



BOLETIM TÉCNICO
DO
INSTITUTO AGRONÔMICO DO NORTE

N.º 31

Junho de 1956

ESGOTADO

SUMÁRIO

Estudo químico de plantas amazônicas, por R.F.A. Altman.
Introdução geral.

- I — Identificação microquímica dos alcaloides do grupo Cinchona.
- II — Plantas contendo Sapogeninas esteroidais.
- III — Análise do leite de "maçaranduba" (*Manilkara Huberi* (Ducke) A. Chev.).
- IV — Breve estudo tecnológico da Balata de "maçaranduba" (por Hilkias B. de Souza).
- V — O "algodão de formigas" (*Parinarium rudolphii* Hb.).
- VI — O caroço de "açai" (*Euterpe oleracea* Mart.).

Latex de *Landolphia parsonsii*, por Hilkias Bernardo de Souza.
A ação de diversos cations sobre a borracha, por Hilkias Bernardo de Souza.

O cipó babão (*Cissus gongylodes* Baker) Um agente coagulante do latex de Hevea, por Hilkias Bernardo de Souza.
O óleo de ucuí (Seu estudo químico), por Gerson Pereira Pinto.

Contribuição ao estudo químico do óleo de andioba, por Gerson Pereira Pinto.

Contribuição ao estudo tecnológico e econômico da neutralização do óleo de Babaçú, por Gerson Pereira Pinto.

A defumação do latex de seringueira, por Alfonso Wisniewski.

Observações sobre a borracha do gênero *Sapium*, por Alfonso Wisniewski.

Borrachas amazônicas pouco conhecidas, por Alfonso Wisniewski.

BELEM — PARÁ — BRASIL

1956

ESGOTADO



MINISTÉRIO DA AGRICULTURA

Ministro — BENTO MUNHOZ DA ROCHA

CENTRO NACIONAL DE PESQUISAS AGRONÔMICAS

Diretor Geral — JOÃO QUINTILIANO DE AVELLAR MARQUES

SERVIÇO NACIONAL DE PESQUISAS AGRONÔMICAS

Diretor — FELISBERTO CARDOSO DE CAMARGO — Agrônomo

INSTITUTO AGRONÔMICO DO NORTE

Diretor — RUBENS RODRIGUES LIMA — Agrônomo

Diretor Interino — ARCHIMAR BITTENCOURT BALEEIRO — Agrônomo

SEÇÕES TÉCNICAS

ESPECIALIZAÇÃO

Melhoramento de Plantas e Experimentação

Abnor Gondim, Agr. — Chefe	Experimentação
Rubens R. Lima, Agr.	Experimentação
Milton Albuquerque, Agr.	Experimentação
José Maria Conduru Jr., Agr.	Experimentação
José S. Rodrigues, Agr.	Experimentação
Sebastião Andrade, Agr.	Experimentação
Virgilio Libonatti, Agr.	Experimentação

Botânica

João Murça Pires, Agr. — Chefe	Botânica
Paul Ledoux, Prof. Dr. em Ciências	Botânica
George A. Black, B. A.	Botânica
Ricardo de Lemos Fróes	Botânica
Humberto Koury, Agr.	Botânica

Limnologia

Vago.

Fitopatologia

August M. Gorenz, Ph. D (U. S. D. A., colaborador) Resp. pela Chefia	Fitopatologia
José R. Gonçalves, Agr.	Fitopatologia

Química

R. F. A. Altman, Ph. — Chefe	Química orgânica
Hilkias Bernardo de Souza, Q. I.	Química orgânica
Elias Zagury, Agr.	Química orgânica

Solos

João Pedro S. O. Filho, Q. I. — Chefe	Química dos solos
Humberto Dantas, Q. I.	Química dos solos
Lucio Vieira, Agr.	Química dos solos

Tecnologia da Borracha

Alfonso Wisniewski, Q. I. — Chefe	Quím. da borracha
---	-------------------

Biblioteca

Paulo Plinio Abreu, Bch. D. — Chefe	Biblioteconomia
Zuila de O. Motta	Biblioteconomia
Consuelo B. Alves	Biblioteconomia
Stelio Lima Girão	Biblioteconomia

Secretaria

Luiz Lopes de Assis, Of. adm. — Chefe	Administração
Alcenor Moura, Escrit.	Administração
Newton Sampaio — Enc. Material	Administração

Estações Experimentais

Belém (Pará) — Batista Benito G. Calzavara — Chefe.	
Maiguru (Pará) — Casimiro Junqueira Villela — Chefe.	
Tefé (Amazonas) — Manoel Milton da Silva — Chefe.	
Porto Velho (Guaporé) — Jorge Coelho de Andrade — Chefe.	
Amapá — Em instalação.	
Pedreiras (Maranhão) — Em instalação.	
Manáus (Amazonas) — Em instalação.	

Plantações de Belterra e Fordlândia

Casimiro Junqueira Villela, Adm. substituto.	
Charles Townsend — Setor Agrícola.	

Colaboradores

Adolfo Ducke — Naturalista (Serv. Florestal)	Botânica
Michael H. Langford, Ph. D. (U. S. Dept. Agr.)	Fitopatologia
Richard Evans Schultes, Ph. D. (U. S. Dept. Agr.)	Botânica
Lawrence Beery (U. S. Dept. Agr.)	Heveacultura
Locke Craig (U. S. Dept. Agr.)	Heveacultura

BOLETIM TÉCNICO
 — DO —
 INSTITUTO AGRONÔMICO DO NORTE

N.º 31

Junho de 1956

SUMÁRIO

Estudo químico de plantas amazônicas, por R.F.A. Altman.
 Introdução geral.

I — Identificação microquímica dos alcaloides do grupo Cinchona.

II — Plantas contendo Sapogeninas esteroidais.

III — Análise do leite de “maçaranduba” (*Manilkara Huberi* (Ducke) A. Chev.).

IV — Breve estudo tecnológico da Balata de “maçaranduba” (por Hilkias B. de Souza).

V — O “algodão de formigas” (*Parinarium rudolphii* Hb.).

VI — O carço de “açai” (*Euterpe oleracea* Mart.).

Latex de *Landolphia paraensis*, por Hilkias Bernardo de Souza.

A ação de diversos cations sôbre a borracha, por Hilkias Bernardo de Souza.

O cipó babão (*Cissus gongylodes* Baker) Um agente coagulante do latex de Hevea, por Hilkias Bernardo de Souza.

O óleo de uchi (Seu estudo químico), por Gerson Pereira Pinto.

Contribuição ao estudo químico do óleo de andiroba, por Gerson Pereira Pinto.

Contribuição ao estudo tecnológico e econômico da neutralização do óleo de Babaçú, por Gerson Pereira Pinto.

A defumação do latex de seringueira, por Alfonso Wisniewski.

Observações sôbre a borracha do gênero *Sapium*, por Alfonso Wisniewski.

Borrachas amazônicas pouco conhecidas, por Alfonso Wisniewski.

BELÉM — PARÁ — BRASIL

1 9 5 6

A AÇÃO DE DIVERSOS CATIONS SÔBRE A BORRACHA

POR

HILKIAS BERNARDO DE SOUSA

INTRODUÇÃO

Um grande número de cations tem sido estudado com relação à borracha. Poderíamos citar aqui alguns trabalhos onde se verifica a ação direta de vários metais sôbre a borracha crúa: Recentemente, CHALAPATI RAO (7) e seus colaboradores estudaram vários cations com relação aos efeitos coagulantes dos mesmos. As conclusões tiradas em seu trabalho, muito nos auxiliaram na realização do presente. Se bem que a ação de cations sôbre os vulcanizados, tenha despertado o interêsse de inúmeros tecnologistas, fomos, também, induzidos a isto, seguindo, porém, uma *nova orientação experimental*. Considerando-se, numericamente, as possibilidades de contaminações da borracha por certos cations ditos nocivos, ou mesmo determinar as fórmulas em que se manifestam deprimentes à mesma, não vemos ocorrência provável durante a fase tecnológica, pois, para isso, os materiais empregados, foram especialmente fabricados, mas durante a fase LATEX, desde a coleta à exportação. Um dos fatores mais preponderantes será, dêste modo, a natureza das águas utilizadas nos postos de padronização, ou empregadas nas diluições para o preparo dos crepes. Não procuramos unicamente observar os efeitos coagulantes, pelo contrário, fêz-

nos abandonar tôdas as amostras que, pela adição da solução salina dum cation, coagulassem; aproveitámos, sempre todos os coágulos obtidos pela posterior ação do ácido acético. Contudo, não nos conviu observar os sais aceleradores ou retardadores da coagulação, junto com o CH_3COOH , com o fim seletivo, ou melhor, eliminatório. Em suma, pois, nosso interêsse pôde ser assim condensado: 1.º que a ação confere (antioxidativa ou deteriorante); 2.º determinar o limite máximo que não afete a estabilidade do latex e o mínimo indiferente à qualidade do vulcanizado; 3.º verificar, econômica e tecnologicamente, as vantagens ou não do emprêgo de certos cations, para posterior coagulação com ácido acético; 4.º conseguir um sôro praticamente sem borracha, partindo da adição do ácido acético em quantidade inferior ao teòricamente estabelecido, aproveitando o concurso de soluções salinas, etc.

Voltando, assim, às razões justificativas dêste trabalho, além dos itens supra mencionados, diz-nos o Dr. VAN ROSSEN (13) com relação à: "Influence of different cations on natural rubber. I do not believe there is any literature about, exceptly what is known, of course, about the influence of salts e. g. in respect to the water absorption". (*)

Tendo em vista conhecer a natureza dos solos amazônicos, podemos constatar uma série bem numerosa de cations por intermédio de inúmeras análises procedidas pela S.Q. do I.A.N., (*) contribuição que julgamos valiosa.

Homologando aquelas análises químicas, reportamo-nos ao excelente trabalho (5) sôbre perfis (**) dos solos amazônicos, tirados efetivamente dos solos das principais formações geológicas da região. Em Fordlândia, por exemplo — escreve o autor do trabalho citado — "cada colina, cada elevação, cada situação diferente, possui um solo agrícola diferente". E continua: "Sòmente nas baixadas dos pequenos riachos, a influência das rochas calcáreas ou da rocha eruptiva se faz sentir. No primeiro caso se encontram os terrenos e as

(*) A. VAN ROSSEN — Diretor do Rubberinstitut T.N.O.

(*) Colaboração do Dr. J. P. S. Oliveira Filho.

(**) Análises procedidas pelo I.A.C., I.Q.R.J. e I.Q.M.A.

águas com pH elevado, valôr “S” alto, e, no segundo, uma formação de terra fértil, idêntica à terra roxa paulista”. “Os terrenos baixos são férteis devido à maior variedade e *riqueza em sais minerais*”. A análise espectrográfica procedida para o trabalho citado, revelou a presença dos elementos Si, Fe, Al, V, Cu, Ti, Ni, K, Ca, Nn, Ga, Cr, Na e Zn, uns com baixo teor, outros ao contrário, alto. O que se observa nesta região, sem grande êrro, podemos considerar próximo à média dos constituintes inorgânicos do solo em outras muitas regiões ou, particularmente, nas várzeas amazônicas — “habitat” natural da *Hevea*. Não é com poucas razões que admitiremos a presença de traços ou % apreciáveis daqueles elementos, sob fórmula salina, nas águas regionais empregadas no preparo de crepes ou padronizações, cujos efeitos doados às borrachas naturais, pela inclusão direta ao latex, far-se-ão sentir, certamente, nas propriedades previstas de determinados artefatos. A adsorção de cations nocivos à borracha, nunca se fará — assim o cremos — tão íntima e tanto mais intrínseca, por inclusão no próprio latex que na borracha crúa, mesmo submetendo-a a uma ação plasticizante e dispersante intensas. Como sabemos, por outro lado, a plasticização intensa é sempre evitada na manufatura dos vulcanizados, pois ocorrerá, imprescindivelmente, os efeitos pouco desejáveis de calor (8), fricção (4) (mecânico) e luz (2). Tratando-se, portanto, de preparações “standardizadas”, sentimo-nos encorajados a afirmar, que a ação deteriorante atribuída a alguns cations, poderá ser muito maior, e acontecerá, talvez, o mesmo, embora em menor grandeza, com outros ditos inócuos ou desejáveis às qualidades de uma boa borracha. Eis porque dirigimos os nossos estudos fazendo incorporações diretamente ao latex, *esperançosos* de evidenciar fatos novos ou confirmar radicalmente os resultados encontrados nos trabalhos de outros investigadores.

Ao carater coloidal do latex, aplica-se a numerosa série de propriedades dêsse tipo de solução. Segundo MUTSCHALLER (10), o sinal de carga elétrica das partículas coloidais (estudo procedido com gelatina e sulfato de zinco), varia conforme a adição de eletrólitos podendo ser neutra, negativa ou

positiva. Verificou que a concentração 0,28 M de SO_4Zn em gelatina confere, às suas partículas coloidais, a carga neutra. E, mais adiante, conclue: “quando menores concentrações de eletrólitos são adicionados, as partículas coloidais são negativamente carregadas”. Observou, dêste modo, que a adsorção coloidal de anions e cations, torna-se função da concentração dos mesmos no coloide, concluindo que “só os anions são adsorvidos, e somente no ponto neutro do coloide, uma pequena quantidade de cations é também adsorvida”, para reduzidas edições de eletrólitos. Quando ocorrem, porém, fortes adições de eletrólitos, dá-se, a princípio, a adsorção mais ou menos igual de ions, para aumentar sensivelmente a de cations, uma vez que as partículas se carregam “negativamente”. No caso presente, sendo o coloide o latex, e os eletrólitos os sais (êstes lhe poderão ser adicionados voluntariamente ou não); e considerando que as mistelas de borracha (*) são carregadas negativamente, é óbvia a tendência natural de adsorverem em grande escala ions positivos. Se, como em geral acontece, a presença de cations nas águas ordinariamente empregadas é em pequena concentração, a sua adsorção ocorrerá, sem contudo afetar a estabilidade da solução ou o sinal da carga das partículas da borracha. Daí — repetimos — fazermos a adição dos mesmos diretamente ao latex. O envelhecimento oportuno das amostras, nos dirá da desejável ou não presença de certos cations ditos inócuos ou de ação desprezível, sôbre os efeitos de deterioração dos vulcanizados.

Sob certas condições, a zona de coagulação do latex, depende, intrinsecamente, da diluição sofrida pelo mesmo. Vimos que, em presença de alguns eletrólitos, a carga elétrica das partículas da borracha pôde mudar de sinal. FULLERTON (9) concluiu que as cargas, dentro de certos limites de estabilidade, tornavam-se função da concentração do próprio latex — o que reforça a afirmação inicial. Essa modificação de carga, já não constitue mais segredo por ser uma propriedade afeta à natureza das soluções coloidais. Tem-se, enfim, provado que a adsorção de ions, pelas partículas no sôro, depende, principalmente, dos três fatores: 1.º) o sinal

(*) Caso das heveas.

do ion; 2.º) a valência e 3.º) a massa molecular, cuja extensão a êles está ligada. Tanto é que J. SARRUT (12), dentre as diversas observações feitas, acresce complementar e categoricamente que “ions positivos, são mais facilmente adsorvidos” além do que “ions” polivalentes, *são fortemente* adsorvidos.

Ponderando, pois, as considerações supra apresentadas, experimentámos vários cations, numa série numerosa (assim podemos dizer), dada a extensão do trabalho resultante.

Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺, Ba⁺⁺, Mg⁺⁺, Zn⁺⁺, MnO₄K, Co⁺⁺, Pb⁺⁺, Cu⁺⁺, Ni⁺⁺, Fe⁺⁺⁺ e Al⁺⁺⁺ têm sido empregados no ensaio, cujas bases damos a seguir.

BASES DE ENSAIO

As incorporações dos cations foram feitas no próprio latex padronizado a 36 % de DRC, sem nenhuma adição de preservativos, coletado no mesmo dia de cada ensaio. As soluções salinas, bem como a de ácido acético, foram *exatamente* preparadas a 1 %, sendo aquelas, na sua grande maioria, a partir dos cloretos respectivos, excetuando-se as que assim não podíamos fazê-lo por questões de solubilidade. Em cada experimento, fizemos 20 amostras, como se vê abaixo:

Am.	LATEX ml.	OH ₂ DIST. ml.	SAL A 1% ml.	ÁCIDO ml.	TEMPO		OBSER- VAÇÕES
					Inicial	Final	
1	20	20	—	8.0			
2	20	20	—	6.4			
3	20	20	—	4.8			
4	20	20	—	3.2			
1-A	20	10	10	8.0			
2-A	20	10	10	6.4			
3-A	20	10	10	4.8			
4-A	20	10	10	3.2			
1-B	20	15	5	8.0			
2-B	20	15	5	6.4			
3-B	20	15	5	4.8			
4-B	20	15	5	3.2			
1-C	20	17.5	2.5	8.0			
2-C	20	17.5	2.5	6.4			
3-C	20	17.5	2.5	4.8			
4-C	20	17.5	2.5	3.2			
1-D	20	18.75	1.25	8.0			
2-D	20	18.75	1.25	6.4			
3-D	20	18.75	1.25	4.8			
4-D	20	18.75	1.25	3.2			

NOTA: — Os volumes de OH₂ dist. e sol. salina foram reunidos, à parte para depois serem adicionados ao latex.



Com os coágulos obtidos, fizemos cinza, extrato acetônico e proteínas. As amostras para vulcanização foram tiradas daquelas que apresentaram maior porcentagem de cinzas com relação às provas em branco, amostras representativas da maior adsorção do sal. As mesmas provas foram repetidas com os vulcanizados para efeito de comparação.

As soluções salinas foram adicionadas com igual agitação, deixando-se o latex permanecer 10 minutos em repouso com o sal. Decorrido êsse tempo, o ácido foi adicionado, também com agitação, e, a partir daí, observado, o mais exato possível, o tempo para formação dos coágulos. Os casos de coagulação parciais, foram anotados, e desprezadas tôdas as amostras que assim se apresentaram só pela adição do sal ou, de um modo geral, tôdas aquelas que não coagularam pela ação direta do ácido acético.

Sabendo que a degradação das borrachas naturais é, geralmente, coadjuvada pelas proteínas precipitadas e que acompanham o coágulo, fizemos sua determinação, para referir à deterioração experimentada durante o envelhecimento artificial.

Nos ensaios primários, observámos a quantidade de borracha perdida no sôro e, dêste modo, convencionalmente, definimos em Ot (ótimo) — praticamente sem borracha; B — (bom) — pequeníssima quantidade; R (regular) — mais ou menos considerável e S — (sofrível) — com bastante borracha.

A escolha das diversas amostras para vulcanização foi feita a partir dos teores de cinza apresentados, tomando-se para a composição a fórmula (I).

Borracha	100.0
Óxido de zinco	6.0
Ácido esteárico	4.0
Mercaptobenzotiazol	0.5
Enxofre	3.5

e realizando-a em misturadoras "Standard", à temperatura de 125° F, anotando-se os dados referentes à "quebra

de nêrvo” e tempo total gasto na mistura, para depois vulcanizá-las nos tempos 20 — 30 — 45 — 60 e 90 minutos, a 141° C de temperatura e 1.000 libras de pressão.

A exposição precedente omite a obrigatoriedade que tinhamos de indicar, em cada caso, a fórmula e condições de composição e vulcanização.

Os diversos dados colhidos serão apresentados sem nenhum comentário, para depois fazê-lo no fim do estudo de cada cation, salvo quando êste se fizer mistér.

Finalmente, damos, ao terminar, um resumo de conclusões com todos os cations trabalhados de modo a permitir uma comparação precisa e geral do que temos observado em todo o estudo.

Assim esclarecidas as bases do ensaio, passamos a apresentar os resultados obtidos.

1 — EFEITO DOS DIFERENTES CATIONS SÔBRE A COAGULAÇÃO DO LATEX —

O comportamento de cada cation com respeito à coagulação, quando adcionado ao latex, antes da adição do coagulante, é diverso e traduzível a uma curva geométrica mais ou menos conhecida. Excetuando-se os cations níquel, ferro, magnésio e manganês, foi-nos possível levantar as curvas de coagulação com os demais. Nalguns casos, obtem-se uma redução sensível no tempo de coagulação, constituindo-se, porém, tal observação de importância secundária. Os gráficos representados na página 148 exprimem os resultados encontrados.

Quanto àqueles que fazem exceções, trataremos, individualmente ,a seguir:

a) CATION MAGNÉSIO (Cloreto)

Tôdas as amostras contendo Cl_2Mg em quantidades superiores a 0.35/100g borracha, coagularam, parcialmente, em poucos minutos. Fizemos, contudo, uma comparação entre os dados colhidos com as provas em branco e com as que le-

varam 0,17/100g borracha. Póde-se, pois, reduzir à metade o tempo de coagulação se se utilizar 0.06% de Cl_2Mg e 0.89% de ácido acético, ambos sôbre borracha.

b) *CATION FERRO-III (Cloreto)*

Semelhante ao caso do Cl_2Mg , não nos foi possível levantar os gráficos da coagulação como função do tempo, % de ácido e % do sal. As amostras com mais de 0.35% sôbre borracha coagularam com a adição de Cl_3Fe , que foram abandonadas. Os coágulos obtidos são, entretanto, fendilhados, flácidos, esponjosos, verdadeiramente deletérios.

c) *CATION NÍQUEL-II (Cloreto)*.

A adição do cation Ni^{++} ao latex desestabiliza o mesmo, coagulando-o parcial ou completamente, dependendo do teor do sal. Assim, as amostras que levaram mais de 0.35/100 borracha, coagularam. Diante disso, defrontámo-nos com a mesma impossibilidade dos casos anteriores relativamente à representação gráfica.

d) *CATION MANGANÊS (Permanganato)*

(Vêr capítulo 7).

2. BORRACHA PERDIDA NO SÔRO —

Trabalhando com as mesmas proporções de ácido, quer para provas testemunhas, quer para as experimentais, verifica-se que 50 % dos cations empregados reduzem, sensivelmente, o teor de borracha no sôro, como o Ca, Mg etc., comportando-se os 50% restantes, com as provas em branco. Embora tenhamos os dados registrados de cada amostra, é inoportuno transcrevermos aqui por tomar bastante espaço, posto que se elevam a mais de 200 experimentos.

3. CINZAS — Solúveis em acetôna —

Com respeito ao teor de cinzas, é óbvia a tendência de aumento das amostras que levaram um sal qualquer, mesmo adicionando-o ao latex, como fizemos. Porcentagens encontramos, porém, que tornam o teor de cinzas igual ou muito próximo do da testemunha, conferindo uma vantagem específica, conforme veremos adiante nas considerações individuais sôbre os cations.

Os “solúveis em acetôna” são muito variáveis. Comparando, por exemplo, os resultados obtidos com o Cl_3Al , vemos que as duas amostras experimentais (que sofreram a adição do sal), têm valores inferiores ao da prova em branco, ou sejam: 2.38 e 2,39, contra 2.59%, respectivamente. Igual observação fazemos com os cloretos de magnésio, zinco, cálcio, etc. Casos há em que se dá o contrário (cloreto de ferro-III) ou se igualam. Por iguais razões às do cap. 2, deixamos de indicar os valores achados.

4. OBSERVAÇÕES COM RELAÇÃO AO TEOR DO CATION (na forma de cloreto) NO LATEX E A COAGULAÇÃO —

Abordaremos o assunto, por cation. Dêste modo, teremos:

a) *MAGNÉSIO*

Quantidades superiores à 0.35 sôbre borracha coagulam o latex, cuja velocidade (de coagulação) é proporcional ao teor do sal adicionado. Abandonámos os coágulos formados assim por não nos convir, posteriormente, preparar lâminas e ensaiar os vulcanizados, com borracha que não levaram também ácido acético.

b) *ALUMÍNIO*

Em todos os casos experimentados empregando quantidades de Cl_3Al superiores a 0.7/100g. de borracha, a coagula-

ção é excessivamente lenta, levando, provavelmente, dias para realizá-la; igual conclusão pôde ser estabelecida se se empregar quantidades inferiores à 0.18/100g de borracha. No 1.º caso poderá, sem dúvida, ocorrer uma coagulação espontânea (consequência da exposição prolongada do latex) e no 2.º caso uma fluidez indesejável. Nota-se ainda que, no 1.º caso, a fluidez não tem lugar, mas, pelo contrário, aparenta flocular. Após 72 horas de observação, as amostras que continham quantidades $> 0.7/100$ g de borracha, coagularam, deixando exalar odor putrefático (fermentação).

c) ZINCO

A coagulação é mais rápida para teores mínimos de cloreto de zinco adicionados ao latex, tendo-se em vista que, para reduzir o seu tempo de coagulação empregando pequenas quantidades de ácido, é necessário aumentar inversamente proporcional (aprox.) o teor do sal naquele, pois a utilização de quantidades inferiores a 0.35/100 g de borracha coagulam com 3.2 ml de ácido (i.e., com 0.445/100g de borracha); e com 0.7 g do sal/100 borracha, a coagulação se dá num tempo 11 vêzes maior que empregando 1.4 g do mesmo.

d) CÁLCIO

Teores superiores a 0.7 % sôbre borracha sêca, conferem resultados opostos aos observados com o alumínio, isto é, a coagulação se tornará, cada vez, mais ativa que não necessitará, para 1.4 %, da adição do ácido. Se, porém, a quantidade do sal fôr igual a 0.2 %, a coagulação terá lugar, mas o tempo crescerá inversamente proporcional à quantidade de ácido adicionado. Os coágulos são bons, ao contrário da prova em branco, que só após noventa e um minutos, o coágulo parcial se formou, apresentando-se, o sôro, com elevado teor em borracha.

e) *SÓDIO*

Neste caso, maior será o tempo para completa coagulação quanto mais elevado o teor do sal no latex. Além disto, à medida que se reduz a quantidade de ácido, o tempo de coagulação cresce, como é natural, mesmo com a adição crescente do sal, exceto para 0.667 g de ácido e 0,18 g do sal, ambos sobre borracha seca, que coagula em menor tempo com relação à prova em branco.

f) *COBRE*

A adição de 0.18 — 1.40% do sal sobre borracha, confere, progressivamente, um visível aumento de viscosidade, aparentando flocular. Com a posterior adição do ácido acético as amostras coagulam, ao contrário do observado com o Cl_3Al . Esses coágulos resultantes são altamente esponjosos e flácidos. Trabalhoso foi o recolhimento das amostras para sujeição às provas comuns, dificuldade cada vez maior à medida que se diminua a quantidade de Cl_2Cu adicionada, dentro de certos limites.

g) *COBALTO*

Semelhante ao cálcio, é a ação deste cation. Os coágulos obtidos apresentam, entretanto, uma coloração rósea, de intensidade variável, segundo o teor do Cl_2Co adicionado. Tal inconveniente se tornará mais sensível a partir de 0.7% deste sobre borracha.

h) *FERRO*

Ocorre a coagulação como se o cloreto férrico não estivesse presente, quando adicionado em teores inferiores a 0.35% sobre borracha, pois valores superiores desestabilizam o latex, provocando a sua coagulação. Nenhum resultado extraordinário apresentou.

i) *BÁRIO*

Dentro dos limites de 0.18-1.40% sôbre borracha, o bário, na fórmula em que foi experimentado, não provocou a coagulação do latex. Com a adição posterior do agente coagulante, nota-se que os tempos, para obtenção do coágulo, são, significativamente, menores que os correspondentes às provas testemunhas.

j) *POTÁSSIO*

Os resultados obtidos com êsse cation, diferem, regularmente, dos registrados com o ClNa. Nota-se que, com 1.1% de ácido sôbre borracha, quasi tôdas as amostras (contendo de 0.18-1.4% do sal também s/borracha) coagulam, praticamente, no mesmo tempo. O mesmo podemos dizer com respeito às amostras coaguladas com teores inferiores de ácido, se se levar em conta que, as diferenças obtidas não excedam de uma dezena de minutos. Só para 0.9 % de ácido a variação no tempo foi mais definida.

k) *NÍQUEL*

A presença do níquel põe em jogo a estabilidade do latex. Teores superiores a 0.1%/borracha acarretam a sua coagulação. Em teores mínimos, atúa como catalizador positivo da velocidade de coagulação, não havendo outro siquer que o iguale, entre os estudados aquí.

5 — *PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA VULCANIZAÇÃO*

Nos Bases do Ensaio (Pág. 131) vimos que, estudando cada cation, fizemos 20 amostras com teores diferentes do sal e do ácido. Considerámos como significativos os resultados mais elevados de cinzas, em tôdas elas, onde a adsorção fora mais pronunciada. Acôrde, pois, com o objetivo presente, as diversas amostras sujeitas à vulcanização, foram preparadas conforma indica o quadro da página 131. Crepadas, após, foram postas em estufa elétrica (40° C) até completa secagem das

lâminas. As determinações químicas (cinzas e “extrato acetônico”) foram repetidas, observando-se singular concordância dos resultados com os dados previstos, previsão baseada nos ensaios elementares realizados no início do estudo com cada cation.

Na “composição”, dirigida segundo as condições especificadas na pág. 132, apresentaram “quebra de nêrvo” e tempo total de mistura, sem diferenças apreciáveis. Assim compostas, foram as amostras vulcanizadas e submetidas às provas físico-mecânicas usuais, como, após, ao envelhecimento artificial.

Damos, na página seguinte, os valores encontrados, como resume o quadro. Adiante apresentamos os gráficos correspondentes às provas citadas.

6 — PROTEÍNAS

A quantidade de proteínas é variável e dependente, ora do teor de sal, ora de teor do ácido. Provas contendo o mesmo teor de um deles, embora com quantidades variáveis do outro, ou apresentavam uma sensível diminuição de proteínas ou forneciam resultados, praticamente, iguais. Não se tornou, por isso, possível uma versão segura quanto ao posterior conteúdo de proteínas, a partir de preparações previamente estabelecidas.

7 — CONCLUSÕES ELEMENTARES POR CATION UTILIZADO

a) *Magnésio*

1) A adição, por menor que seja, de Cl_2Mg ao latex (inferior a 0.0625 g/100 ml latex^(*)) além de reduzir sensivelmente o tempo de coagulação, permite perder-se menor borracha no sôro para iguais quantidades de ácido utilizadas.

2) A adição de 0.0625 g/100 ml de latex 36 % DRC, confere, à borracha, um maior “nêrvo”, embora não dificulte a incorporação, reduzindo, por outro lado, a quantidade de “solúveis em acetona”.

(*) 36 % D.R.C.

AM.	ALONGAMENTO C/TENSÃO						CARGA EM KG/% ALONG.	% DEFORMAÇÃO 1"-5" 10' e 10'
	300	400	500	600	700	800		
809	8	14	23	44	97	—	180/800	7,48
810	8	13	21	43	93	—	172/797	7,48
811	9	16	28	57	125	—	190/777	6,69
815	7	12	19	37	82	155	178/825	11,81
816	8	13	18	35	75	145	171/830	5,11
817	6	11	19	39	90	171	183/795	8,26
818	9	10	23	48	106	—	189/797	8,26
819	10	16	26	53	117	—	176/770	8,66
820	8	16	27	55	123	—	183/768	8,66
821	7	12	23	42	89	171	179/810	0,78
822	11	18	25	51	111	—	193/800	4,72
823	9	16	25	47	106	—	184/803	5,90
824	9	14	24	47	101	—	182/793	6,29
828	5	12	22	46	104	—	177/790	5,51
829	6	11	19	38	85	160	166/813	3,93
830	8	13	23	50	110	—	193/800	3,54
831	9	14	23	50	105	—	188/782	5,52
832	5	10	18	38	85	153	184/830	6,29
833	13	19	31	64	136	—	189/760	6,29
834	7	11	18	35	75	144	189/860	1,18
835	9	15	26	51	110	197	199/806	0,78
836	10	16	26	51	111	—	183/793	0,39
837	8	14	25	51	109	—	186/785	0,78
838	9	16	25	49	105	184	187/802	1,57
840	12	20	34	72	157	—	207/755	7,87
841	10	17	27	55	120	—	191/780	7,48
842	9	17	27	59	126	—	186/770	6,00
843	10	16	26	60	128	—	206/790	6,30
852	12	18	32	67	140	—	211/780	5,11
853	13	22	34	70	148	—	211/765	3,93
854	12	19	31	63	134	—	191/766	3,54
855	12	20	31	62	130	—	194/770	5,52
856	11	17	29	59	127	—	191/770	3,93
857	10	16	26	55	119	—	199/790	3,93
858	12	20	33	67	141	—	208/778	4,42

ÓTIMO (min.)	ENVELHECIMENTO							
	% ALONG. NOS TEMPOS				GARGA NOS TEMPOS			
	20'	30'	45'	60'	20'	30'	45'	60'
60	—	775	683	—	—	164	106	—
60	—	780	730	—	—	163	144	—
45	755	740	634	—	185	189	106	—
30	810	775	670	—	188	186	111	—
30	795	785	606	—	178	195	79	—
45	820	780	656	—	197	184	102	—
60	—	770	756	690	—	181	171	131
45	825	755	715	—	213	180	168	—
45	805	720	717	—	189	166	174	—
60	—	785	722	685	—	177	152	133
60	—	775	710	720	—	203	157	170
60	—	760	690	720	—	194	153	163
45	860	810	695	—	200	209	156	—
45	—	—	713	—	—	—	149	—
45	850	795	750	—	149	194	191	—
45	850	795	750	—	177	189	169	—
45	865	780	707	—	202	196	158	—
30	805	700	—	—	203	152	—	—
60	—	770	700	585	—	186	161	84
30	830	735	—	—	201	179	—	—
45	840	735	710	—	203	179	180	—
30	—	—	—	—	—	—	—	—
30	—	—	—	—	—	—	—	—
45	—	—	—	—	—	—	—	—
90	—	800	760	690	—	187	195	141
60	—	755	700	620	—	184	151	90
60	—	780	770	675	—	204	156	192
45	765	750	643	—	—	173	178	109
45	—	—	—	—	—	—	—	—
45	—	—	—	—	—	—	—	—
45	—	—	—	—	—	—	—	—
45	—	—	—	—	—	—	—	—
60	—	—	—	—	—	—	—	—
20	635	—	—	—	103	—	—	—
45	670	610	542	—	123	175	61	—



3) Obtem-se sempre cargas maiores com amostras preparadas sob as condições em 2.

4) Resiste, francamente, ao envelhecimento nas condições precedentes.

5) Os alongamentos obtidos, nas amostras que levaram o sal de magnésio, são maiores, embora bastante próximos aos da testemunha.

6) Após o envelhecimento, a diferença anterior, cresce nitidamente .

7) Ocorrem perigos de coagulação parcial, adições de Cl_2Mg ao latex em teores maiores que 0.19 %/borracha.

8) A comparação dos valores obtidos nas provas de envelhecimento, induz a atribuir ao Cl_2Mg uma ação anti-oxidativa para a borracha, questão que esclareceremos adiante.

9) As amostras 815 e 816 têm 0.4291 e 0.04550 % de proteínas, respectivamente. Vê-se que a amostra contendo Cl_2Mg dá menor teor de proteínas.

OBS.: Verificação da ação antioxidante do $\text{Cl}_2\text{Mg}^{++}$)

Preparamos duas amostras com 36 % DRC nas condições das amostras 815 e 816. Os gráficos que seguem permitem afirmar positivamente a ação antioxidativa do cation magnésio, pois, apresenta, no “ótimo”, uma deterioração de apenas 1 %. A “testemunha” teve um envelhecimento de 15 %.

Levou-nos à essa suplementar verificação os resultados apresentados pelas amostras 815 e 816, pois, quando envelhecidas (havam sido vulcanizadas nos tempos de 20, 30, 45, 60 e 90 minutos), a primeira delas deu uma carga de ruptura superior a normal, isto é, não envelhecida. O “ótimo” da 816 não foi bem definido; naqueles tempos de vulcanização, razão porque, as novas amostras (815-A e 816-A), foram vulcanizadas nos tempos 20, 25, 30, 35, 40, e 45 minutos.

Concluindo, a adição de 0.17361 %, em gramas sobre borracha seca (aprox. 0, 18 %), confere à borracha, uma resistência, praticamente, de 100 % sobre o envelhecimento artificial. Tendo em vista que o teor de proteínas de uma amos-

tra contendo aquela porcentagem de Mg^{++} sobre o DRC (dry rubber content), é menor que de outra (testemunha), a boa condição de armazenagem se tornará, evidentemente, melhor.

Observem-se os gráficos abaixo:

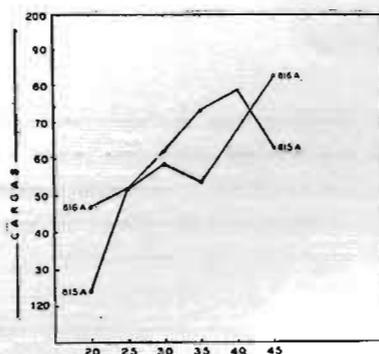


Foto 1

Normal

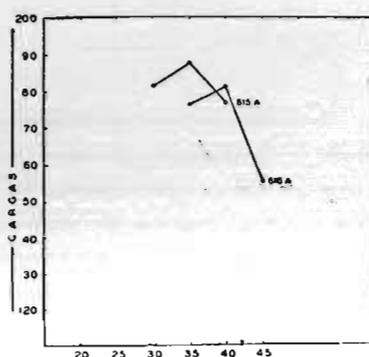


Foto 2

Envelhecida

b) Alumínio

1) Empregando sol. a 1 %, 0.35/100 g borracha seca, obtêm-se crepes visivelmente mais claros que preparando, exclusivamente, com CH_3COOH puro (comparação do crepe seco).

2) A porcentagem de cinzas, crescerá de 0.15 %, mais os "solúveis em acetona são em % menor que de uma borracha sem adição do sal. Seu valor é: 2,39 (Am. s/sal: 2.62).

3) Empregando o mesmo teor do sal (0.1 %) e ácido acético em quantidades diferentes, as cargas são sempre maiores para a amostra coagulada com menor quantidade de ácido.

4) A % de proteínas encontrada, indica que a quantidade de proteínas precipitadas com a borracha, é função direta da quantidade de ácido adicionada, como coagulante.

(*) A % de cinza, mesmo com o acréscimo devido à adição do sal, não excede de 0.37 %.

5) Uma amostra contendo 0.35 % gramas de Cl_3Al e ácido na ordem de 0.85 g %, ambos sôbre boracha, além de conferir uma melhor aparência do crepe, dá boa carga e resiste bem ao envelhecimento. Excluindo-o dessa proporção, o Cl_3Al é deletério à borracha.

c) *Zinco*

Constitue um fato notório a inocuidade do cation Zn^{++} para a borracha, porém, dentro de certos limites. Nos ensaios por nós realizados, tal propriedade se tornou evidente, com restrições. Na verdade, existem determinados teores completamente nocivos à borracha, como veremos a seguir:

1) Empregando Cl_2Zn sôbre o latex na base de 0.34722 g/100 g de borracha sêca, pode-se utilizar o ácido acético, como coagulante, na ordem de 0.6 % sôbre borracha.

2) Com esta fórmula para coagulação, além de se reduzir em 4 g de ácido/1 Kg de borracha sêca, obtem-se um crepe de muito boa qualidade, de envelhecimento inferior à 12 % e "ótimo" na ordem de 7 % sôbre um outro crepe sem a adição do sal (relativo à carga de rutura).

3) A inocuidade do Zn^{++} sôbre a borracha é bem patente, ante os resultados apresentados pelas amostras estudadas. Contudo, adicionando Zn^{++} (como cloreto) ao latex acima de 0.6 %, em gramas, sôbre boracha sêca, *sofrerá um envelhecimento ao redor de 26 %*.

4) Nas condições de 1) e 2) a armazenagem dos crepes será boa.

d) *Cálcio*

Como se verá no fim do ensaio, o cation presente é inócuo se o seu teor não exceder a 0.35/100 g borracha sêca. Porcentagens superiores, podem conferir um envelhecimento extraordinário, tornando-se, verdadeiramente, indesejável à borracha.

SAL	Am.	LATEX 36% DRC (ML.)	SOL. SALINA A 1% (ML.)	OH ₂ DIST. ADIC. (ML.)	ÁC. ACÉTICO A 1% (ML.)
Cl ₂ Mg	815	1000	62.5	937.5	320
	816	1000	—	1000.0	360
Cl ₂ Al	809	1000	125.0	875.0	240
	810	1000	125.0	875.0	320
	811	1000	—	1000.0	360
Cl ₂ Zn	821	1000	250.0	750.0	240
	822	1000	125.0	875.0	240
	823	1000	62.5	937.5	240
	824	1000	—	1000.0	360
Cl ₂ Ca	817	1000	250.0	750.0	160
	818	1000	250.0	750.0	240
	819	1000	250.0	750.0	160
	820	1000	—	1000.0	360
ClNa	832	1000	500.0	500.0	400
	833	1000	250.0	750.0	400
	834	1000	500.0	500.0	320
	835	1000	—	1000.0	360
Cl ₂ Cu	825	1000	250.0	750.0	320
	826	1000	125.0	875.0	320
	827	1000	—	1000.0	360
Cl ₂ Co	828	1000	250.0	750.0	400
	829	1000	250.0	750.0	320
	830	1000	125.0	875.0	400
	831	1000	—	1000.0	360
Cl ₂ Fe	836	1000	125.0	875.0	400
	837	1000	125.0	875.0	240
	838	1000	—	1000.0	360
Cl ₂ Ba	840	1000	500.0	500.0	400
	841	1000	500.0	500.0	320
	842	1000	250.0	750.0	320
	843	1000	—	1000.0	360
ClK	852	1000	500.0	500.0	320
	853	1000	125.0	875.0	240
	854	1000	72.5	927.5	320
	855	1000	—	1000.0	360
Cl ₂ Ni	856	1000	125.0	875.0	400
	857	1000	62.5	937.0	160
	858	1000	—	1000.0	360



Possuindo uma ação fortemente desestabilizante, termina coagulando o latex para teores maiores que 0.7 %. Isto pode ser visto no gráfico da pág. 149 além disso

1) Pelos resultados expostos, (pág. 141/2 a deterioração menor experimentada pela amostra que levou Cl_2Ca foi de 30 %.

2) Nenhum benefício causa a presença desse cation no latex, acima de 0.7 %.

3) Teores inferiores a 0.35 % não afetam a qualidade do vulcanizado.

e) *Sódio*

1) Os teores de cinza da borracha crescem com a adição de ClNa no latex. A adição, porém, de 0.0625 g/100 ml de latex (36 % DRC) confere uma diferença efetivamente nula.

2) O sôro se tornará, sensivelmente, com maior teor de borracha para teores de ClNa superiores a 0.5 %, mesmo que o ácido empregado supere a 1.2 g de ácido/100 g de borracha seca.

3) Para igual teor de ácido empregado e quantidades diferentes de ClNa , a “cura” é acelerada para aquela amostra de maior teor do sal e retardada, porém, com carga superior, para a de menor teor.

4) Para igual teor de ClNa no latex, e quantidades diferentes de ácido, as “curas” são sempre aceleradas.

5) Em qualquer caso, porém, a borracha preparada sem adição de ClNa , apresenta carga (no “ótimo”) superior às demais.

6) Quanto aos alongamentos, são, estes, bastante próximos.

7) A amostra 834, apesar de apresentar carga inferior à Prova em Branco, tem um envelhecimento de apenas 6 %. (Prova em Branco: 10 %).

8) Conforme mostra o envelhecimento das amostras (comparação feita no “ótimo”), a que resiste melhor ao en-

velhecimento, é aquela preparada com o maior excesso do Sal.

9) Tendo formado bons crepes tôdas as quatro amostras, podemos concluir, sumariamente, que um excesso de ClNa (se adicionado ao latex) compreendido entre 1.10 g., exclusive, e 1,88 % inclusive, sôbre a quantidade de ácido acético empregada, conduz à preparação de um crepe de boa qualidade, porém, de cura acelerada. Econômicamente, o consumo de energia requerido à obtenção de produtos manufacturados (prensados), haja vista a quebra de “nêrvo” e o tempo de mistura, não resultará desejável a sua presença em tão elevado teor.

10) Como impurezas, pode-se admitir, como inócuo, em teores inferiores a 0.10 g/100 g de borracha.

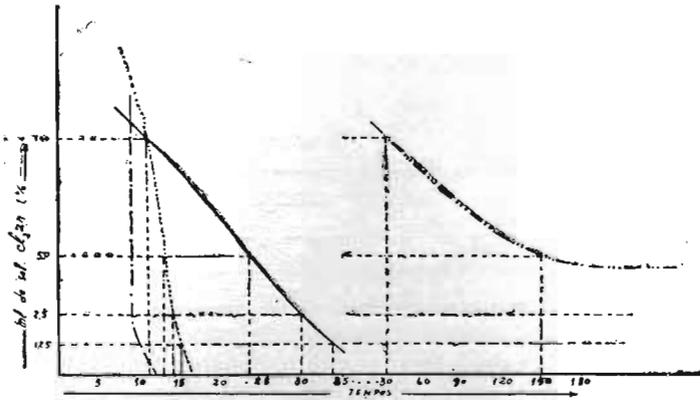
11) Seu valor estabilizante, é evidente.

f) *Cobre*

O feito deteriorante do cobre é, sem dúvida alguma, incontestável. Vestígios do mesmo, podem acarretar uma degradação completa da borracha. No nosso ensaio, porém, tivemos o ensejo de encontrar, aproximadamente, o limite máximo do mesmo que não afeta as propriedades requeridas de um bom elastômero natural. Tal limite, por se aproximar muito ao estabelecido por CASSAGNE (6), preferimos admitir o deste. A secagem das amostras preparadas para serem vulcanizadas, por outro lado, nem mesmo conseguimos realizá-la pois, durante essa operação, já se apresentavam bastante deterioradas. A “composição”, para efeito de vulcanização, foi igualmente, impossível praticar, pelas mesmas razões. Por isso, dentro dos limites de emprêgo dos diferentes cations, nada poderemos adiantar sinão o que passamos a expor:

1) Se bem que a estabilidade mecânica do latex, seja precária contendo Cl_2Cu , a coagulação tem lugar num tempo, relativamente, igual (pela ação do ácido acético), quando presente entre os limites de 0.67 — 1.12 % sôbre a borracha.

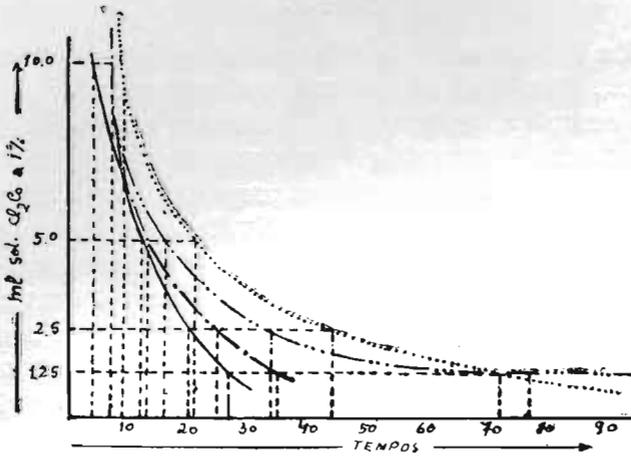
Gráfico 1



Legenda

- 0,080 g ác./7,2 borr.
- - - 0,064 " " " "
- 0,048 " " " "
- - - 0,032 " " " "

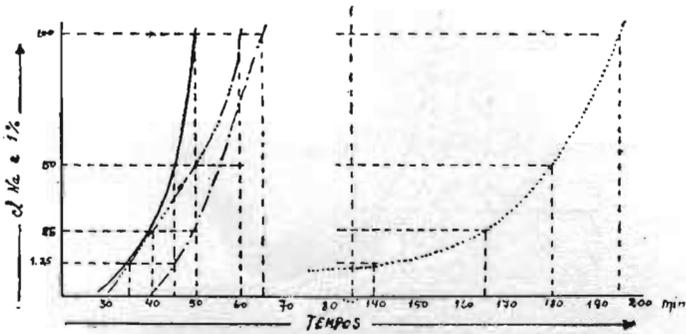
Gráfico 2



Legenda

- 0,080 g ác./7,2 borr.
- - - 0,064 " " " "
- · - 0,048 " " " "
- · · 0,032 " " " "

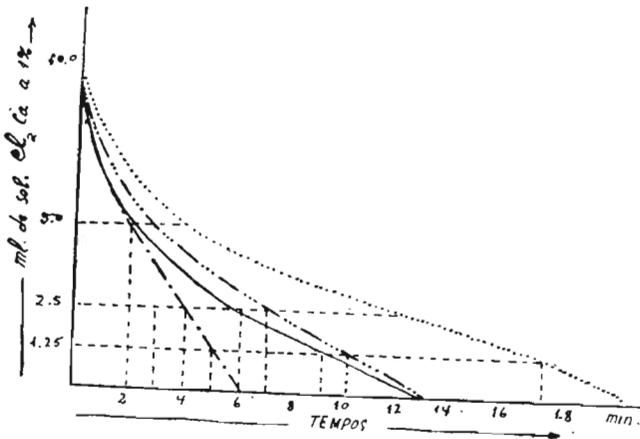
Gráfico 3



Legenda

—————	0,080 g ác./7,2 borr.
- - - - -	0,064 " " " "
- - - - -	0,048 " " " "
.....	0,032 " " " "

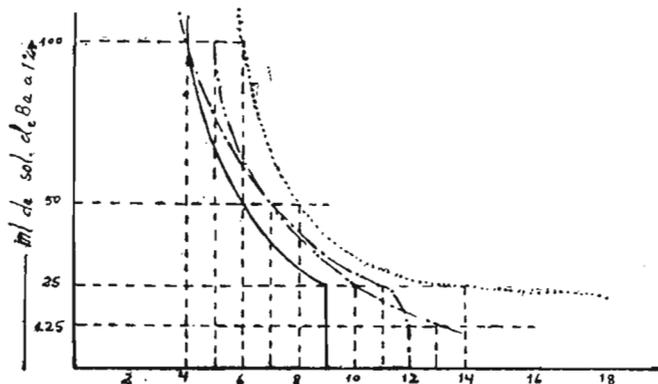
Gráfico 4



Legenda

—————	0,080 g ác./7,2 borr.
- - - - -	0,064 " " " "
- - - - -	0,048 " " " "
.....	0,032 " " " "

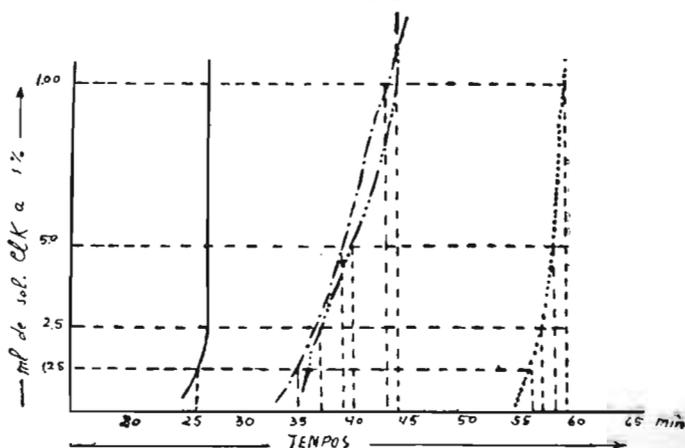
Gráfico 5



Legenda

—————	0,080 g ác./7,2 borr.
- - - - -	0,064 " " " "
- · - · -	0,048 " " " "
· · · · ·	0,032 " " " "

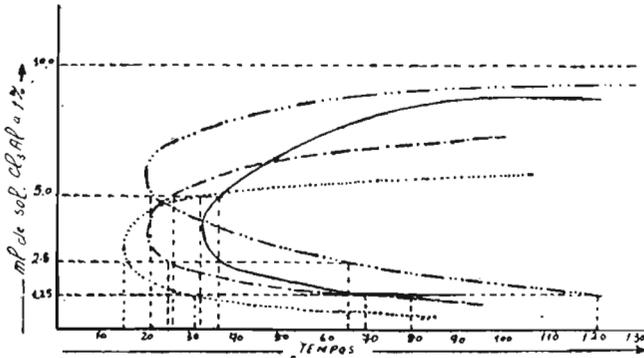
Gráfico 6



Legenda

—————	0,080 g ác./7,2 borr.
- - - - -	0,064 " " " "
- · - · -	0,048 " " " "
· · · · ·	0,032 " " " "

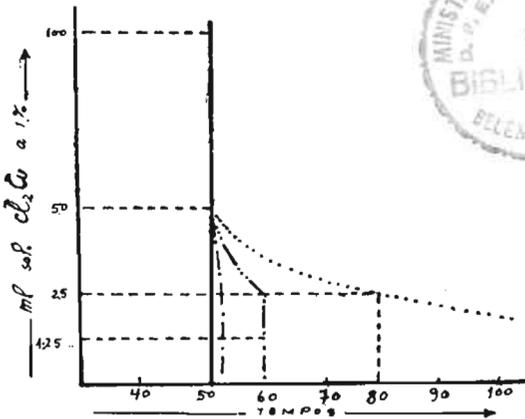
Gráfico 7



Legenda

—————	0,080 g ác./7,2 borr.
.....	0,064 " " " "
-----	0,048 " " " "
-----	0,032 " " " "

Gráfico 8



Legenda

—————	0,080 g ác./7,2 borr.
-----	0,064 " " " "
.....	0,048 " " " "
.....	0,032 " " " "



2) Sumariamente, sua presença se tornará sempre indesejável, desde que exceda o limite máximo indicado por PAUL CASSAGNE.

g) *Cobalto*

Semelhante ao Zn^{++} , o cation Co^{++} nenhuma ação deteriorante imprime sobre a borracha. Dependendo do seu teor no latex, este poderá sofrer modificação de viscosidade, acarretando uma tendência maior à coagulação, quando em presença de ácido acético, conforme indica o gráfico da pág. 71-A. Além disso, podemos concluir:

1) Para diferentes teores de Cl_2Co adicionados (como para o ácido empregado), não dá nenhuma modificação na "cura". Esta é normal.

2) A amostra 829 que apresentou menores cargas, tem melhor resistência ao envelhecimento.

3) Considerando que:

a) para a mesma quantidade de ácido empregado, resiste melhor a amostra que tem menos sal adicionado;

b) para a mesma quantidade do sal adicionado, resiste melhor a amostra que levou menos ácido,

uma amostra resistirá muito bem ao envelhecimento (tendo em vista os dados obtidos), desde que a quantidade de ácido utilizada, não exceda ao limite teórico para a coagulação e que o teor do sal medeie à proporção de 0.7/100 de borracha seca.

4) Não imprime o cation Co^{++} ação deletéria sobre o vulcanizado, nem à borracha crúa (Teor > 1.0 g/100 de borracha, confere ao crepe uma leve coloração rósea). Apresentam, no envelhecimento, resistência tolerável (depreciação inferior à 15 % no "ótimo").

5) Teores inferiores a 0.35 g %, conferem carga de ru-tura elevada, resistência (à deterioração) tolerável e "cura" normal.

6) Sua presença, como impureza, não acarretará distúrbio na aparência dos crepes ou inconveniência na qualidade dos vulcanizados, desde que atenda aos limites admissíveis, estudados nas notas presentes.

h) *Ferro*

Como no caso do Cl_2Mg , foi-nos impossível levantar os gráficos da coagulação como função do tempo, % de ácido e % do sal. As amostras com mais de 0.35 % sobre borracha, coagularam com adição de Cl_3Fe , que foram abandonadas. Os coágulos obtidos são, entretanto, fendilhados, flácidos, esponjosos, deletérios. Seu caráter indesejável pode ser visto como segue:

- 1) A presença do cation Fe^{+++} desestabiliza o latex.
- 2) A “cura” das amostras 836 e 837 é, relativamente, pouco acelerada. Suas cargas são, sem grande êrro, iguais à 838 no “ótimo”.
- 3) No envelhecimento artificial, com exclusão da testemunha, as demais amostras deterioraram-se pronunciadamente (deterioração superior à 50 %).
- 4) Os crepes se tornam sensivelmente escuros, como os vulcanizados.
- 5) Teores de Fe^{+++} superiores a 0.05 % g sobre borracha, são, extremamente, prejudiciais, com respeito à armazenagem dos crepes.

i) *Bário*

- 1) O Ba^{++} dificulta a vulcanização, dando, consequentemente, “cura” retardada. Nota-se ainda que a “cura” é função, aproximadamente, direta da concentração de Ba^{++} no latex.
- 2) Ordinariamente, não dá diferenças apreciáveis na carga de rutura entre as diversas amostras.
- 3) No envelhecimento, sua ação desprezível se faz sentir. Excetua-se a amostra 842, onde o teor do sal e a carga de rutura são menores. Esta amostra resiste francamente ao

envelhecimento. Pode-se, portanto, dizer que no teor > 0.35 g % sobre borracha sêca, não ocasionará efeitos indesejáveis sobre o crepe ou vulcanizados, além de apresentar condições muito boas de armazenagem. O leve aumento de cinzas, será porém, inevitável.

j) *Potássio*

Segundo o gráfico da página 150, vê-se que o K^+ não tem comportamento igual ao Na^+ . Grandes adições de K^+ não produzem estabilidade alguma. Pelo menos com teores de ClK até 1.4 %, sobre borracha, foi, assim, constatado. Teores inferiores, porém, exercem maior efeito, como veremos adiante.

NOTA: — O envelhecimento artificial, por distúrbios de ordem técnica, não pode ser, rigorosamente, considerado. A Bomba Davie, onde processamos dito envelhecimento, apresentou-se com defeitos durante a prova referida. Como não pudéssemos ajustá-la dentro de curto período, fomos obrigados a tomar, com reservas, os resultados apresentados, tendo em vista não omitirmos o estudo de tão comum e importante cation. Deste modo, consideraremos apenas tolerantes, as observações dadas, como seguem:

O ClK estabiliza o latex. Seu poder estabilizante é, sensivelmente, inferior ao do ClNa. Dependendo do seu teor sobre a borracha, tal ação pode tornar-se nula. Assim, teores > 1.4 %, não modificam o tempo de coagulação empregando quantidades variáveis, de ácido acético, como coagulante. Um latex contendo ClK, desde 0.18, àquele teor, quando coagulado, crepado e vulcanizado, não apresenta, neste estado, diferenças significativas nos valores obtidos nas provas físico-mecânicas, como Fôrça de Tensão, Carga de Ruptura, Deformação Permanente, Alongamentos, etc. Muito embora não seja possível concluir sobre condições de armazenagem e envelhecimento pela semelhança de propriedades físicas apresentadas, linhas atrás, com o Na^+ , permite-nos, admitir, como provável, uma relativa igualdade.

k) *Níquel*

A adição do cation Ni^{++} ao latex desestabiliza o mesmo, coagulando-o parcial ou completamente, dependendo do teor do sal. Assim, as amostras que levaram mais de 0.35/100 g borracha, coagularam. Diante disso, impossibilitou-nos, como em alguns casos anteriormente expostos levantar os gráficos da coagulação.

A presença, pois, desse cation (na forma em que foi experimentado) no latex é indesejável por desestabilizá-lo (teor $> 0.1\%$ sobre borracha) e, principalmente, por afetar a qualidade do vulcanizado. Conferindo uma coloração escura ao crepe, e péssimas condições de armazenagem, sem dúvida alguma, deve ser omitida a sua presença na borracha, tornando-se admissível no teor inferior a 0.01% sobre a mesma.

l) *Manganês*

O nosso estudo com o cation manganês teve igual orientação dos demais, excetuando a forma em que foi utilizado ($KMnO_4$). Resultados confirmatórios encontramos, com relação ao trabalho de BISHOP e SEKAR (3) que indicamos à consulta, sendo, deste modo, desnecessário registá-los aqui.

8 — GRÁFICOS DAS PROVAS FÍSICO-MECÂNICAS

Damos, sem mais comentários, os diversos gráficos obtidos durante as provas físico-mecânicas, que podem ser vistos nas páginas 157 e seguintes.

9 — CONCLUSÕES FINAIS (GERAIS)

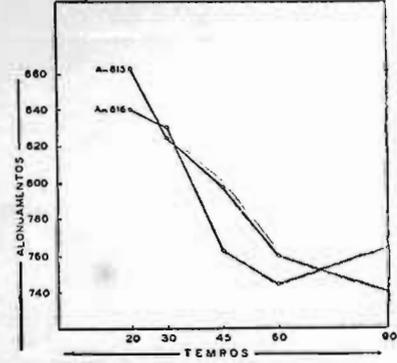
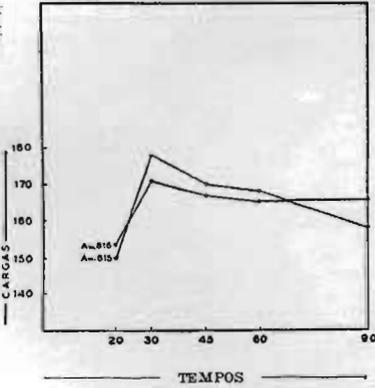
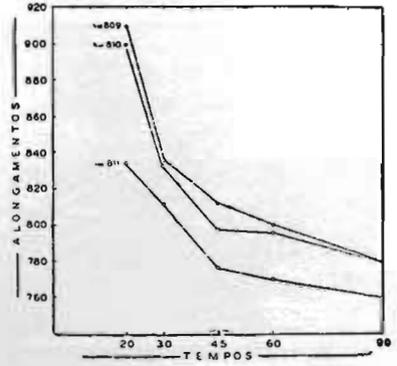
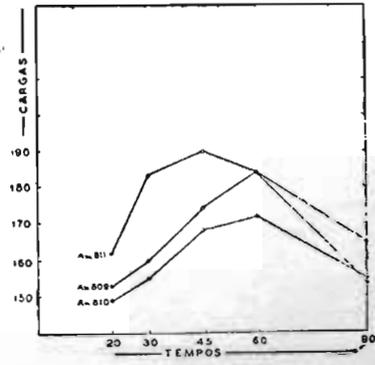
Ainda que não tenhamos estudado um número maior de cations, os que aqui figuram, decorrem de sua ocorrência ordinária, sendo, por isso, os mais comuns. As conclusões tiradas, quando do estudo de cada um deles, dificultam uma comparação conjunta dos mesmos, razão porque apresentamos, no quadro abaixo, as informações mais significativas de todo o ensaio.

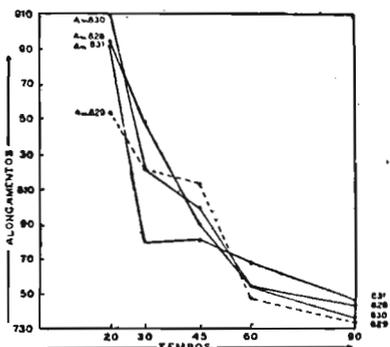
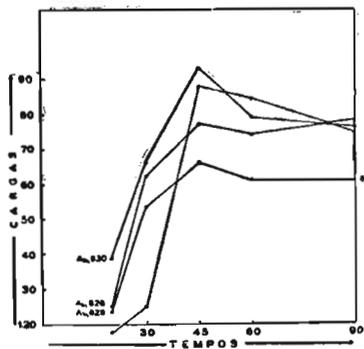
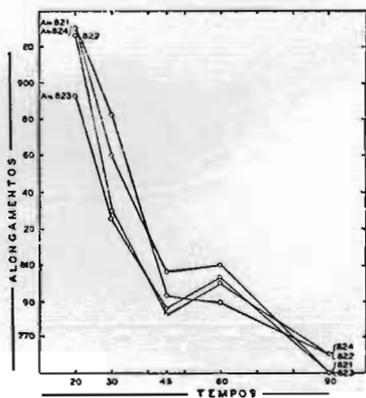
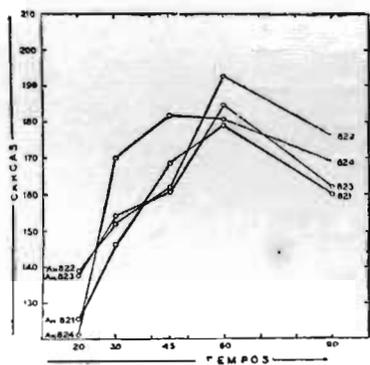
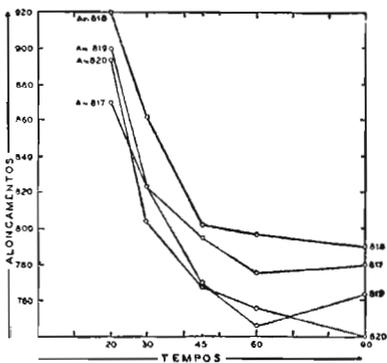
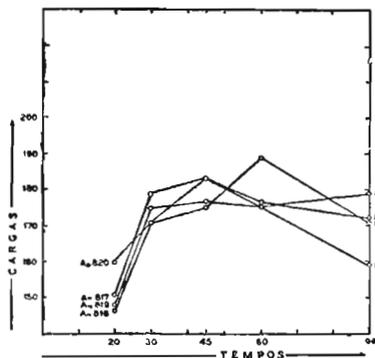
Amostra preparada com	Açã o	Coagulação	Sôro	Aparência do crepe	Estabilidade	Resistência à Detecção	Carga de rutura	Cura	Armazenagem	% admissível (aprox.) sobre borracha seca
Cl ₂ Al	Del.	*	B	E	S	S	N	L	S	0.09
Cl ₂ Fe	Del.	A	R	R	S	S	±	A	R	0.04
Cl ₂ Ni	Del.	A	ou S	S	S	S		N	S	0.01
Cl ₂ Ca	Del.	A	E	N	S	S	N	L	B	0.35
Cl ₂ Ba	§	A	E	N	S	S	±	N	B	0.35
Cl ₂ Mg	Ant.	A	E	N	S	S	R	N	B	0.09
Cl ₂ Zn	I (x)	A	B	N	S	S	E	A	E	0.60
Cl ₂ Cu	Del.	L	S	N	S	S	R	R	B	0.0014
Cl ₂ Co	I	±	E	S	S	S		N	B	0.70
ClK	I (?)	N	R	N	S	S	N		B	?
ClNa	I (x)	L	ou S	B		B* ou S	N	A* ou L	ou S	0.10

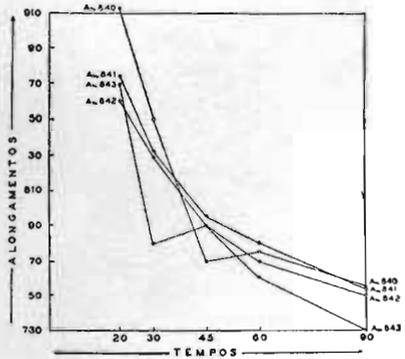
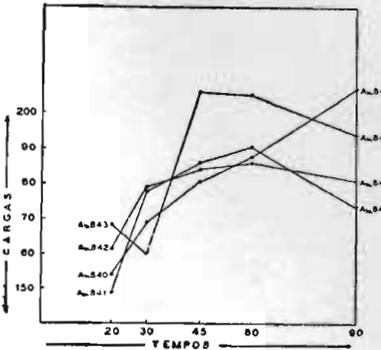
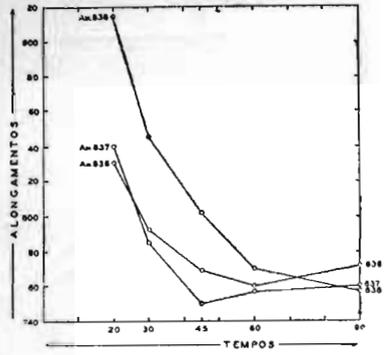
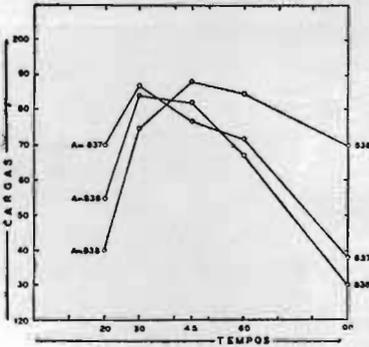
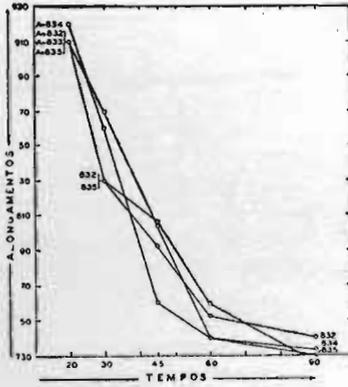
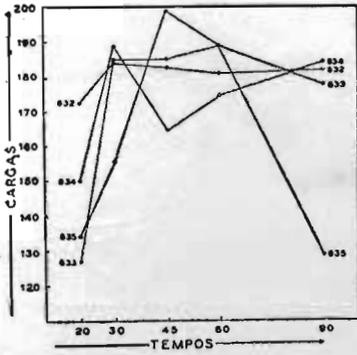
§ — Del. ou I dependendo do teor do sal.

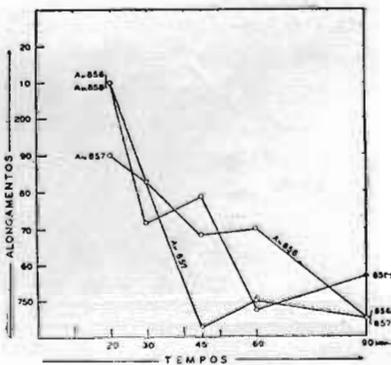
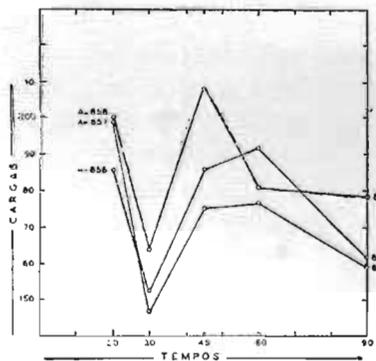
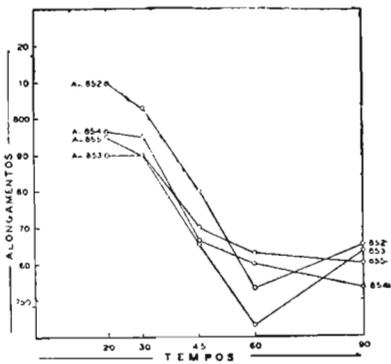
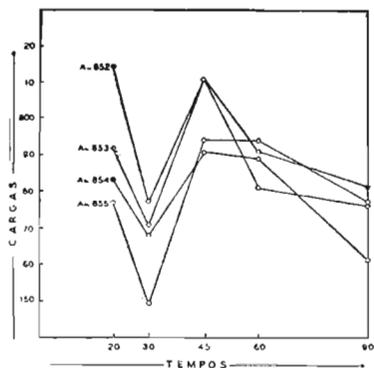
In English

B	— bom	good
R	— regular	regular
S	— sofrível	moderate
N	— normal	normal
I	— inócuo	inocuous
L	— lento ou retardado	slow or retarded
E	— excelente ou elevado	excellent or high
A	— acelerado ou rápido	accelerated or rapid
Del	— deletério	deleterious
Ant	— antioxidante	antioxidant
x	— dentro de certos limites	in certain limits
*	— dependendo do teor do sal	depending on the content.









SUMMARY

The influence of several cations on Hevea rubber is discussed in the present paper. Although the author has not studied a greater number of cations, those discussed here the most common, having a natural occurrence. The conclusions drawn from the study of each one of them make it difficult to establish a comparison, and this is the reason why a table been prepared with the most significant data of the investigations.

RÉSUMÉ

L'auteur examine et discute l'action exercée par un certain nombre de cations sur le caoutchouc de l'*Hevea*.

Bien que cette étude ne se rapporte pas un fort grand nombre de cations, ceux qui firent l'objet de ces recherches sont les plus communs et se rencontrent fréquemment dans la nature. Il est difficile d'établir des comparaisons, étant donné que l'étude particulière de chaque cation a conduit à des conclusions spéciales. C'est pourquoi l'auteur a essayé de réunir en un tableau les résultats les plus significatifs de ses recherches.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos aos funcionários da S.T.B. do I.A.N. a colaboração prestada.

BIBLIOGRAFIA

- 1 — A.S.T.M. Standard (1942).
- 2 — BATEMAN, L. — Photochemical Breakdown of Rubber — Rub. Chem. Techn. 19: 283/seg. Abril (1946).
- 3 — BISHOP, R. O. and K. C. SEKAR — "Manganese in Raw Rubber". Journ. Malaya R.R.I. — 2: 243/secs. (1930).
- 4 — BOLLAND, J. L. and W. J. ORR — Thermal Breakdown of Rubber — Rub. Chem. Techn. 19: 277/seg. Abril. (1946).
- 5 — CAMARGO, F. C. — Estudo de alguns perfis de Solos coletados em diversas regiões da Hiléia — Inédito (Biblioteca do IAN) (1943).

- 6 — CASSAGNE, P. — The Determination of Copper in Crude Rubber — *Rub. Chem. Techn.* 20: 308, Janeiro (1947).
- 7 — CHALAPATHI, RAO, N. V.-H. WINN, and J. R. SHELTON — Effect of Various Coagulants — *Ing. Eng. Chem.* 44: 3-576/seg. March (1952).
- 8 — FARMER, E. H. — Oxidative Breakdown of Rubber — *Rub. Chem. Techn.* 19: 267 April (1946).
- 9 — FULLERTON, R. O. — Observation on the Coagulation of Hevea Latex. *Journ. Rub. Inst. Malaya*, 2: 179/181 (1930).
- 10 — MUTSCHELER, A. — Coloidal Adsorption — *Journ. Am. Chem. Soc.* 42: 2142 (1920).
- 11 — Relatório do Comité de Borracha Crúa — *Rub. Chem. Techn.* 17: 529 (1944).
- 12 — SARRUT, J. — La préparation du Latex positif — *Rev. Gen. du Caoutchouc*, 19: 10-273/seg. (1942).
- 13 — VAN ROSSEN, A. — Comunicação particular (1953).