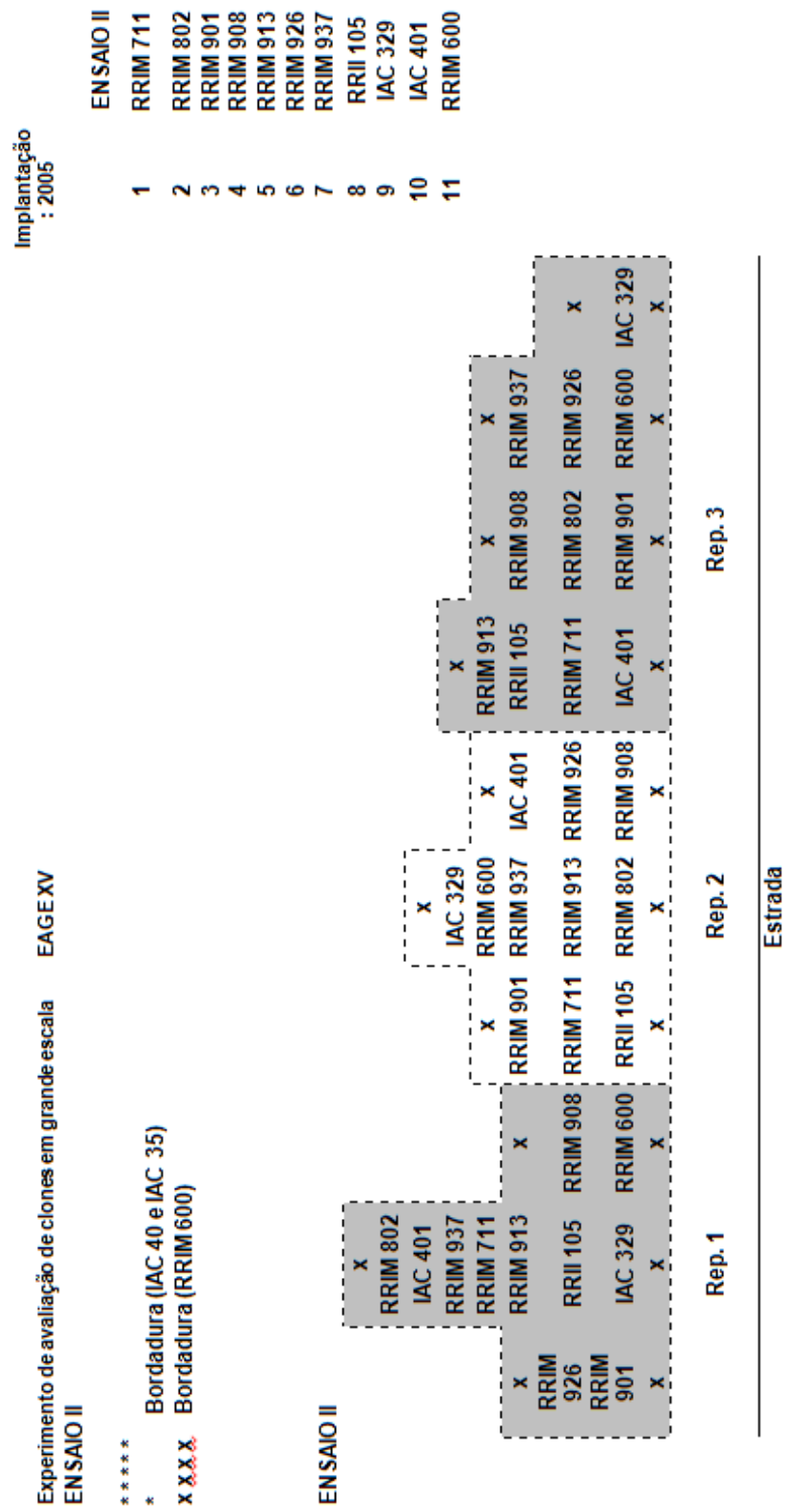
<sup>2</sup> Dados coletados a 0,50 m acima do calo de enxertia.

<sup>3</sup> A partir do segundo ano os dados foram coletados a 1,20 m do calo de enxertia.

<sup>4</sup> Testemunha

TABELA A.3 – Representação esquemática da disposição das árvores em cada parcela.

Centro de Seringueira e Sistemas Agroflorestais



x x x x Bordadura (RRIM 600)

## ANEXO B

TABELA B.1 – Atribuições do FTIR para borracha natural e sintética (ROLERE et al., 2015)

Frequency (cm <sup>-1</sup> )		#Fig. 1	Assignment
NR	IR2200		
3283		1	$\nu$ <b>N–H</b> ( <i>Proteins</i> )
3036	3037		$\nu$ <b>C=C–H</b>
2961	2960		$\nu$ asym. – <b>CH<sub>3</sub></b>
2928	2926		$\nu$ asym. – <b>CH<sub>2</sub>–</b>
2912	2914		$\nu$ sym. – <b>CH<sub>3</sub></b>
2851	2852		$\nu$ sym. – <b>CH<sub>2</sub>–</b>
			$\nu$ sym. – <b>CH<sub>3</sub></b>
2725	2726		$\delta$ asym. – <b>CH<sub>3</sub></b> overtone
1748-1738		2	$\nu$ R <sub>1</sub> –( <b>C=O</b> )–O–R <sub>2</sub> ( <i>Lipids</i> )
1711		3	$\nu$ R <sub>1</sub> –( <b>C=O</b> )–OH ( <i>Lipids</i> )
1663	1664		$\nu$ <b>C=C</b>
1630		4	<b>Amide I</b> : $\nu$ R <sub>1</sub> –( <b>C=O</b> )–NH–R <sub>2</sub> ( <i>Proteins</i> )
1541		5	<b>Amide II</b> : $\beta$ <b>N–H</b> + $\nu$ <b>C–N</b> ( <i>Proteins</i> )
1447	1446		$\delta$ – <b>CH<sub>2</sub>–</b> + $\rho$ – <b>CH<sub>3</sub></b>
1377	1375		$\delta$ asym. – <b>CH<sub>3</sub></b>
1361	1360		$\delta$ asym. – <b>CH<sub>3</sub></b>
1310	1308		$\delta$ sym. – <b>CH<sub>3</sub></b>
1288	1288		$\beta$ <b>C=C–H</b>
1246	1241		$\nu$ sym. <b>C–O–C</b> + $\tau$ – <b>CH<sub>2</sub>–</b>
1208	1206		$\omega$ – <b>CH<sub>2</sub>–</b>
1128	1127		$\nu$ <b>C–C</b> + $\omega$ – <b>CH<sub>2</sub>–</b>
1090	1084		$\tau$ – <b>CH<sub>2</sub>–</b>
1040	1038		$\rho$ – <b>CH<sub>3</sub></b>
1009	1010		$\nu$ <b>C–C</b>
984	984		$\tau$ <b>C=C</b>
930	929		$\nu$ <b>C–C</b>
889	889		$\omega$ – <b>CH<sub>3</sub></b>
872			$\nu$ asym. <b>C–O–C</b>
840	834		$\gamma$ <b>C=C–H</b> ( <i>cis-1,4 addition</i> )
764	763		<i>Unidentified</i>
741	740		$\rho$ – <b>CH<sub>2</sub>–</b>
567	570		$\beta$ <b>C–C–C</b>
490	490		$\beta$ <b>C–C–C</b>

$\nu$ : Stretching,  $\beta$ : In-plane bending,  $\gamma$ : Out-of-plane bending,  $\rho$ : Rocking,  $\tau$ : Twisting,  $\delta$ : Deformation, (a)sym.: (a)symmetrical  
**Bold**: Chemical bond concerned by the vibration frequency  
 vibrational mode.

## APÊNDICE

A Tabela AP.1, Tabela AP.2 e Tabela AP.3 apresentam a média e o desvio padrão para cada clone em cada coleta de todos os ensaios realizados. A média refere-se à junção dos dados obtidos em triplicata para cada parcela, conforme especificado na metodologia. As letras em minúsculo representam o agrupamento de médias, sendo que nas variáveis que apresenta um único agrupamento não houve diferença entre as coletas e as que apresentam dois agrupamentos houve diferença entre as coletas.

TABELA AP.1 – Média, desvio padrão, teste de comparações múltiplas de Duncan (agrupamento das médias) e diferença obtida entre as coletas em porcentagem para plasticidade Wallace – Wallace ( $P_0$ ), índice de retenção de plasticidade – % (PRI), tamanho de partículas – nm (TP), potencial Zeta – mV (ZP) e viscosidade Mooney – Mooney ( $V_R$ ).

Variável	Clone	Coleta 1		Coleta 2		Diferença entre coletas - %	
		Média	DP	Média	DP	Média	DP
$P_0$	RRIM 600 b	53,17	2,32	57,87	1,23	8,91	2,58
	RRIM 711 a	44,78	1,69	46,62	2,42	4,11	3,04
	RRIM 926 c	66,17	3,77	67,00	1,41	1,49	7,92
	RRIM 937 b	56,00	2,46	53,73	3,23	-3,77	9,69
PRI	RRIM 600 b	51,82	2,06	49,61	4,16	-3,99	11,58
	RRIM 711 a	31,41	4,78	26,21	1,82	-14,80	18,30
	RRIM 926 b	52,47	8,34	50,55	7,94	-1,20	30,85
	RRIM 937 b	49,48	10,94	48,27	7,57	3,30	38,98
TP	RRIM 600 a	295,19	2,29	295,18	6,04	0,001	2,23
	RRIM 711 a	300,36	11,87	312,33	16,15	4,18	8,38
	RRIM 926 b	361,67	2,22	353,80	15,84	-2,19	3,78
	RRIM 937 b	357,87	10,22	349,28	15,25	-2,40	3,25
ZP	RRIM 600 a	-53,97	1,79	-60,78	3,51	12,56	2,91
	RRIM 711 a	-59,83	2,75	-62,48	1,33	4,61	6,36
	RRIM 926 a	-57,07	3,25	-67,58	3,37	18,45	0,85
	RRIM 937 a	-54,99	4,78	-65,22	1,84	19,11	9,20
$V_R$	RRIM 600 b c	93,15	2,84	86,35	0,96	-7,25	2,81
	RRIM 711 b a	91,29	2,84	59,51	3,89	-34,80	4,03
	RRIM 926 c d	100,05	1,15	91,10	0,42	-8,94	0,63
	RRIM 937 a b	83,23	0,85	76,76	2,18	-7,77	3,13

TABELA AP.2 – Média, desvio padrão, teste de comparações múltiplas de Duncan/Games-Howell – heterogeneidade de variância (agrupamento das médias) e diferença obtida entre as coletas em porcentagem para o teor de cinzas – % (C),

Variável	Clone		Coleta 1		Coleta 2		Diferença entre coletas - %	
			Média	DP	Média	DP	Média	DP
C	RRIM 600	a	0,31	0,02	0,36	0,05	15,66	23,25
	RRIM 711	a	0,37	0,06	0,40	0,08	8,06	12,99
	RRIM 926	a	0,28	0,02	0,34	0,04	5,08	0,00
	RRIM 937	a	0,34	0,04	0,40	0,07	19,38	18,12
E.A	RRIM 600	ab a	2,70	0,25	2,83	0,23	4,84	6,32
	RRIM 711	a a	2,44	0,04	2,83	0,24	16,16	11,03
	RRIM 926	b a	3,05	0,02	3,13	0,03	2,74	0,52
	RRIM 937	c b	4,02	0,20	3,92	0,19	-2,49	3,33
*N	RRIM 600	b a	0,42	0,01	0,45	0,01	6,87	2,56
	RRIM 711	b b	0,43	0,01	0,55	0,05	27,08	11,66
	RRIM 926	a a	0,33	0,01	0,38	0,01	-42,12	81,86
	RRIM 937	ab a	0,39	0,04	0,46	0,07	17,34	10,84

teor de extrato acetônico – % (E.A) e teor de nitrogênio – % (N).

\*Games-Howell coleta 1

TABELA AP.3 – Média, desvio padrão, teste de comparações múltiplas e diferença obtida entre as coletas em porcentagem para os teores em ppm de cálcio (Ca), cobre (Cu), ferro (Fe), potássio (K), manganês (Mn), zinco (Zn), potássio (P), magnésio (Mg) e sódio (Na).

Variável	Clone		Coleta 1		Coleta 2		Diferença entre coletas - %	
			Média	DP	Média	DP	Média	DP
Ca	RRIM 600	a	3,14	0,63	15,00	0,81	387,87	79,14
	RRIM 711	a	6,69	0,98	21,08	1,85	221,88	72,73
	RRIM 926	a	3,65	0,54	21,69	3,06	498,13	
	RRIM 937	a	5,95	1,81	15,43	6,81	151,93	46,27
Cu	RRIM 600	a	118,42	74,89	308,82	117,14	212,01	156,66
	RRIM 711	a	139,43	34,10	681,27	326,79	408,70	264,05
	RRIM 926	a	73,93	7,28	412,48	43,64	454,84	
	RRIM 937	a	106,86	50,86	597,77	236,56	495,60	148,08
Fe	RRIM 600	a	310,13	36,11	1203,54	299,94	296,93	127,92
	RRIM 711	a	241,09	30,61	2229,84	785,51	812,75	239,58
	RRIM 926	a	271,61	59,33	1402,20	548,54	341,66	
	RRIM 937	a	266,10	62,70	912,80	239,81	245,40	52,41
K	RRIM 600	a	4,72	0,80	10,66	2,34	135,61	86,96
	RRIM 711	a	3,36	0,83	13,89	1,31	335,01	136,32
	RRIM 926	a	5,05	0,29	10,28	1,83	138,60	0,00
	RRIM 937	a	3,52	0,95	20,41	8,25	514,10	337,35
Mn	RRIM 600	b a	10,76	1,18	10,31	3,73	-1,27	44,58
	RRIM 711	a a	2,23	0,52	9,86	9,67	363,47	442,11
	RRIM 926	a a	2,01	1,38	24,52	1,98	2138,92	0,00
	RRIM 937	a a	3,59	0,60	14,61	8,60	344,86	336,80
Zn	RRIM 600	a	484,80	296,17	792,32	178,47	105,93	104,60
	RRIM 711	a	883,23	116,75	1368,81	318,72	57,49	48,33
	RRIM 926	a	470,00	168,72	1023,33	329,49	119,28	8,61
	RRIM 937	a	723,77	189,41	821,93	404,02	8,23	30,61
P*	RRIM 600	a a	10,36	0,76	18,43	1,97	78,99	27,50
	RRIM 711	a b	14,32	2,70	31,66	2,55	128,15	56,37
	RRIM 926	a a	9,81	1,91	19,79	0,70	128,03	0,00
	RRIM 937	a ab	13,61	3,50	23,20	5,02	72,20	20,04
Mg	RRIM 600	b b	23,12	7,61	4,61	0,27	-78,61	7,15
	RRIM 711	a a	5,34	0,80	1,78	1,13	-65,82	22,56
	RRIM 926	a b	7,34	4,72	3,23	0,34	-25,31	0,00
	RRIM 937	ab ab	12,64	6,91	3,28	1,04	-71,10	8,10
Na	RRIM 600	a a	1,54	0,41	2,02	0,34	39,43	47,29
	RRIM 711	b c	2,54	0,07	5,34	0,52	110,15	22,11
	RRIM 926	ab b	2,08	0,70	3,43	0,72	84,36	0,00
	RRIM 937	ab ab	2,23	0,18	2,70	0,86	22,04	42,26

\*Games-Howell coleta 1