

Desempenho da Borracha Natural Crua de Novos Clones de Seringueira (*hevea spp.*) da Série IAC para Recomendação ao Plantio no Estado de São Paulo: I - as Propriedades Tecnológicas P_o , Pri (%) e V_R

Introdução

A seringueira [*Hevea brasiliensis* (Willd. ex Adr. de Juss. Muell.-Arg.)] é originária do Brasil. Na atualidade, o país é responsável por apenas 1% da produção mundial, o que é insuficiente para o consumo interno, forçando a importação de cerca de 60% da borracha consumida no país. Outro aspecto relevante é que a qualidade e produtividade da borracha natural brasileira estão, em geral, abaixo dos níveis da importada. O Brasil possui uma das maiores biomassas do mundo e a maior extensão territorial cultivável e devem ser mais bem exploradas. A produção de borracha natural é uma atividade que está recuperando o interesse, com o Estado de São Paulo sendo o maior produtor do país.

Para um país que possui, em relação aos demais países produtores, área incomparavelmente maior apta ao plantio de seringueira, o déficit de produção significa, no mínimo, descaso para um produto estratégico de alto valor econômico-social. Particularizando as áreas de escape, só o Estado de São Paulo possui 14 milhões de hectares aptos à heveicultura e desse total cerca de 44,6 mil hectares estavam ocupados com seringueiras em 1997. Quando todos os seringais paulistas estiverem com produção plena, ou seja, quando os 60 mil hectares, estimados para 2005, atingirem a produtividade média de 1300 kg de borracha seca/ha, a safra estadual será de aproximadamente 60.500 toneladas. O melhoramento genético, aliado a outras disciplinas, vários seringais, hoje com mais de cinco anos de sangria já ultrapassaram a produtividade dos 2000 kg hectares/ano de borracha seca/ano na região do Planalto Paulista, mostrando que essa estimativa é até um pouco conservadora, podendo ser ultrapassada a partir do ano 2007.

O aumento da produtividade pode levar o Brasil à auto-suficiência na produção de borracha, mas dependerá do aprimoramento de tecnologias para auxiliar produtores e beneficiadores, portanto, há a necessidade iminente de projetos para avaliação das propriedades tecnológicas da borracha natural.

O IAC desenvolve projetos em andamento no Estado de São Paulo para o melhoramento genético de novos clones de seringueira, com maior resistência a doenças e maior produtividade de látex de borracha natural e a Embrapa Instrumentação Agropecuária

desenvolve um projeto de monitoramento e avaliação das propriedades tecnológicas das borrachas desses novos clones com o intuito de recomendar clones aptos às condições do Estado de São Paulo. A avaliação e o monitoramento das propriedades da borracha natural são essenciais para a melhoria da qualidade deste produto agrícola. Os novos clones de seringueira da série IAC em avaliação no Pólo Regional do Desenvolvimento dos Agronegócios do Noroeste Paulista (Votuporanga/SP) estão em estudo segundo as suas características agronômicas para

o plantio em grande escala no Estado, sendo que neste trabalho estamos apresentando as propriedades tecnológicas da borracha natural: índice de retenção de plasticidade [PRI (%)], plasticidade Wallace (P_o) e viscosidade Mooney (V_R), buscando monitorar, avaliar e identificar a variação intra e interclonal e selecionar os clones com melhores propriedades para a aplicação industrial e de grande interesse para a heveicultura paulista e brasileira.

Foto: Arquivo IAC - Campinas-SP



São Carlos, SP
Outubro, 2005

Autores

Rogério M. Biagi Moreno
Químico, Dr.
Embrapa Instrumentação
Agropecuária, C.P. 741,
CEP 13560-970,
São Carlos, SP
rogerio@cnpdia.embrapa.br

Paulo de Souza Gonçalves
Agrônomo, Dr.,
Instituto Agronômico de
Campinas, Caixa Postal 28,
CEP 13020-902,
Campinas, SP
paulog@iac.sp.gov.br

Luiz Henrique C. Mattoso
Eng. Materiais, Dr.
Embrapa Instrumentação
Agropecuária, C.P. 741,
CEP 13560-970,
São Carlos, SP
mattoso@cnpdia.embrapa.br

Materiais e Métodos

As sangrias foram realizadas em 6 árvores de cada um dos sete clones [IAC 40, 56, 300, 301, 302, 303 e RRIM 600 (testemunha)] na Estação Experimental do IAC, em Votuporanga/SP, a 20°20'S de latitude, 49°58'W de longitude e 510 m de altitude, em solo Podzólico Vermelho-Escuro, latossólico eutrófico A moderado, textura arenosa média.

As árvores foram plantadas com espaçamento de 7,0 m entre linhas e de 3,0 m entre plantas e todas sangradas com o sistema $\frac{1}{2}$ S/d/4 5d/7, ET 2,5%, 8/y (corte em meia espiral, sangradas duas vezes por semana) e estimuladas com Etephon a 2,5% por pincelamento no painel de sangria.

Predomina, nesta região, o clima com estação seca definida, temperatura média anual de 22°C, intervalo médio de 18,4°C a 23,9°C, umidade relativa média anual em torno de 70,0% com extremos de 77,1% em Fevereiro e 59,0% em Agosto, A pluviosidade média anual é em torno de 1,344 mm, com regime tropical, sendo 74% de Outubro a Março e 26% de Abril a Setembro. Os resultados foram obtidos dos látices coletados nas datas de 11/04, 13/05, 05/06, 08/07, 19/08, 16/09, 14/10, 18/11/2003, 13/01, 17/02, 16/03, 13/04, 11/05, 22/06, 17/08, 14/09, 19/10, 09/11, 07/12/2004, 18/01/ 15/03, 05/04 e 03/05/2005. A estabilização do látex foi feita com solução comercial de NH_4OH (4,7 mL NH_4OH para cada 100 mL de látex). A obtenção da borracha seca foi feita por coagulação com solução de ácido acético à 3N e com secagem da borracha por 36 horas a 65 °C. As análises de índice de retenção de plasticidade PRI (%), P_o e V_r foram realizadas de acordo com a norma NBR 11597 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

As análises de variância foram realizadas utilizando o software SANEST utilizando o teste F que tem por finalidade comparar estimativas de variância.

Resultados e Discussões

A plasticidade e a viscosidade da borracha são de extrema importância, já que estas são as principais propriedades responsáveis pela avaliação do comportamento da borracha durante o seu beneficiamento, processamento e uso pela indústria pneumática e demais indústrias do setor da borracha natural. Desde logo, sabe-se que as borrachas excessivamente duras, com elevados valores de plasticidade na escala Mooney ou Wallace, nem sempre são as preferidas, já que elas consomem excesso de mão-de-obra, tempo e energia por ocasião do processamento. As escalas Wallace e Mooney exibem, em geral, uma boa correlação linear. A viscosidade da borracha é uma propriedade importante usualmente averiguada com instrumentos Wallace e Mooney nos testes de controle de qualidade. O plastímetro Wallace é usado para medir o índice de retenção de plasticidade (PRI), enquanto o viscosímetro Mooney é usado principalmente para medir e checar o grau da estabilização da viscosidade em borrachas CV (estabilizadas ou com viscosidade controlada).

A plasticidade Wallace (P_o) está ligada ao comprimento da cadeia do poliisopreno, sendo uma medida do estado de degradação da borracha. Ela varia entre clones e coletas como se observa na Figura 1. Fatores como processamento condições de secagem e mastigação são fundamentais e podem afetar os valores da P_o borracha. O clone IAC 301 é o que apresentou o menor valor médio e, a menor variação foi obtida pelos clones IAC 56 e 303 (C.V. = 6%) e o clone IAC 300 as maiores variações (C.V. = 23%) nesta propriedade (Tabela 1). Assim, em média, os resultados indicam que o clone IAC 301 é o que deve estar associado a uma estrutura de cadeias poliméricas menores e o clone IAC 56 a uma estrutura de cadeias maiores por possuírem o menor e o maior valor médio da P_o , respectivamente. No entanto, todos os clones possuem P_o acima do valor de 30 unidades, abaixo do qual, as borrachas são consideradas muito moles. Em relação a testemunha (RRIM 600), as borrachas dos clones IAC estão, em média, com valores similares, exceto para os clones IAC 56 e 301.

Dos resultados de viscosidade Mooney (V_r) verifica-se que os clones IAC 300, 301 e 303 tiveram as maiores oscilações e o IAC 56 as menores (Figura 2). Este último também teve o maior valor médio, valor esse significativamente maior, em relação a testemunha. Os clones IAC 56 e 40 possuem, em geral, valores elevados de V_r indicando que estas necessitarão de maior trabalho dispensado ao seu processamento. Assim, a V_r varia entre clones e coletas, provavelmente devido a maior ou menor quantidade de constituintes não borracha que influenciarão nas características da borracha, como por exemplo na formação de ligações cruzadas, e variações na massa molecular e sua distribuição. As borrachas quando estocadas em condições de temperatura e umidade ambientes tenderão a aumentar a quantidade de ligações cruzadas ocasionando um aumento adicional da V_r , devido às reações entre as moléculas de poliisopreno envolvendo grupos aldeído ou carbonil e a condensação de grupos aldeído na fase não borracha incluindo alguns amino ácidos.

Os clones IAC têm seus valores médios de P_o menores que os obtidos na região de Matão e os valores médios de V_r , em geral, maiores. Então, é evidente a necessidade de estudos sistemáticos para a avaliação e o monitoramento de médio a longo prazo dessas propriedades em diferentes regiões do Estado de São Paulo.

As propriedades P_o e V_r aparentemente não apresentam um padrão definido de comportamento frente às variações climáticas. A borracha preparada do látex fresco tem variações na plasticidade e viscosidade, onde as modificações nos métodos de preparação tem somente um pequeno efeito nessas propriedades. Atualmente, sabe-se que as variações na P_o e na V_r da borracha crua são, principalmente devido as diferenças no tamanho molecular e o arranjo estrutural das cadeias hidrocarbônicas, além da influência dos constituintes não borracha e estas características são específicas para cada clone.

O constante problema da variação de P_o e V_r para a indústria da borracha força à prática da mistura de borrachas para adequá-las a uma determinada aplicação.

O padrão ideal de comportamento dessas propriedades para a indústria seria uma maior constância ao longo do ano, onde as adequações das propriedades, por meio da mistura de borrachas, não seria tão necessária. Neste propósito, o clone IAC 56 parece apresentar um comportamento oscilatório menor (C.V. = 14% para P_0 e 6% para V_R) mas, tal comportamento, requer um número bem maior de coletas para ser confirmado.

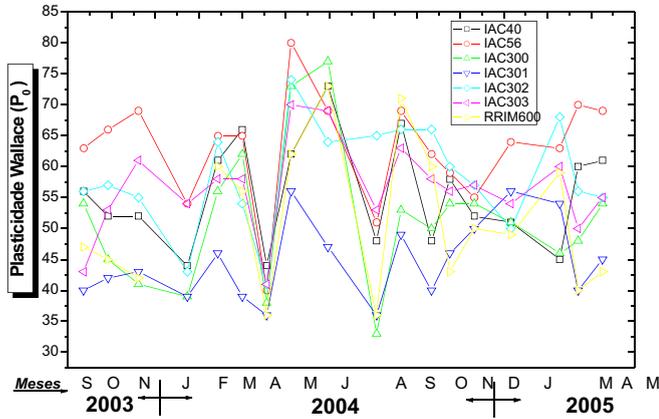


Fig. 1 - Variação da P_0 para as borrachas naturais dos 7 clones.

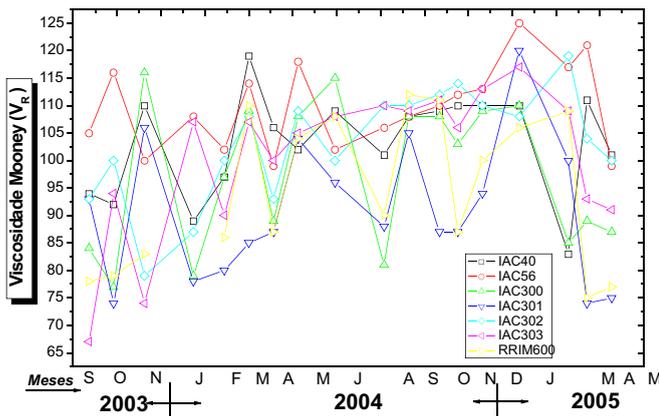


Fig. 2 - Variação da V_R para as borrachas naturais dos 7 clones.

Portanto, avaliação e o monitoramento das propriedades tecnológicas em diferentes localidades, diferentes clones comerciais e, principalmente, novos clones que serão recomendados ao plantio em larga escala no Estado de São Paulo é de suma importância no auxílio à heveicultura paulista e nacional.

Os valores médios de P_0 e V_R deram uma correlação linear muito boa como visto na Figura 3. No caso das borrachas dos clones IAC estudados, sendo suas borrachas classificadas ditas não estabilizadas, pois não foram adicionadas substâncias inibidoras da formação de ligações cruzadas, segue-se a relação:

$$V_R = 40,5 + 1,09.P_0$$

onde o coeficiente de correlação linear (r) é 0,98. Logo, as borrachas desses clones seguem o comportamento descrito na literatura, ou seja, uma correlação razoável entre P_0 e V_R .

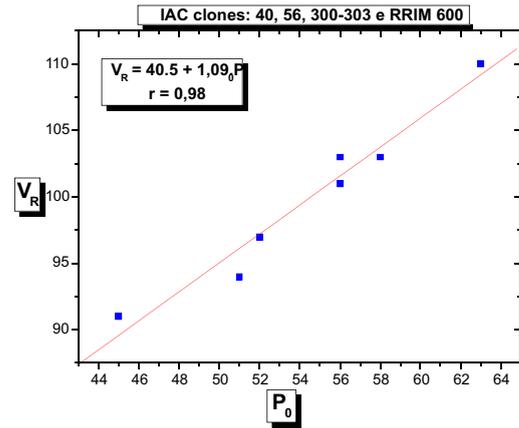


Fig. 3 Correlação linear entre a P_0 média e a V_R média.

Os valores de PRI fornecem uma estimativa da resistência a degradação termo-oxidativa da borracha natural. Altos valores de PRI correspondem a uma boa resistência ao aquecimento, que leva a degradação termo-oxidativa. As especificações da norma NBR 11597 padronizam o valor de 60% como um mínimo necessário, para todas as classes de borrachas. Assim, da Tabela 1, nota-se que os resultados médios dos clones IAC nas coletas realizadas estão de acordo com a referida norma. Os clones IAC possuem o PRI médio maior que o da testemunha, com exceção dos clones IAC 40 e 56. O clone IAC 302 aparenta ter a menor suscetibilidade às variações climáticas, devido ao menor valor do coeficiente de variação (C.V. = 18%) e o clone IAC 40 a maior suscetibilidade (C.V. = 33%).

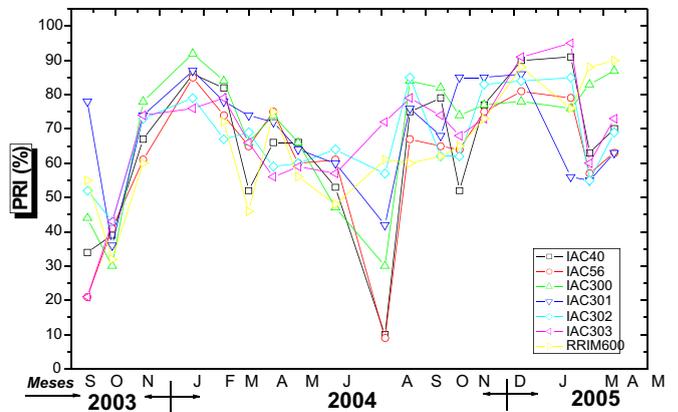


Fig. 4 Variação da PRI (%) para as borrachas naturais dos 7 clones.

Da Figura 4 nota-se o aumento gradual do PRI (%), no período de Setembro/03 a Janeiro/04 para todos os clones, com posterior queda dos valores até Agosto/04. Observa-se, também, um comportamento parecido no mesmo período entre os anos de 2004 e 2005. Tal comportamento possui similaridade com o das curvas de temperatura e precipitações (Figura 5) evidenciando a forte influência das condições climáticas nas propriedades da borracha natural.

Os constituintes não borracha possuem capacidades oxidantes e antioxidantes. Os aminofosfolípidios, as amins e os primeiros termos da série alifática dos amino ácidos possuem ação antioxidante, enquanto que a uréia, os ácidos graxos saturados e insaturados são oxidantes.

Para a indústria pneumática este é o ensaio padrão mais importante, pois, como foi dito acima, o PRI fornece uma estimativa da resistência a degradação termo-oxidativa da borracha natural e, não só para indústria de pneus, mas também de artefatos leves, quanto maior a resistência ao aquecimento melhor as propriedades do produto manufaturado.

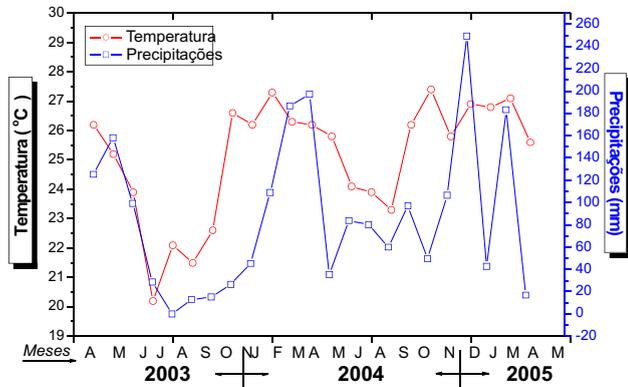


Fig. 5 Temperatura média e precipitações referentes aos 30 dias anteriores a cada data de coleta.

No látex fresco, as partículas de borracha estão rodeadas por uma complexa membrana fosfo-lipo-glicoproteica, com uma superfície com carga negativa, que contribui para a estabilidade coloidal do meio. Os lipídios neutros, incluindo os diferentes tipos de tocoferóis, atuam como substâncias antioxidantes fazendo parte desta membrana. Essa membrana ao redor das partículas de borracha funciona como uma barreira física para os agentes oxidantes, no caso da preparação da borracha via secagem do látex coagulado, onde essa casca é deteriorada protegendo as partículas de poliisopreno. Apesar de alguns dos componentes desta membrana serem poderosos antioxidantes eles só protegem indiretamente a borracha. Portanto, os antioxidantes naturais parecem ter um efeito direto pequeno, já que eles estão localizados na membrana das partículas e não estão distribuídos uniformemente sobre as partículas de borracha. Assim, as variações do PRI nas borrachas dos clones estudados são influenciadas pelas diferenças genéticas clonais e alterações nas condições climáticas que atuam diretamente na síntese dos constituintes não borracha do látex obtido entre as coletas, principalmente os tocoferóis, apresentando uma forte ação antioxidante na borracha.

As substâncias não borracha presentes a um nível de 5% devem exercer uma considerável influência no envelhecimento da borracha natural. O conteúdo de algumas substâncias, tais como os tocoferóis, as proteínas e os amino ácidos têm demonstrado ter uma relação positiva com a resistência da borracha contra a oxidação. Essas devem, então, agir como antioxidantes naturais para a borracha. Alguns constituintes inorgânicos como Cu, Mn e Fe, por outro lado, demonstram ser pro-oxidantes da borracha. A proporção desses dois grupos de compostos na borracha controlará, então, a suscetibilidade da borracha contra a degradação oxidativa.

O conteúdo de tocoferóis pode variar de 0.02% a 0.15% no látex fresco, dependendo do clone. Entretanto, alguns desses tocoferóis serão perdidos durante o processamento do látex para obtenção da borracha.

O tocoferol, um constituinte da vitamina E, é um importante antioxidante na indústria de alimentos e cosméticos. A sua atividade antioxidante na borracha demonstrara uma correlação linear entre o conteúdo de tocoferol e os valores de PRI da borracha crua e a resistência à tração das vulcanizadas.

O Cu no látex fresco pode complexar com as proteínas e amino ácidos e, desta forma, ele não causa nenhum efeito deteriorador no envelhecimento da borracha. Entretanto, quando o látex é exposto à atividade microbiana os micróbios degradam os amino ácidos e as proteínas dos complexos com Cu, liberando o Cu que é conhecido por ser um pro-oxidante muito ativo. Isso deve ser uma possível explicação para a suscetibilidade geral das borrachas autocoaguladas para a degradação termo-oxidativa comparadas com as borrachas coaguladas por ácido. Os altos valores de resistência à tensão, da borracha vulcanizada envelhecida, foi observado por estar associado com os amino ácidos e não com a presença de proteínas. Os amino ácidos, entretanto, não possuem a mesma capacidade antioxidante dos tocoferóis.

Os quadrados médios das análises de variância para os ensaios padrões estudados estão sumarizados na Tabela 2. As médias gerais, as faixas de variação, os desvios padrões e os coeficientes de variação são apresentados na Tabela 3.

Tabela 1 - Médias e coeficientes de variação das propriedades do látex e da borracha natural relativas a plasticidade Wallace (P_o), índice de retenção de plasticidade [PRI (%)] e viscosidade Mooney (V_R) de sete clones de seringueira na Estação Experimental de Votuporanga, Estado de São Paulo.

	P_o		PRI (%)		V_R	
	\bar{x}	C.V.(%)	\bar{x}	C.V.(%)	\bar{x}	C.V.(%)
IAC 40	56	16	64	33	103	9
IAC 56	63	14	62	32	110	6
IAC 300	53	23	69	28	99	13
IAC 301	45	16	69	22	92	13
IAC 302	59	15	67	18	104	10
IAC 303	57	14	67	25	101	13
RRIM600	52	21	64	22	96	14

Tabela 2 - Quadrados médios das análises de variância para as propriedades do látex e da borracha natural relativas ao conteúdo de borracha seca no látex [DRC(%)], % de N, % de cinzas, % de extrato acetônico, plasticidade Wallace (P_o), índice de retenção de plasticidade [PRI (%)] e viscosidade Mooney (V_R) de sete clones de seringueira da Estação Experimental de Votuporanga, Estado de São Paulo.

Ensaio padroe	Quadrado medio ⁽¹⁾		
	Clones	Coletas	Resíduo
P_o	542**	3951**	45
PRI (%)	165 ^{n.s.}	6370**	137
V_R	762**	12696**	119

⁽¹⁾ Graus de liberdade de clones, coletas e resíduo são 6, 22 e 132 para DRC, % de N, % de cinzas e % de extrato acetônico, respectivamente. Para P_o , PRI e V_R os graus de liberdade para clones, coletas e resíduo são 6, 17 e 102, respectivamente. ^{n.s.}, * e ** - não significativo, significativos a 5% e 1% de probabilidade, respectivamente.

Tabela 3 - Média geral (\bar{x}), intervalo de variação, desvio padrão (s) e coeficiente de variação (C.V.%) para os ensaios padrões dos sete clones de seringueira estudados na Estação Experimental de Votuporanga/SP.

Ensaio padrão	\bar{x}	intervalo de variação	s	C.V.%
P_0	42	36 - 80	7	16
PRI (%)	51	21 - 92	12	23
V_R	78	74 - 119	11	14

As diferenças entre os clones foram altamente significativas ($P < 0,01$) para os três ensaios padrões, exceto para o PRI (%) (não significativa). As diferenças entre as coletas foram altamente significativas ($P < 0,01$) para todos os ensaios padrões. A análise de variância dos ensaios padrões indicam diferenças que devem ser levadas em consideração, tanto entre clones como entre as coletas, pois estatisticamente, as diferenças nos valores dos ensaios padrões entre coletas e clones são realmente marcantes. Há uma faixa razoável de variabilidade para alguns ensaios padrões entre os 7 clones, o que mostra uma forte heterogeneidade de propriedades ao longo do tempo. O PRI (%) mostrou ser o ensaio com maior variação, tendo o maior C.V. (%). Por outro lado, V_R mostrou ser o ensaio com menores variações entre os 7 clones.

Conclusões

Os resultados iniciais obtidos em 23 coletas são muito importantes, visto que, até então não havia determinações dos valores das propriedades da borracha natural desses novos clones IAC, e estão iniciando o delineamento do comportamento das borrachas desses novos clones IAC, auxiliando na escolha e recomendação desses novos clones IAC para o plantio em larga escala no Estado de São Paulo.

A análise de variância dos ensaios padrões indicou diferenças que devem ser levadas em consideração, tanto entre clones como entre as coletas, pois estatisticamente, as diferenças nos valores dos ensaios padrões entre coletas e clones são realmente marcantes, exceto para o PRI (%) entre clones e para a % de extrato acetônico entre coletas.

Os resultados da P_0 mostram que todos os clones possuem P_0 acima do valor de 30 unidades, abaixo do qual, as borrachas são consideradas muito duras. Dos resultados de viscosidade Mooney (V_R) verifica-se que as borrachas dos clones IAC possuem, em geral, valores elevados indicando que estas necessitarão de maior trabalho dispensado ao seu processamento. As duas

propriedades acima apresentaram uma boa correlação linear dos seus valores médios.

Os valores médios do PRI (%) para os clones IAC seguem a especificação da norma NBR 11597 (mínimo 60%).

Referências Bibliográficas

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11597**: Borracha Natural. Rio de Janeiro, 1996.
- ESAH, Y. Clonal characterisation of latex and rubber properties. **Journal of Natural Rubber Research**, Kuala Lumpur, v. 5, n. 1, p. 52-80, 1990.
- FERREIRA, M.; MORENO, R. M. B.; GONÇALVES, P. de S.; MATTOSO, L. H. C. Evaluation of natural rubber from clones of *Hevea brasiliensis*. **Rubber Chemistry and Technology**, Akron, v. 75, p. 1-7, 2002.
- HWEE, E. A.; TANAKA, Y. Structure of natural rubber. **Trends in Polymer Science**, Cambridge, v. 3, p. 493-513, 1993.
- MORENO, R. M. B.; FERREIRA, M.; GONÇALVES, P. de S.; MATTOSO, L. H. C. Avaliação do látex e da borracha natural de clones de seringueira no Estado de São Paulo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 38, n. 5, p. 583-590, 2003.
- NA-RANONG, N.; LIVONNIERE, H. de; JACOB, J. L. Natural rubber: Doubts about the PRI. **Plantations, Recherche, Développement**, Montpellier, v. 2, n. 2, p. 44-45, 1995.
- NAIR, S. Dependence of bulk viscosities (Mooney and Wallace) on molecular parameters of natural rubber. **Journal of the Rubber Research Institute of Malaysia**, Kuala Lumpur, v. 23, n. 1, p. 76-86, 1970.
- OTHMAN, A. B.; HEPBURN, C.; HASMA, H. Influence of non-rubber constituents on elastic properties of natural rubber vulcanizates. **Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications**, London, v. 19, n. 3, p. 185-194, 1993.
- SAMBHI, M. S. An analysis of the plasticity retention index of the standard Malaysian rubber scheme. **Journal of the Natural Rubber Research**, Kuala Lumpur, v. 4, n. 2, p. 133-140, 1989.
- SETHURAJ, M. R.; MATHEW, N. M. **Natural rubber: Biology, Cultivation and Technology**. Amsterdam: ELSEVIER, 1992. 609p.
- YIP, E. Clonal characterisation of latex and rubber properties. **Journal of Natural Rubber Research**, Kuala Lumpur, v. 5, n. 1, p. 52-80, 1990.

Circular Técnica, 27

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:
Embrapa Instrumentação Agropecuária
 Rua XV de Novembro, 1542 - Caixa Postal 741
 CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: 16 3374 2477
Fax: 16 3372 5958
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br
 www.cnpdia.embrapa.br

1a. edição
 1a. impressão 2005: tiragem 300

Comitê de Publicações

Presidente: Dr. Carlos Manoel Pedro Vaz
Secretária Executiva: Valéria de Fátima Cardoso
Membros: Dra. Débora Marcondes B. P. Milori,
 Dr. João de Mendonça Naime,
 Dr. Washington Luiz de Barros Melo

Membro Suplente: Dr. Paulo S. P. Herrmann Junior

Expediente

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto
Revisão de texto: Dr. Victor Bertucci Neto
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso
Tratamento das ilustrações: Valentim Monzane
Editoração eletrônica: Valentim Monzane