

## Teses e Dissertações Orientadas pela Embrapa Instrumentação Agropecuária em 2003



**República Federativa do Brasil**

*Fernando Henrique Cardoso*  
Presidente

**Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**

*Marcus Vinicius Pratini de Moraes*  
Ministro

**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa**

**Conselho de Administração**

*Márcio Fortes de Almeida*  
Presidente

*Alberto Duque Portugal*  
Vice-Presidente

*Dietrich Garhard Quast*  
*José Honório Accarini*  
*Sérgio Fausto*  
*Urbano Campos Ribeiral*  
Membros

**Diretoria Executiva da Embrapa**

*Alberto Duque Portugal*  
Diretor-Presidente

*Dante Daniel Giacomelli Scolari*  
*José Roberto Rodrigues Peres*  
*Bonifácio Hideyuki Nakasu*  
Diretores-Executivos

**Embrapa Instrumentação Agropecuária**

*Ladislau Martin Neto*  
Chefe-Geral

*Álvaro Macedo da Silva*  
Chefe-Adjunto de Administração

*Luiz Henrique Capparelli Mattoso*  
Chefe-Adjunto de Pesquisa e Desenvolvimento

*Elomir Antonio Perussi de Jesus*  
Gerente da Área de Comunicação e Negócios



*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Embrapa Instrumentação Agropecuária  
Ministério da Agricultura e do Abastecimento*

ISSN 1518-7179

Dezembro, 2003

## ***Documentos 06***

### **Teses e Dissertações Orientadas pela Embrapa Instrumentação Agropecuária em 2003**

Rubens Bernardes Filho  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
Ladislau Martin Neto

São Carlos, SP  
2003

**Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:**

Embrapa Instrumentação Agropecuária  
Rua XV de Novembro, 1452  
Caixa Postal 741  
CEP 13560-970 - São Carlos-SP  
Fone: (16) 3374 2477  
Fax: (16) 3372 5958  
www.cnpdia.embrapa.br  
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

**Comitê de Publicações da Unidade**

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
Secretária-Executiva: Janis Aparecida Baldovinotti  
Membros: Dr. Odílio Benedito Garrido de Assis,  
Dr. João de Mendonça Naime,  
Dr. Rubens Bernardes Filho,  
Dr. Washington Luiz de Barros Melo  
Membro Suplente: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori

Supervisor editorial: Dr. Odílio Benedito Garrido de Assis  
Revisor de texto: Janis Aparecida Baldovinotti  
Normalização bibliográfica: Janis Aparecida Baldovinotti  
Tratamento de ilustrações: Valentim Monzane  
Foto(s) capa: Rubens Bernardes Filho  
Editoração eletrônica: Valentim Monzane

**1ª edição**

1ª impressão (2003): tiragem 300

**Todos os direitos reservados.**

**A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,  
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).**

**CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.  
Embrapa Instrumentação Agropecuária**

---

Bernardes Filho, Rubens

Produção científica da Embrapa Instrumentação Agropecuária (2003): livros, capítulos de livros e artigos em periódicos. / Rubens Bernardes Filho, Valéria de Fátima Cardoso, Luiz Henrique Capparelli Mattoso, Ladislau Martin Neto. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2003.

26 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Documentos, ISSN 1518-7179; n. 06)

1. Instrumentação Agropecuária Pesquisa. 2. Produção técnico-científica. I. Cardoso, Valéria de Fátima. II. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. III. Martin Neto, Ladislau. IV. Embrapa Instrumentação Agropecuária. V. Título. VI. Série.

**CDD (21. Ed.) 681.76372**

© Embrapa 2003

# **Autores**

## **Rubens Bernardes Filho**

Doutor, Físico, Embrapa Instrumentação Agropecuária,  
Rua XV de Novembro, 1452, Caixa Postal 741,  
CEP 13560-970, São Carlos, São Paulo,  
rubens@cnpdia.embrapa.br

## **Luiz Henrique Capparelli Mattoso**

Doutor, Eng. de Materiais, Embrapa Instrumentação Agropecuária,  
Rua XV de Novembro, 1452, Caixa Postal 741,  
CEP 13560-970, São Carlos, São Paulo,  
mattoso@cnpdia.embrapa.br

## **Ladislau Martin Neto**

Doutor, Físico, Embrapa Instrumentação Agropecuária,  
Rua XV de Novembro, 1452, Caixa Postal 741,  
CEP 13560-970, São Carlos, São Paulo,  
martin@cnpdia.embrapa.br

# Apresentação

A Embrapa Instrumentação Agropecuária, é um dos centros temáticos da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), caracterizando-se como uma instituição de ciência e tecnologia em instrumentação, voltada principalmente para a geração de resultados que contribuam para o agronegócio brasileiro, por meio de geração, adaptação e transferência de conhecimentos e tecnologias em instrumentação.

Desde sua criação em novembro de 1984, na cidade de São Carlos - SP, a Embrapa Instrumentação Agropecuária tem se caracterizado pela interdisciplinaridade na utilização e produção de conhecimentos de fronteira. As aplicações são em variados temas como ciência do solo, meio ambiente, biotecnologia, fruticultura, pós-colheita, novos materiais, agricultura de precisão, agricultura e agroindústria familiar, automação de processos e qualidade de produtos e matérias-primas.

A maioria de seus pesquisadores é constituída por doutores credenciados como orientadores externos nos diversos programas de pós-graduação da Universidade de São Paulo - USP, campus São Carlos, e Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, o que possibilita a orientação e formação de recursos humanos em área inovadora como a instrumentação agropecuária.

Nesta edição da série Documentos, encontram-se relacionados os títulos e resumos (em português e inglês) das teses e dissertações defendidas por alunos orientados por pesquisadores da unidade ao longo do ano de 2003 (listadas em ordem cronológica de data de defesa). Esta relação possibilita uma visão da abrangência, relevância e conteúdos dos temas e estudos realizados.

Ladislau Martin Neto  
Chefe Geral

# Sumário

Introdução .....	6
Desenvolvimento de novos materiais para a detecção de pesticidas .....	7
Processamento de compósitos de poliuretano semi-rígido e fibras de bagaço de cana de açúcar .....	9
Desenvolvimento de compósitos de borracha nitrílica reforçados com fibras de sisal .....	10
Preparação e caracterização de compósitos de poli(cloreto de vinila) reforçados com fibras de sisal .....	12
Síntese por plasma frio de filmes finos similares a polianilina .....	13
Estudos da formação de trihalometanos a partir de substâncias húmicas aquáticas tratadas com cloro e dióxido de cloro .....	14
Sistema para tomada de decisão baseado na geração de imagens estereoscópicas e reconhecimento de padrões circulares .....	17
Estudo do desempenho mecânico e térmico de compostos de borracha natural (NR) de diferentes clones .....	18
Metodologia não intrusiva baseada na técnica fotoacústica para estudo de membranas vítreas porosas .....	19
Modelo computacional baseado em técnicas wavelets para relacionar imagens digitais obtidas em diferentes escalas e resoluções .....	21
Efeitos das variações intra e interclonais e do efeito do tipo de coagulação e do porta-enxerto nas propriedades da borracha natural de clones recomendados para o plantio no estado de São Paulo .....	22
Instrumentação avançada para tomada de decisão na avaliação da resistência do solo à penetração de raízes .....	25

# Teses e Dissertações Orientadas pela Embrapa Instrumentação Agropecuária em 2003

---

Rubens Bernardes Filho  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
Ladislau Martin Neto

## Introduction

The Embrapa Agricultural Instrumentation Center, one of the thematic centers of the Brazilian Agricultural Research Corporation, is an institution of science and technology in instrumentation. Its purpose is to promote Brazilian agribusiness through the generation, adaptation, and transference of knowledge and technologies in instrumentation.

Since its establishment in November 1984 in São Carlos, SP, the Embrapa Agricultural Instrumentation Center has relied on an interdisciplinary approach in vanguard research in such areas as soil science, the environment, biotechnology, the post-harvest process, new materials, precision agriculture, small-farm agriculture, automation processes, and quality of products and commodities.

The majority of Embrapa researchers hold doctorates and act in an advisory capacity in graduate programs at the São Carlos campus of the University of São Paulo (USP) and the Federal University of São Carlos (UFSCar). This collaboration ensures continuing quality in the human resources locally available for enlistment in the highly innovative area, which is agricultural instrumentation.

This edition of the Embrapa Document Series lists by date of conclusion the titles and summaries (in Portuguese and English) of the theses and dissertations defended by students supervised by Embrapa researchers in 2003. Thus, it provides an overview of the range and relevance of the studies carried out by this institution."

**“Desenvolvimento de novos materiais para a detecção de pesticidas”****“Development of new materials for detection of pesticides”**

Tese de Doutorado Nelson Consolin Filho

Programa: Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo.

Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Data da defesa: 28/01/2003

**Resumo:**

A fabricação de sensores à base de polímeros condutores tem despertado um enorme interesse científico e tecnológico devido à grande demanda por sensores para inúmeras aplicações. Neste sentido, esta tese foi dedicada ao estudo de polímeros para aplicação em sensores eletroquímicos para detecção de pesticidas. Foram realizados estudos de adsorção (cinética e equilíbrio), para verificar a interação entre os polímeros polianilinas Pani-1 e Pani-2 e lignina fórmica reticulada (LFRT) e os herbicidas (atrazina e imazaquin). A técnica utilizada para os estudos de adsorção, interação em meio aquoso e crescimento de filmes foi a espectroscopia ultravioleta visível (UV-Vis). A partir do estudo do equilíbrio de adsorção foram estudados dois Modelos de Isotermas (Langmuir e Freundlich). Na aplicação destes Modelos verificou-se uma boa interação entre os pesticidas e os polímeros (Pani-1, Pani-2 e LFRT), sendo que esta interação é maior para o imazaquin e pode ser explorada para a aplicação em sensores. O estudo da cinética de adsorção em pH próximo da água (pH 6,9), mostrou que o imazaquin teve uma maior adsorção com os polímeros Pani-1 e Pani-2. Para os sistemas cujos adsorventes foram as polianilinas, o pH influenciou significativamente a adsorção, sendo que o sistema que apresentou uma maior adsorção após o equilíbrio foi o imazaquin em Pani-1 e Pani-2 num pH igual a 2,5. Estudos de interação em meio aquoso entre um derivado da polianilina (poli(o-etoxianilina)-POEA) e os herbicidas (imazaquin e atrazina) demonstraram que ocorre interação entre estes. Foi realizado um estudo de otimização dos parâmetros eletroquímicos por voltametria cíclica, no qual foram utilizados como eletrodos de trabalho o eletrodo de pasta de carbono (EPC) e o eletrodo de pasta de carbono modificado com Pani-2 (EPC-Pani-2) e como herbicida o imazaquin. Desenvolveu-se uma metodologia para a determinação do Limite de Detecção (LD), e observou-se que a adição do polímero Pani-2 na pasta de carbono aumenta a sensibilidade do eletrodo ao imazaquin. Foi também realizado um estudo do efeito de interferentes no eletrodo EPC-Pani-2. Neste caso, foram estudadas três amostras de águas, no qual se observou que o sistema que teve o menor limite de detecção foi a medida realizada em água MilliQ, seguida de água não tratada e água tratada, o que pode ser explicado pela interferência dos componentes químicos presentes na água tratada. Nos testes de recuperação realizados nestas amostras de águas, notou-se uma diminuição da

recuperação com relação a água pura MilliQ das águas tratada e não tratada, mas mesmo assim obteve-se uma boa recuperação (acima de 86%). No estudo realizado em microeletrodos interdigitados, primeiramente acompanhando-se o crescimento dos filmes, pode-se constatar o crescimento do filme de Pani-2 em substrato de vidro a partir de uma concentração de 1 mM. Nos filmes de POEA e POEA/LS houve crescimento a partir de uma camada ou bicamada depositada. Nos estudos de detecção do imazaquin por impedância eletroquímica, os resultados mostraram que há uma saturação do imazaquin na superfície dos eletrodos quando utilizamos concentrações maiores que 10 mg/L do herbicida. O microeletrodo mais sensível na aplicação analítica deste estudo foi o composto de filme de uma bicamada de POEA/LS com um Limite de Detecção de 1,407 mg/L. Estes estudos demonstraram que polímeros condutores podem ser utilizados em sensores para detecção de pesticidas utilizando-se métodos eletroquímicos de voltametria cíclica ou de medidas de capacitância.

#### **Abstract:**

Scientific and technological interest for manufacturing sensors based on conducting polymers has increased, due to its great demand for several applications. This thesis was aimed to study of polymers to produce electrochemical sensor for pesticides detection, more precisely the herbicide imazaquin. Adsorption studies (kinetics and equilibrium) were accomplished in order to study the interaction between the polymers Pani-1 and Pani-2 and reticulated formic lignin (RTFL) and the herbicides (atrazine and imazaquin). The technique used to monitor the absorption, aqueous media absorption and film growth studies was the visible ultraviolet spectroscopy (UV-Vis). From the adsorption equilibrium studies two isotherm models (Langmuir and Freundlich) were studied. The application of these models showed that there is a good interaction between the pesticides and the polymers (Pani-1, Pani-2 and RTFL). The best results on interaction studies were obtained for imazaquin which could be explored to polymer sensors. The study of adsorption kinetics in pH 6.9 (water pH) showed that imazaquin had a greater adsorption with the polymers Pani-1 and Pani-2. To the systems whose adsorbents were the two kind of polyaniline, pH influenced significantly in the adsorption. The system that presented the greatest post-equilibrium adsorption was imazaquin in Pani-1 and Pani-2 at a pH of 2.5. Studies of interaction in aqueous media between a polyaniline derivative (poly(o-etoxyaniline)-POEA) and the herbicides imazaquin and atrazine showed good interaction polymer-herbicide. An optimization study of the electrochemical parameters was carried out by cyclic voltammetry using a carbon paste electrode (CPE) and a Pani-2 CPE modified (CPE-Pani-2) as working electrodes and imazaquin as herbicide. An analytical procedure was developed in order to determine the detection limit (DL). It was observed that the addition of Pani-2 in the carbon paste increases the electrode sensibility to imazaquin. A study of interfering agents on the

electrode CPE-Pani-2 was also performed. In this case, three samples of differently treated water were studied; the system with the smallest detection limit was that MilliQ treated water, followed by treated and untreated water systems. This behavior may be explained by the interference of the chemical constituents present in the treated water. The recuperation tests done with the water samples showed a decrease in the recuperation test for MilliQ treated water compared to treated and untreated water samples, even though a good recuperation was obtained (over 86%). On the study on interdigitated microelectrodes, first following the film growth, the Pani-2 film growth deposited onto a glass substrate was detected for concentrations equal or higher than 1mM. In the POEA and POEA/LS films there was a growth from a deposited layer or bilayer. On the studies of detection of imazaquin by electrochemical impedance, the results showed the presence of imazaquin causes a saturation on the surface of the electrodes when concentrations higher than 10mg/L of herbicide were used. The most sensitive microelectrode to analytical application of this study was composed by one bilayer of POEA/LS with a detection limit of 1.407mg/L. These studies showed that conducting polymers can be used as sensors for detection of pesticides using electrochemical methods as cyclic voltammetry or capacitance measurements.

**“Processamento de compósitos de poliuretano semi-rígido e fibras de bagaço de cana de açúcar”**

**“Processing of composites of semi-rigid polyurethane and sugar cane bagasse fiber”**

Dissertação de Mestrado Vicente Fermino Bento

Programa: Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos.

Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso.

Data da defesa: 12/05/2003

**Resumo:**

Compósitos com matriz polimérica e reforçamento com fibras de bagaço de cana de açúcar foram processados em máquina injetora de baixa pressão. A matriz polimérica consiste de uma formulação de poliuretano com característica de moldagem por injeção reativa (RIM). As fibras de bagaço não passam por nenhuma modificação química, apenas processamento mecânico de desfibramento e desmiolamento a fim de obter comportamento reológico adequado ao sistema. A máquina injetora foi concebida para que o processamento do compósito possa ser reproduzido em escala industrial. São sugeridas possíveis formas de construção dos moldes assim como alternativas para formulações que conduzam a um polímero com propriedades pré-

determinadas. Utilizaram-se dados teóricos e experimentais de outras publicações para prever: comportamento reológico, segregação de fases, e propriedades mecânicas. Os resultados obtidos se mostraram coerentes com os dados presumidos. Os componentes utilizados nas formulações são todos disponíveis no mercado brasileiro, e seus custos são comparáveis aos de termoplásticos mais comuns. Os equipamentos também são de fácil acesso ao mercado e representam investimento que seria praticamente amortizado. A eficiência da mistura, caracterizada pelo número de Reynolds, no valor de 756 foi adequada pela análise dos resultados obtidos. O grau de reforçamento alcançado pelo compósito foi progressivo com a quantidade de fibra incorporada, seguindo comportamento previsto pelas equações de Halpin-Tsai.

**Abstract:**

Composites of sugar cane bagasse fiber in a polymeric matrix were processed in low pressure injection machine. The polymeric matrix consists in a polyurethane formulation with reaction injection molding (RIM) features. The bagasse fibers had no chemical treatment but defibering and depithing, a mechanical transformation, in order to enhance rheological behaviour of the system. The injection machine was conceived in a manner that the composite processing could be reproducible in an industrial scale. There are suggestions of how to make the molds as well as alternative formulations that lead to polymers within preset properties. Theoretical and experimental data from other publications were used to forecast: rheological behaviour, phase segregation, and mechanical properties. The attained results show coherence with the predicted data. All components applied in the formulations are available in the Brazilian market, at comparable costs to thermoplastic commodities. Also the equipments are easy to find in market and represent a quick amortization investment. The mixing efficiency measured by the Reynolds number at the level of 756 show satisfactory after analysing the final results. The reinforcing effect achieved by the composite was progressive with the relative amount of fiber, following the behaviour as stated by Halpin-Tsai equations.

**“Desenvolvimento de compósitos de borracha nitrílica reforçados com fibras de sisal”**

**“Development of nitrile rubber composites reinforced with sisal fibers”**

Dissertação de Mestrado Marco Antonio Iozzi

Programa: Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo.

Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso.

Data da defesa: 26/05/2003

**Resumo:**

A obtenção de compósitos elastoméricos resistentes a óleos e à abrasão, com propriedades mecânicas melhoradas através da incorporação de fibras naturais pelo processo de calandragem, é uma abordagem promissora que amplia as aplicações tecnológicas destes materiais e permite sua produção em escala industrial. Neste trabalho foram desenvolvidos compósitos de borracha nitrílica com fibras de sisal, e borracha nitrílica com carbonato de cálcio e fibras de sisal. Os compósitos foram processados em moinho de dois rolos, em condições otimizadas de processamento. Estudou-se a influência do teor de carbonato, tamanho e teor das fibras de sisal, bem como do tratamento de mercerização das fibras nas propriedades dos compósitos. Os compósitos, com as fibras curtas aleatoriamente distribuídas, foram caracterizados através de ensaios mecânicos, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). O tratamento de mercerização promoveu a remoção de lignina e hemicelulose da superfície das fibras de sisal, aumentando sua adesão à matriz de borracha. O tamanho crítico de fibras, determinado para reforço nesta matriz nitrílica, foi de 6 mm, sendo que o teor crítico de fibras foi de 11 pcr para a matriz de borracha pura e de 5,5 pcr para a matriz combinada com carbonato de cálcio. Determinou-se que o teor ideal de carbonato é de 67 pcr. As análises térmicas (TG e DSC) mostraram que os compósitos são termicamente estáveis até a temperatura em torno de 300°C. Os materiais obtidos possuem uma boa relação custo/benefício tornando promissora sua utilização.

**Abstract:**

The preparation of elastomeric composites resistant to oils and abrasion, with mechanical properties enhanced through incorporation of natural fibers by calendaring processing, is a promising approach that enlarge the technological applications for these materials, and allow their production in industrial scale. In this work, nitrile rubber with sisal fibers composites and nitrile rubber with calcium carbonate and sisal fibers composites were developed. The composites were processed on a two roll mixing mill, in optimized processing conditions. It was studied the influence of calcium carbonate amount, size and amount of sisal fibers, and alkali treatment of the fibers on the composite properties. The composites, with short fibers randomly distributed, were characterized by mechanical analysis, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). Mercerization treatment promoted the remotion of lignin and hemicelluloses from the sisal fibers surface, increasing the adhesion between the fiber and the rubber matrix. The critical size of sisal fibers to reinforce the nitrile matrix was 6 milimeters, and the fibers critical volume was 11 phr for the pure rubber matrix, and 5.5 phr for the matrix containing calcium carbonate. The ideal volume of calcium carbonate was 67 phr. The thermal analysis (TG and DSC)

demonstrated that the composites are thermally stable up to 300°C. The materials developed have a good cost/benefits relation making promising their utilisation.

**“Preparação e caracterização de compósitos de poli(cloreto de vinila) reforçados com fibras de sisal”**

**“Preparation characterization of PVC composites reinforced with sisal fibers”**

Dissertação de Mestrado Gilson Silvestre Martins

Programa: Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo

Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Data da defesa: 27/05/2003

**Resumo:**

Compósitos consistindo de PVC flexível plastificado com diferentes sistemas de plastificação e reforçados com fibras de sisal foram processados em moinho de dois rolos. Dois tipos de plastificantes foram usados, um plastificante líquido (plastificante polimérico do tipo poliéster) e um plastificante sólido permanente (copolímero etileno/ acetato de vinila/ monóxido de carbono - Elvaloy ), formando dois tipos de matrizes poliméricas. Para cada matriz formada estudou-se a influência do teor de cada plastificante, tamanho e teor das fibras de sisal nas propriedades dos compósitos. As fibras usadas foram previamente lavadas com água a 80°C por uma hora. Os compósitos, com fibras aleatoriamente distribuídas foram caracterizados através de ensaios mecânicos, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Para cada uma das matrizes poliméricas estudadas, o tamanho ótimo de fibra foi de 6 mm. O uso do Elvaloy como um plastificante sólido mostrou-se viável e promoveu um maior contato fibra-matriz nos compósitos, sendo um fator importante para a melhoria das propriedades mecânicas, principalmente para teores de plastificante acima de 40 pcr, comparado com o plastificante líquido. As análises térmicas (TGA e DSC) mostraram que a substituição do plastificante líquido pelo plastificante sólido, não afetou a estabilidade térmica tanto dos compósitos quanto das matrizes puras. Para ambas as matrizes poliméricas estudadas, ocorre o aumento do módulo elástico em função da adição de fibras de sisal, comparado com as mesmas matrizes puras.

**Abstract:**

Composites consisting of flexible PVC, plasticized with two different types of plasticizers and reinforced with sisal fibres were processed on a two roll mixing mill. Two plasticizers were used, a liquid plasticizer (polyester

polymeric) and a permanent solid plasticizer (ethylene/ vinyl acetate/ carbon monoxide copolymer - Elvaloy ), to form two kinds of polymeric matrices. For each one of these matrices, the influence of plasticizers type, plasticizers load, size and quantity of sisal fibres in the composite properties was studied. The fibres were washed using water at 80°C by one hour. The composites with randomly distributed fibres were characterized by mechanical analysis, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). For each one of the polymeric matrices studied, the optimal size of sisal fibre was 6mm in order to have a better reinforcement, under the conditions investigated. Solid plasticizer Elvaloy was feasible for PVC compositions and promoted a better contact fibre-matrix of the composites, increasing mechanical properties for plasticizer quantity over 40 phr, compared to the liquid plasticizer. The thermal analysis (TGA and DSC) demonstrated that the replacement of the liquid plasticizer by the solid plasticizer, does not change the thermal behavior of the composites and unloaded polymeric matrices. For both matrices the elastic module is increase as the sisal fibers are added, when compared to unloaded matrices.

#### **“Síntese por plasma frio de filmes finos similares a polianilina”**

#### **“Synthesis by cold-plasma of polyaniline-like thin films”**

Tese de Doutorado Leonardo Giordano Paterno

Programa: Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos.

Orientador: Dr. Luz Henrique Capparelli Mattoso.

Data da defesa: 28/07/2003

#### **Resumo:**

Polímeros condutores elétricos são materiais de grande interesse tecnológico, com potencial aplicação em dispositivos eletrônico-moleculares, principalmente em sensores e em diodos emissores de luz. Entretanto, o seu difícil processamento impõe limitações à produção de dispositivos em escala comercial. Diversas pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de viabilizar a utilização desses polímeros, propondo diferentes métodos de processamento. Dentre as novas propostas, a síntese de filmes de polímeros condutores por plasma frio tem sido recentemente investigada. Entre as vantagens oferecidas por esta metodologia, podemos considerar o fato que os filmes são sintetizados e depositados em uma única etapa a seco, utilizando-se basicamente um único composto de partida. No entanto, dados da literatura mostram que na síntese por plasma processos intensos de fragmentação molecular induzem a produção de estruturas químicas complexas e diferentes da estrutura original dos monômeros. Nesse sentido, este trabalho de

doutorado teve por objetivos sintetizar filmes finos com estrutura química semelhante a da polianilina, polímero condutor de grande potencial tecnológico, através de plasma frio gerado em regime de rádio-frequência e sob baixa pressão (~200 mTorr). Para tanto, foram adotadas duas diferentes estratégias; na primeira, anilina foi utilizada como monômero; numa segunda estratégia, filmes de dianilina obtidos via "spin-coating" foram tratados por diferentes tipos de plasma (Argônio, Amônia e Iodo), visando à produção de filmes insolúveis. A estrutura química dos filmes sintetizados nas duas estratégias foi caracterizada por métodos espectroscópicos (ESCA-XPS, FTIR e UV-Vis). A condutividade elétrica foi avaliada pelo método de quatro pontas e a estabilidade térmica através de DSC.

**Abstract:**

Electrical conducting polymers have a great technological interest due to their potential application in molecular-electronic devices, such as sensors and light emitting diodes. However, difficulties on their processing have imposed limitations to the production of conducting polymer devices mainly due to their poor solubility and infusibility, own to their conjugated nature. Many studies have been proposing different synthetic and processing routes to address this issue. Among different ideas, the cold-plasma synthesis of conducting polymers has been recently investigated. This methodology offers the advantage of being a dry-processing one-step method, which demands the use of one single starting material, the plasma monomer. Literature data have shown during the plasma synthesis of conducting polymers an intense molecular fragmentation process takes place leading to the formation of a complex structure which does not retain the original structure of the the starting monomer. In this sense, this work was concerned with the synthesis of polyaniline-type thin films by cold-plasma, in two different experimental approaches. In a first attempt aniline was used as plasma monomer and the macromolecules formed in plasma state were deposited onto quartz substrates. The second attempt consisted of treating spin-coated dianiline films by cold-plasmas of different gases (argon, ammonia and iodine plasmas). The chemical structure of films obtained by these two approaches was characterized by spectroscopic methods (ESCA-XPS, FTIR and UV-VIS). Electrical conductivity of the films was measured in a four probe system and their thermal stability was evaluated by DSC analysis.

**"Estudos da formação de trihalometanos a partir de substâncias húmicas aquáticas tratadas com cloro e dióxido de cloro"**

**"Studies of Trihalomethanes formation, starting from Aquatic Humic Substances treated with chorine and chlorine dioxide"**

Tese de Doutorado Eduarda Regina Carvalho  
Programa: Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo.  
Orientador: Dr. Ladislau Martin Neto  
Data da defesa: 26/08/2003

### Resumo:

Este trabalho teve por finalidade, em um primeiro estágio, avaliar as características e propriedades estruturais das substâncias húmicas aquáticas, extraídas de um manancial de área tropical, incluindo avaliações e comparações de suas frações húmica e fúlvica, com a utilização de técnicas espectroscópicas como RPE, RMN, IV, Fluorescência e absorvância de luz UV-Visível, além da aplicação de técnicas cromatográficas. A base para o entendimento sobre essas matrizes foi possível, obtendo informações quanto ao grau de humificação e condensação, composição elementar e estrutural. Os resultados obtidos, reforçam a importância, de utilizar-se diversas técnicas independentes, para o estudo de materiais tão complexos e heterogêneos como as substâncias húmicas e demonstram as potencialidades destas (técnicas) no estudo da estrutura e reatividade dessas substâncias e suas interações. Na etapa seguinte, avaliou-se a influência de oxidantes de água, como o cloro e o dióxido de cloro, na formação de subprodutos com potencial carcinogênico, como os trihalometanos (no caso o clorofórmio), os quais são gerados após a oxidação da matéria orgânica aquática, por oxidantes de água, visando o monitoramento da formação desse subproduto sob condições brasileiras. Observou-se um pico de máxima formação, para este trihalometano, após um período de 24 horas de reação, para ambos oxidantes. Este resultado sugere cuidados operacionais em sistemas de abastecimento de água, quando esta for distribuída a população. Após 24 horas de reação a formação do clorofórmio, em amostras com dióxido de cloro, foi em torno de 60 vezes menor, quando comparado às amostras com cloro, para uma concentração do oxidante de  $20 \text{ g L}^{-1}$ . Mostrou-se que o aumento da formação do clorofórmio, também ocorre para amostras a maiores valores de pH e concentração de matéria orgânica. Quando se variou a concentração dos ácidos fúlvicos nas amostras, a formação do clorofórmio foi de aproximadamente  $9 \text{ g L}^{-1}$ , para a amostra com maior concentração da matéria orgânica e na presença de cloro. Para a amostra com dióxido de cloro, essa formação foi de  $0,20 \text{ g L}^{-1}$ . Os resultados obtidos nesta fase mostraram que o dióxido de cloro é mais eficiente quando comparado ao cloro, quanto ao poder de oxidação da matéria orgânica e principalmente na redução da formação do clorofórmio (uma redução de mais de 98%) após reação com a fração fúlvica. Os experimentos, contribuíram para um melhor entendimento sobre as características das substâncias húmicas aquáticas na presença e ausência de alternativas oxidantes, e as informações obtidas, fornecem algumas opções operacionais que poderão contribuir, para o desenvolvimento de novos processos ou ajustes nos procedimentos do tratamento da água para

consumo humano. Após esta etapa do trabalho foram utilizadas as técnicas espectroscópicas mencionadas acima, para avaliar as propriedades e características estruturais da fração fúlvica extraída de um manancial de área tropical, na presença dos oxidantes. Os resultados geraram dados inéditos e coerentes entre si, sobre alterações estruturais nos ácidos fúlvicos aquáticos, na presença desses oxidantes, mostrando de forma inequívoca o envolvimento de grupos aromáticos condensados nas reações com os dois oxidantes.

**Abstract:**

The aim of this work, at a first stage, was to evaluate the characteristics and structural properties of aquatic humic substances extracted of an aquatic environment of a tropical area. Also, the evaluation and comparison of humic and fulvic fractions were performed throughout spectroscopic techniques as EPR, NMR, FTIR, fluorescence and absorbance with UV-Visible light and using chromatographic techniques. The base for the understanding of these matrixes was possible through information such as humification and condensation degree as well as elemental and structural composition. The results, obtained in this work, reinforce the importance to use several independent techniques to study complex and heterogeneous materials as humic substances and the potentiality of these techniques to generate data about the structure, reactivity and interactions of these substances. After this stage of the work, it was evaluated the influence of water oxidants (chlorine and chlorine dioxide) in the formation of subproducts with carcinogenic potential as the trihalomethanes (in this case the chloroform), which are generated after the oxidation of aquatic organic material by water oxidants. The formation of these subproducts was minimized under our tropical climatic conditions, and it was observed a peak of maximal formation after 24 hours of reaction, for both oxidants. This result indicates that operational cares should be taken, in water supply systems, when the water is distributed for the population. After 24 hours of reaction, the chloroform formation, in samples with chlorine dioxide was around 60 times smaller than in the samples containing chlorine, for a oxidants concentration of  $20 \text{ g L}^{-1}$ . Also, it was observed an increase of the chloroform formation for samples with the highest values of pH and organic matter concentration. When the fulvic acid concentration was changed, the chloroform formation was approximately  $9 \text{ g L}^{-1}$  for the sample with the highest organic matter concentration and containing chlorine. In the case of the sample with chlorine dioxide, this formation was  $0,20 \text{ g L}^{-1}$ . The results obtained in the final phase, showed that the chlorine dioxide is more efficient to oxidize the organic matter than the chlorine and mainly in the reduction of chloroform formation (a reduction higher than 98%) after the reaction with the fulvic fraction. These experiments contributed for a better understanding about aquatic humic substances characteristics in the presence and absence of alternatives oxidants. The information obtained in this work provides operational options, which will contribute for the development of new process

or to adjust the water treatment procedures for human consumption. Also, the previously mentioned spectroscopic techniques were used to evaluate the properties and structural characteristics of the fulvic fraction extracted of a tropical area source. Results generated news and coherent data about structural alterations in fulvic acid samples containing oxidants, showing clearly the influence of the condensed aromatic moieties in reactions with both oxidants.

**“Sistema para tomada de decisão baseado na geração de imagens estereoscópicas e reconhecimento de padrões circulares”**

**“A computational system for decision-making base on stereoscopic image generation and recognition of circular patterns”**

Dissertação de Mestrado Fábio Bento Takeda  
Programa: Ciência da Computação, Universidade Federal de São Carlos.  
Orientador: Dr. Paulo Estevão Cruvinel  
Data da defesa: 28/08/2003

**Resumo:**

É apresentado um sistema para auxílio a tomada de decisão baseado na geração de imagens estereoscópicas e reconhecimento de padrões circulares. Para se obter imagens estereoscópicas são utilizadas duas câmeras de baixo custo do tipo Webcam em configuração canônica e correspondência por blocos é utilizada para se encontrar a correspondência entre duas imagens adquiridas de uma cena de interesse. Adicionalmente a transformada rápida de Hough é utilizada para o reconhecimento de padrões circulares, os quais são, após identificados, corrigidos em função de seus diâmetro com a informação da profundidade obtida por estereoscópica e um fator de escala dado pela calibração do método. Resultados obtidos com padrões simulados e com cenas reais compostas com padrões circulares em diversas situações de distribuição espacial ilustram a potencialidade do método para auxílio de tomada de decisão em processos que envolvem o reconhecimento de padrões circulares.

**Abstract:**

In this work, it is presented a system for decision-making based on stereoscopic image generation and recognition of circular patterns. For stereoscopic imaging are used two low cost Web cam in canonical configuration and block correspondence, which is used to find out the correspondence between images from a scene of interest. Also, the fast Hough transform is used to recognize circular patterns, which are identified and corrected based on their diameters with depth information obtained from

both stereoscopic imaging and a calibration factor. The results obtained with simulated patterns and with composed real scenes with circular patterns in varied situations of special distribution illustrate the method potentiality for decision-making in procedures, which involve circular pattern recognition.

**“Estudo do desempenho mecânico e térmico de compostos de borracha natural (NR) de diferentes clones”**

**“Study of the mechanical and thermal behavior of natural rubber compounds from different clones”**

Dissertação de Mestrado Ana Carolina Dall´Antônia.

Programa: Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo.

Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso.

Data da defesa: 17/09/2003

**Resumo:**

Este trabalho teve por objetivo estudar o desempenho mecânico e térmico de compostos de borracha natural de diferentes tipos de clones (GT1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600). A qualidade do látex de borracha natural dos diferentes clones de seringueiras (*Hevea brasiliensis*) recomendados para o Estado de São Paulo, foram avaliadas por ensaios padrões (plasticidade Wallace, PRI, viscosidade Mooney, % cinzas, extrato acetônico e % de nitrogênio). Estas borrachas foram formuladas em cilindro e vulcanizadas com tempos de 5, 7 e 9 minutos. A avaliação dos desempenhos mecânico e térmico dos diferentes compostos de borracha natural, foram realizados por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA), propriedades mecânicas de tração e dureza, caracterização por Análise Térmica-Dinâmico-Mecânica (DMTA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Os desempenhos mecânico e térmico foram comparados e correlacionados com as características da borracha crua. Os valores obtidos para temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), foram inferiores a  $56^{\circ}\text{C}$  para as borrachas vulcanizadas e de  $62^{\circ}\text{C}$  para as borrachas cruas, a blenda crua apresentou um menor valor ( $-92,5^{\circ}\text{C}$ ), devido a uma maior mastigação para a homogeneização da amostra, não apresentando grandes variações em relação ao tempo de vulcanização e ao tipo de clone. Os ensaios de tração mostraram que um dos clones mais produtivos (RRIM 600) obteve o melhor desempenho mecânico. As borrachas formuladas obtiveram no ensaio de dureza valores próximos de 60 Shore A, não variando em relação ao tempo de vulcanização e ao tipo de clone. Todas as amostras estudadas ficaram dentro dos padrões de qualidade exigidos. De acordo com os resultados obtidos neste trabalho e com a literatura, todos os clones estudados, incluindo os mais produtivos (PB 235 e RRIM 600) podem ser

utilizados nas indústrias de artefatos de borracha separadamente ou na forma de blenda.

#### **Abstract:**

The objective of this work was to study the mechanical and thermal performance of natural rubber composites of different types of clones (GT 1, IAN 873, PB 235 and RRIM 600). The latex quality of different natural rubber clones (*Hevea brasiliensis*) recommended for plantation in the State of São Paulo were evaluated by standards methods (Wallace plasticity, PRI, Mooney viscosity, content percentage acetonic extract and nitrogen content percentage). These rubbers were formulated and prepared in a mill and vulcanized at different times (5, 7 and 9 min.). The evaluation of the mechanical and thermal performance of different natural rubber composites was carried out by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA), mechanical properties (tensile and hardness tests), dynamic mechanical thermal analysis (DMTA), scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The mechanical and thermal performance were compared and correlated with the characteristics of the raw rubber. The values obtained for glass transition temperature (TG) were found to be below 56°C for vulcanized rubbers and of 62°C for raw rubber, without having great variations in relation to the vulcanization time and type of clone. The tensile tests showed that the best performance was obtained for the most productive clone (RRIM 600). Hardness test values obtained were close to 60, without varying in relation to the vulcanization time and the type of clone. All the samples studied were in agreement with standard specifications required for application in the rubber industry. According to these results and related literature, all clones including the most productive ones (PB 235 and RRIM 600) can be used in the rubber industry in blended or unblended forms.

**“Metodologia não intrusiva baseada na técnica fotoacústica para estudo de membranas vítreas porosas”**

**“Non-Intrusive Methodology Based on Photoacoustic Technique for the Study of Porous Vitreous membranes”**

Dissertação de Mestrado Márcio Tsuyoshi Yasuda

Programa: Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo.

Orientador: Dr. Washington Luiz de Barros Melo.

Data da defesa: 25/09/2003.

#### **Resumo:**

A espectroscopia fotoacústica (PA) vem sendo largamente utilizada em

diversos ramos de pesquisa, principalmente nas investigações de materiais quanto às suas propriedades ópticas e térmicas, demonstrando a sua vasta versatilidade. No presente trabalho, desenvolveu-se uma câmara fotoacústica de uso geral e uma metodologia baseada na técnica fotoacústica, técnica não intrusiva e não destrutiva, para a determinação da porosidade aberta de membranas vítreas. A porosidade aberta de membranas vítreas está relacionada diretamente à permeabilidade e à eficiência dessas membranas em processos de filtração. Essas membranas foram processadas utilizando-se a técnica de preenchimento e garrafas de vidro, encontradas comercialmente, como matéria-prima. Através da utilização de NaCl como o material inerte, foram processadas membranas com diferentes percentagens de poros. A metodologia fotoacústica desenvolvida neste trabalho teve como base modelos teóricos fotoacústicos tradicionais de análise. Esta metodologia foi capaz de determinar a porosidade aberta das membranas e de distingui-las quanto as suas superfícies. Os resultados obtidos através da técnica fotoacústica foram comparados com os resultados obtidos por porosimetria de mercúrio (técnica intrusiva e destrutiva) e por ensaios de permeabilidade (técnica intrusiva e não destrutiva) com as mesmas membranas. Estas duas técnicas de análise são as usualmente utilizadas em estudos de estruturas porosas. A comparação entre os dados experimentais comprovou a validade dos resultados obtidos com a nova metodologia. Além desta metodologia fornecer a porosidade aberta com relativa facilidade, ela demonstrou ser rápida, não-destrutiva e de baixo custo para cada ensaio nas análises.

**Abstract:**

The photoacoustic (PA) spectroscopy has been used in several research lines, mainly in the investigation of thermal and optical properties related to different materials, showing in this way high versatility. In this work is described the development of a general-purpose photoacoustic cell, and of a methodology based on photoacoustic technique for the determination of the opened porosity of vitreous membranes. The technique is non-intrusive and non-destructive in relation to the membranes. The opened porosity of vitreous membranes is directly related to the permeability and also directly related to the efficiency of these membranes in the filtration processes. Membranes with different percentage of pores were processed by means of filler principle. For this purpose were used glass bottles found commercially as raw material and NaCl as inert material. The photoacoustic methodology developed in this work was based on classical theoretical models found in the literature. This methodology was capable to determine the open porosity of the membranes and to distinguish membranes with different surfaces. The results obtained with the photoacoustic technique were compared with that obtained by means of mercury porosimetry (intrusive and destructive technique) and permeability measurements (intrusive and non destructive technique) with the same membranes. These two techniques are usually used in studies of porous

structures. The comparison between the experimental data showed the validity of the results obtained with this new methodology. Moreover, it supplies the opened porosity with relative easiness, in a faster and non-destructive way, and with low cost in the analyses.

**“Modelo computacional baseado em técnicas wavelets para relacionar imagens digitais obtidas em diferentes escalas e resoluções”**

**“Computational model based on wavelets techniques applied to correlate digital images obtained on different scales and resolutions”**

Tese de Doutorado Edson Roberto Minatel  
Programa: Física Computacional, Universidade de São Paulo.  
Orientador: Dr. Paulo Estevão Cruvinel,  
Data da defesa: 3/10/2003

**Resumo:**

É apresentado o desenvolvimento de um modelo computacional, que visa relacionar imagens digitais obtidas em diferentes escalas e resoluções com aplicação de Wavelets. Seu desenvolvimento encontra-se no contexto multidisciplinar e situa-se na intersecção das linhas de pesquisa de áreas da Física, da Matemática e da Computação. Desta forma, optou-se na implementação por uma abordagem computacional dos estudos, com aplicação em imagens digitais provenientes da reconstrução de dados de tomografia computadorizada de Raios-X. Resultados indicam que a implementação do modelo computacional desenvolvido tem sua funcionalidade comprovada, uma vez que os atributos vetoriais dos objetos considerados para análise (poros) foram mantidos estáveis em diferentes resoluções estudadas. O modelo foi implementado em linguagem de programação C++ com uso de orientação a objetos e organizado em classes. Adicionalmente, sua aplicação é viabilizada para diversas plataformas computacionais no que tange a sistemas operacionais e processadores. Do ponto de vista científico, o sistema resultante, além de ser uma ferramenta importante no estudo de meios porosos através de imagens de tomografia computadorizada por Raios-X, contribui com métodos inovadores que fazem uso de Wavelets e são aplicados na suavização de bordas por técnica sub-pixel, na otimização de desempenho e no processamento de dados para interpolação.

**Abstract:**

This work consists of the development of a computational model aimed at relating digital images obtained on different scales and resolutions to the application of Wavelets. The development of this model lies within a

multidisciplinary context, at the intersection of the research lines of areas of Physics, Mathematic and Computation. The choice of these studies therefore fell on a computational approach, with the application of digital images originating from the reconstruction of computerized tomographic X-ray data. The results of the implementation of the computational model developed here confirm the model's functionality, since the vectorial attributes of the objects utilized for our analysis (pores) remained stable under different resolutions. The model was implemented in the C++ programming language using object orientation, and the model's method were organized into classes based on their application on different computation platforms, from the standpoint of operational systems and processors. In the scientific point of view, the resulting system is an important toll in the porous means researches using computerized tomography by X-rays and it has exclusive methods. These methods use Wavelets and they have application in edge smoothing processes by sub-pixel technique, in optimizing processing time and in data processing for interpolation.

**“Efeitos das variações intra e interclonais e do efeito do tipo de coagulação e do porta-enxerto nas propriedades da borracha natural de clones recomendados para o plantio no estado de São Paulo”**

**“Effect of intra and inter clonal variation and of the type of coagulation on the properties of natural rubber clones from São Paulo State”**

Tese de Doutorado Mariselma Ferreira.

Programa: Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo.

Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso.

Data da defesa: 22/10/2003

#### **Resumo:**

A borracha natural é uma matéria-prima importante na fabricação de uma variedade de artefatos. Atualmente, o Estado de São Paulo é o maior produtor de borracha natural do país. Para as indústrias de transformação de materiais poliméricos é importante que a matéria-prima tenha qualidade e uniformidade. Neste sentido, esse trabalho avaliou as variações intra e interclonais e os efeitos do tipo de coagulação e do porta-enxerto nas propriedades da borracha natural, visando à avaliação da uniformidade da mesma. Foram estudados diferentes clones de seringueira como o RRIM 600, IAN 873 e GT 1. O projeto foi desenvolvido em colaboração com o Instituto Agrônomo de Campinas (IAC), que vem avaliando a interação genótipo versus ambiente de clones seringueira [*Hevea brasiliensis* (Willd. Ex ADR. de Juss.) Muell. Arg.] recomendados para o plantio no Estado de São Paulo. A avaliação da borracha natural foi realizada através de ensaios padrões e técnicas de espectroscopia

na região do infravermelho, calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termogravimétrica (TG), análise termo dinâmico-mecânica (DMTA) e nanoindentação. Os resultados mostraram que as propriedades da borracha são uniformes dentro de um mesmo clone. Já o estudo da variação interclonal das propriedades avaliadas mostrou que existem diferenças significativas entre as borrachas dos clones para todas as propriedades estudadas. As propriedades da borracha são uniformes independentemente do porta-enxerto (RRIM 600, PB 235, SNS, GT 1, IAN 873), utilizado nos clones, com exceção da viscosidade Mooney. No estudo do efeito dos tratamentos de estocagem e coagulação, os resultados mostraram que a coagulação química do látex resulta em borrachas com altos valores de plasticidade e viscosidade. Já para as amostras coaguladas espontaneamente, observou-se que aquelas estocadas por períodos não superiores a 7 dias apresentaram melhores propriedades de plasticidade, viscosidade e PRI, de acordo com as normas da ABNT e da literatura internacional. No estudo das propriedades da borracha natural via técnica de nanoindentação, concluiu-se que a técnica é uma ferramenta que deve ser melhor explorada para a determinação das propriedades da borracha em nanoescala. De uma forma geral, o trabalho desenvolvido nesta tese de doutorado apresenta resultados inéditos de um estudo sistemático sobre a variação das propriedades da borracha natural e vem contribuir com mais uma etapa do estudo que vem sendo feito pela Embrapa e pelo IAC de avaliação dos aspectos agrônomicos da seringueira e das propriedades do produto pós-colheita.

**Abstract:**

Natural rubber is an important raw material used for manufacturing a large variety of products. Nowadays the state of São Paulo is the largest producer of natural rubber in Brazil. Polymeric material industries need raw materials with high quality and uniformity. In this sense, the proposal of this work was to study and evaluate the properties of natural rubber in order to assess the quality of the product. In the study reported here, the intra and inter clonal variations were analyzed systematically. In addition, the effect of rootstocks and methods of coagulation on the properties of natural rubber were investigated. This project was developed in collaboration with Agronomic Institute of Campinas that investigates the agronomic aspects of rubber tree [*Hevea brasilienses* (Willd. Ex Aдр. de Juss.) Muell. Arg.] clones for wide-scale plantation in various regions of São Paulo State. The evaluation of natural rubber's quality was done using standard methods of industry and other techniques such as infrared spectroscopy, differential scanning calorimeter (DSC), thermal gravimetric analyzer (TGA), dynamic mechanical analyzer (DMTA) and nanoindentation. Results showed that the properties of natural rubber do not change among trees of the same clone. Besides, it was found that the rootstocks (RRIM 600, PB 236 SNS, GT 1 and IAN 873) have no marked influence in the properties of natural rubber clones (RRIM 600 and PB

235). On the other hand, the results of interclonal study have shown highly and significant variations among clones for the rubber properties evaluated. Other investigation carried out was the effect of coagulation and storage. Results showed that chemical coagulation and larger periods of storage yields rubber with high values of plasticity and viscosity. Nanoindentation studies of natural rubber demonstrated that this technique might be improved to study elastomers at nanoscale level. In this sense, the work developed shows a systematic study on the evaluation of natural rubber clones that has not previously performed. It contributes with one more step in the study that has been developed by Embrapa and IAC to improve the quality of natural rubber in São Paulo State.

**“Instrumentação avançada para tomada de decisão na avaliação da resistência do solo à penetração de raízes”**

**“Intelligent Instrument to facilitate decision making in the evaluation of soil resistance to root penetration”**

Tese de Doutorado Ladislau Marcelino Rabello.

Programa: Engenharia Elétrica (São Carlos), Universidade de São Paulo

Orientador: Dr. Paulo Estevão Cruvinel.

Data da defesa: 27/11/2003

**Resumo:**

Neste trabalho é apresentado um instrumento para auxílio à tomada de decisão em processos que envolvem avaliações da resistência do solo à penetração de raízes. Seu desenvolvimento fundamenta-se na concepção de uma nova ferramenta instrumental avançada, que viabiliza em tempo quase real informações para análise da variabilidade espacial da resistência do solo à penetração de raízes, tanto para área como para perfil, devido aos processos de compactação natural ou artificial do solo. Ensaios para a medida da resistência do solo à penetração de raízes podem ser realizados tanto em ambiente laboratorial como diretamente em campo agrícola. Para o desenvolvimento utilizou-se o enfoque da instrumentação inteligente, bem como uma microsonda (ângulo de cone de 30°, diâmetro de base de 1,6 mm e comprimento total de 30 mm) sensoriada por célula de carga. Resultados mostram que medidas de resistência do solo à penetração de raízes podem ser realizadas até um limite de (49,03 0,07)kgf com resolução de 1,57kgf. Adicionalmente, a versatilidade do sistema é verificada para a coleta de dados e interpretação da resistência do solo à penetração de raízes, uma vez que podem ser apresentados na forma de tabelas, gráficos unidimensionais, mapas bidimensionais e mapas tridimensionais. Desta maneira, o sistema possibilita ao usuário uma rápida interpretação sobre o estado de agregação do solo em áreas de cultivo agrícolas.

**Abstract:**

In this work is presented an instrument for decision-making in agricultural processes based on the measurements and mapping of soil resistance to the root penetration. Its development was based on a new and advanced instrumentation tool, which enables in almost real-time to acquire the necessary information for spatial variability analysis of the resistance to root of plants penetration in soils, due to, either, natural or artificial compaction soil processes, i.e., not only for an area of soil but also to soil profile. The system allows soil resistance essays for both laboratory and agricultural field. Moreover, intelligent instrumentation concept was focused in the development, as well as a microprobe (30° for the spire angle, 1,6 mm for the base diameter, and 30 mm of total length), sensed by strain-gage transducers. Results have shown that measurements of soil resistance to root of plant penetration are allowed up to the limit of (49,03 0,07)kgf, with 1,57kgf of resolution. Additionally, the suitability of the system is verified for soil resistance data collection and its interpretation to root plant penetration, since they can be presented in format of tables, one-dimensional graphics, two-dimensional maps and three-dimensional maps. Therefore, this system allows to the users a fast interpretation of soil aggregation state in agricultural areas.