

N. 9

Intercâmbio

16 DE DEZEMBRO 1946

BOLETIM TÉCNICO
DO
INSTITUTO AGRONÔMICO DO NORTE

Sobre o Polimorfismo dos Carbhidretos das Balatas

Laboratorio da Borracha

POR
WALDEMAR SAFFIOTI



INSTITUTO AGRONÔMICO DO NORTE
BELEM - ESTADO DO PARÁ
BRASIL

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA

Ministro — DR. DANIEL DE CARVALHO

CENTRO NACIONAL DE ENSINO E PESQUISAS AGRONÔMICAS

Diretor Geral — DR. WALDEMAR RAYTHE DE QUEIROZ E SILVA

SERVIÇO NACIONAL DE PESQUISAS AGRONÔMICAS

Diretor — DR. ALVARO BARCELLOS FAGUNDES, Ph. D.

INSTITUTO AGRONÔMICO DO NORTE

Diretor — FELISBERTO CARDOSO DE CAMARGO, Agrônomo

SECÇÕES TÉCNICAS

<i>Melhoramento de Plantas e Experimentação</i>	<i>Especialização</i>
George O'Neill Addison, Agr. — Chefe.	Genética
F. Teixeira Alves, Agr.	Citologia
Rosendo M. Tavares, Agr.	Genética
Carlos V. Galvão, Agr.	Experimentação
Sebastião Alves, Eng. Agr.	Experimentação
<i>Biologia</i>	
João Murça Pires, Agr. Resp. pela Chefia.	Botânica
George Black, B. A.	Botânica
Ana Nogueira Ferraz, Desenhista	Desenho técnico
Harald Sioli, Ph. D.	Limnologia
Bento Dantas, Agr.	Fitopatologia
<i>Química</i>	
Walter B. Mors, B. Q.	Química
Gerson P. Pinto, Q. I.	Óleos e gorduras
Derson Almeida, Q. I.	Química
<i>Expansão Econômica</i>	
F. C. Camargo, Agr. — Chefe	Economia
H. G. Sorensen, M. S. Colaborador (USA)	Economia
Rui F. Malta, Agr.	Economia
<i>Tecnologia da Borracha</i>	
Norman Bekkdahl, Ph. D. Chefe	Tecnologia
Alfonso Wisniewski, Q. I.	Química
Robert C. Rohnelt, Q. I.	Química
<i>Biblioteca</i>	
Paulo Plinio Abreu, Bch. D. — Chefe	Biblioteconomia
Yolanda F. Ribeiro	Biblioteconomia
Zuila O. Motta	Biblioteconomia
<i>Estações Experimentais</i>	
Belém (Pará) — Luiz R. Alencar, Agr. ..	
Porto Velho (Guaporé) — Edgar Cordeiro, Eng. Agr.	
Rio Branco (Acre) — J. Jacob Hoelz, Agr.	
Rio Branco (Acre) — Rubens R. Lima, Agr.	
<i>Secretaria</i>	
Vicente C. Lima — Chefe	
Luiz Lopes de Assis — Contador	
Newton Sampaio — Enc. Material	
<i>Colaboradores</i>	
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

Sobre o Polimorfismo dos Carbhidretos das Balatas

POR
WALDEMAR SAFFIOTI

Sobre o Polimorfismo dos Carbhidretos das Balatas

Introdução: Os carbhidretos das balatas pertencem ao grupo de compostos denominados poliprênas. São portanto substâncias químicas formadas pela polimerização da isoprêna em moléculas filiformes de grande comprimento.

Devido à molécula gigante que se forma no encadeamento homopolár e ininterrupto da mesma unidade de repetição, os carbhidretos das balatas estão incluídos na classe dos altos polímeros. A borracha e a guta-percha, seus parentes mais próximos, são também altos polímeros; pertencem à mesma classe das poliprênas, possuindo, por isso, igual fórmula estequiométrica fundamental: $(C_5H_8)_n$. A formação de isoprêna na distilação sêca de borrachas e gutas é um indício há muito conhecido de que aquela é a pedra fundamental de tais altos polímeros.

Webber (*) em 1902 idealizou e propôs para borracha e guta, um encadeamento filiforme das moléculas de isoprêna por meio de valências primárias, idéia esta persistentemente defendida por Staudinger. Pickles (19) sugeriu uma fórmula estrutural para borracha que é atualmente tida como certa à base de fatos experimentais.

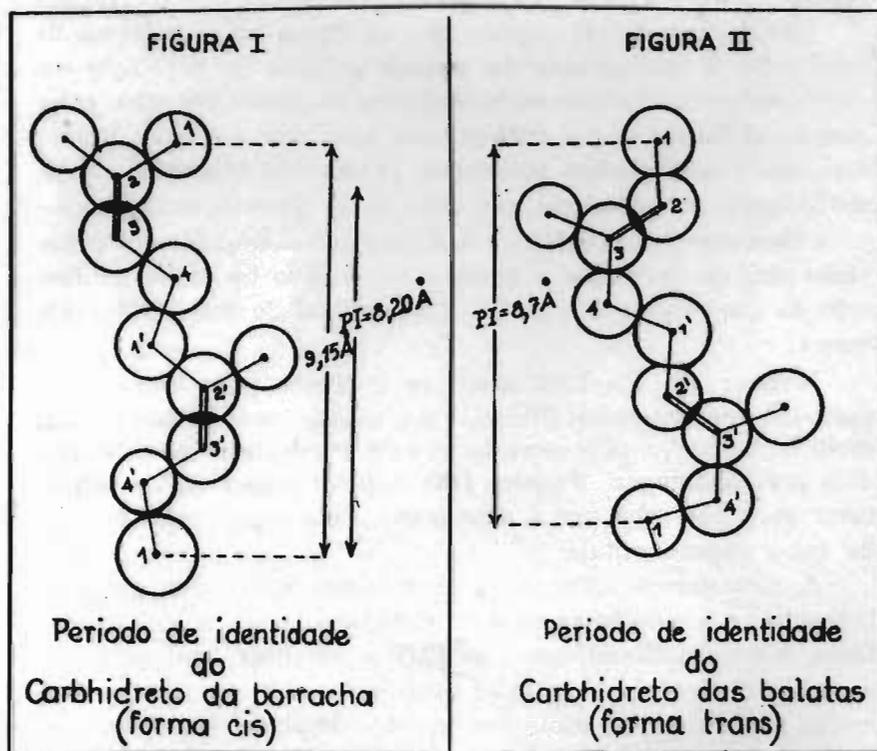
A semelhança entre as propriedades físicas das gutas e borrachas e a existência do mesmo radical como molécula unitária, conduziu Staudinger em 1927 a idealizar configurações espaciais diversas para as duas substâncias, admitindo uma isomeria geométrica cis-trans nas duplas ligações da isoprêna. Naturalmente as duas formas têm energia interna e constantes físicas diferentes. Assim, Mark atribuiu a configuração

(*) Webber, C. O., Citação de Meyer (15), p. 133.

trans ao carbhidreto da guta-percha, por possuir este, P. F. mais alto.

Entretanto, esclarecimentos satisfatórios sôbre a natureza íntima de tais grupamentos apareceram sômente com as investigações roentgenográficas. Assim, em 1930 Hopff e Susich (10) por meio de espectro de Raios X, verificaram a identidade dos carbhidretos das gutas e balatas e a diferença, por sua vez, entre estes e o da borracha.

Admite-se atualmente, à base das investigações com Raios X, a configuração cis para o encadeamento da borracha e a trans para as balatas e gutas. Isto de acôrdo com Meyer e Mark. Nas figuras n.º 1 e n.º 2 aparecem as duas configurações.



Mais tarde foi verificado que estas substâncias diferem não sômente na configuração espacial, mas também na gran-

deza das moléculas e no caráter diverso das relações intermoleculares. Os valores dos pesos moleculares encontrados por vários autores não apresentam concordância, fato inteiramente compreensível dado ao comportamento dos altos polímeros em solução.

Em 1914, Caspari (6) encontrou pelo método osmótico usando benzena como dissolvente, pesos moleculares oscilando entre 80.000 e 110.000 para borracha e de 29.500 à 35.600 para guta-percha. Staudinger e Fischer (22) obtiveram pelo mesmo método e com o mesmo disolvente o valor de 130.000 para borracha fresca, 112.000 à 127.000 para guta-percha dissolvendo em tetraclorêto de carbono e 88.000 à 89.000 para balatas, empregando toluena como dissolvente. Em 1940, Meyer, Wolff e Boissonas (*) acharam pesos moleculares de 270.000 para borracha levemente mastigada e Wolff (**) 30.000 para guta-percha recristalizada. Considerando os dois últimos resultados chegar-se-á a um degrau de polimerização de 4.000 restos de isoprena para borracha e de 450 para a cadeia da guta-percha.

Esse conjunto, contendo uma lacuna etilênica em cada unidade de repetição, dá ao carbhidreto o caráter químico de poliolefina e manifesta valências parciais através de toda a extensão do eixo molecular filiforme. Naturalmente estas valências podem provocar certas ligações de caráter secundário entre os membros de moléculas vizinhas; tais relações são estritamente dependentes da configuração espacial do polímero.

Propriedades fundamentais de altos polímeros, incluindo substâncias de caráter químico totalmente diverso, estão diretamente ligadas à natureza do comportamento das cadeias entre si, responsável em grande parte pelo estado de agregação do conjunto. Um caso típico aparece quando o conjunto das cadeias forma um sistema sólido policristalino, pela coexistência de ligação entre as cadeias, através de toda sua extensão, de modo a se formar um tecido tridimensional. Um limite se ma-

(*) Meyer, K. H.; Wolff, E. e Boissonas C. G. — Citação de Meyer (18) pg. 121.

(**) Wolff, E., Citação de Meyer (18), pg. 132.

nifesta no caso em que tais ligações transversais ao eixo molecular são de natureza muito fraca ou não existem, de modo que as cadeias são independentes e podem se mover dentro da massa como que num líquido de alta viscosidade. No primeiro exemplo trata-se de um alto polímero, constituindo sistema sólido policristalino como na borracha fibrada, obtida pela distensão até um ponto próximo à ruptura e sob tal tensão resfriada à 0°C; no segundo caso tem-se um estado de agregação sólido amorfo como o da borracha nas condições normais. Trata-se neste último exemplo de um estado definido, incluindo substâncias químicas diversas que pertencem ao tipo *borracha*, uma posição intermediária entre os estados sólido e líquido.

O tipo borracha já foi, em 1920, observado roentgenograficamente por Sherrer (*) que identificou sua natureza sólido-amorfa.

As primeiras luzes sobre o fenômeno de cristalização da borracha brilharam em 1924, quando Pummerer e Koch (**), fazendo uma precipitação fracionada de borracha, isolaram do líquido mãe final, uma fração cristalina, consistindo de esferulas brancas, não pulverizáveis e estáveis por muitas semanas. Formações "cristalizadas" idênticas foram obtidas nos anos seguintes, por caminhos totalmente diversos, quais sejam distensão acima de 100%, compressão (23) e manutenção à baixas temperaturas (20).

Tais fenômenos foram estudados por uma grande série de investigadores através das modificações produzidas nas propriedades da borracha: variações na absorção da luz (20), no volume (1), na dureza (20), na capacidade calorífica (2) e na entropia (2), assim como profundas alterações no diagrama de Raio X (9) e na birrefringência (23).

Nesta assim chamada cristalização da borracha, grupos de átomos de cadeias vizinhas se reúnem formando determinados arranjos característicos de corpos sólidos cristalizados. Naturalmente estes pequenos cristalitos podem aparecer de pontos em

(*) Sherrer, citação de Meyer (18), pg. 123.

(**) Pummerer e Koch, citação de Memmler (14), pg. 168.

pontos da cadeia ou em toda a extensão e tais degráus de cristalização dependem das condições a que o sistema polimorfo esteve submetido. A pressão e a temperatura influem diretamente neste sistema polifásico por se tratar sempre de um equilíbrio entre a fase cristalizada e a fase líquida ou sólido-amorfa. Ainda não se chegou a esclarecimentos definitivos sôbre o sistema de cristalização da borracha, mas admite-se atualmente (155), como mais provável, a existência de duas grades de cristais formadas por celas unitárias dos sistemas monoclinico e triclinico. Hengstenberg procurando medir por meios óticos as dimensões dos grupamentos cristalizados obteve valores indicativos sôbre a formação de aglomerados semelhantes a feixes ao longo das cadeias filiformes e Bekkedahl e Wood (3) demonstraram, por meio de variações de volumes, que, quando o carbhidreto é mantido a temperatura baixa e constante, tais aglomerações aumentam vagarosamente até atingirem um certo limite.

Foi evidenciado, ainda por Bekkedahl (1), que a cristalização não se processa num ponto de temperatura nítida, mas numa faixa de 6 à 16°C. Este fato indica que as moléculas da borracha ou apresentam mais que uma configuração ou as suas cadeias possuem diversas grandezas moleculares.

Polimorfismo dos carbhidretos das balatas: A base de observações roentgenográficas de vários autores, admite-se atualmente a existência de uma isomeria geométrica entre a borracha dotada de configuração cis e as balatas e gutas dotadas de configuração trans. Outra diferença fundamental entre os dois tipos está no estado de agregação diverso em condições normais.

A borracha à temperatura e pressão ambientes, apresenta-se num estado intermediário entre o líquido e o sólido e somente quando resfriada ou distendida mostra indício de um estrutura cristalina, caraterizada por definidos períodos de identidade ao longo do eixo das cadeias. Outro caso é o das gutas e balatas, cujo estado de agregação na temperatura ordinária apresenta

um diagrama roentgenográfico tipo Debye-Sherrer, indicativo da existência de formação cristalina irregularmente disposta. Este fenômeno já foi verificado por Clark (7) em 1926. Um tal estado é análogo ao de borracha cristalizada por resfriamento.

Foi observado por Hopff e Susich (10) que o aquecimento acima de 60° seguido de resfriamento à temperatura ordinária produz uma transformação na grade cristalina das gutas e balatas. Verificaram isto pela diferença apresentada no diagrama Debye-Sherrer, onde aparecem duas linhas de interferências, no lugar das três apresentadas pela amostra não aquecida. Hopff e Susich compararam este fenômeno com o polimorfismo do enxôfre ao passar, no aquecimento, da fase rômica à monoclínica e denominaram de alpha-guta à forma estável na temperatura ambiente e beta-guta à forma obtida no processo de aquecimento. Hopff e Susich demonstraram ainda, definitivamente, a identidade existente nos roentgenogramas das balatas e guta-perchas.

A partir destas descobertas a maioria das investigações de caráter puramente científico girou em torno da identificação dos territórios de estabilidade das fases e das diferenças estruturais entre as suas moléculas.

Admite-se atualmente que a fase alpha é a forma estável nas condições normais (10). Pode ser cristalizada de solução de éter de petróleo (16) ou precipitada por acetona de solução de clorofórmio. Forma-se ainda quando aquecida à 70-75°C e em seguida resfriada muito vagarosamente (16). A outra modificação denominada fase beta aparece pelo aquecimento a 70°C seguido de um rápido resfriamento (17). Também se forma pela distensão à temperatura de 30 à 40°C (17).

Os roentgenogramas das fases alpha e beta são bem distintos tanto nos tipos Debye-Sherrer, onde o número de linhas de interferências é diferente, como no caso dos diagramas tipo fibras, característicos de estado de agregação ordenados, que aqui se formam na distensão das amostras.

As diferenças entre as duas fases aparecem também no período de identidade das cadeias. Fuller encontrou para a fase alpha o período de identidade de 8,7A e para a fase beta 4,77A, enquanto Susich e Hauser dão para a fase beta o valor de 4,87A e Bruni e Natta (4), usando raios electrônicos, encontraram 4,8A para a fase beta.

Sendo conhecidos a pedra fundamental do carbhidreto das balatas (isoprena), o período de identidade de sua cadeia alifática, os ângulos de valências dos átomos de carbono e as distâncias entre os centros de seus tetraedros, quando ligados pelos vértices ou pelas arestas, concluiu-se o seguinte: A fase alpha do carbhidreto das balatas tem um período de identidade correspondente à duas e na fase beta à uma molécula de isoprena.

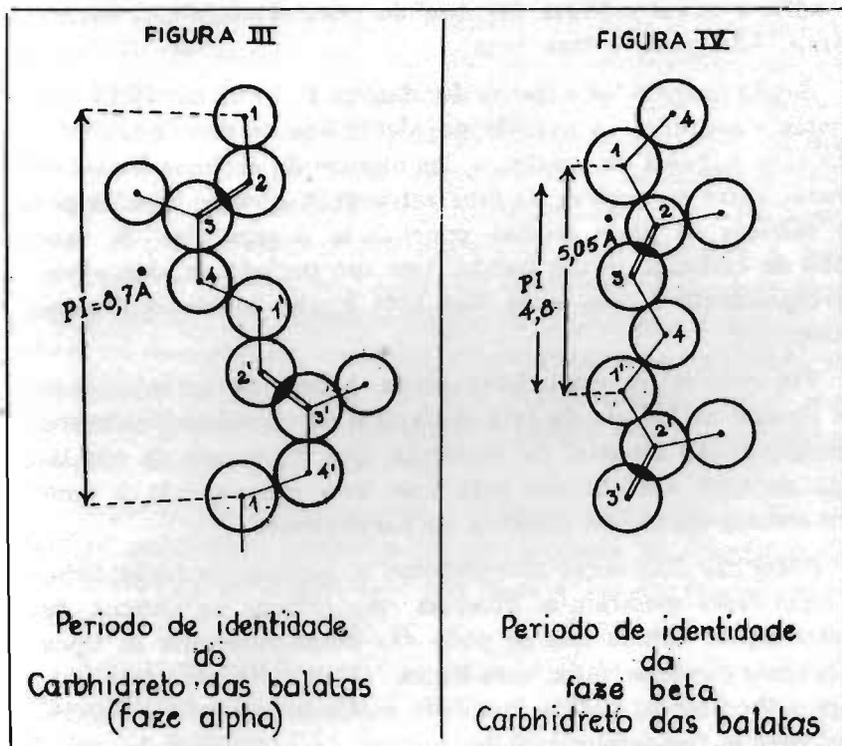
Foi possível se estabelecer ainda, à base do arrançamento dos átomos no âmbito da cela unitária e de considerações sobre a configuração espacial da molécula, que o período de identidade de 4,8A apresentado pela fase beta corresponde à uma forma trans da cadeia alifática do carbhidreto.

Além das diferenças apresentadas no período de identidade, as duas fases mostram-se diversas com relação ao sistema de cristalização. Ainda não se pode dar definitivamente os tipos de cristais das duas fases, mas Fuller (8) admite uma cela unitária orthorômbica para a fase beta e Misch uma cela monoclinica para a fase alpha.

K. H. Meyer atribue em princípio, para as duas fases as estruturas que aparecem nas figuras 3 e 4.

Conhecendo-se os espaços interatômicos e os ângulos de valências, a projeção no plano do papel, de duas unidades de isoprena, dispostas em configuração trans, dá uma distância de 8,7A o que corresponde aos valores encontrados para a fase alpha. Isso significa que a cadeia da fase alpha tem uma configuração espacial plana. Si se fizer para o caso da fase beta, uma projeção idêntica, de uma unidade isoprena, obtem-se o período de 5,01A em vez de 5,48A observados. Aparece portanto uma discrepancia na qual o período de identidade é m -

nor do que o apresentado pela disposição plana. Esta não correspondência é atribuída a uma rotação de 50° sofrida pela molécula distendida, na ligação 1-2 e outra no sentido oposto entre os carbonos 3 e 4.



Objetivos do presente trabalho: Embora tenham sido já bastante estudados pairam ainda dúvidas a respeito destes fenômenos de polimorfismo, relacionadas aos territórios de estabilidade e às conversões mútuas das fases.

A presente contribuição é apresentada com a intenção de fornecer esclarecimentos e ampliar os conhecimentos ainda limitados por meio de determinações de diversas constantes físicas de tais carbetos. Outro assunto investigado neste trabalho consiste na verificação da identidade ou não entre os

carbhidretos obtidos de duas balatas de origem botânica diversa: um extraído do caule de *Mimusops bidentata* e outro de *Ecclinusia balata*.

Métodos Gerais empregados: Empregou-se nos estudos um método baseado na determinação do coeficiente de expansão cúbica de amostras contidas num dilatômetro e confinadas por mercúrio, de modo que as variações de volume produzidas no conjunto são observadas pela variação da altura da coluna de mercúrio, num tubo capilar ligado ao sistema.

As mudanças de fase de amostras preparadas por processos especiais, foram também evidenciadas por meio da variação do índice de refração com a temperatura.

Foi feito ainda um estudo das variações no volume e no alongamento produzidas pela aplicação de diversas forças, em amostras vulcanizadas por fórmula adequada.

Resultados

Inicialmente será apresentada a comparação dos carbhidretos provenientes de duas espécies botânicas diferentes. Trata-se de *Mimusops bidentata* D. C. e *Ecclinusia balata* Ducke, ambas pertencentes à família das Sapotáceas. *Mimusops bidentata* habita matas de “terras firmes numa zona bastante larga que se estende de cada lado das serras que separam do Brasil, a Venezuela e as Guianas” (21). Esta espécie possui o nome vulgar de “Balateira” e o produto extraído é comumente denominado “balata verdadeira”. O exemplar estudado é uma amostra de “balata em lâmina” ou “balata em lençol” obtida por simples evaporação do latex. Apresenta coloração castanho rósea e um aspecto de couro de sola.

Ecclinusia balata possui os nomes comuns de “Coquirana”, “Cuquirana”, “Kuki-rana”, etc. Vegeta em “matas húmidas não inundadas, mas húmidas”, “ao longo dos igarapés” (13). O produto examinado é constituído por uma massa friável formando um bloco de cor branca levemente rósea. Pre-

param-se estes blocos geralmente da maneira seguinte: O latex escôa do caule para o solo, onde é colhido depois de coagulado e lavado em água fervente. A massa ainda quente e em estado plástico é passada para recipientes que lhe dão a forma (5). Encontrou-se para a composição geral das duas balatas as seguintes porcentagens:

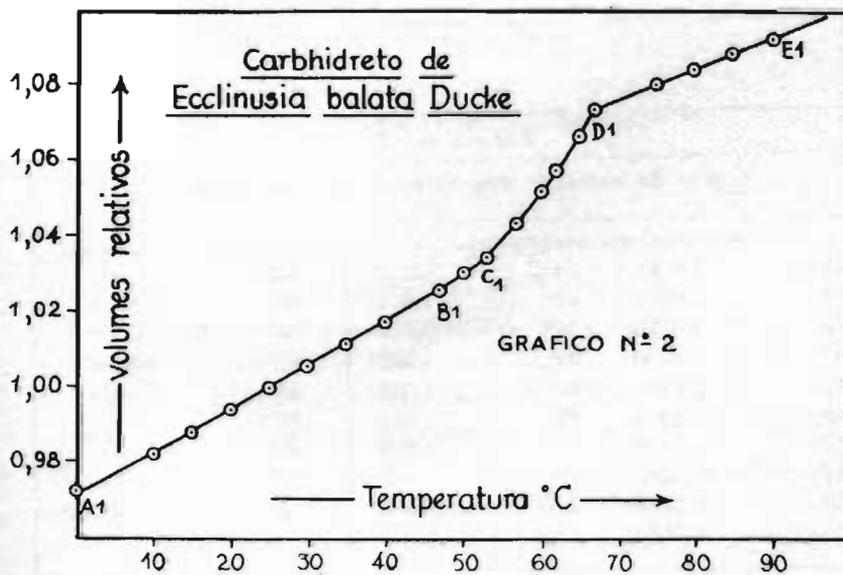
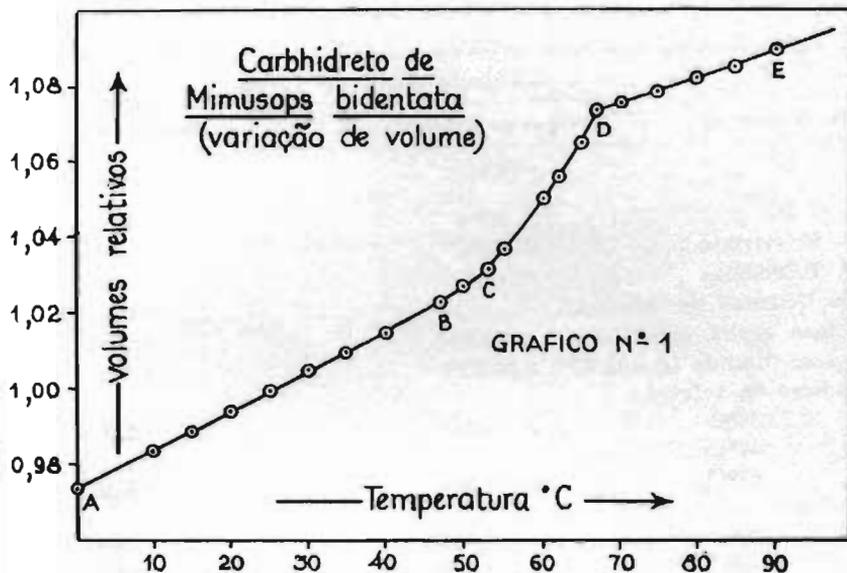
	<i>Mimusops bidentata</i>	<i>Ecclinusia balata</i>
Humidade %	3,2	0,54
Resinas %	39,1	51,1
Guta pura %	50,2	44,1
Cinzas %	0,6	1,2
Impurezas, etc.	6,9	3,2

O estudo comparativo dos dois carbhidretos foi realizado à base das relações existentes entre volume e temperatura.

As duas amostras foram preparadas de acôrdo com indicações da literatura. O processo de preparação será descrito na parte experimental.

O carbhidreto puro das duas balatas apresenta-se à temperatura ambiente na forma estável alpha e num estado de agregação de caráter cristalino. No gráfico I aparece a curva apresentada pelo carbhidreto de *Mimusops bidentata* e no gráfico II a do carbhidreto de *Ecclinusia balata*. As duas curvas apresentam ponto de flexão à 47-48°C, à 53 e à 67°C. De 0 à 47°C (AB), de 47 à 53°C (BC) e de 67 à 100°C (DE) têm-se linhas retas correspondentes à coeficientes de expansão constantes enquanto que entre 53 e 67° estes coeficientes mostram um aumento progressivo.

A flexão da curva à 47-48°C corresponde ao ponto de fusão dos cristais e está em concordância com os valores apresentados por outros autores empregando métodos diferentes. A curva sofre outra flexão à 67-68°C. Nesta temperatura tem-se o desaparecimento das manchas de interferência no diagrama de Raio X, indicativo da existência de um ponto de transição na estrutura da substância. Tal fenômeno corresponde à fusão

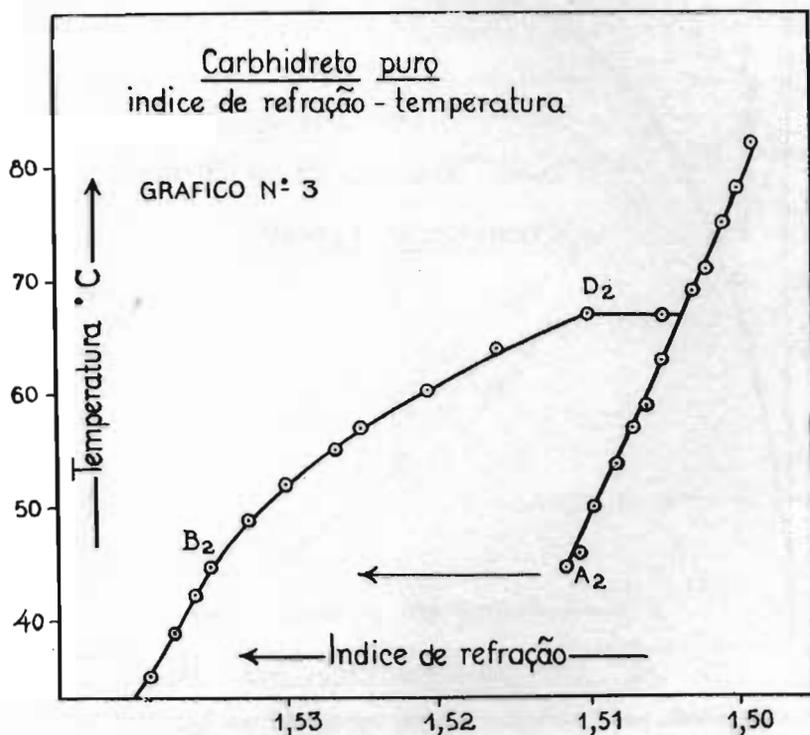


das cadeias de carbono. A tabela n.º 1 contém as constantes físicas encontradas para os dois carbhidretos.

Tabela n.º 1		
Carbhidreto de	Mimusops bidentata	Ecclinusia balata
D_4^{25}	0,948	0,943
D_4^{67}	0,906	0,906
P. F. cristais	47-48°C	47-48°C
P. F. cadeias	67-68°C	67-68°C
Coefficientes de dilatação	0,000975
fase alpha (cristalina)	0,000970	0,000716
fase fundida (acima 67°)	0,000729	1,540
Indices de refração		
35°C	1,540	1,534
47°C
67°C	1,5040	1,5036
Volumes relativos		
25°C	1,0000	1,0000
0°C	0,9737	0,9729
47°C	1,0232	1,0239
67°C	1,0740	1,0747
90°C	1,0901	1,0927

Tabela n.º 2					
índice de refração dos carbhidretos das balatas					
Aumentando a temperatura:		Diminuindo a temperatura:			
35°C	1,5390	59°C	1,5205	82°C	1,4990
42°	1,5360	64°	1,5160	63°	1,5050
44°	1,5350	67°	1,5100	59°	1,5060
45°	1,5350	68°	1,5050	57°	1,5070
47°	1,5340	67°	1,5030	54°	1,5080
49°	1,5325	69°	1,5030	50°	1,5095
53°	1,5300	71°	1,5020	46°	1,5105
54°	1,5285	75°	1,5010	42°	1,5130
55°	1,5265	82°C ..	1,4990	25°	1,5190
57°C	1,5250				

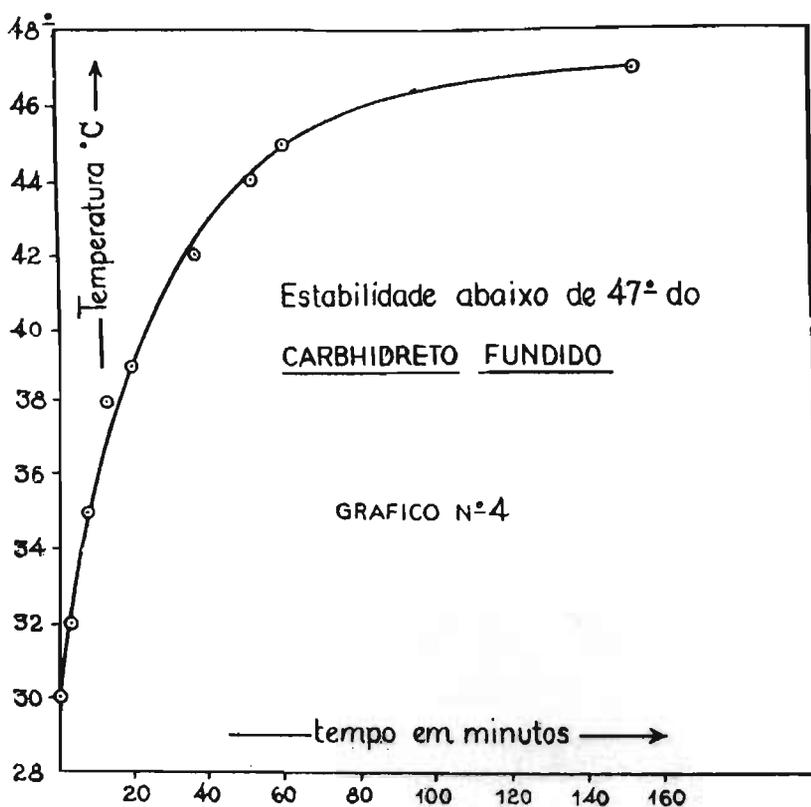
A existência de duas fases em diferentes territórios de temperatura foi também observada por meio de variações do índice de refração entre 35 e 100°C; os valores obtidos se acham reunidos na tabela 2. Observando a representação gráfica de tais relações (gráfico 3) notamos a concordância com os resul-



tados anteriores. A inflexão da curva à 47-48° (B₂) não é muito nítida, mas à 67° (D₂) dá-se uma mudança brusca do índice de refração, mudança esta provocada pela fusão das cadeias. Acima de 67° tem-se um linha reta.

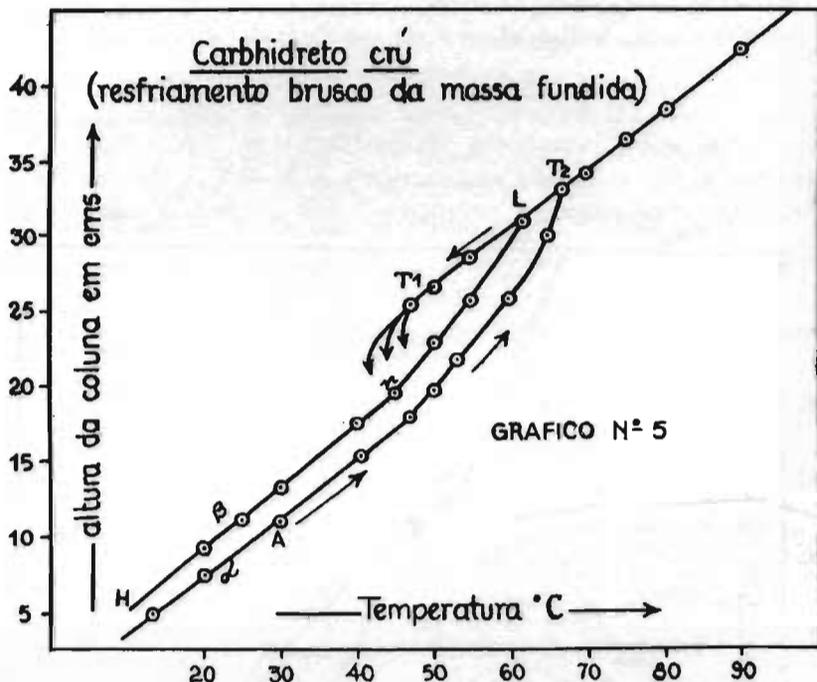
Partindo agora da massa fundida e baixando a temperatura, obtem-se um prolongamento desta reta de fusão até 47°C (A₂). Abaixo desta temperatura o índice vai subindo até alcançar a curva inicial (gráfico 3) e os tempos necessários para atingi-la são inversamente proporcionais à temperatura

de resfriamento (gráfico 4). Encontrou-se que a 31°C a passagem é instantânea e que a 47-48°C ela não mais se verifica. A mesma estabilidade da massa fundida até 47-48°C foi tam-



bém verificada nos gráficos volume-temperatura (gráfico 5). Os pontos obtidos pelas leituras da coluna no capilar durante o abaixamento da temperatura, desde 67°C (T_2) até 47°C (T_1), formam um prolongamento à reta de variação de volume da massa fundida. Mas já à temperaturas um pouco menores de 47°, a coluna de mercúrio abaixa, embora muito vagarosamente, até pontos inferiores ao prolongamento da reta de fusão das cadeias. Porém quando se regula o sistema para 30°C o abaixamento da coluna no capilar se processa rapidamente, chegando quase a alcançar um ponto pertencente à curva inicial da fase alfa. Depois do aquecimento à 67°C somente

se pôde obter valores de densidade idênticos aos da fase alpha quando se operar um resfriamento lento no sistema até a temperatura normal. Partindo agora da fase alpha à 30°C (A), por exemplo, aquecendo-se à qualquer velocidade, até temperatura mais baixa que 67°C, estacionando-se em um ponto qualquer e abaixando-se a temperatura, obtem-se uma curva que passa pelo mesmo caminho, mas no sentido inverso.



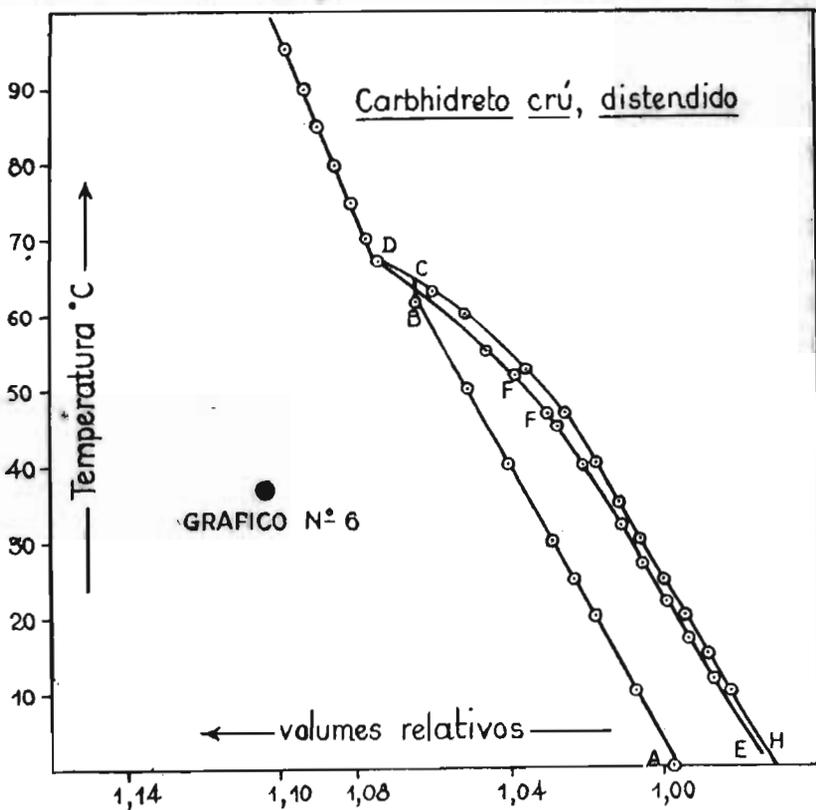
Um fenômeno básico para a hipótese a ser lançada adiante, aparece quando o sistema é aquecido à 70°C, resfriado bruscamente abaixo de 30°C por alguns minutos e em seguida aquecido entre 45 e 62°C. No gráfico 5 tem-se a curva obtida nessa operação (curva HL).

Vê-se que a flexão a 45° (n) corresponde ao P. F. dos cristais e a flexão em 62° ao P. F. das cadeias da fase beta. Aumentando-se a temperatura da substância bruscamente resfriada, obteve-se um curva correspondente a volumes maiores que os apresentados pelo aquecimento a partir das condições nor-

mais. Quando o aquecimento de 45 até 62° fôr rápido, da ordem de um grau em cada dois minutos, a curva encontrará, à 62° (H), o prolongamento da reta da massa fundida. Mas si se mantiver constante uma temperatura de 54°, por exemplo, a coluna de mercúrio vai abaixando aos poucos até encontrar a curva de equilíbrio estável em tal temperatura.

Estudo do polimorfismo no carbhidreto submetido a prévia distensão

Partiu-se da substância recém-coagulada. A amostra foi aquecida a 80°, resfriada rapidamente a 30-40°C e distendida a 2000% do comprimento primitivo. No gráfico 6 vêem-se as



curvas representativas das relações entre volume e temperatura. A curva inferior (AB) corresponde aos volumes da amostra distendida nas condições mencionadas. A projeção dos valores volume-temperatura de 0 à 62° forma uma linha reta. Desta temperatura até 65° (C) o coeficiente de dilatação quase se anula; aumenta de 65 à 67° (CD) e depois torna-se constante. Resfriando-se lentamente a massa fundida e aquecendo-se 24 horas depois obteve-se uma linha reta até 47°C (EF). Acima desta temperatura o coeficiente aumenta até 67°C. De 67° em diante obtem-se pontos coincidentes com os da massa fundida, da amostra inicial. A curva superior (HD) corresponde aos valores dos volumes da fase alpha do gráfico I, que também coincide a partir de 67° com a curva da amostra submetida a prévia distensão. A curva inferior (ABCD) representa o comportamento, em relação ao calor, da fase beta préviamente distendida. A curva média (EFD) está indicando que se forma uma mistura das formas alpha e beta, quando o resfriamento é lento.

TABELA N.º 3

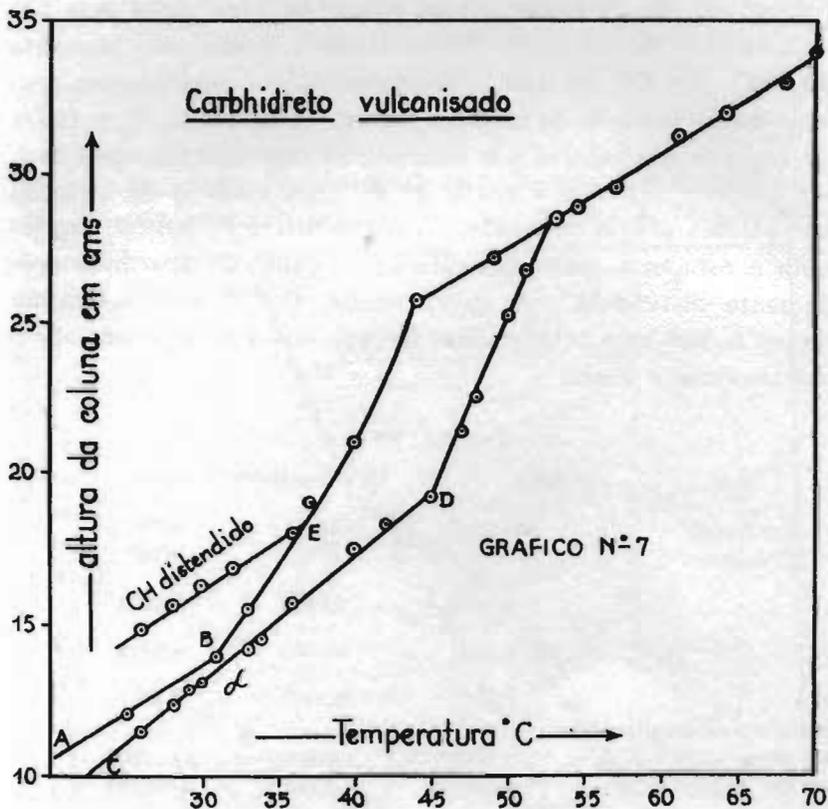
Fase	alpha	beta distendida	alpha (maior parte) + beta
P. F. cristais	47-48°C	58°C	47°C
P. F. cadeias		67°C	67°C
D ₁ ²⁵	1,0282	0,9644	0,9931
D ₁ ⁰	0,9741	0,9465	0,9712
D ₁ ⁰⁷	0,9061	0,9061	0,9061
Coeficientes de dilatação			
De 0° à 47°	0,000970	0,000739	0,000881
De 67° à 100°	0,000729	0,000692	0,000691

Nesta mistura predomina quase totalmente a modificação alpha. Na tabela n.º 3 aparecem algumas das constantes calculadas do gráfico VI.

AMOSTRAS VULCANISADAS. Quando se trabalha com o carbhidreto vulcanizado o fenômeno do polimorfismo também

pode ser observado, mas todas as constantes são diferentes das apresentadas pelo produto crú. Os pontos de fusão dos cristais dependem do grau de vulcanização e das fórmulas empregadas.

O ponto de fusão da fase alpha cristalizada aparece a 45°C (D) em vez de 47°C, mas é provável que tal abaixamento tenha se produzido devido à mistura com a phase beta (gráfico n.º 7).

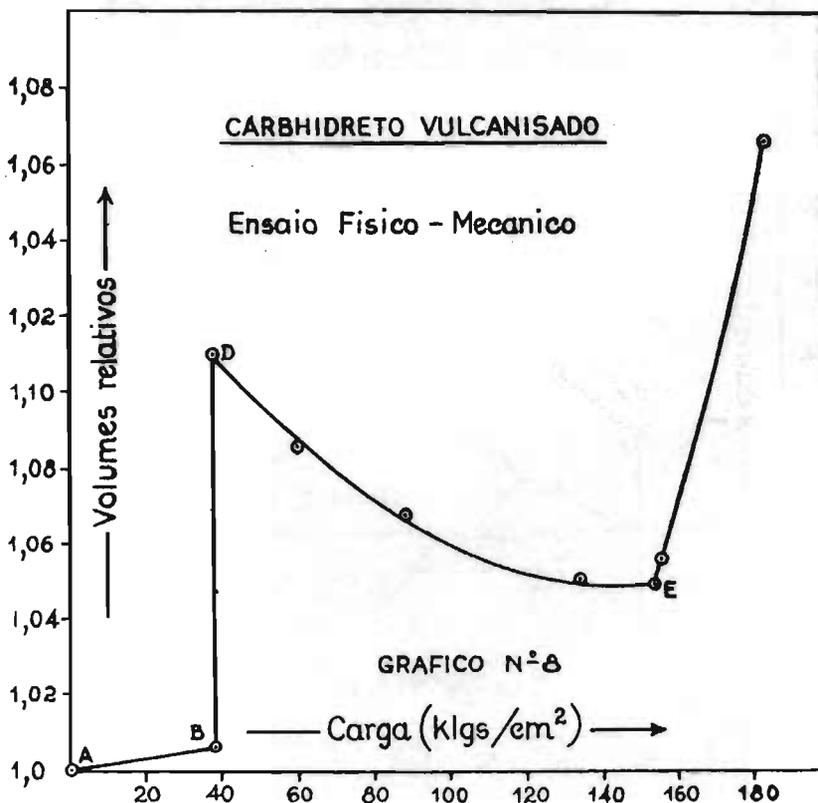


O ponto de fusão da fase beta não distendida, que se obtém pelo aquecimento e resfriamento brusco abaixo de 30°, aparece nas amostras vulcanizadas entre 31-32°C (B). No caso em que as variações de volume são observadas em amostras vulcanizadas distendidas previamente a 450', o ponto de fusão da fase beta é de 36° (E) em vez de 31-32°C.

Tem-se em seguida uma tabela com as constantes físicas das fases encontradas para o produto vulcanizado.

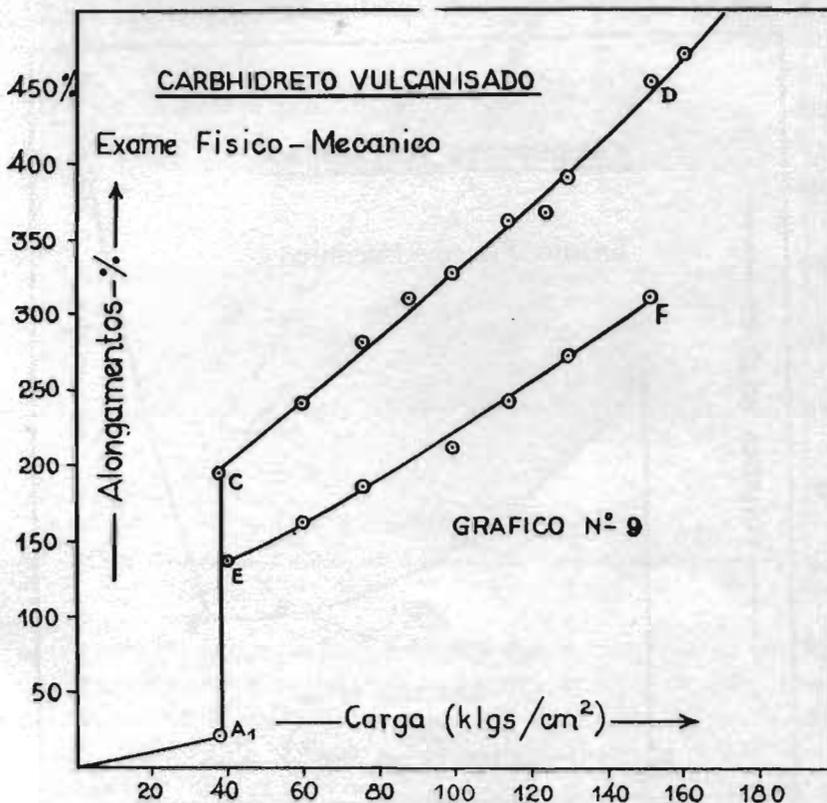
fase	alpha	beta	beta previamente distendida
D_4	1.026	1.023	1.017
Ponto de fusão	45°	31-32°	36°
Coeficientes de dilatação			
da fase cristalisada ..	0,001032	0,000883	0,000859
fase fundida	0,000681	0,000681	0,000681

ENSAIOS FÍSICO-MECÂNICOS. Foram realizadas experiências para observação do polimorfismo através da distensão do carbhidreto vulcanizado. A fase alpha mostra-se resistente até uma tensão de 38 kilogramas/cm² (AB), possuindo então um alongamento de 20% (gráfico 8). Mas nesta condi-



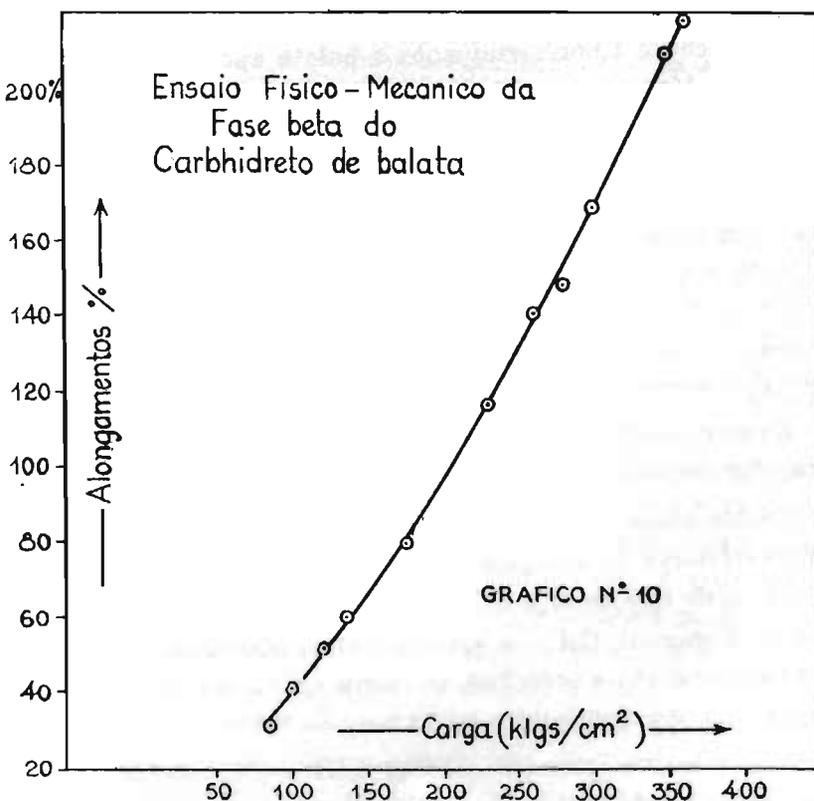
ção encontra-se num estado meta-estável e por meio de uma fraca compressão, normal a direção da distensão, transforma-se na fase beta, produzindo grande variação de volume (BD). Como se vê há inicialmente uma diminuição do volume da forma beta mas a partir de certo ponto (E) o volume cresce até o rompimento da amostra.

O polimorfismo do carbidreto vulcanizado pode ser ainda observado pela relação carga-alongamento. A 38 kilos/cm² produz-se um brusco aumento do alongamento (A₁) devido à mudança de fase (gráfico 9). A curva superior (CD), até certo ponto, é semelhante à da borracha, embora o estado de agregação dos dois carbidreto seja bem diferente. A linha inferior (EF) indica as deformações permanentes produzidas na amostra pelas diversas cargas.



Estas deformações são devidas ao aumento progressivo da cristalização ao longo das cadeias e são tanto mais profundas quanto maior a tensão aplicada ao sistema.

Como na fase beta se tem uma substância de caráter diverso, as relações carga-alongamento devem ser apresentadas tomando-se como unidades o comprimento e a área da seção da amostra no ponto de transição das fases. No gráfico 10 aparece a curva alongamento-tensão apresentada pela forma beta do produto vulcanizado.



DISCUSSÃO E CONCLUSÕES. De um modo geral há concordância em todas as constantes dos dois carbhidretos estudados. As pequenas variações que aparecem podem ser atribuídas aos erros experimentais e à tendência extrema destas

substâncias à oxidação, muito embora tenham sido isoladas do material bruto com cuidados especiais. À base destas provas experimentais pode-se concluir o seguinte: Os carbhidretos do latex de *Mimusops bidentata* D. C. e de *Ecclinusia balata* Ducke são idênticos.

Comparando-se, nas condições normais, as propriedades dos carbhidretos das balatas e da borracha constatam-se grandes diferenças, provenientes principalmente do estado de agregação:

A borracha é amorfa enquanto a balata apresenta estrutura cristalina. Mas comparando as propriedades da balata acima de 47° com as da borracha, as diferenças são mínimas. Na balata crúa aparece uma elasticidade semelhante à da borracha, embora bastante mascarada por alta plasticidade. Borracha e balata vulcanizadas tornam-se indistintas acima da temperatura de fusão dos cristais da balata.

De outro lado borracha cristalizada por resfriamento prolongado ou por distensão mostra-se semelhante à balata nas condições normais.

Existem portanto nas duas substâncias, os mesmos estados de agregação, mas em diferentes territórios de temperatura.

Consideradas nas condições normais há maior semelhança entre os estados de agregação da balata e de certos elastômeros sintéticos, do que entre a balata e a borracha. Thiokol A, Neopren E, Neoprena GN e a própria balata apresentam cristalização à temperatura ordinária, enquanto que a borracha natural e a maioria dos elastômeros sintéticos são tipicamente amorfos.

Pela interpretação dos gráficos I, II e III, conclue-se que a estrutura cristalina da fase alpha das balatas é estável até 47-48°C. Mas nesta temperatura as ligações entre as moléculas se enfraquecem e as cadeias filiformes tornam-se livres. À 47-48°C tem-se portanto o ponto de fusão dos cristais da forma alpha.

O fato do coeficiente de expansão aumentar até 47° e depois continuar constante até 53° é sinal de que a fase alpha ainda é estável no estado amorfo desde 47 até 53°C.

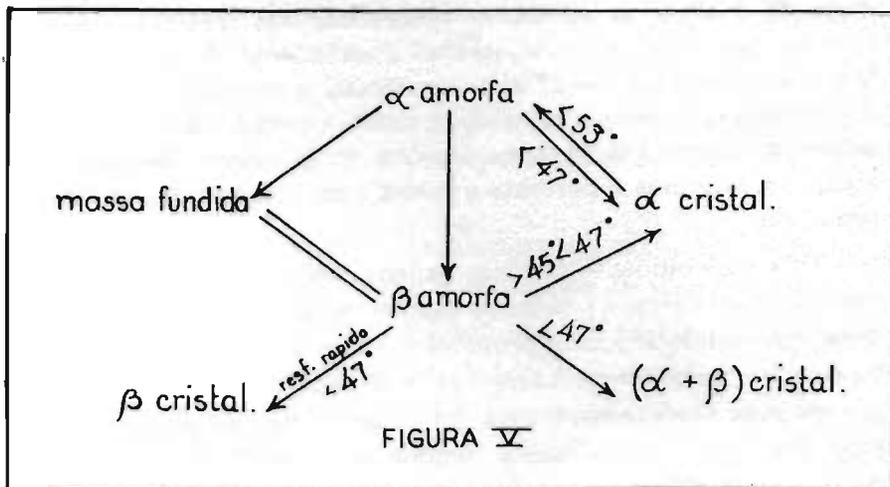
O sucessivo aumento entre 53 e 67°C do coeficiente de expansão, ao lado de outros fenômenos já mencionados (discussão em torno do gráfico 5) conduz ao estabelecimento de uma hipótese de que tais variações contínuas do coeficiente sejam produzidas por uma transformação íntima na estrutura das cadeias que vão passando da configuração alpha à configuração beta no aumento gradativo da temperatura. A cada temperatura corresponde um determinado equilíbrio entre as duas fases, que se acha a 53° quase totalmente deslocado para a fase alpha. A 67° a fase alpha desaparece.

O aumento regular e gradativo do volume da fase alpha entre 53 e 67° e as oscilações observadas nas mesmas condições na fase beta, indicam não só a existência de um equilíbrio entre as duas fases, neste território, como uma alteração do conteúdo de energia interna do sistema, endotérmica na passagem de alpha à beta e exotérmica na passagem de beta a alpha. A fase beta é portanto a forma mais rica em energia interna.

Três possibilidades teóricas podem explicar tais equilíbrios entre as duas fases: 1) todas as cadeias possuem a mesma grandeza molecular, sendo a proporção entre as duas fases constante para cada temperatura; 2) o carbhidreto é constituído por cadeias que formam uma série de grandezas moleculares diferentes e à medida que a temperatura aumenta as cadeias de menor grandeza vão se transformando na fase beta; 3) as moléculas pódem ter ou não a mesma grandeza molecular e as mudanças de fase se processam gradativamente dentro das próprias cadeias isoladas, de modo que em cada temperatura, as extremidades de uma certa molécula, por exemplo, possuem a configuração beta e a parte central a configuração alpha.

Existe entre 53 e 67° uma e uma só curva cujos pontos correspondem ao equilíbrio estável entre as fases alpha e beta. Em todos os outros pontos fóra da curva o equilíbrio é meta-estável.

Aquecendo qualquer uma das fases do carbhidreto cristalizado verifica-se a fusão dos cristais e o estabelecimento de um equilíbrio entre a fase alpha e a fase beta. Mas partindo-se da massa fundida final nunca se chega a um equilíbrio entre as duas fases amorfas (gráficos 3 e 5). A massa das cadeias fundidas é estável até 47° e somente abaixo desta temperatura se transforma no estado cristalino, adquirindo configuração alpha, beta ou uma mistura de alpha e beta conforme as condições do resfriamento. Na figura n.º 5 tem-se simbolização de tais equilíbrios. Si se aquecer o carbhidreto acima de 67° e resfriar à uma temperatura entre o P. F. das duas formas, há um deslocamento total do equilíbrio para a fase alpha cristalizada. Esse esquema indica portanto a possibilidade de preparação da fase alpha pura. A fase beta cristalizada é instável; contudo a pas-



sagem à forma alpha é muito lenta e provavelmente não total, devido a impedimentos provocados pela própria rede cristalina da fase alpha em mistura com a fase beta.

A transformação da massa fundida na fase beta cristalina pelo resfriamento rápido e na fase alpha pelo resfriamento lento é um indício de que a massa fundida é constituída pela fase beta. No resfriamento rápido não há tempo suficiente para libertação de energia, provocando-se uma espécie de con-

gelamento que inibe a isomerização das cadeias. O sistema atinge o território de cristalização com um conteúdo de energia interna maior que o da fase alpha e então cristaliza a forma beta, meta-estável mais rica em energia interna.

Os carbhidretos das balatas mostram pontos de fusão a temperaturas mais altas quando submetidos à uma prévia distensão. A fase beta distendida a 2.000% funde a 58°C. Este valor à primeira vista é paradoxal, pois já foi evidenciado que a fase beta tendo um conteúdo de energia interna maior deveria fundir à temperatura mais baixa que a fase alpha. Neste caso o aumento no ponto de fusão é provocado por uma diminuição na entropia devida à modificação da estrutura, processada no alongamento.

Balata e borracha apresentam reação diferente quando submetidas à distensão: na borracha as moléculas aumentam a sua agitação térmica e se produzem pequenas mudanças internas na energia potencial. Cessada a aplicação da força exterior a agitação térmica obriga o sistema a retomar uma posição mais estável. No final a borracha sofre uma deformação parcialmente proporcional ao equilíbrio estabelecido durante a distensão, entre as formas cristalizada e amorfa. Mas nos carbhidretos das balatas há um fenômeno quase oposto: as moléculas também se alinham paralelamente na distensão, mas se estabelece uma cristalização em todo o encadeamento das novas moléculas formadas por alterações nos ângulos de valências dos átomos de carbono. Surgem novas forças de atração intermoléculas produzindo um estado de agregação em que a liberdade de movimento das moléculas desaparece e a agitação térmica se torna incapaz de desfazer o novo estado de equilíbrio do sistema, correspondente à fase beta distendida.

Os carbhidretos vulcanizados também sofrem modificações na estrutura quando submetidos à ação do calor ou a forças externas. Mas neste caso devido às pontes de enxofre que aprisionam as moléculas filiformes, os graus de liberdade tornam-se reduzidos e as transformações se dão lentamente ou muitas vezes não se processam. Por isso tornou-se possível

determinar o ponto de fusão da fase beta, instável nas condições normais. Como era de se esperar, ela funde à temperatura mais baixa que a fase alpha: P. F. da fase beta vulcanizada = 31-32°C. O abaixamento do ponto de fusão da fase alpha de 47 para 45°C depois da vulcanização, provavelmente provocado pela presença da fase beta em mistura, indica ainda assim que a reação do enxofre com o carbhidreto não produz com relação ao calor, grandes alterações na estabilidade dos cristais.

Uma distensão de 450% na fase beta vulcanizada provoca, identicamente, um aumento do ponto de fusão de 31-32°C para 36°C. As causas são as mesmas que as verificadas para a balata crua.

O comportamento do carbhidreto vulcanizado à aplicação de forças externas também evidencia a polimorfismo da balata. A fase alpha torna-se instável quando submetida à distensão, processando-se um rearrançamento das moléculas que sofrem alterações na estrutura e na entropia: A balata adquire um volume muito maior ao passar da fase alpha à fase beta. Com o aumento da força externa a fase beta recém-formada reage produzindo um alinhamento regular das moléculas, acompanhado de cristalização progressiva em toda a extensão das cadeias. Quando a tensão atinge 360 kgs/cm² os próprios cristais se rompem, alcança-se o limite de resistência das cadeias e dá-se a ruptura do carbhidreto.

De outro lado a enorme alteração na deformação permanente, apresentada pelo carbhidreto vulcanizado, após uma prévia distensão, indica mais uma vez, que a balata não se comporta identicamente à borracha, mas que reage à força, com uma transformação profunda na natureza íntima de sua estrutura.

Parte Experimental

Preparação do Carbhidreto puro. As amostras foram lavadas no moinho Thropp. Este aparelho é munido de dois cilindros estriados que giram em sentido e velocidade diferentes de modo a malaxar a amostra. As impurezas são elimina-

das durante a operação, por meio de água proveniente de um chuveiro localizado acima dos rolos em movimento. Depois desta lavagem as lâminas foram passadas para uma estufa a 36°C, onde permaneceram até secagem completa. Em seguida procedeu-se à extração exaustiva das resinas num sistema Soxhlet, durante 10 horas, empregando-se acetona como dissolvente. O resíduo ainda em forma de lâmina e contendo na sua quase totalidade o carbhidreto insolúvel na acetona, foi purificado empregando-se o seguinte processo aconselhado por Kemp (11): Dissolução do carbhidreto em clorofórmio puro; lavagem com água até clareamento da solução; adição vagarosa de acetona até precipitação do carbhidreto; lavagem do precipitado com mistura de acetona e clorofórmio; redissolução e reprecipitação nas mesmas condições e remoção do dissolvente, na operação final de secagem, por meio de uma corrente de gás carbônico à temperatura de 50°C.

Preparação do Carbhidreto crú distendido. Seguiram-se de um modo geral as prescrições adotadas por Fuller (8). As amostras foram cortadas em fios de 2 mm de espessura por 2 mm de largura, aquecidas durante 5 minutos em água à 80°C, retiradas e imediatamente distendidas a cerca de 2.000% do comprimento primitivo. Repetiu-se por três vezes o processo de imersão e distensão.

Mistura e vulcanização. A fórmula de composição adotada foi a seguinte: Carbhidreto da balata — 92%; Óxido de Zinco — 1%; Ácido Estearico — 1%; Diphenil Guanidina — 0,5%; Mercaptobenzothiazol — 0,5% e Enxôfre — 5%.

A mistura foi feita num moinho Thropp de cilindros lisos, tipo semi-industrial. Submeteu-se a amostra à uma mastigação prévia nos cilindros em rotação contínua, até ao amolecimento. Em seguida os ingredientes foram adicionados na ordem acima. Decorridas 16 horas do momento da mistura, as lâminas foram passadas para moldes apropriados. Estes foram prensados entre placas metálicas. Vulcanizou-se durante 20 minutos a 121°C e 1000 lbs/polg². A lâmina vulcanizada foi

retirada do molde e em seguida resfriada bruscamente pela imersão em água à temperatura normal.

Distensão do Carbhidreto Vulcanisado. Espécimens de 0,2 x 1,0 x 1,5 cms., foram presos pelas extremidades em dois grampos da máquina Scott para provas de tensão. Submeteram-se estas lâminas à uma distensão de 450% do comprimento primitivo durante 10 horas.

Medida de Densidade das Amostras. A determinação da densidade foi feita pelo método hidrostático, utilizando-se uma balança sensível a 0,1mg. As amostras foram inicialmente comprimidas, na temperatura ordinária, durante 15 minutos a 250 lbs/polg², com o fim de evitar retenção de bolhas de ar no seu interior e diminuir a rugosidade da superfície externa. Trabalhou-se com 0,15 a 0,3 g. da amostra em cada determinação.

Como as balatas apresentam densidade menor que a água, tornou-se necessário um submersor. Empregaram-se para tal fim lâminas de vidro de 0,15 a 0,20 g., ligadas a um fio de platina de 0,15mm. de diâmetro. O submersor foi preso pela extremidade livre do fio de platina a um dos ganchos da balança. Pesou-se o sistema introduzido em água distilada contida num cilindro de vidro. Adaptou-se ao submersor a amostra de peso conhecido e fez-se nova pesagem do sistema introduzido na água.

Com o fim de evitar a inclusão de bolhas de ar foram adicionadas à água, duas gotas de "Wetting-agent". O ar remanescente na superfície da amostra foi eliminado com os dedos.

A partir dos valores das três pesagens, da temperatura da amostra e da água e dos coeficientes de dilatação (determinados pelo método descrito adiante) calculou-se a densidade da amostra na temperatura de 25°. O desenvolvimento das operações de cálculo obedeceu à seguinte marcha:

A = peso da amostra no ar; B = peso do submersor na água; C = peso da amostra + peso do submersor na água;

D = peso da amostra na água; E = peso da água deslocada pela amostra; F = densidade da água à t°C; G = volume de água deslocada = volume da amostra à t°C; H = volume de uma grama da amostra à t°C; I = media do volume de uma grama; J = coeficiente de dilatação da amostra; K = volume de uma grama à 25°C; L = densidade à 25°C. Seguem os resultados obtidos para o carbhidreto crú não distendido.

Carbhidreto	Mimusops Eidentata	Ecclinusia balata
A	0,2421 g	0,1800 g
B	0,1793 g	0,1830 g
C	0,1667 g	0,1729 g
D	0,0126 g	0,0101 g
E	0,2547 g	0,1901 g
(28°) F	0,99626	0,99626
(28°) G	0,2557 cc	0,1908 cc
(28°) H	1,0562 cc	1,0600 cc
I	1,0581	1,0637
J	0,000970	0,000977
K	1,0550	1,0606
L = D ₄ ²⁵		0,943

O volume da amostra à 25°C foi obtido pela seguinte fórmula: $V_{25} = V_t [1 \pm \alpha (t_2 - t_1)]$; onde: V_{25} = volume da amostra à 25°C; V_t = volume da amostra na temperatura da medida; alpha = coeficiente de dilatação cúbica do carbhidreto; t_2 = temperatura da amostra durante a pesagem; $t_1 = 25^\circ\text{C}$. Adotou-se o mesmo método hidrostático também para a determinação da densidade das outras amostras.

Determinação do coeficiente de expansão cúbica. As variações de volume foram determinadas em dilatômetros análogos ao descrito por Bekkedahl (1). Construiu-se o aparelho soldando um tubo capilar de 0,025 à 0,030 cm² de área interna por 45 cm. de comprimento a um tubo de vidro de 1,8 cm. de diâmetro interno por 15 cms. de comprimento.

Adotaram-se cuidados especiais na preparação do dilatômetro. Introduziu-se no bulbo uma ampola para evitar aqueci-

mento da amostra durante a soldagem dos vidros e reduzir o volume a ser ocupado pelo mercúrio.

Retirou-se o ar do dilatômetro por meio de uma bomba de vácuo ligada à extremidade livre do capilar durante 3 horas. O mercúrio foi introduzido em seguida até encher o bulbo e alcançar altura conveniente no capilar. Pelas pesagens anterior e posterior a esta operação obteve-se o peso do mercúrio. Os volumes deste nas diversas temperaturas foram extraídos da tabela de Thiessen e Sheel. As medidas das variações de volume foram realizadas num banho de água contendo um cilindro de vidro com o dilatômetro. Usou-se para controlar a temperatura um termostato sensível à 0,1°C permitindo constância ou variações de temperatura a diversas velocidades. As variações de volume observadas no intervalo de 0 a 100°C, foram projetadas em gráficos e destes calculados os volumes da amostra nos diversos pontos da curva. Conhecidas as densidades da amostra e do mercúrio, chegou-se aos valores dos coeficientes de dilatação da balata a qualquer temperatura. Como exemplo dos cálculos feitos em todas as experiências, será dada a determinação do coeficiente de dilatação da fase alpha do carbhidreto de *Mimusops bidentata*.

Pêso do mercúrio contido no dilatômetro = 271,926 g; Pêso da amostra = 4,9512 g; volume de uma grama da amostra = 1,0581 cc; volume da amostra no dilatômetro = 5,2389 cc; área do capilar = 0,029569 cm²; variação da altura na coluna de mercúrio do capilar de 28 à 47°C = 5,61 cms; variação do volume total de 28 à 47°C = 0,16588 cc; variação do volume de mercúrio de 28 à 47°C = 0,06934 cc; variação do volume da amostra = 0,09654 cc; variação de volume de 28 à 47°C em 1 cc da amostra = 0,0184276 cc; coeficiente de dilatação da amostra (1°C) = 0,0009699.

Medidas do índice de refração. Amostras do carbhidreto crú foram prensadas na temperatura ordinária, à 1.000 lbs/plg², durante um tempo suficiente para produzir lamínulas de 0,10 à 0,15 mm. de espessura. Espécimens retangulares de tais lamínulas, cortadas em dimensões convenientes foram colocados entre os prismas de um refratômetro Abbe.

Para regular a temperatura fez-se a circulação pelo refratômetro, de uma corrente de água proveniente de banho à temperatura controlada por um termostato. As leituras dos índices de refração foram feitas somente quando o termômetro adaptado entre os prismas acusava temperatura constante por vários minutos. Assim se assegurou uma precisão de 0,1°C nas determinações.

Provas físico-mecânicas. Os ensaios de resistência à tração foram feitos numa máquina Scott, construída para testes físico-mecânicos em borracha, segundo as exigências do Physical Testing Committee D-11, A.S.T.M.

A amostra presa pelas extremidades em dois grampos do sistema de tração foi distendida com velocidade constante. Os valores de tensão, correspondentes à determinados alongamentos, foram registrados em papel milimetrado, por meio de um sistema eletro-mecânico do aparelho. Demarcou-se antes da prova um espaço de 5 cms. na superfície da lâmina. Todas as determinações foram realizadas considerando as alterações produzidas na extensão desse setor. As medidas de comprimento foram feitas com uma régua graduada e as da espessura e largura com um paquímetro exato a 0,01 mm. Com os resultados destas medidas calcularam-se os volumes da amostra submetida às várias condições de tensão.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece sensibilizado ao Sr. Socrates Bomfim, de Manáos, Est. Amazônas, pelo fornecimento das amostras de Balatas e à Stra. Yedda Henriques, de Belém, Pará, pelo valioso auxílio prestado na realização das experiências.

SUMARIO

Provou-se a identidade existente entre os carbhidretos contidos no latex de *Mimusops bidentata* e *Ecclinusia balata* Ducke. Confirmou-se por meio da variação de volume e do índice de refração, a existência do polimorfismo nestes carbhidretos. Foi verificado que a fase alpha "cristalizada" é a forma estável

nas condições ordinárias e a fase beta fundida a forma estável acima de 67°C. Também a fase beta pode aparecer cristalizada nas condições ordinárias; encontra-se, porém, num estado meta-estável e possui P. F. mais baixo.

Lançou-se uma hipótese de que quando se parte da temperatura normal, as duas fases coexistem em equilíbrio, no território entre 53 e 67°C e as proporções dependem da temperatura.

Por meio do índice de refração foi verificado que, partindo-se de 67°C e abaixando-se a temperatura, a fase fundida permanece estável até 47°.

Os estudos da variação do volume indicaram que a fase beta é instável nas condições ordinárias. Pelas investigações com o dilatômetro provou-se que o P. F. das balatas passa a ser sensivelmente mais alto depois da distensão, tanto no produto cru como no vulcanizado. Foi evidenciada, por meios físico-mecânicos, a natureza diversa entre balata e borracha, no comportamento apresentado à forças externas.

SUMARY

The identity between the hydrocarbons of the latex of *Mimusops bidentata* D. C. and *Ecclinusia balata* Ducke was proved and the polymorphism of these hydrocarbons was ascertained through refractive and volumetric variations with temperatures.

It was also found that the crystallized "alpha" phase is the stable form under normal conditions and the melted "beta" phase the stable form above 67°C. The "beta" phase may also appear cristallized under normal conditions; it may be found, however, in a meta-stable form having a lower M. P.

A hypothesis is made that, beginning with the normal temperature, the two phases may exist together at the same time between 53 and 67°, the proportions depending on temperature.

Through refractive index it has been ascertained that when starting from 67° to a lower temperature the melted phase remains constant up to 47°C.

Studies on volumetric variation showed that the "beta" phase is not stable under normal conditions.

Through investigations carried out with a dilatometer, the author concluded that the M. P. of balata whether raw or vulcanized becomes considerably higher after stretched.

After physical tests the author reached certain conclusions about the differences which exist between balata and rubber in their behavior to external factors.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Bekkedahl, N., *J. Research Natl. Bur. Standards*, 13, 411 (1934).
- (2) Bekkedahl, N. e Matheson, H., *J. Research Natl. Bur Standards*, 15, 503, (1935).
- (3) Bekkedahl, N. e Wood, Lawrence A., *Ind. Eng. Chem.*, Volume 33, pg. 381 (1941).
- (4) Bruni, G. e Natta, G., *Atti dela Reale Academia Nazionale dei Lincei*, 6th series, vol. 19, n.º 4, pg. 206, (1934) e *Rubber Chem. Tech.*, vol. VII, n.º 4, pg. 603 (1934).
- (5) Calmont, Aristides, *Produto gutiferos da Amazonia*, pg. 13 (1939).
- (6) Caspari, W. A., *J. Chem. Soc.*, 105, 2139 (1914).
- (7) Clark, G. L., *Ind. Eng. Chem.*, 18, pg. 1131 (1926).
- (8) Fuller, C. S., *Ind. Eng. Chem.*, V. 28, n.º 8, pg. 908 (1936).
- (9) Gehman, S. D., *Chem. Rev.*, 26, 203 (1940).
- (10) Hopff, H. e Susich, G. V., *Revue Generale du Caoutchouc*, V. 7, n.º 65, pg. 23 (1930); *Kautschuk*, V. 6, n.º 11, pg. 234 (1930) e *Rubber Chem. Tech.*, V. 14, n.º 1, pg. 75 (1931).
- (11) Kemp, A. R., *Proceedings of the Rubber Tech. Conf.*, pg. 68 (1938)
- (12) Le Cointe, P., *A Amazonia Brasileira*, Vol. III, pg. 49 (1934).
- (13) Le Cointe, P., *A Amazonia Brasileira*, Vol. III, pg. 133 (1934).
- (14) Memmler, K., *Science of Rubber*, pg. 168 (1934).
- (15) Meyer, K. H., *Natural and Synthetic high polymers*, Vol. IV, pg. 128 (1942).
- (16) Meyer, K. H., *Natural and Synthetic high polymers*, Vol. IV, pg. 133 (1942).

- (17) Meyer, K. H., *Natural and Synthetic high polymers*, Vol. IV, pg. 134 (1942).
- (18) Meyer, K. H., *Natural and Synthetic high polymers*, Vol. IV.
- (19) Pickles, S. S., *J. Chem. Soc.*, 97, 1088 (1910).
- (20) Rossem, A. von, e Lotichius, K. L., *Kautschuk*, Vol. 5, 2 (1929) e *Rubber Chem. Tech.*, 2, 3, 378 (1929).
- (21) Smith, W. H., e Saylor, C. ., *J. Research Nat. Bur. Standards*. 21, 257 (1938).
- (22) Staudinger, H. e Fischer, K. L., *J. für Praktische Chemie*, Vol. 157, n.º 1—3 (1940) e *Rubber Chem. Tech.*, Vol. XV, n.º 3 (1942).
- (23) Thiessen, P. A. e Kirsch, W., *Die Naturwissenschaften*, Vol. 26. n.º 24—25 (1938) e *Rubber Chem. Tech.*, Vol. XII, n.º 1, pg 12 (1939).

