

**CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E ÓTICA DE MATERIAIS
COMPÓSITOS CONSTITUIDOS POR PDMS-PARAFINA E
PDMS-CERA DE ABELHA**

ELDER GULICK GIOVANETTI

Dissertação apresentada à Escola Superior de Tecnologia e Gestão para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Industrial no âmbito da Dupla Diplomação com a Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Trabalho realizado sob orientação de:
Professor Dr. João Eduardo Pinto Castro Ribeiro
Professor Dr. Roger Navarro Verastegui

BRAGANÇA

2020

**CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E ÓTICA DE MATERIAIS
COMPÓSITOS CONSTITUIDOS POR PDMS-PARAFINA E
PDMS-CERA DE ABELHA**

ELDER GULICK GIOVANETTI

Dissertação apresentada à Escola Superior de Tecnologia e Gestão para obtenção do Grau de
Mestre em Engenharia Industrial no âmbito da Dupla Diplomação com a Universidade
Tecnológica Federal do Paraná

Trabalho realizado sob orientação de:
Professor Dr. João Eduardo Pinto Castro Ribeiro
Professor Dr. Roger Navarro Verastegui

BRAGANÇA

2020

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de começar agradecendo a Deus por me possibilitar chegar até aqui.

Em seguida gostaria de agradecer:

A minha família por todo o apoio financeiro e psicológico, em especial meu irmão Elvis.

Ao Instituto Politécnico de Bragança e a Universidade Tecnológica federal do Paraná pela parceria formada de dupla diplomação.

Aos meus orientadores João Ribeiro e Roger Verastegui, por todos apoios, conhecimentos e experiências vividas.

Ao Laboratório de Mecânica dos Fluidos e Hidráulica do Instituto Politécnico de Bragança, por fornecer espaço e material para realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Estruturas e Resistência dos Materiais do Instituto Politécnico e sua responsável Luísa por auxiliar no ensaio de tração.

Ao Departamento de Engenharia Textil da Universidade do Minho, pela utilização dos equipamentos laboratoriais para a realização dos ensaios experimentais de molhabilidade e espectrofotometria.

Ao mestrando Flamineo e mestre Andrews pelo apoio, dicas e realizações dos ensaios experimentais.

Aos meus amigos Christian e Washington por sempre estarem ao meu lado.

A todos aqueles que de alguma forma seja ela direta ou indireta me ajudaram na realização desse trabalho.

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação a todos aqueles que perderam alguém devido ao COVID-19.

Dedico também a todos aqueles que torcem por mim.

RESUMO

Esta dissertação de mestrado foi elaborada com o intuito de aquisição do grau de Mestre em Engenharia Industrial. Atualmente o ser humano dispõe de diversos materiais de construção para objetos. Cada material apresenta suas características e propriedades particulares, porém, com o grande desenvolvimento tecnológico no decorrer dos anos, torna-se necessário a descoberta e caracterização de novos materiais.

Visto isso, neste trabalho pretende-se caracterizar o comportamento mecânico e ótico de materiais compósitos com características hiperelásticas. Um compósito feito a partir da mistura de Polidimetilsiloxano (PDMS) e pequenas quantidades de parafina e cera de abelha. Mais especificamente, os materiais utilizados foram o silicone *Sylgard 184*, a parafina pura e a cera de abelha com origem da região norte de Portugal.

Para a caracterização deste material, foram fabricados provetes no Laboratório de Mecânica dos Flúidos e Hidráulica do Instituto Politécnico de Bragança. Os provetes foram submetidos a alguns ensaios experimentais como de tração, espectrofotometria, inspeção visual, molhabilidade e dureza.

Nos resultados obtidos, os compósitos com cera de abelha e parafina tiveram uma menor resistência à tração do que o PDMS puro. Com o ensaio no espectrofotômetro foi possível avaliar a variação da transparência dos materiais analisados à temperatura ambiente e quando aquecido. Os materiais compósitos, à temperatura ambiente, apresentam-se opacos e quando aquecidos aumentam significativamente o seu índice de transparência, enquanto que, com o PDMS puro, a transparência mantém-se sempre elevada, independentemente da temperatura a que o ensaio foi realizado. Na inspeção visual notou-se que a mudança de transparência está diretamente relacionada com o material adicionado e seus pontos de amolecimento e fusão. Na molhabilidade é possível notar a variação do ângulo de contato com a adição de cera de abelha ou parafina, deixando o PDMS ainda mais hidrofóbico. E, por fim, no ensaio de dureza, verificou-se um aumento da dureza com a presença de parafina e uma redução com a cera de abelha, comparado com o material original na proporção recomendada.

Com este trabalho foi possível notar que outras propriedades e comportamentos podem ser obtidos a partir de misturas de pequenas quantidades de parafina e cera de abelha no PDMS.

Palavras-chaves: Polidimetilsiloxano, parafina, cera de abelha, tração, molhabilidade, espectrofotometria, dureza.

ABSTRACT

This master's thesis has the purpose of getting the Master's degree in Industrial Engineering. Currently the human being has several options of building materials for objects. Each material has its particular characteristics and properties, however, with the great technological development over the years, it is necessary to discover and characterize new materials.

Given this, this work aims to characterize the behavior of the mechanical and optical properties of composite materials with hyperelastic characteristics. A composite made from the mix of Polydimethylsiloxane (PDMS) and small amounts of paraffin or beeswax. More specifically, the materials used were Sylgard 184 silicone, pure paraffin and beeswax from northern Portugal.

To perform the characterization of this material, specimens were experimentally manufactured in the Laboratory of Fluid Mechanics and Hydraulics of the Polytechnic Institute of Bragança. The specimens were submitted to some tests such as traction, spectrophotometry, visual inspection, wettability and hardness.

The results obtained was that the composites with beeswax and paraffin had a lower tensile strength than the pure PDMS. With the spectrophotometer assay, it was possible to evaluate the variation of the transparency of the analyzed materials: at room temperature and when heated. Composite materials at room temperature are opaque and when heated significantly increase their transparency level, meanwhile, with pure PDMS, the transparency level is always high, regardless of the temperature that the test was performed. In visual inspection it was noted that the change in transparency is directly related to the added material and its softening and melting points. In wettability it is possible to notice the variation of the angle of contact with the addition of beeswax or paraffin, causing the PDMS to be even more hydrophobic. Finally, in the hardness test, there was an increase in hardness with the presence of paraffin and a reduction in hardness with beeswax, compared with the original material in the recommended proportion.

This work made possible to notice that other properties and behaviors can be obtained from mixtures of small amounts of paraffin and beeswax in the PDMS.

Keywords: Polydimethylsiloxane, paraffin, beeswax, traction, wettability, spectrophotometry, hardness.

ÍNDICE

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 | MOTIVAÇÃO..... | 1 |
| 1.2 | OBJETIVOS..... | 1 |
| 1.3 | ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO | 2 |
| 2 | ESTADO DA ARTE..... | 3 |
| 2.1 | POLÍMEROS | 3 |
| 2.1.1 | Polidimetilsiloxano..... | 4 |
| 2.1.1.1 | Sylgard 184..... | 5 |
| 2.2 | CERA DE ABELHA..... | 6 |
| 2.3 | PARAFINA | 7 |
| 2.4 | PDMS COM CERA DE ABELHA E PARAFINA | 8 |
| 2.5 | ENSAIOS | 10 |
| 2.5.1 | Ensaio de tração..... | 10 |
| 2.5.2 | Espectrofotometria | 13 |
| 2.5.3 | Inspeção visual | 15 |
| 2.5.4 | Molhabilidade e ângulo de contato | 15 |
| 2.5.5 | Dureza | 18 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 19 |
| 3.1 | FABRICAÇÃO DO PROVETES | 19 |
| 3.2 | ENSAIO DE TRAÇÃO..... | 21 |
| 3.3 | ENSAIO DE ESPECTROFOTOMETRIA | 22 |
| 3.4 | ENSAIO DE INSPEÇÃO VISUAL..... | 23 |
| 3.5 | ENSAIO DE MOLHABILIDADE | 24 |
| 3.6 | ENSAIO DE DUREZA..... | 26 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 28 |
| 4.1 | FABRICAÇÃO DOS PROVETES | 28 |
| 4.2 | ENSAIO DE TRAÇÃO..... | 30 |
| 4.3 | ENSAIO DE ESPECTROFOTOMETRIA | 40 |
| 4.4 | ENSAIO DE INSPEÇÃO VISUAL..... | 42 |
| 4.5 | ENSAIO DE MOLHABILIDADE | 43 |
| 4.6 | ENSAIO DE DUREZA..... | 44 |
| 5 | CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS | 46 |
| | REFERÊNCIAS..... | 48 |
| | ANEXO A..... | 52 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|------------|--|----|
| Figura 1: | Composição química de PDMS [5]..... | 4 |
| Figura 2: | Resultados para transmitância retirados do estudo [23]. | 9 |
| Figura 3: | Resultados para tensão-deformação retirados do estudo [23]..... | 9 |
| Figura 4: | Dimensões em mm, provete utilizado no ensaio de tração [27]. | 10 |
| Figura 5: | Demonstração para obtenção de módulo de elasticidade [2]. | 11 |
| Figura 6: | Comparativo entre curva de engenharia e real [1]. | 12 |
| Figura 7: | Comportamento tensão-deformação para polímeros [2]..... | 13 |
| Figura 8: | Luz, radiação eletromagnética [30]. | 14 |
| Figura 9: | Forças atuando em uma gota de água e ângulo de contato. | 16 |
| Figura 10: | Esquemático de classificação do material conforme ângulo de contato. | 17 |
| Figura 11: | Balança utilizada, retiradas de bolhas em PDMS com cera de abelha, retirada bolhas no molde. | 19 |
| Figura 12: | Procedimento de mistura para PDMS com 1% de cera de abelha. | 20 |
| Figura 13: | Máquina e <i>software</i> utilizado para o ensaio de tração uniaxial. | 21 |
| Figura 14: | Equipamento utilizado para ensaio de espectrometria. | 22 |
| Figura 15: | Posicionamento do provete no espectrofotômetro. | 23 |
| Figura 16: | Equipamento utilizado para medir o ângulo de contato..... | 25 |
| Figura 17: | Demonstração do posicionamento das gotas durante o ensaio. | 25 |
| Figura 18: | Dimensões (mm) e perspectiva de corpo de prova para dureza. | 26 |
| Figura 19: | Durômetro tipo A utilizado no ensaio. | 27 |
| Figura 20: | Falha PDMS com 2% de parafina. | 28 |
| Figura 21: | Tensão por deformação para PDMS 10:1..... | 32 |
| Figura 22: | Tensão por deformação para PDMS 10:2..... | 32 |
| Figura 23: | Tensão por deformação para PDMS 10:3..... | 33 |
| Figura 24: | Tensão por deformação para PDMS 10:1 com 1% de parafina. | 33 |
| Figura 25: | Tensão por deformação PDMS 10:1 com 1% de cera de abelha. | 34 |
| Figura 26: | Tensão por deformação PDMS 10:1 com 1% de parafina velho. | 34 |
| Figura 27: | Tensão por deformação PDMS 10:1 e 10:2..... | 35 |
| Figura 28: | Tensão por deformação PDMS 10:1 e 10:3..... | 35 |
| Figura 29: | Tensão por deformação PDMS 10:1 e PDMS 10:1 com 1% de cera de abelha. | 36 |
| Figura 30: | Tensão por deformação PDMS 10:1 e PDMS 10:1 com 1% de parafina. | 36 |
| Figura 31: | Tensão por deformação PDMS 10:1 e PDMS 10:1 com 1% de parafina velho..... | 37 |
| Figura 32: | Tensão por deformação PDMS10:1, 10:2 e 10:3..... | 37 |
| Figura 33: | Tensão por deformação PDMS 10:1 com 1% de parafina e PDMS 10:1 com 1% de parafina velho..... | 38 |
| Figura 34: | Tensão por deformação PDMS 10:1 com 1% cera de abelha e 1% de parafina..... | 38 |
| Figura 35: | Tensão por deformação PDMS 10:1 com 1% de cera de abelha e 1% parafina velho..... | 39 |
| Figura 36: | Tensão por deformação PDMS 10:2 e 10:3..... | 39 |
| Figura 37: | Força por deslocamento todos os provetes. | 40 |
| Figura 38: | Espectro de transmitância por comprimento de onda. | 41 |
| Figura 39: | Realização ensaio inspeção visual..... | 42 |
| Figura 40: | Demonstração de resultados obtidos: (a) PDMS 10:1; (b) Parafina; (c) Parafina velho; (d) Cera de abelha. | 43 |
| Figura 41: | Valores obtidos para medições..... | 44 |
| Figura 42: | Corpos de provas: (a) PDMS 10:1, (b) PDMS 10:1 com 1% de parafina e (c) PDMS 10:1 com 1% de cera de abelha. | 45 |
| Figura 43: | Demonstração do ensaio de dureza: (a) PDMS 10:1; (b) Parafina; (c) Cera de abelha..... | 45 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Propriedades do <i>Sylgard 184</i> por <i>Dow Corning</i> [12]. | 6 |
| Tabela 2: Relação entre comprimento de onda, cor absorvida e cor complementar [31]. | 14 |
| Tabela 3: Dimensões úteis analisada dos provetes | 29 |
| Tabela 4: Resultados apresentados para cada provete no ensaio de tração. | 30 |
| Tabela 5: Valores obtidos nas medições..... | 43 |
| Tabela 6: Dureza Shore A. | 45 |

LISTA DE SIGLAS

| | |
|-------------------|---|
| % | porcento |
| °C | graus celsius |
| cm ² | centímetros quadrados |
| GPa | giga pascal |
| kg | quilogramas |
| KV | quilovolts |
| mm | milímetros |
| mN | mili Newtons |
| MPa | mega pascal |
| mPa-s | milipascal (ou 10 ⁻³) por segundo |
| N | Newtons |
| N/mm ² | Newton por milímetros quadrados |
| nm | nanômetro |
| psi | libra força por polegada quadrada |
| UV | ultra violeta |
| VIS | visível |
| %T | porcentagem de transmitância |

1 INTRODUÇÃO

Materiais são substâncias com propriedades que as tornam úteis para construção de estruturas, dispositivos, máquinas e produtos. Os materiais sólidos são comumente classificados em três grupos: materiais metálicos, materiais cerâmicos e materiais poliméricos ou plásticos. Um quarto grupo que vem sendo incorporado na atualidade são os compósitos [1].

O desenvolvimento de muitas tecnologias, que tornam nossa existência mais confortável estão diretamente relacionadas com o acesso a materiais adequados. A descoberta de novos materiais ou a melhoria de suas propriedades é necessária para a ciência. Na seleção de materiais adequados um dos fatores determinantes é o seu custo [2].

Apesar do grande progresso dos últimos anos na ciência e engenharia de materiais, ainda existem desafios tecnológicos entre eles o desenvolvimento de materiais ainda mais sofisticados e especializados [2].

Os polímeros, na atualidade, são alvos de vários estudos devido à sua versatilidade, em especial o polidimetilsiloxano ou, mais conhecido, por PDMS, destaca-se pelas suas aplicações na área biomédica e mecânicas. Baseado neste contexto, o presente trabalho pretende caracterizar o comportamento mecânico de PDMS com a presença de pequenas porcentagens de parafina e cera de abelha, visto que as suas características mecânicas são pouco conhecidas.

1.1 MOTIVAÇÃO

A principal motivação deste trabalho é a caracterização mecânica e ótica de novos materiais compósitos que possam ser utilizados em aplicações muito específicas, nomeadamente, em filtros óticos cujo o índice de filtragem varie com a temperatura.

1.2 OBJETIVOS

O principal objetivo neste trabalho é efetuar a caracterização de algumas propriedades mecânicas e óticas de compósitos com comportamento hiperelástico, bem como, a influência da percentagem dos elementos desses compósitos nas propriedades referidas.

Como objetivo secundário, pretende-se verificar a variação de transparência do material com a mudança de temperatura.

Demonstrar, também, que, a partir da mistura de dois materiais simples e relativamente baratos, é possível obter propriedades distintas e que os possam tornar interessantes para determinadas aplicações.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

De forma a facilitar a leitura e organização do trabalho, este é dividido em cinco capítulos. Sendo o primeiro capítulo constituído por: introdução, motivação para a realização do trabalho, objetivos que se deseja alcançar e também a descrição da estrutura do trabalho realizado.

No segundo capítulo é apresentado o estado da arte de uma forma sucinta. Sendo este constituído pelas seguintes descrições: polímeros, materiais utilizados como o silicone *Sylgard 184*, cera de abelha, parafina, a interação encontrada na literatura para o PDMS com cera de abelha e a parafina assim como os fundamentos teóricos básicos para os ensaios que serão utilizados neste trabalho. Sendo os ensaios utilizados: tração, espectrofotometria, inspeção visual, molhabilidade e dureza.

No terceiro capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados, sendo descrito o procedimento de fabricação experimental dos provetes, a forma e condições com a qual foi realizado os ensaios, de tração, espectrofotometria, inspeção visual, molhabilidade e dureza.

No quarto capítulo são apresentados os resultados obtidos para os ensaios realizados, assim como, as discussões e comentários considerados como relevantes.

No quinto capítulo são apresentadas as conclusões obtidas a partir da análise dos resultados. É também apresentado sugestões para a possível realização de trabalhos futuros.

Por fim, são apresentadas referências bibliográficas utilizadas para o desenvolvimento do trabalho e em seguida o anexo com dados do ensaio de espectrofotometria.

2 ESTADO DA ARTE

Neste capítulo é abordado uma breve apresentação do material utilizado neste trabalho, assim como, as suas características e aplicações. Também é descrito, de forma sucinta, a base para os ensaios que serão apresentados nos próximos capítulos.

2.1 POLÍMEROS

A maioria dos materiais poliméricos é composta por moléculas muito grandes, que podem ser orgânicas, sintéticas ou naturais. Os polímeros são baseados, geralmente, em cadeias de átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, flúor, entre outros elementos não metálicos, em que os vários átomos ou radicais estão ligados lateralmente. A ligação química entre átomos da cadeia é covalente, enquanto ligações intercadeias é fraca, geralmente, dipolar. As macromoléculas podem ser compostas por entidades estruturais que se repetem ao longo da cadeia do polímero [1],[2].

Existem vários tipos de macromoléculas, sendo elas:

- Sintéticas orgânicas como polietileno, policloreto de vinila, náilon e outros plásticos.
- Naturais orgânicas como couro, seda, chifre, algodão, lã, cabelo, unha, madeira e borracha natural.
- Sintéticas inorgânicas como ácido polifosfórico e policloreto de fosfonitrila.
- Naturais inorgânicas como diamante, grafite, sílica e asbeto.

De modo geral, os materiais poliméricos são leves, isolantes elétricos e térmicos, flexíveis, apresentam baixa resistência ao calor, e boa resistência a corrosão [1].

Muitas propriedades físicas são dependentes massa molar do polímero, ou seja, do comprimento da molécula. Como polímeros envolvem uma larga faixa de valores para massa molar é de se esperar grandes variações de suas propriedades [3].

Os polímeros podem ser classificados em três grandes grupos:

- Termoplásticos podem ser utilizados de forma repetidas e conformadas mecanicamente desde que sejam aquecidos, como exemplon temos: polietileno, policloreto de vinila, polipropileno e poliestireno.

- Termorrígidos podem ser conformados apenas em um estágio intermediário de sua fabricação, o produto final se apresenta duro e não amolece mais com o aquecimento. Não apresenta estrutura cristalina sendo completamente amorfo, devido a isso não são comumente

recicladados. Como exemplo destes materiais temos a baquelite, resinas epoxídicas, poliésteres e poliuretanos.

- Elastômeros são materiais conformáveis plasticamente que têm alta capacidade de se alongar até à sua temperatura de decomposição. Suas estruturas são parcialmente cristalinas, similares aos termoplásticos. Como exemplo, existe a borracha natural, neopreno, borracha de estireno, borracha de butila e borracha de nitrila [1].

2.1.1 Polidimetilsiloxano

O polidimetilsiloxano, PDMS, é um elastômero de silicone classificado como polímero orgânico sintético. Na sua estrutura química estão presentes ligações entre silício e oxigênio. Isto pode ser visualizado na figura 1 [4].

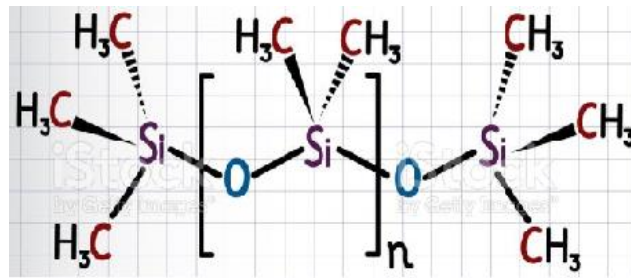


Figura 1: Composição química de PDMS [5].

Os silicones foram sintetizados, pela primeira vez, por Wacker Chemie em 1950, sendo utilizado a partir daí em diversas áreas. No início, começou por ser utilizado no encapsulamento de componentes eletrônicos com o objetivo de prolongar a sua vida útil. Com o passar dos anos, novas aplicações foram surgindo, como seu uso no desenvolvimento de micro e nanotecnologias, em estudos de fluídos, sistemas óticos, entre várias aplicações possíveis.

O PDMS apresenta diversas propriedades interessantes, a primeira a ser citada é a capacidade de ser curado à temperaturas ambiente [4]. Este material apresenta biocompatibilidade, inércia a produtos químicos, semelhança a tecidos moles humanos, permeabilidade a gases, baixa contração durante o processo de cura, transparência ótica e facilidade de fabricação, esses são alguns fatores que o torna muito popular no setor de estudos médicos [6], [7]. É um material ideal para o desenvolvimento de microestruturas, pois apresenta propriedades isotrópicas e homogêneas, assim como seu custo reduzido comparado a outros materiais [7].

A suavidade deste material permite seu uso em componentes como válvulas e bombas, sendo este tolerante a partículas que tenham líquidos. O PDMS apresenta grande capacidade de deformação reversível, o que aplicável a atuadores de membrana simples [4]. Existem estudos para aplicação do PDMS em lentes de contato no tratamento da catarata [8]. Também pode ser utilizado para sensores de pressão, sendo utilizado como dielétrico, esses sensores são baseados em capacitores e se comportam bem para medições inferiores a 10 KPa [9].

Como material de amortecimento e anéis de vedação a borracha de silicone tem sido utilizada comumente, devido às suas características de resistência térmica, propriedades antiaderentes e não adesivas e pela sua baixa toxicidade. Estudos demonstram que a borracha tende a se degradar de forma gradual a temperaturas mais elevadas. A humidade e irradiação também são fatores importantes na degradação do material [10].

As propriedades mecânicas e estrutura do PDMS podem ser alteradas pela reação de cura e proporção de mistura entre a base de polímero e o agente de cura. Um excesso de agente de cura pode resultar em muitos reticuladores, o que resulta em saturação e desequilíbrio estequiométrico. Os reticuladores que não reagem são capazes de migrar para superfície do material, o que pode gerar instabilidade nas propriedades mecânicas do mesmo. Estudos demonstram que o ponto de saturação estequiométrica do PDMS é a proporção 10:1 [6], [7]. A variação do módulo de elasticidade com diferentes proporções de material base e agente de cura também são relatadas em estudos [11].

Existem vários fornecedores de silicone no mercado, mas, para realização deste trabalho o PDMS *Sylgard 184* da marca *Dow Corning* foi escolhido para a realização deste estudo. Visto que é o material disponível para estudos no Laboratório de Mecânica dos Flúidos e Hidráulica do Instituto Politécnico de Bragança.

2.1.1.1 Sylgard 184

O *Sylgard 184* é um silicone do grupo PDMS, que apresenta aspecto de alta transparência facilitando a inspeção de componentes. O fabricante *Dow Corning* fornece o material em kits com dois componentes líquidos, pré- polímero e agente de cura, esse também recomenda uma proporção de mistura com dez partes de pré-polímero para uma parte de agente de cura.

Quando se realiza a mistura dos líquidos completamente e após ser realizado a cura o material obtido é um elastômero flexível. O processo de cura é rápido e versátil, podendo ser realizado a temperatura ambiente com tempo maior de cura ou de uma forma mais rápida pelo

aumento controlado de temperatura. O fabricante denomina o material como encapsulante transparente com boa resistência à chama. *Sylgard 184* pode ser aplicado em diversas aplicações, dentre elas proteção elétrica e eletrônica, como em conectores, sensores, controles industriais, transformadores, transformadores, amplificadores, relés de pacotes de resistores de alta tensão, encapsulante para células solares e envasamento de forma geral [12].

Devido à excelente flexibilidade e estabilidade deste material este apresenta diversas aplicações na área médica. Com o seu uso vasto em próteses, na construção de articulações de dedos, válvulas cardíacas, implantes mamários, de orelha, do queixo, e reconstrução de nariz. Utilizado também na construção de cateteres, tubos de drenagem e no isolamento de *pacemakers* cardíacos, entre várias outras aplicações [13].

Na tabela 1 são demonstradas algumas propriedades mecânicas, físicas e químicas do *Sylgard 184*.

Tabela 1: Propriedades do *Sylgard 184* por *Dow Corning* [12].

| Propriedades | unidades | valor |
|---|--------------------|--------------|
| Viscosidade (material base) | mPa-s | 5175 |
| | Pa-s | 5,2 |
| Viscosidade (misturado) | mPa-s | 3500 |
| | Pa-s | 3,5 |
| Gravidade específica (base não curada) | | 1,03 |
| Gravidade específica (curado) | | 1,04 |
| Tempo de trabalho a 25°C (vida útil) | horas | 1,4 |
| Tempo cura a 25°C | horas | 48 |
| Tempo cura a 100°C | minutos | 35 |
| Tempo de cura a 125°C | minutos | 20 |
| Tempo de cura a 150°C | minutos | 10 |
| Resistência a tração | Mpa | 7,1 |
| | kg/cm ² | 71 |
| Alongamento | % | 120 |
| Dureza Shore A | | 44 |
| Rigidez dielétrica | KV/mm | 19 |
| Validade a 25°C | meses | 24 |

2.2 CERA DE ABELHA

A cera de abelha é um produto com origem natural, biodegradável, a sua composição consiste em uma mistura complexa de vários compostos, sendo a maioria hidrocarbonetos de cadeias longas, dentre eles alcanos, ésteres de ácidos e álcoois gordos, ácidos gordos e álcoois gordos com forma livre [14].

A maior parte da cera produzida é comercializada para utilização na apicultura. Devido a doenças e contaminações é recomendado usar cera nova para o desenvolvimento de uma nova colmeia, reduzindo assim o tempo de produção do mel [15].

Para a produção de 1 kg de cera é necessário o consumo de 7 kg de mel pelas obreiras, abelhas que produzem a cera. Uma vantagem de utilizar cera nova é que esta pode proporcionar uma melhor qualidade no mel produzido. A cera de abelha pode ser reaproveitada, mas, para isso, é necessário processos de limpeza e desinfecção. Um dos problemas no setor da apicultura na atualidade é a adulteração da cera, isso devido ao seu preço ser relativamente mais alto comparado com ceras de origem vegetal ou animal, como exemplo a parafina e o sebo, isso pode incentivar a adulteração [16].

Nem toda cera de abelha é igual pois, existem diferentes espécies de abelhas, o comum entres as ceras de abelhas é que todas apresentam uma mistura complexa de lipídios [14]. A cera de abelha pura funde a, aproximadamente, 64°C e amolece a partir dos 35°C [17].

Além da apicultura a cera de abelha é utilizada em muitos produtos feitos pela indústria sendo: cosméticos, medicamentos, produtos médicos e cirúrgicos, refratários, farmacêuticos, odontológicos, chocolates, tintas, velas, lentes telescópicas, mobiliário, depilação, cintas adesivas, artigos de couro, moldes, restauração de pinturas, entre outras coisas. No setor de cosméticos é utilizada para fabricação de maquiagens, creme, máscara faciais e batons [18].

2.3 PARAFINA

A parafina é uma mistura sem cheiro de hidrocarbonetos alifáticos saturados com elevado peso molecular, ela pode apresentar forma líquida, sólida ou cerosa [19]. Sua composição é formada por carbono e hidrogênio, alcanos, que apresentam estrutura física de cadeia carbônica acíclica, saturada e homogênea, ou seja, uma cadeia aberta com ligações simples entres carbonos [20].

A parafina é solúvel em gasolina, benzeno, éter e clorofórmio e é insolúvel em água. A sua origem pode ser de resíduos da destilação do petróleo, da lignite, do alcatrão, de ceras minerais ou por hidrogenação do carvão. A parafina em bruto é purificada por refinação, lavagem com gasolina e tratamento com enxofre. O que resulta em uma parafina denominada dura, ponto de fusão entre 60 e 70°C, suas principais aplicações é o fabrico de velas, graxas para calçado, e cera para soalhos; outra denominada com parafina mole, ponto de fusão entre 38 e 42°C, utilizada para impregnação de papel, fios, base para pomadas e lubrificantes

técnicos; outro resultado é o óleo de parafina, também conhecido como querosene que é utilizado em relojoaria, combustível para aviação a jato e aquecedores domésticos [19].

No setor alimentício pode ser utilizada como embalagens de papelão, revestimento de queijos e frutas, também há uma parafina específica que apresenta a função de espessante em chocolates caseiros. Com a sua propriedade hidrofóbica é utilizada para dar maior aderência em pranchas de surf durante a prática do esporte. Também está presente em giz de cera, adesivos *hot melt*, tintas, entre outras aplicações [20], [21].

2.4 PDMS COM CERA DE ABELHA E PARAFINA

Na literatura são encontrados poucos estudos que relacionam a mistura de PDMS com parafina ou cera de abelha, visto que se trata de um material relativamente novo e não muito consolidados.

Em um dos estudos encontrados é realizado a mistura de 5% de cera de parafina e 0,75% de partículas magnéticas no PDMS. Com isso foi possível notar a transparência ajustável à parte do aquecimento direto e indireto por campo magnético. Foi utilizado neste estudo o espectrofotômetro, que determinou 10% de transmitância à temperatura ambiente e 80% de transmitância com o aquecimento do material com uma espessura entre 300 e 1200 nm.

Neste estudo também notaram que a mistura da cera de parafina com o polímero forma um composto polimérico imiscível e que a transparência a altas temperaturas sugere uma mistura homogênea. Realizado vários ciclos de aquecimento notaram que o material, após o resfriamento, retorna ao seu estado inicial, coloração opaca. Pelo ensaio de compressão notaram também que a rigidez do material é alterada, sendo este material mais rígido que o polímero original. Com o teste de queda de uma esfera de aço de aproximadamente 1g e 6 mm de diâmetro, sobre uma lamina de vidro com espessura de 1 mm e um fino filme de revestimento do material. Observou-se que o vidro se rompia a 20 cm de altura e com o revestimento até 50 cm de altura a lâmina não apresentou rompimento. Visto isso o estudo sugere a aplicação deste material para o revestimento em janelas. Este estudo pode ser visto na referência [22].

Em outro estudo encontrado na literatura é demonstrado que um compósito a base de PDMS e parafina pode ser um material ideal para substrato macio de gerenciamento térmico para eletrônica ou dissipador de calor de mudança de fase.

Nesse estudo um ponto de importância é a leitura de transmitância de 20°C e 80°C, para a composição de 10, 20 e 30% de parafina no PDMS, sendo a espessura variável de 0,1 mm a 8mm. Resultados retirados deste estudo [23] são demonstrados na figura 2.

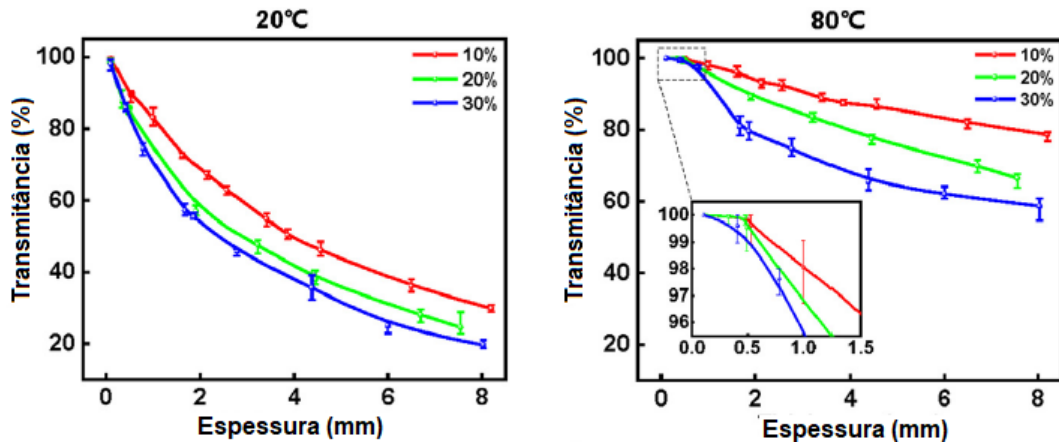


Figura 2: Resultados para transmitância retirados do estudo [23].

Outro ponto importante de ressaltar deste estudo na literatura é o comportamento a tração, que demonstra uma redução na resistência para diferentes proporções de misturas de parafina no PDMS. Esse comportamento pode ser visto na figura 3.

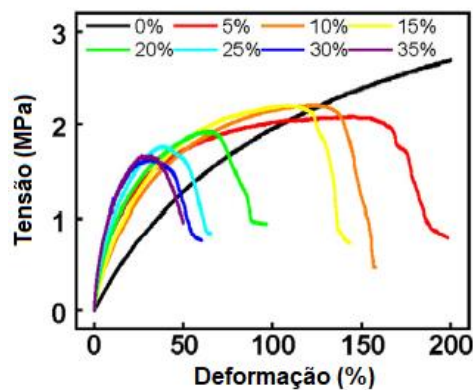


Figura 3: Resultados para tensão-deformação retirados do estudo [23].

Um terceiro estudo sobre revestimentos super hidrofóbicos está presente na literatura, este utiliza a mistura de nanopartículas, tolueno, resina epóxi, PDMS e cera de abelha, para reduzir o arrasto de fluido sobre a superfície. Superfícies hidrofóbicas podem apresentar várias propriedades com anti-adesão, autolimpante, anti-gelo, anti-corrosão, anti-embaçamento, anti-reflexo, entre outras propriedades. Este estudo pode ser visto na referência [24].

2.5 ENSAIOS

Ensaio são meios utilizados para verificar se algo está ou não dentro do que é destinado. É relacionado a uma experiência, provas, testes e tentativas [25]. Ou seja, ensaios são utilizados para garantir padrões esperados e caracterizar se algo atende as nossas necessidades. Na mecânica existem vários tipos de ensaios, sendo tração, dureza, impacto, dobramento alguns deles [26]. Visto isso, a seguir são descritos alguns ensaios e embasamentos que serão utilizados posteriormente neste trabalho.

2.5.1 Ensaio de tração

O ensaio de tração é um dos mais utilizado para determinação de propriedades mecânicas dos materiais. O ensaio de tração utiliza um corpo de prova com formatos padronizados que é submetido a uma força de tração uniaxial, esta tende a esticar e alongar o material ensaiado [1]. O formato normalizado do provete utilizado neste trabalho segue a norma BS 2782, este está representado na figura 4.

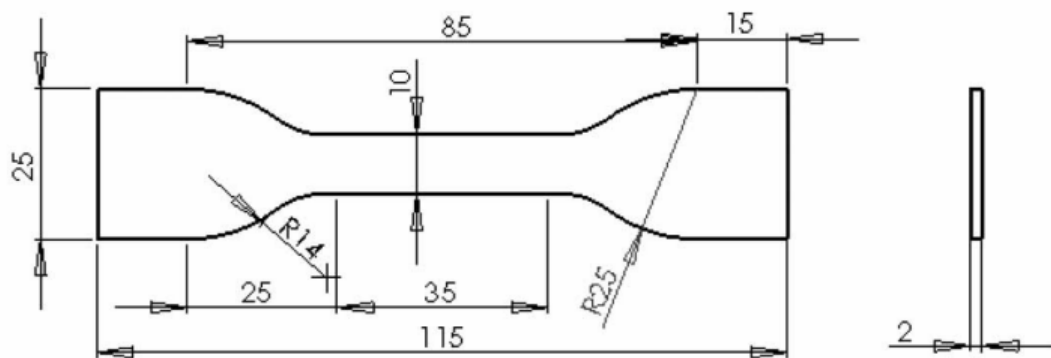


Figura 4: Dimensões em mm, provete utilizado no ensaio de tração [27].

Para a realização do ensaio, a cabeça do provete é fixada nas garras da máquina, então começa-se a ser aplicado esforços crescentes na direção axial. Durante o ensaio valores de força e deformação correspondente são registrados pela máquina. De forma geral, o ensaio de tração é destrutivo, sendo realizado a ruptura do corpo de prova [1]. A tensão gerada pela força aplicada na área transversal do corpo de prova é determinada pela equação 1.

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (1)$$

Sendo σ a tensão de engenharia, com unidade em MPa, F a força aplicada, com unidade em N e A_0 a área inicial da seção transversal do corpo de prova, com unidade em mm². A força de tração uniaxial aplicada gera uma deformação de engenharia no corpo de prova, ε ,

esta é dada pela variação do comprimento e o comprimento inicial. Esta pode ser obtida pela equação 2.

$$\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (2)$$

Onde l_0 é o comprimento inicial e l é um comprimento durante o ensaio, com unidade em mm. Plotando um gráfico de tensão de engenharia por deformação de engenharia temos uma curva de engenharia para o material analisado.

Para a maioria dos materiais submetidos a uma tensão de tração a níveis relativamente baixos, a tensão e a deformação são proporcionais entre si, isto é demonstrado pela equação 3, equação de Hooke [2].

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (3)$$

Onde a constante de proporcionalidade E é denominada como módulo de elasticidade ou módulo de Young, sendo sua unidade GPa. O processo de proporcionalidade ocorre na região de deformação elástica. O módulo de elasticidade é, basicamente, a inclinação da reta da tensão por deformação, na figura 5 é demonstrado um diagrama esquemático de como obtê-lo para um comportamento elástico não linear.

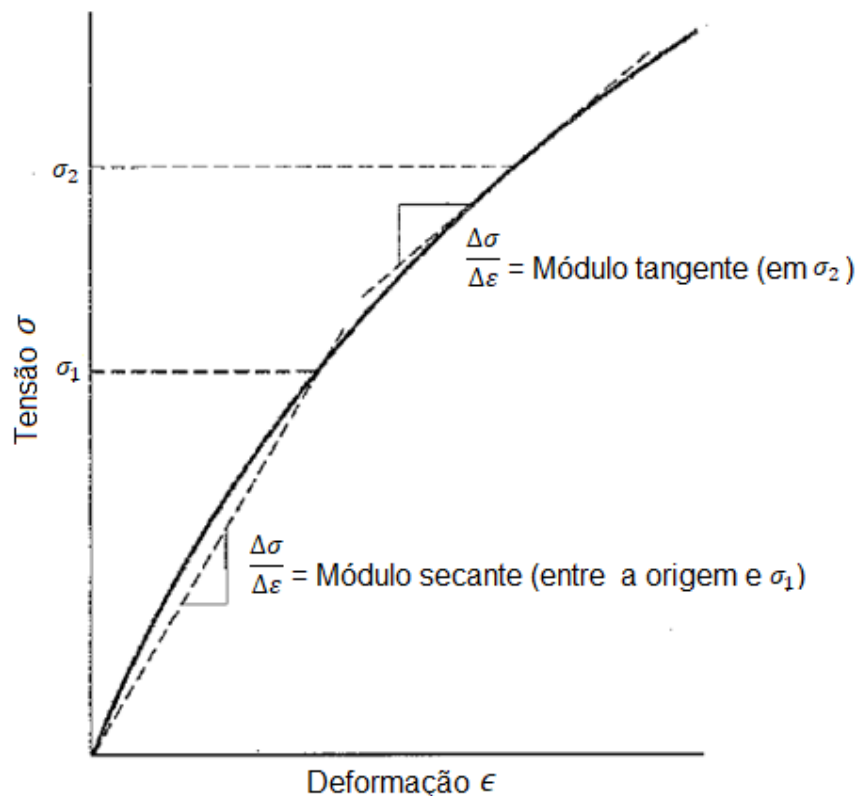


Figura 5: Demonstração para obtenção de módulo de elasticidade [2].

A tensão de engenharia não leva em conta a redução na seção transversal do corpo de prova durante o ensaio. A forma da curva tensão de engenharia por deformação de engenharia apresenta o mesmo formato da curva força por alongamento [1].

A tensão real σ_r é dada pela equação 4:

$$\sigma_r = \frac{F}{A} \quad (4)$$

Onde A é a área da seção reta do corpo de prova a cada instante.

A deformação real ε_r é dada pela equação 5:

$$\varepsilon_r = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right) \quad (5)$$

Supondo que a deformação seja uniforme ao longo do corpo de prova e o volume constante é possível obter-se a equação 6:

$$\varepsilon_r = \ln(1 + \varepsilon); \quad \sigma_r = \sigma(1 + \varepsilon) \quad (6)$$

Para o regime elástico as curvas de engenharia e real são praticamente coincidentes pois, as deformações são pequenas. À medida que a deformação plástica aumenta a diferença acentua-se [1]. Na figura 6 é demonstrado esse comportamento.

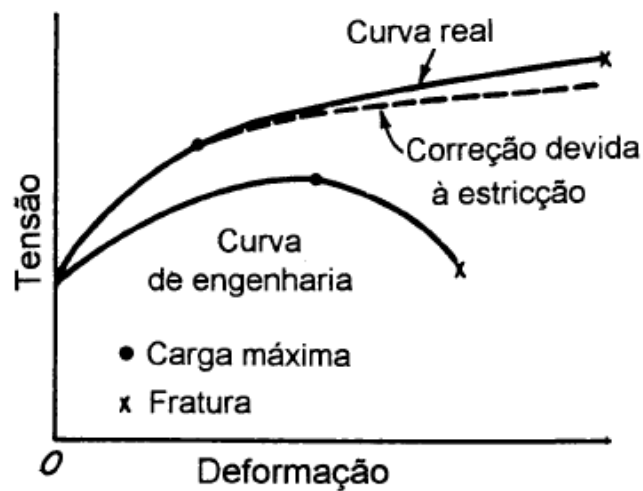


Figura 6: Comparativo entre curva de engenharia e real [1].

Nos polímeros são encontrados três tipos de comportamento tensão-deformação, esses são apresentados na figura 7. A curva *A* representa o comportamento de um polímero frágil, mostrando que este sofre ruptura enquanto se deforma elasticamente. A curva *B* representa o comportamento de um material plástico, sendo semelhante ao comportamento dos metais, este apresenta inicialmente deformação elástica, seguida de escoamento e por fim deformação plástica. A curva *C* representa o comportamento da classe de polímeros conhecidos como elastômeros, a curva é totalmente elástica típica de borrachas, onde grandes deformação recuperáveis são produzidas mesmo com baixos níveis de tensão [2].

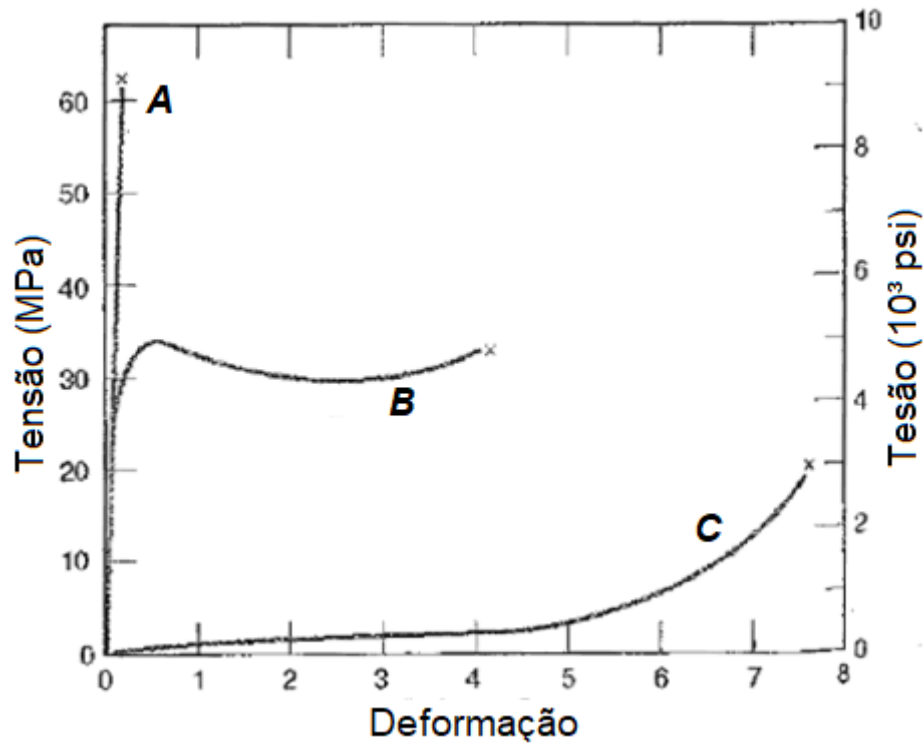


Figura 7: Comportamento tensão-deformação para polímeros [2].

Neste trabalho será utilizado a curva de engenharia para a demonstração dos resultados, sendo que máquina utilizada realiza os cálculos com base em áreas iniciais.

2.5.2 Espectrofotometria

A espectrofotometria é um método utilizado para medir a quantidade de luz que é absorvida por uma substância química. O método consiste em medir a intensidade do feixe de luz que passa pela substância em um determinado comprimento de onda [28]. A espectrofotometria de absorção no UV-VIS possui grande aplicação em laboratórios de análises e pesquisas físicas, químicas, bioquímicas e farmacológicas. Várias vantagens estão relacionadas a sua popularidade, a principal é o fato de ser uma técnica espectroscópica quantitativa. Aliado a isto, a técnica tem baixo custo operacional, de fácil utilização e produz resultados de interpretação geralmente simples [29].

A transmitância é a fração de energia luminosa que consegue atravessar uma espessura determinada de um material sem ser absorvida, ou seja, a capacidade de transmitir a luz. A absorbância é a fração de energia luminosa absorvida em uma determinada espessura de material, ou seja, a capacidade de absorver a luz. Para mesma energia e comprimento de onda a transmitância e a absorbância tende a ser complementares [28].

A luz é uma forma de radiação eletromagnética com natureza dualística, que apresenta campos elétricos e magnéticos oscilantes. Diferentes elementos absorvem energia em comprimentos de ondas específicos [28]. Na figura 8 é demonstrado o comportamento de uma onda eletromagnética.

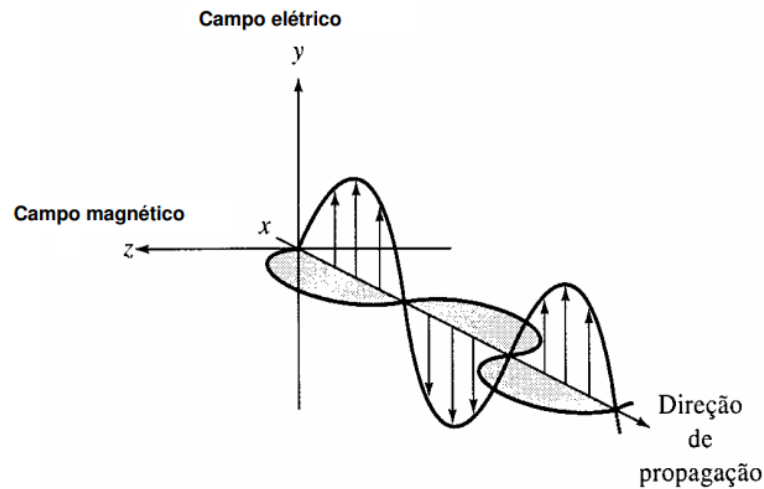


Figura 8: Luz, radiação eletromagnética [30].

A cor de qualquer coisa está relacionada com a cor complementar que é absorvida. Então, como exemplo algo amarelo, é algo que absorve azul e transmite amarelo. Se a cor apresentada por um objeto for branca isso representa que este transmite todas as cores e se o objeto for preto significa que ele absorve todas as cores [28], [31]. Na tabela 2 é demonstrado a relação das cores com o comprimento de onda.

Tabela 2: Relação entre comprimento de onda, cor absorvida e cor complementar [31].

| Comprimento de onda, nm | Cor absorvida | Cor Complementar |
|-------------------------|-----------------|------------------|
| Abaixo de 380 | Ultravioleta | |
| 380 a 435 | Violeta | Verde-amarelado |
| 435 a 480 | Azul | Amarelo |
| 480 a 490 | Azul-esverdeado | Alaranjado |
| 490 a 500 | Verde-azulado | Vermelho |
| 500 a 560 | Verde | Púrpura |
| 560 a 580 | Verde-amarelado | Violeta |
| 580 a 595 | Amarelo | Azul |
| 595 a 650 | Alaranjado | Azul-esverdeado |
| 650 a 780 | Vermelho | Verde-azulado |
| Acima de 780 | Infravermelho | |

O espectrofotômetro é o equipamento utilizado para determinar valores de transmitância e absorbância de uma solução ou amostra em um ou mais comprimentos de onda. Este equipamento mede a intensidade luminosa absorvida por uma amostra após a passagem da

luz por ela. A concentração química de uma substância pode ser determinada por esse equipamento [28].

Alguns componentes são comuns em todos os espectrofotômetros. Como a fonte luminosa, que pode ser composta por lâmpadas de deutério e tungstênio, a primeira responsável por imitar radiação UV e a segunda responsável por emitir luz visível. A luz emitida pela fonte luminosa passa por um monocromador (prisma ou dispositivo eletrônico para os mais modernos) que transforma a luz em vários comprimentos de onda, ou seja, luz monocromática. A cubeta é o recipiente adequado para posicionar a amostra a ser analisado, isso no caso de soluções químicas. Por fim, o detector é o dispositivo responsável por detectar a porcentagem de luz que passa pela amostra e apresentar o resultado no visor [32].

2.5.3 Inspeção visual

Ensaio visuais são ensaios não destrutivos, que não deixam marcas na peça e podem ser realizados com a peça acabada, é um ensaio barato e pode ser aplicado em todos os ramos da indústria. A inspeção visual exige definição clara e precisa de critério de aceitação e rejeição do produto que está sendo inspecionado [33].

A inspeção visual requer boa visão, boas condições de iluminação e experiência no reconhecimento de defeitos. Três passos básicos devem ser seguidos, detecção, interpretação e avaliação. Na mecânica é muito comum utilizar essa técnica em soldaduras [34].

Neste trabalho a inspeção visual será utilizada durante a fabricação de corpos de provas, para identificar descontinuidades e defeitos podendo, assim, ser eliminado os que não atendem um padrão esperado. Também será utilizada para a determinação de temperaturas na mudança de transparência para corpos de provas que tenham parafina e cera de abelha.

2.5.4 Molhabilidade e ângulo de contato

A molhabilidade de um sólido, a partir de um líquido, pode ser melhor compreendida pelo estudo do ângulo de contato. A forma de, como uma gota de água se espalha sobre uma superfície, depende das interações químicas entre elas e conforme o comportamento da gota e a superfície podem ser caracterizadas.

Com relação a química, qualquer molécula no interior de uma substância encontra-se sob ação de forças do tipo *van der Waals* em todas as direções, porém, isto não é observado

para moléculas que compõem a superfície. As moléculas da superfície tendem a orientar-se para o volume, pois sobre elas atua uma atração simétrica. Conforme o princípio da menor energia, a natureza tende ao estado de menor energia. Isto pode ser observado nos líquidos que tendem a formar a menor área superficial possível, como exemplo, a água que em gotas tende ao formato esférico. A diferença entre as energias das moléculas de superfície e o interior de uma substância é denominada como energia de superfície ou tensão interfacial.

Os polímeros, de uma forma geral, apresentam superfícies quimicamente inertes, baixa energia livre de superfície e não porosas. Do ponto de vista da contaminação essas propriedades são vantajosas. Porém, essas propriedades tornam-nos pouco aderentes a outras substâncias.

Modificações superficiais podem ser realizadas nas superfícies dos materiais para que o grau de molhabilidade ou de adesão de outras substâncias seja melhorado. Nos polímeros é possível utilizar processos mecânicos, descarga elétrica/plasma, tratamento químico por oxidação ou solventes e tratamento por ultravioleta.

O ângulo de contato (θ) é tratado como o equilíbrio mecânico de uma gota de líquido depositada sobre uma superfície sólida e plana sob ação de três forças de superfície. Na figura 9 é demonstrado o esquemático para melhor compreensão.

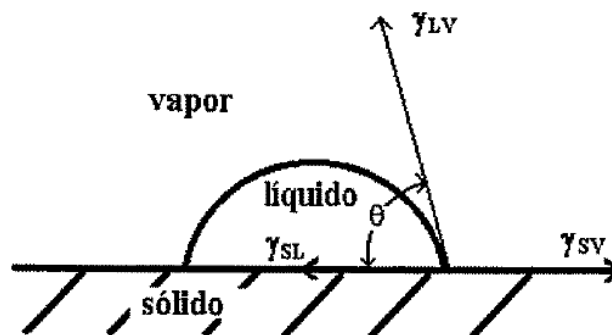


Figura 9: Forças atuando em uma gota de água e ângulo de contato.

Sendo γ_{lv} : energia interfacial entre as fases líquido e vapor (mN/m), γ_{sl} : energia interfacial entre as fases líquido e sólido (mN/m) e γ_{sv} : energia interfacial entre as fases sólido e vapor (mN/m).

Considerando o equilíbrio, tem-se as equações 7 e 8, equação de Young:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos \theta \quad (7)$$

$$\gamma_{lv} \cdot \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (8)$$

O trabalho de adesão entre o sólido e o líquido (W_a) pode ser representado pela equação 9, equação de Dupré:

$$Wa = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (9)$$

Realizando a combinação das equações acima tem-se a equação 10, equação de Young-Dupré:

$$Wa = \gamma_{lv}(\cos \theta + 1) \quad (10)$$

Se $\theta=0^\circ$, $\cos \theta=1$ então tem-se a equação 11:

$$Wa = 2\gamma_{lv} \quad (11)$$

O valor $2\gamma_{lv}$, representa o dobro da tensão superficial entre as fases líquido e vapor, é denominado como trabalho de coesão do líquido, esse se refere à energia mínima para se romper uma coluna de líquida com área unitária. Quando o trabalho de adesão do sólido e líquido é maior ou igual ao trabalho de coesão do líquido, acontece o fenômeno do líquido se espalhar pela superfície. Por outro lado, quando $\theta=180^\circ$ é o caso limite onde o trabalho de adesão do sólido e do líquido é zero, ou seja, não há adesão entre as superfícies [35], [36].

Depende do ângulo de contato medido em uma superfície o material pode ser classificado conforme a figura 10 [37].

| Regime | Super-hidrofílico | Hidrofílico | Hidrofóbico | Super-hidrofóbico |
|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| Diagrama da gota | | | | |
| Ângulo de Contacto | $\theta < 10^\circ$ | $\theta < 90^\circ$ | $\theta > 90^\circ$ | $\theta > 150^\circ$ |

Figura 10: Esquemático de classificação do material conforme ângulo de contato.

Para materiais com ângulos abaixo de 10° são considerados que molham perfeitamente, entre 10° e 90° molham predominantemente, entre 90° e 150° não molham predominantemente e acima de 150° não molham a superfície [35]. Então, em termos da molhabilidade, quanto menor for o ângulo de contato melhor será a molhabilidade.

2.5.5 Dureza

A dureza é uma medida da resistência do material a uma deformação plástica localizada, em outras palavras a dureza representa a resistência do material ao risco, penetração, marcação entre outras coisas. Os ensaios de dureza são realizados com mais frequência na mecânica por diversas razões. Sendo eles simples e baratos, não sendo necessário construir um corpo de prova somente para este ensaio, outra razão é que o ensaio não é destrutivo podendo o corpo de prova ser utilizada para outros fins posteriormente. Os polímeros são mais moles que os metais e as cerâmicas, na maioria do ensaios de dureza a forma como são conduzidos é semelhante, porém, altera-se o equipamento e as técnicas utilizadas [2].

Na indústria de elastômeros medições de dureza são amplamente utilizadas para avaliar a resistência do material a indentação, garantindo, assim, o controle de qualidade. O método de teste é baseado na penetração de um tipo específico de indentador, quando forçado contra o material sob condições especificadas. A dureza da indentação é inversamente proporcional à penetração e depende do módulo de elasticidade e comportamento viscoelástico do material. A geometria do indentador e a força aplicada influenciam nas medições, de forma que não existe uma relação simples entre escalas de diferentes durômetros [38].

A norma ASTM D2240 abrange doze tipos de borracha e os dispositivos de medições são denominados como durômetros, sendo eles do tipo: A, B, C, D, DO, E, M, O, OO, OOO, OOO-S e R. Na norma também é descrito o procedimento para determinação da dureza por indentação para substâncias classificadas como elastômeros termoplásticos, vulcanizados de borracha, materiais elastoméricos, materiais celulares, materiais semelhantes a gel e alguns plásticos. Aplicação da escala *Shore A* para as medições de dureza no PDMS é o mais recomendado para este estudo. As dimensões mínimas da amostra a ser ensaiada também são descritas, sendo a espessura mínima do corpo de prova maior ou igual a 6mm e as dimensões laterais devem ser suficientes para ser realizado medições com pelo menos 12mm de quaisquer bordas do corpo de prova [39].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentada a metodologia utilizado para a fabricação de provetes, bem como, os equipamentos e utensílios empregues. Também é descrita a forma como foram realizados os ensaios e as máquinas manuseadas.

3.1 FABRICAÇÃO DO PROVETES

O PDMS utilizado para construção dos provetes foi o silicone Sylgard 184, material disponível no laboratório de mecânica dos fluidos e hidráulica do Instituto Politécnico de Bragança. Inicia-se a preparação do material com a mistura do material base com o seu agente de cura, a proporção recomendada para este material é de 10:1. O material base é pesado em um copo plástico descartável numa balança de precisão marca *Adam*® modelo HCB602H, de seguida, o agente de cura é adicionado até obter a proporção esperada, neste trabalho as proporções foram 10:1, 10:2 e 10:3. Para obter uma mistura homogênea utilizou-se uma pequena espátula metálica, o sentido horário ou anti-horário de giro foi realizado com a espátula em velocidades baixas para que não gere muitas bolhas no material. Mesmo tomando todo o cuidado ao misturar o material as bolhas são inevitáveis, para resolver isso o material é colocado num equipamento chamado exsicador que, a partir do vácuo, retira suas bolhas. Após este procedimento o material é colocado no molde desejado e estes são passados, mais uma vez, no exsicador. Sem bolhas os moldes foram posicionados em uma superfície plana para realizar o processo de cura. Todos os provetes construídos neste trabalho tiveram a cura à temperatura ambiente, aproximadamente, 25°C e, pelo menos, 48 horas de cura antes de serem desmoldados. Na figura 11 é possível visualizar parte do procedimento de pesar o material e retirar as bolhas, presentes no copo e no molde.



Figura 11: Balança utilizada, retiradas de bolhas em PDMS com cera de abelha, retirada bolhas no molde.

A construção dos provetes com parafina e cera de abelha foi realizada de forma diferente, pelo fato desses materiais não se misturarem com o PDMS à temperatura ambiente. A parafina utilizada para construção dos provetes é de vela simples, marca Lumar fabricado por Velas Martínez Morales com o código 211806.004 no catálogo [40]. As velas foram raspadas com auxílio de uma faca para tornar mais fácil a dosagem de pequenas quantidades na balança. A cera de abelha utilizada é de origem de um produtor local, da região de Bragança. O procedimento realizado é descrito a seguir.

Primeiro, pesou-se o material base, pré-polímero, e adicionou-se 1% de parafina ou cera de abelha na proporção mássica, nesta etapa não é adicionado agente de cura. Em seguida, foi realizado o aquecimento em “banho maria” no copo com o material da mistura para que a parafina ou cera de abelha derretessem, para o efeito, foi utilizado um jarro elétrico com capacidade de 1,5 litros e um recipiente metálico para armazenar a água aquecida. Com metade do copo plástico na água quente realizou-se a mistura do material, tal como citado anteriormente, recorrendo a uma espátula, mexeu-se lentamente a mistura (resina de PDMS com parafina ou cera de abelha) num só sentido de rotação. Para um melhor controlo da temperatura de trabalho foi utilizado um termómetro infravermelho da marca *BENETECH*® modelo GM320. Na figura 12 pode ser visualizado parte do procedimento de mistura para a cera de abelha, a mesma se demonstrou apta a misturar a partir dos 60°C.



Figura 12: Procedimento de mistura para PDMS com 1% de cera de abelha.

Após ser realizado a mistura seja da cera de abelha ou parafina, o copo com o material é colocado na balança, feito a tara e adicionado o agente de cura respeitando a proporção 10:1 da quantidade de material base inicial. Feito isso, é utilizado novamente a espátula para realizar a homogeneização da mistura, em seguida, essa mistura vai para o exsiccador para retirada das bolhas e, por fim, vai para o molde e passa novamente para pelo procedimento de retirada das bolhas.

3.2 ENSAIO DE TRAÇÃO

Os ensaios de tração uniaxial foram implementados na máquina universal da marca SHIMADZU com capacidade máxima para 10 toneladas e *software trapezium X* versão 1.5.1, tal como se pode visualizar na figura 13.



Figura 13: Máquina e *software* utilizado para o ensaio de tração uniaxial.

Para se realizar os ensaios experimentais foi necessário um *setup* inicial na máquina, sendo configurado um pré-ensaio com velocidade de cinco milímetros por minutos até que se atinja a pré-carga de um Newton, a partir daí, o ensaio é configurado para a velocidade de quinhentos milímetros por minuto até à ruptura do provete. Essa última velocidade de ensaio foi baseada na norma ASTM D412 [41]. A distância entre as garras de fixação da máquina é ajustada para cinquenta e cinco milímetros. Para melhor fixação dos provetes, foram utilizadas quatro placas finas de metal com lixa de granulometria fina coladas à sua superfície, essas placas foram de grande importância para que o provete não fosse cortado pelas garras de fixação e evitar o escorregamento durante o ensaio. Com todos os ajustes realizados e o provete fixado é dado início ao ensaio.

3.3 ENSAIO DE ESPECTROFOTOMETRIA

Propriedades óticas dos materiais podem ser determinadas a partir de espectrofotometria. O PDMS apresenta aspecto transparente no seu estado puro, antes de ser misturado a outros materiais. É possível notar, a olho nu, que a presença de uma pequena percentagem de parafina no PDMS o deixa translucido e a presença de cera de abelha o deixa com aspeto translucido amarelado. Com o intuito de medir, quantitativamente, a interferência nas propriedades óticas do material, provocada pela parafina e cera de abelha foi realizado este ensaio.

Uma propriedade importante a ser medida é a transmitância pois, a partir desta, pode-se analisar as características do material, como a quantidade de luz que o material deixa de absorver e, com isso, relacionar com a sua transparência. Para o ensaio ser realizado foi utilizado o equipamento espectrofotômetro da marca SHIMADZU modelo UV-2600. Para este ensaio foi utilizado um provete de cada grupo, sendo eles: PDMS_1C_1, PDMS_2C_1, PDMS_3C_1, PDMS_1P_5, PDMS_1PV_3 e PDMS_1CA_4. O equipamento utilizado é mostrado na figura 14.



Figura 14: Equipamento utilizado para ensaio de espectrometria.

O ensaio foi realizado após os provetes serem submetidos ao ensaio de tração. Devido a isso, os provetes foram posicionados nas suas partes mais largas entre meio a duas placas opacas com orifícios, isto garante que o sinal emitido pelo equipamento ultrapasse, somente, a região de interesse a ser analisada. A forma como foram posicionados os provetes pode ser visualizada na figura 15.



Figura 15: Posicionamento do provete no espectrofotômetro.

A faixa de varrimento de comprimentos de onda, ajustada no equipamento foi de 200 nanômetros a 800 nanômetros. Sabe-se que a transparência do PDMS com a presença de ceras pode ser alterada efetuando um aquecimento até que a cera se derreta [22]. Visto isso, foram realizadas leituras de transmitância à temperatura ambiente e com os provetes aquecidos, isso somente para aqueles que apresentam na sua composição cera de abelha ou parafina.

Para ser realizado o aquecimento do provetes com parafina ou cera de abelha foi utilizado um agitador magnético com água, com os provetes submersos em água, a temperatura foi aumentando, controladamente, até 80°C. Após alguns minutos de aquecimento, os provetes são retirados da água com auxílio de uma pinça metálica, são secos com papel e posicionados no espectrofotômetro. O tempo entre retirar da água e posicionamento no espectrofotômetro gera uma perda de calor e redução na temperatura, sendo assim, as medições de transmitância são realizadas a, aproximadamente, 70°C. Com os procedimentos descritos acima foram realizadas as leituras e obtido os resultados.

3.4 ENSAIO DE INSPEÇÃO VISUAL

Com intuito de observar a mudança de transparência do PDMS com parafina ou cera de abelha e determinar as temperaturas a que mudança ocorre, foi realizado o ensaio de inspeção visual em provetes com parafina ou cera de abelha sobre o aquecimento por contato. Para isso foram confeccionados quatro provetes, dois com 1% cera de abelha e dois com 1% de parafina. O método de fabricação é similar ao dos provetes para tração, alterando somente os moldes utilizados, aqui os moldes são em plástico com o fundo plano e o formato circular, apresentando

um volume a ser preenchido com 85 mm de diâmetro e 10 mm de altura. As dimensões desejadas para os provetes são 85 mm de diâmetro com 2 e 4 mm de espessura.

Para o aquecimento dos provetes foi utilizado uma chapa aquecedora de laboratório da marca ASL modelo FA.8. Em cima da chapa colocou-se uma placa metálica com aproximadamente 3 mm de espessura, isso para garantir uma superfície de contato plana. Durante o ensaio a placa aquecedora foi regulada na sua potência mínima e registrava a temperatura de 225°C, esta foi aferida com o termômetro infravermelho, citado anteriormente. Visto que a temperatura na menor potência da chapa aquecedora é relativamente alta, os corpos de prova são soltos em cima da placa metálica e, rapidamente, são verificadas as mudanças na transparência. O termômetro infravermelho é utilizado neste momento para a determinação das temperaturas de mudança.

3.5 ENSAIO DE MOLHABILIDADE

Para analisar se a presença de parafina e cera de abelha interferem na molhabilidade do PDMS foi realizado um ensaio de molhabilidade. Neste, foram utilizados quatro provetes que já tinham sido submetidos ao ensaio de tração, sendo eles: PDMS 10:1, PDMS 10:1 com 1% de parafina, PDMS 10:1 com 1% de parafina velho e PDMS 10:1 com 1% de cera de abelha.

O ensaio foi realizado à temperatura ambiente, aproximadamente, 25°C, com o equipamento da marca *Data Physics* modelo *Contact Angle System OCA*, este equipamento é apresentado na figura 16.

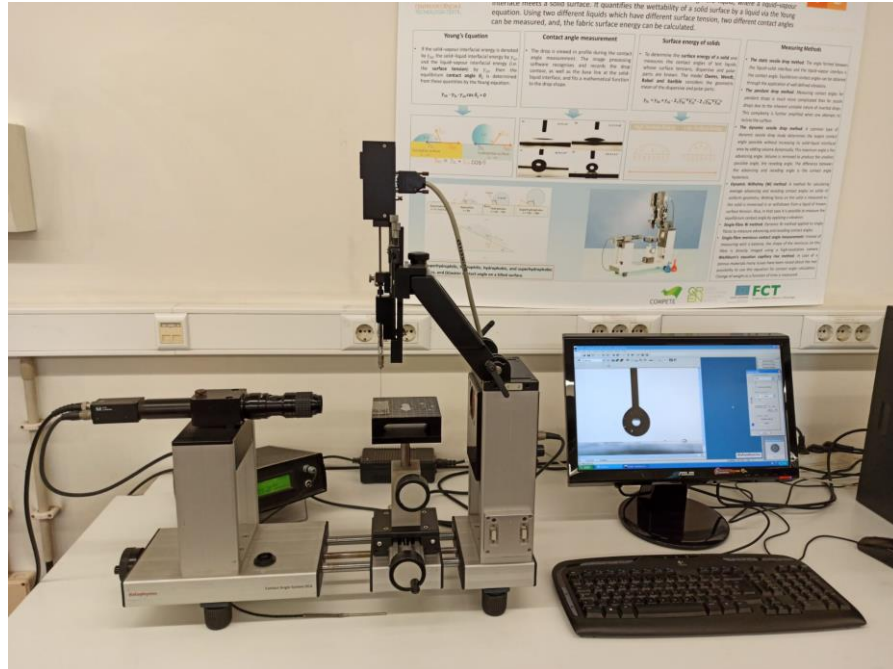


Figura 16: Equipamento utilizado para medir o ângulo de contato.

Os provetes foram devidamente posicionados sobre a superfície do equipamento e foram ajustados alguns parâmetros como o foco, a intensidade luminosa e a deposição da gota. Após o correto posicionamento da gota, a leitura do seu ângulo de contato é realizada em seguida. O critério de posicionamento de gotas foi que, cada uma, ficasse com uma distância superior a 5 mm entre si. Realizaram-se cinco pontos de medição, em cada provete, para se obter uma média e um resultado com maior assertividade. A figura 17 demonstra o posicionamento das gotas de água no provete com cera de abelha durante o ensaio.

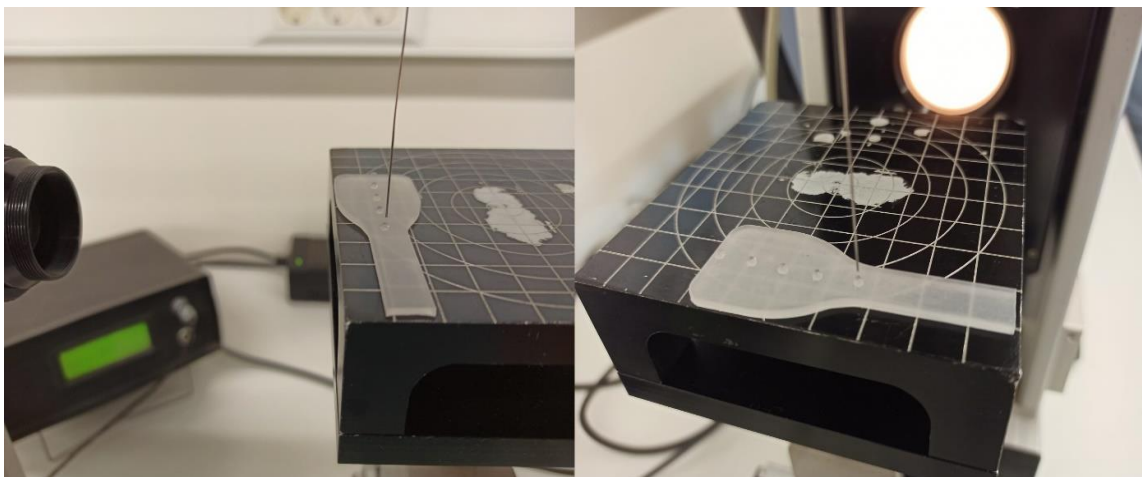


Figura 17: Demonstração do posicionamento das gotas durante o ensaio.

3.6 ENSAIO DE DUREZA

A dureza do material garante a qualidade do mesmo e é um dos parâmetros utilizados para caracterizá-lo. Com intuito de observar possíveis alterações na dureza do PDMS com a presença de parafina e cera de abelha foram construídos três provetes, sendo o material a ser estudado: PDMS 10:1., PDMS 10:1 com 1% de parafina e PDMS 10:1 com 1% de cera de abelha. O procedimento de fabricação é similar ao fabrico dos provetes utilizados no ensaio de tração, porém, o molde de alumínio utilizado tem dimensões e geometria diferentes, este já estava disponível no Laboratório de Mecânica dos Flúídos e Hidráulica do Instituto Politécnico de Bragança. Assim, na figura 18 é apresentado o desenho da geometria e dimensões do provete utilizado e que foi realizado pelo autor deste trabalho, no *software Solidworks 2017* versão estudante.

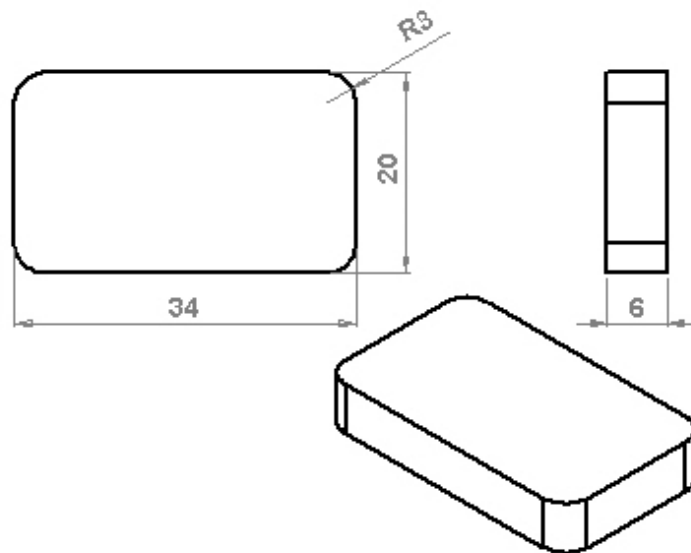


Figura 18: Dimensões (mm) e perspectiva de corpo de prova para dureza.

As medições de dureza foram realizadas com um durômetro portátil analógico modelo X.F tipo Shore A, este pode ser visualizado na figura 19.

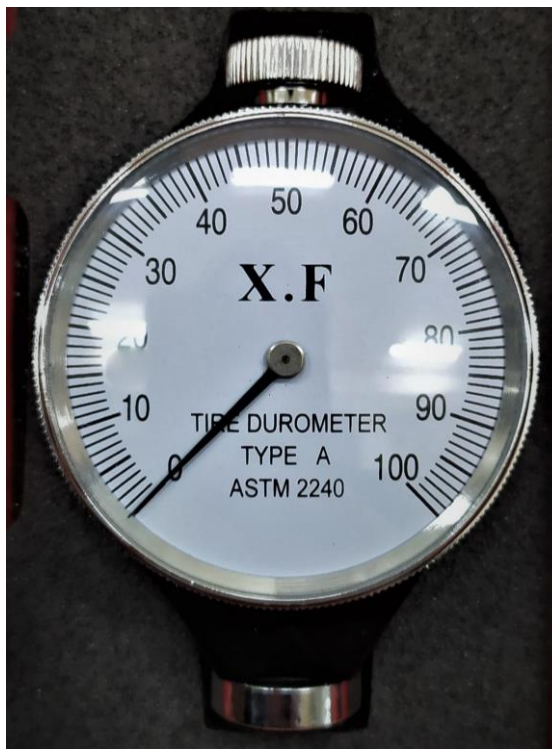


Figura 19: Durômetro tipo A utilizado no ensaio.

Para a realização das medições de dureza, os provetes foram apoiados numa mesa plana e rígida, foi utilizado o lado mais plano dos provetes para a realização das medições. Foram realizadas medições em sete pontos de cada provete. A temperatura do laboratório no dia do ensaio era de, aproximadamente, 18°C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os de resultados obtidos para o procedimento de fabricação dos provetes, seguido do ensaio de tração, ensaio de espectrofotometria, ensaio de inspeção visual, ensaio de molhabilidade e, por fim, o ensaio de dureza. No decorrer do texto são apresentadas discussões e considerações sobre os resultados obtidos. Isso é de grande importância para uma futura conclusão no próximo capítulo.

4.1 FABRICAÇÃO DOS PROVETES

É importante ressaltar que, durante a construção dos provetes, alguns foram perdidos devido à falta de nivelamento na superfície de cura ou, até mesmo, no momento de desmoldar pois, parte deles, se rasgavam. Além disso, foram testadas percentagens de parafina superiores a 1%, porém, o resultado obtido não foi o esperado, pois a parafina começava a endurecer antes de se efetuar a retirada das bolhas. Na figura 20 pode ser visualizado esta falha de fabricação com 2% de parafina no PDMS.



Figura 20: Falha PDMS com 2% de parafina.

Visto isso, com a parafina não foram feitas tentativas com percentagens superiores a 1%, do mesmo modo, optou-se, também, por utilizar a mesma percentagem para a cera de abelha.

A tabela 3 demonstra, em forma de grupos, as dimensões dos provetes obtidos na fabricação. Sendo o grupo PDMS 1C o que representa material base com rácio 10:1, o PDMS 2C representa material base com proporção 10:2, PDMS 3C representa 10:3, PDMS 1P representa de 1% de parafina, PDMS 1PV representa 1% de parafina velho e PDMS 1CA representa a presença de 1% de cera de abelha. O número a seguir de cada grupo só representa

uma forma organizada para diferenciar cada amostra. Todos os provetes obtidos de cera de abelha e parafina têm rácio 10:1.

O grupo com a designação de “parafina velho” refere-se a um grupo de provetes fabricados seis meses antes dos outros e, neste, foi possível observar que a parafina começa a soltar-se do provete em forma de “farelos”. No total foram obtidos 27 provetes que serão utilizados nos ensaios seguintes.

Tabela 3: Dimensões úteis analisada dos provetes

| | Espessura (mm) | Largura (mm) | Área (mm²) |
|-------------------|-----------------------|---------------------|------------------------------|
| PDMS 1C | | | |
| PDMS_1C_1 | 1,85 | 10,00 | 18,50 |
| PDMS_1C_2 | 1,95 | 10,05 | 19,60 |
| PDMS_1C_3 | 2,05 | 9,95 | 20,40 |
| PDMS_1C_4 | 2,00 | 10,00 | 20,00 |
| PDMS_1C_5 | 2,05 | 10,00 | 20,50 |
| Média | 1,98 | 10,00 | 19,80 |
| PDMS 2C | | | |
| PDMS_2C_1 | 2,00 | 10,00 | 20,00 |
| PDMS_2C_2 | 2,20 | 10,00 | 22,00 |
| PDMS_2C_3 | 2,25 | 10,00 | 22,50 |
| PDMS_2C_4 | 2,10 | 10,00 | 21,00 |
| Média | 2,14 | 10,00 | 21,38 |
| PDMS 3C | | | |
| PDMS_3C_1 | 1,95 | 9,95 | 19,40 |
| PDMS_3C_2 | 2,00 | 10,05 | 20,10 |
| PDMS_3C_3 | 2,00 | 10,00 | 20,00 |
| PDMS_3C_4 | 2,10 | 10,00 | 21,00 |
| Média | 2,01 | 10,00 | 20,13 |
| PDMS 1P | | | |
| PDMS_1P_1 | 2,10 | 10,05 | 21,11 |
| PDMS_1P_2 | 2,30 | 10,00 | 23,00 |
| PDMS_1P_3 | 2,40 | 10,00 | 24,00 |
| PDMS_1P_4 | 2,60 | 10,10 | 26,26 |
| PDMS_1P_5 | 2,20 | 10,10 | 22,22 |
| Média | 2,32 | 10,05 | 23,32 |
| PDMS 1PV | | | |
| PDMS_1PV_1 | 1,90 | 10,00 | 19,00 |
| PDMS_1PV_2 | 1,90 | 9,95 | 18,91 |
| PDMS_1PV_3 | 2,00 | 9,95 | 19,90 |
| PDMS_1PV_4 | 2,00 | 10,00 | 20,00 |

| | | | |
|-------------------|------|-------|-------|
| Média | 1,95 | 9,98 | 19,45 |
| PDMS 1CA | | | |
| PDMS_1CA_1 | 2,40 | 10,10 | 24,24 |
| PDMS_1CA_2 | 2,35 | 10,05 | 23,62 |
| PDMS_1CA_3 | 2,20 | 10,00 | 22,00 |
| PDMS_1CA_4 | 1,85 | 10,00 | 18,50 |
| PDMS_1CA_5 | 2,25 | 10,00 | 22,50 |
| Média | 2,21 | 10,03 | 22,17 |

4.2 ENSAIO DE TRAÇÃO

Os parâmetros de tensão máxima, deslocamento máximo e força máxima são fornecidos pelo software e são calculados com base nas áreas iniciais, ou seja, não considera a variação da área na seção transversal do provete que ocorre durante o ensaio. Na tabela 4 são apresentados resultados obtidos no ensaio de tração uniaxial.

Tabela 4: Resultados apresentados para cada provete no ensaio de tração.

| | Máxima tensão | Máximo deslocamento da deformação | Tempo máximo | Força máxima | Deslocamento máximo |
|------------------|--------------------------|--|-------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| | N/mm ² | % | s | N | mm |
| PDMS 1C | | | | | |
| PDMS_1C_1 | 6,58 | 192,50 | 12,91 | 121,73 | 106,92 |
| PDMS_1C_2 | 5,58 | 154,01 | 10,36 | 109,42 | 85,66 |
| PDMS_1C_3 | 3,37 | 99,16 | 6,74 | 68,67 | 55,50 |
| PDMS_1C_4 | 5,17 | 133,10 | 8,99 | 103,36 | 74,25 |
| PDMS_1C_5 | 5,19 | 162,80 | 10,94 | 106,46 | 90,50 |
| Média | 5,18 | 148,32 | 9,99 | 101,93 | 82,57 |
| PDMS 2C | | | | | |
| PDMS_2C_1 | 6,31 | 172,80 | 11,60 | 126,29 | 96,00 |
| PDMS_2C_2 | 0,74 | 55,98 | 3,89 | 16,26 | 31,75 |
| PDMS_2C_3 | 2,92 | 115,22 | 7,80 | 65,61 | 64,33 |
| PDMS_2C_4 | 4,98 | 136,28 | 9,19 | 104,59 | 75,92 |
| Média | 3,74 | 120,07 | 8,12 | 78,19 | 67,00 |
| PDMS 3C | | | | | |
| PDMS_3C_1 | 3,34 | 108,41 | 7,36 | 64,86 | 60,66 |
| PDMS_3C_2 | 3,19 | 112,80 | 7,64 | 64,19 | 63,00 |
| PDMS_3C_3 | 5,40 | 168,56 | 11,32 | 108,02 | 93,67 |
| PDMS_3C_4 | 3,79 | 109,47 | 7,42 | 79,54 | 61,16 |
| Média | 3,93 | 124,81 | 8,44 | 79,15 | 69,62 |

| PDMS 1P | | | | | |
|-------------------|------|--------|------|--------|-------|
| PDMS_1P_1 | 1,00 | 58,10 | 4,03 | 21,15 | 32,93 |
| PDMS_1P_2 | 0,99 | 67,19 | 4,63 | 22,79 | 37,91 |
| PDMS_1P_3 | 0,70 | 102,80 | 6,99 | 16,87 | 57,58 |
| PDMS_1P_4 | 2,62 | 93,41 | 6,36 | 68,84 | 52,33 |
| PDMS_1P_5 | 1,05 | 109,16 | 7,41 | 23,33 | 61,08 |
| Média | 1,27 | 86,13 | 5,88 | 30,60 | 48,37 |
| PDMS 1PV | | | | | |
| PDMS_1PV_1 | 2,55 | 103,86 | 7,05 | 48,38 | 58,09 |
| PDMS_1PV_2 | 2,05 | 126,44 | 8,54 | 38,80 | 70,50 |
| PDMS_1PV_3 | 1,52 | 83,71 | 5,72 | 30,22 | 47,00 |
| PDMS_1PV_4 | 2,96 | 109,47 | 7,42 | 59,17 | 61,16 |
| Média | 2,27 | 105,87 | 7,18 | 44,14 | 59,19 |
| PDMS 1CA | | | | | |
| PDMS_1CA_1 | 1,02 | 64,62 | 4,46 | 24,73 | 36,50 |
| PDMS_1CA_2 | 4,71 | 133,26 | 8,99 | 111,35 | 74,25 |
| PDMS_1CA_3 | 3,24 | 126,13 | 8,52 | 71,18 | 70,34 |
| PDMS_1CA_4 | 2,46 | 98,56 | 6,70 | 45,53 | 55,17 |
| PDMS_1CA_5 | 2,34 | 100,68 | 6,84 | 52,55 | 56,33 |
| Média | 2,75 | 104,65 | 7,10 | 61,07 | 58,52 |

Na tabela 4 é possível notar que o PDMS com rácio 10:1 apresenta a melhor média de tensão, 5,18 MPa, este resultado ficou um pouco abaixo do referenciado no *datasheet* para *Sylgard 184* que é 7,1 N/mm², ou MPa [12], porém, para outro estudo de caracterização com diferentes temperaturas de cura o valor obtido no ensaio é muito próximo [42]. Analisando a média de tensão para rácio 10:2 nota-se uma redução de 27,8% de resistência à tração, já para 10:3 a redução foi de 24,13%. Comparando a presença de 1% de parafina e 1% de cera de abelha nos provetes, nota-se uma redução muito significativa na resistência à tração, para parafina, a redução foi de 75,48%, para a “parafina velho” foi de 56,18% e para cera de abelha foi de 46,91%. Relativamente ao alongamento ou deslocamento, o rácio 10:1, 10:2 e 10:3 comportaram-se dentro do esperado e indicado pela ficha técnica do material [12], a parafina e a cera de abelha reduziram a capacidade de alongamento do PDMS.

Gráficos de tensão versus deformação de cada provete são apresentados da figura 21 até à 36, para deixar claro o comportamento durante o ensaio. Os gráficos foram retirados do *software* e apresentam, no eixo vertical, a tensão em N/mm² e, no eixo horizontal, a deformação em %. Na sequência de apresentação, primeiro é demonstrado o comportamento de cada grupo e, em seguida, as combinações entre grupos foram feitas para uma melhor demonstração dos resultados.

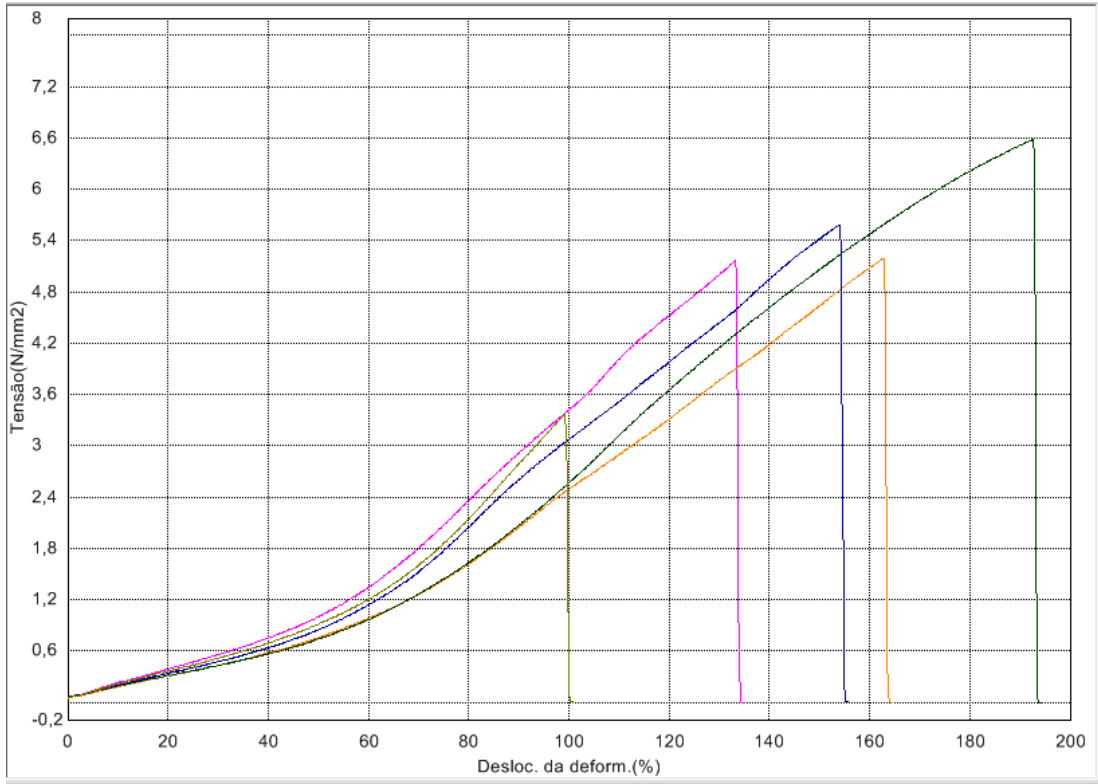


Figura 21: Tensão por deformação para PDMS 10:1.

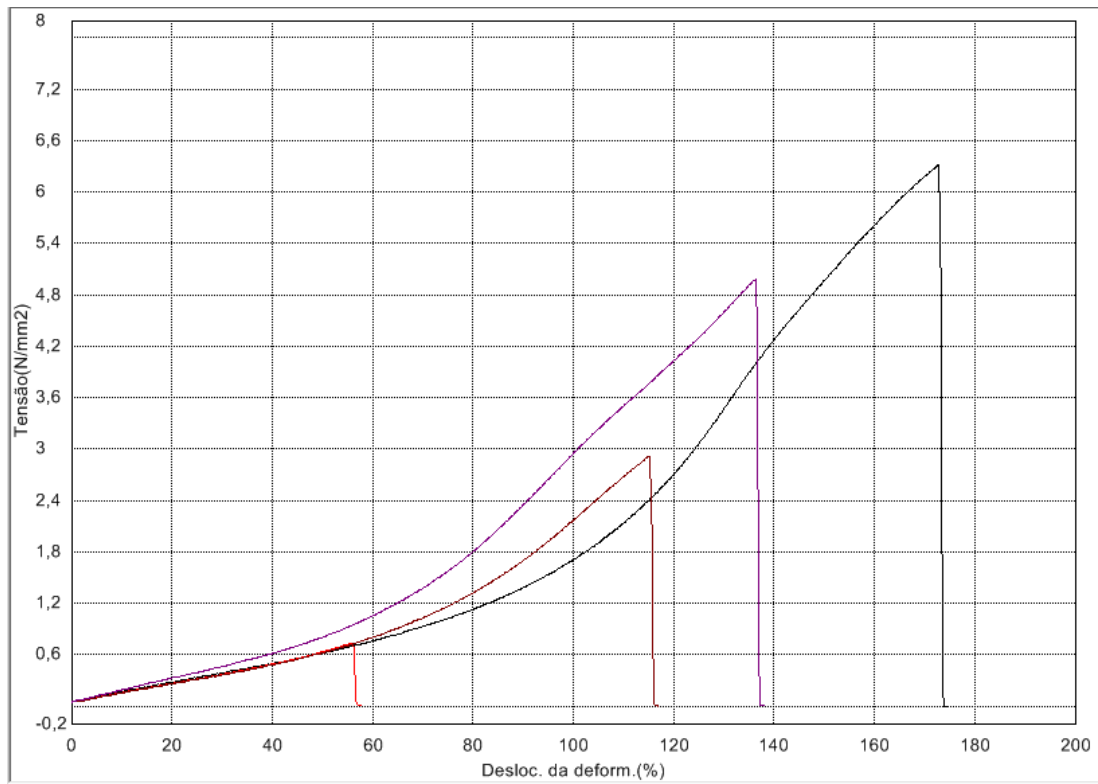


Figura 22: Tensão por deformação para PDMS 10:2.

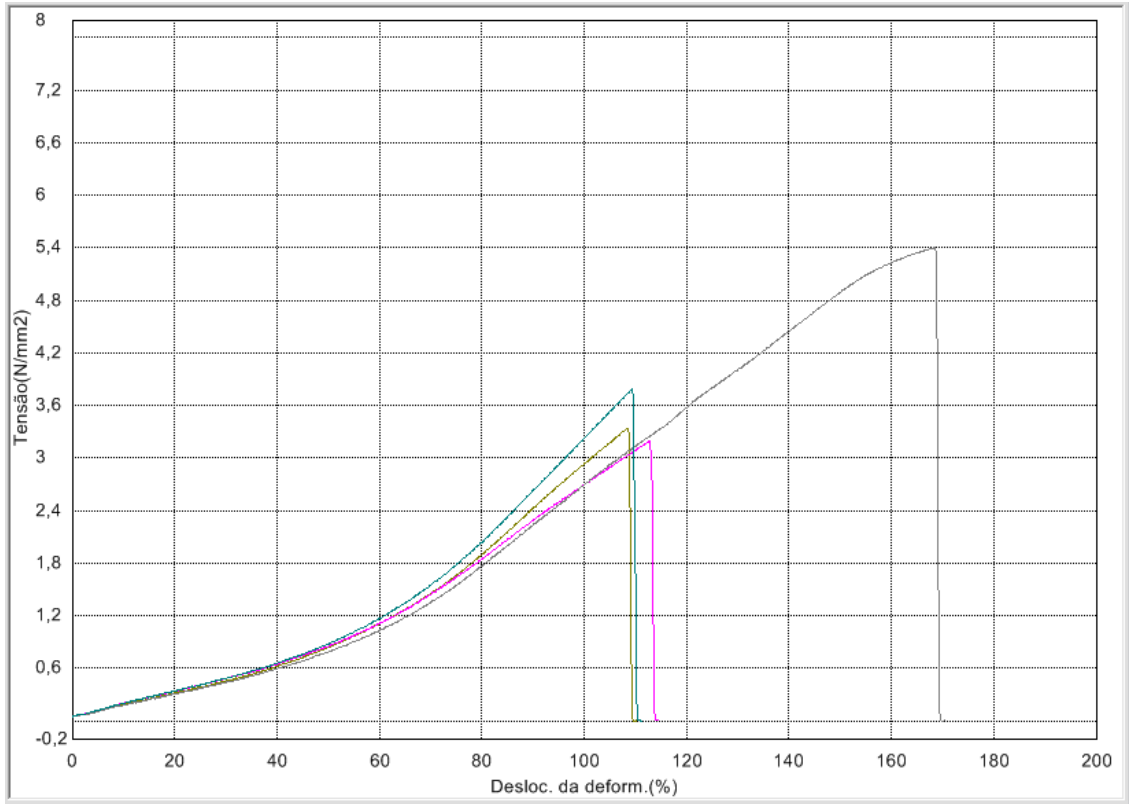


Figura 23: Tensão por deformação para PDMS 10:3.

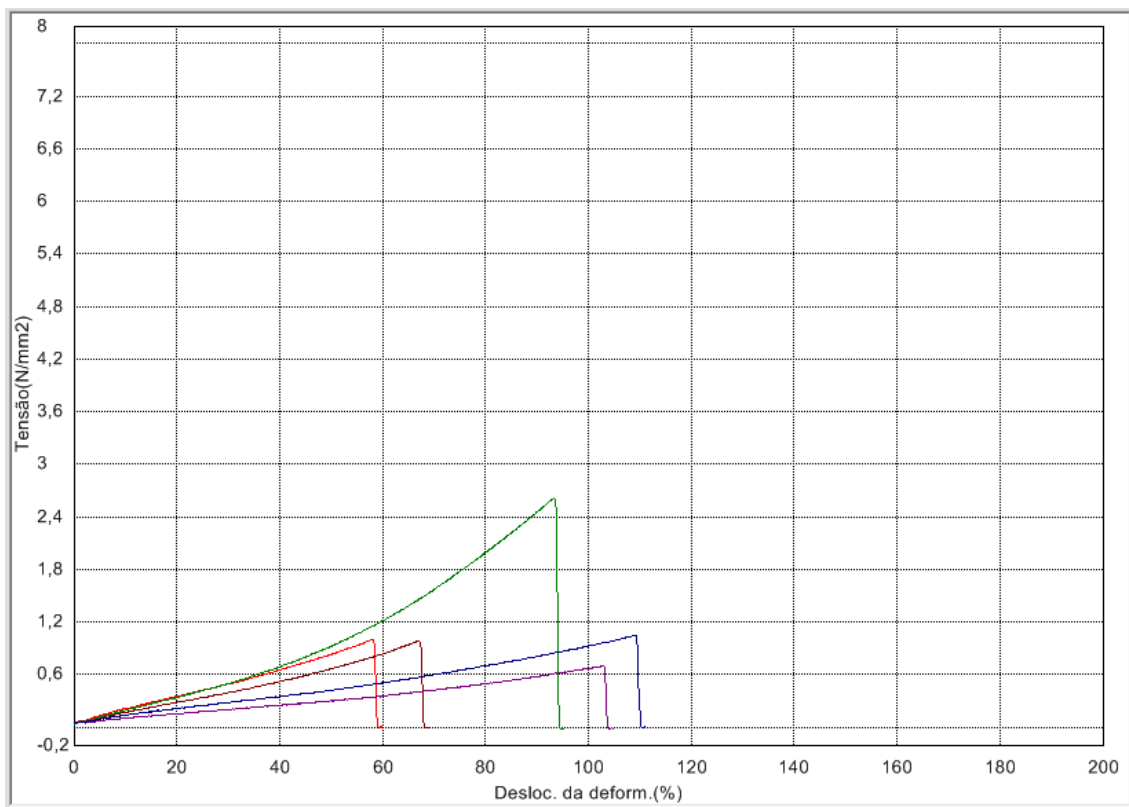


Figura 24: Tensão por deformação para PDMS 10:1 com 1% de parafina.

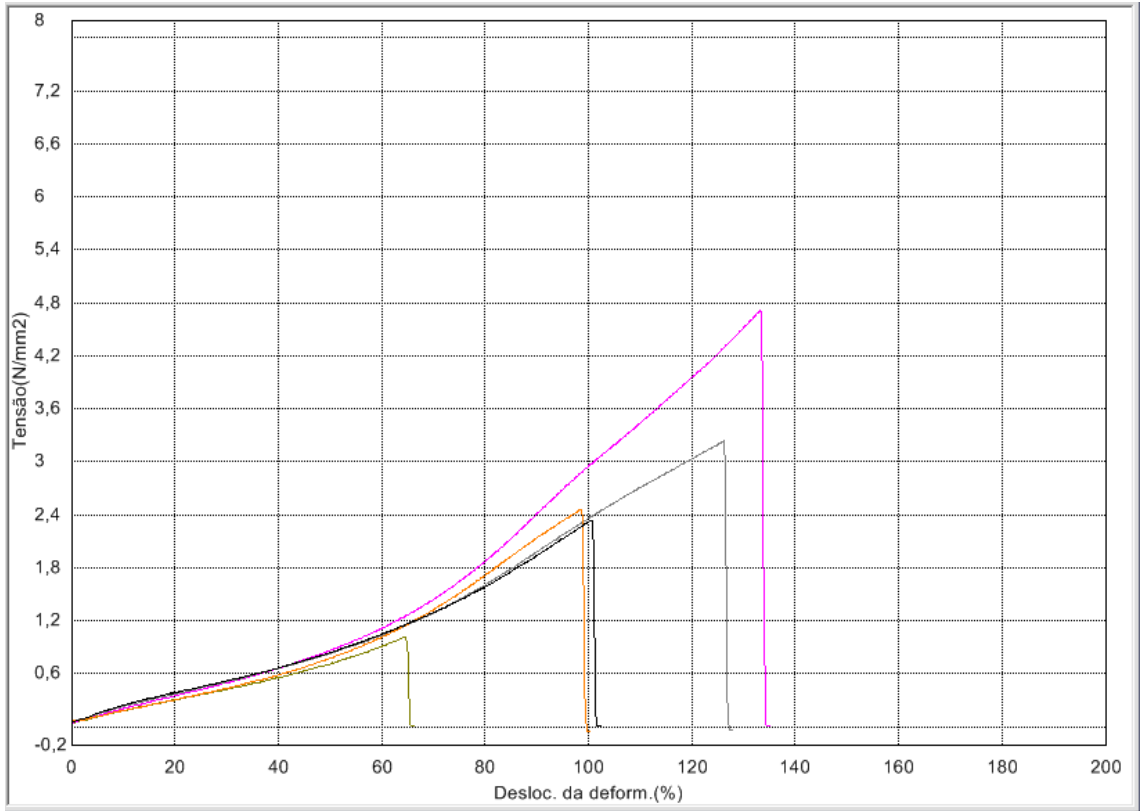


Figura 25: Tensão por deformação PDMS 10:1 com 1% de cera de abelha.

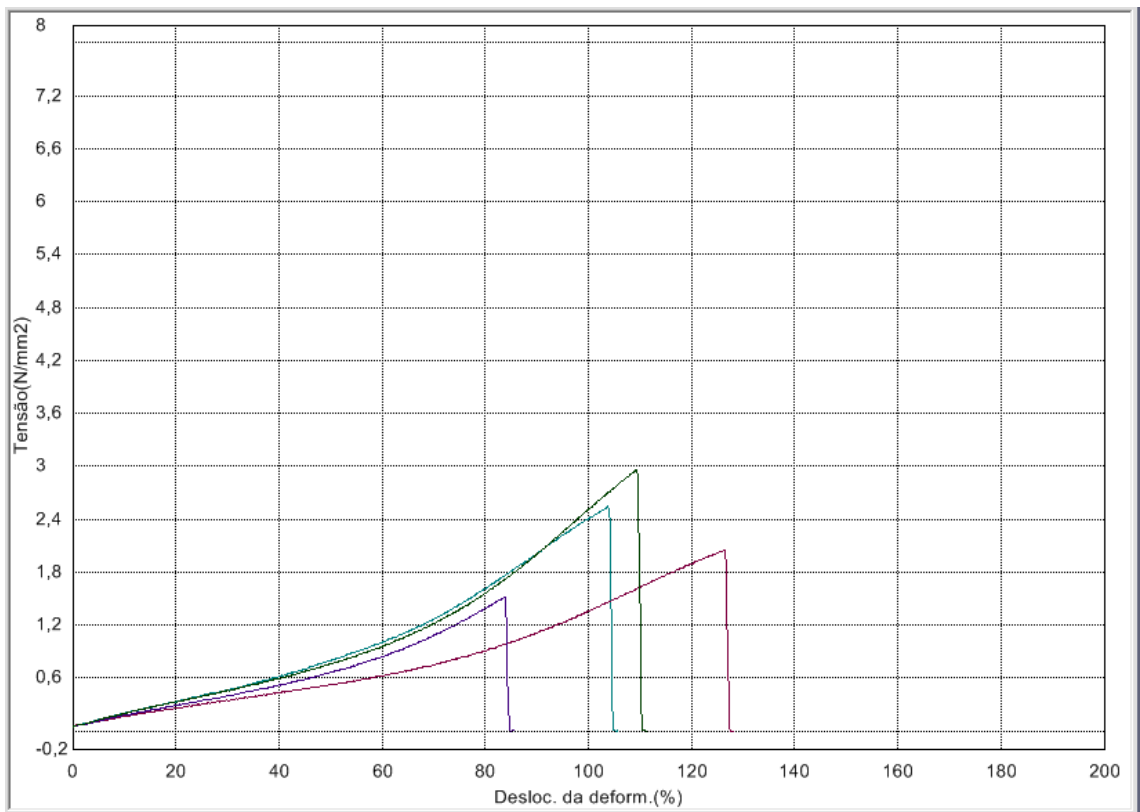


Figura 26: Tensão por deformação PDMS 10:1 com 1% de parafina velho.

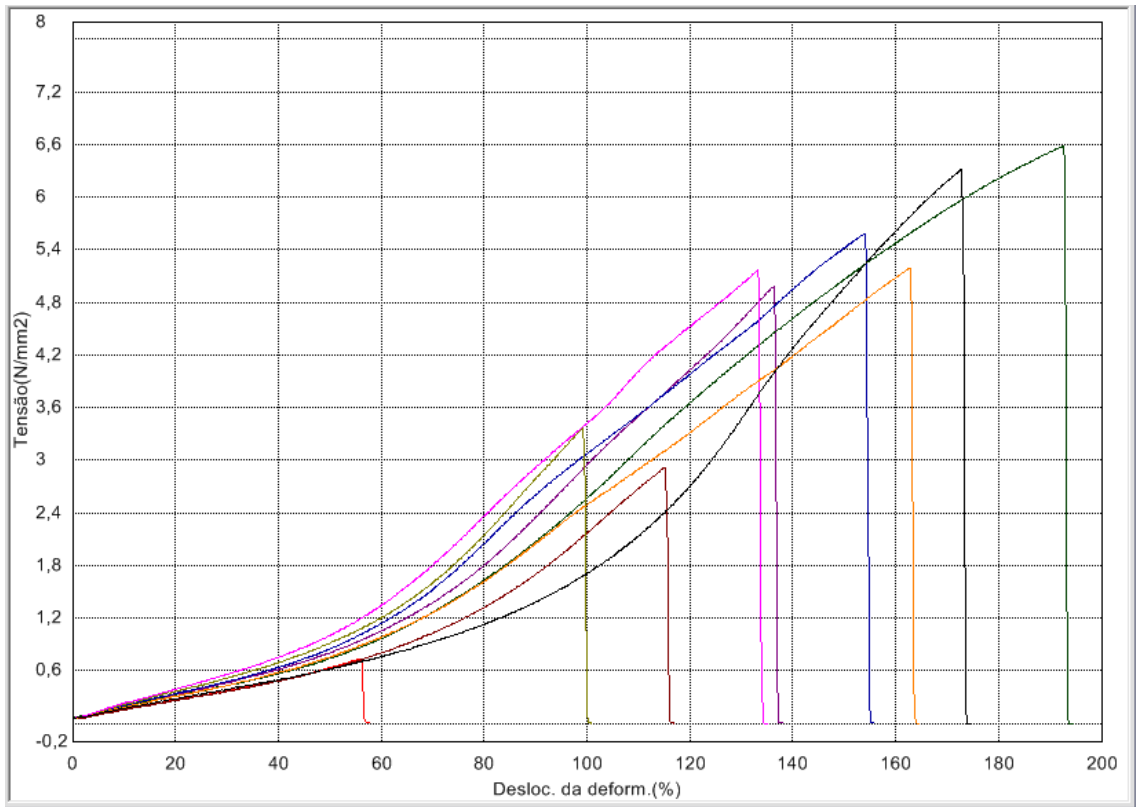


Figura 27: Tensão por deformação PDMS 10:1 e 10:2.

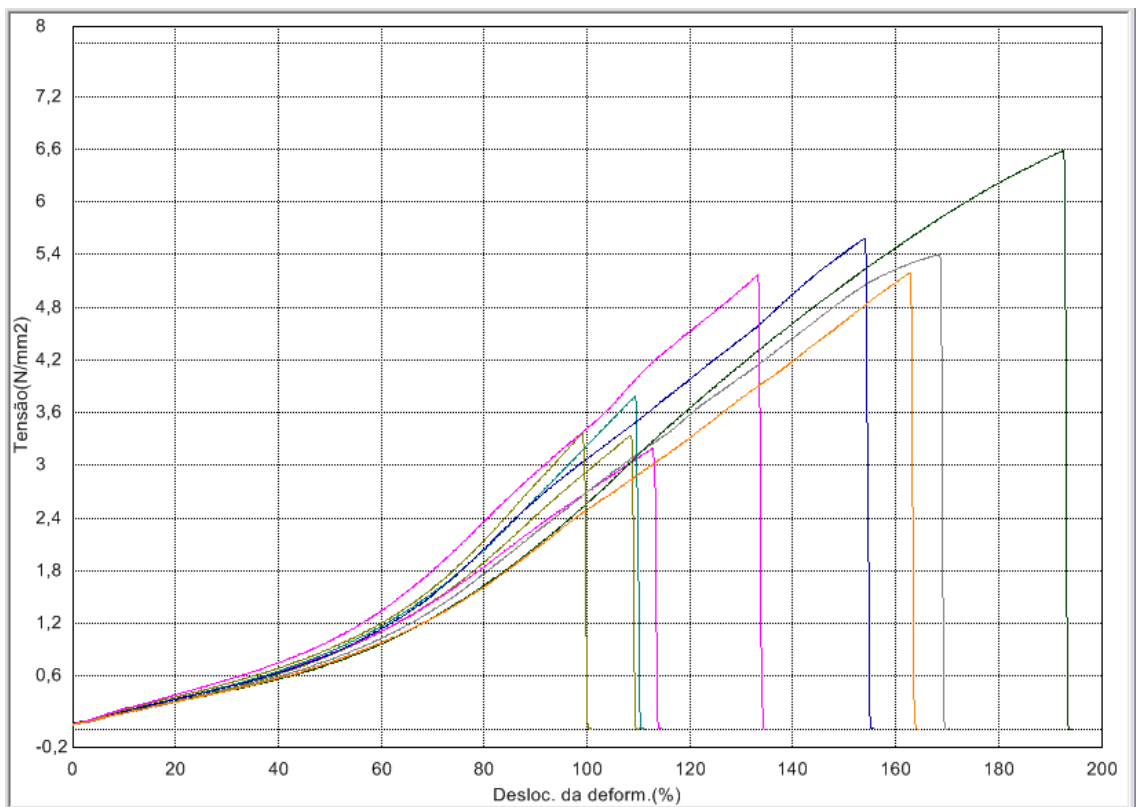


Figura 28: Tensão por deformação PDMS 10:1 e 10:3.

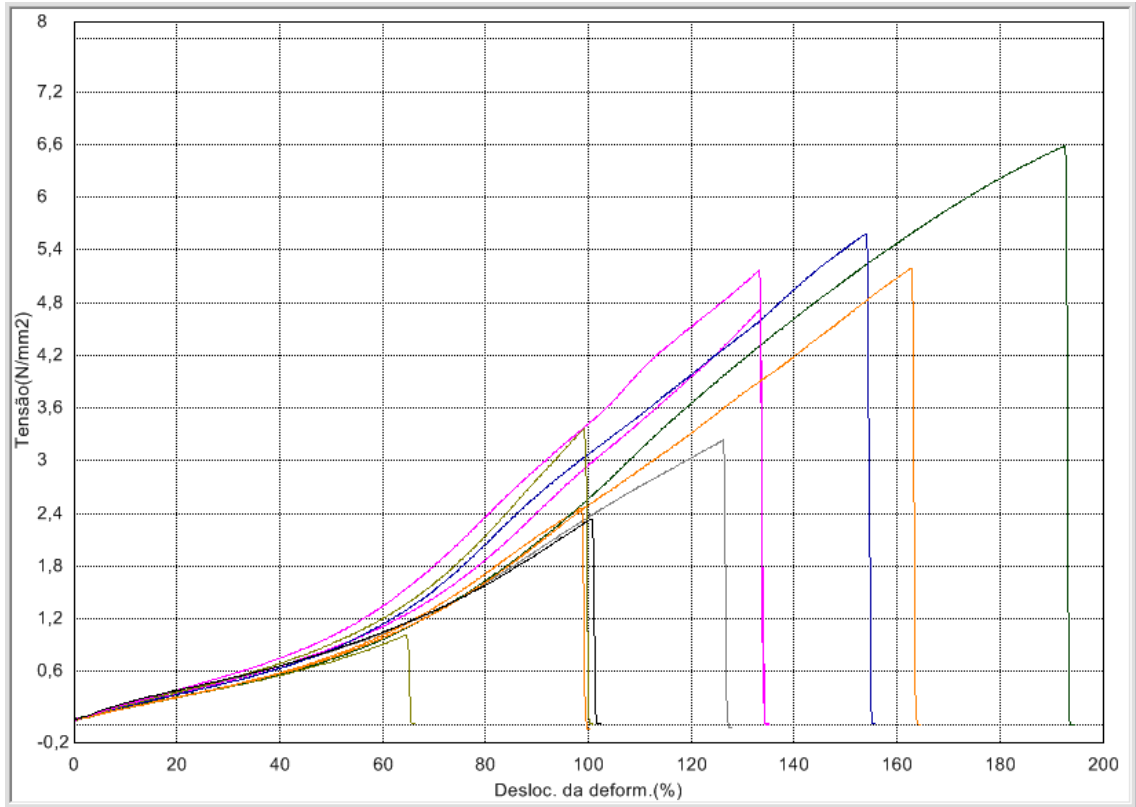


Figura 29: Tensão por deformação PDMS 10:1 e PDMS 10:1 com 1% de cera de abelha.

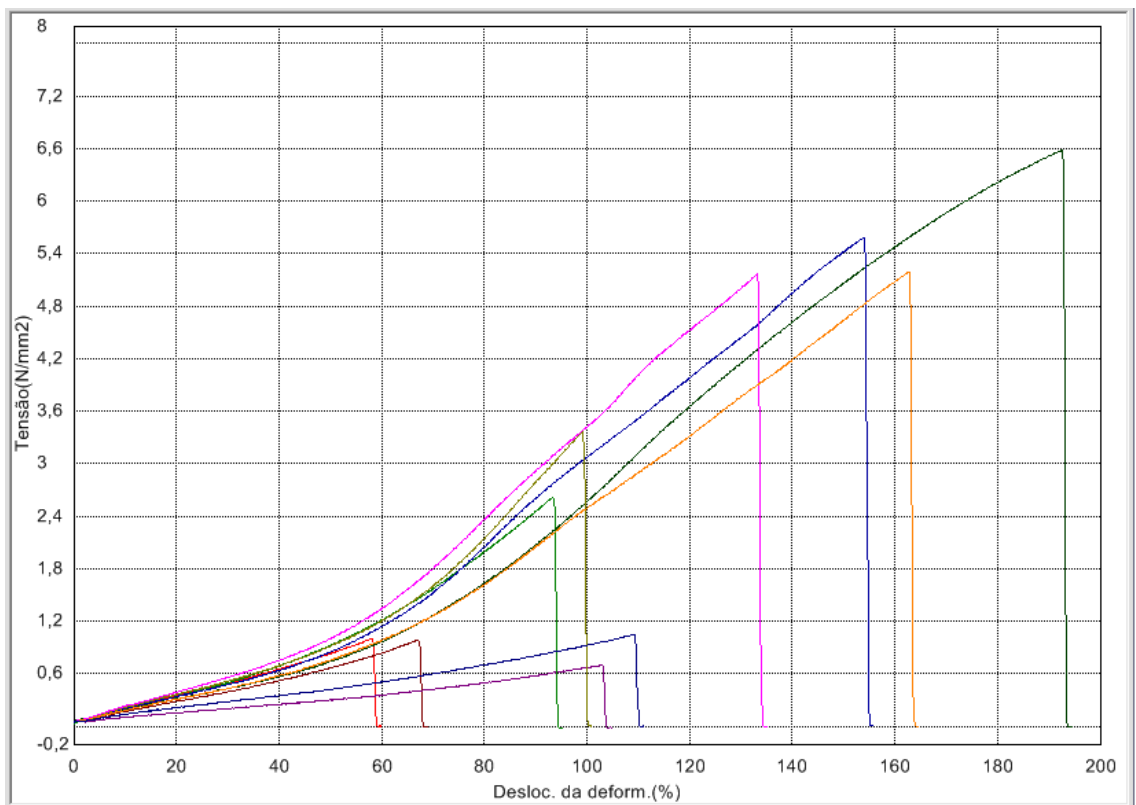


Figura 30: Tensão por deformação PDMS 10:1 e PDMS 10:1 com 1% de parafina.

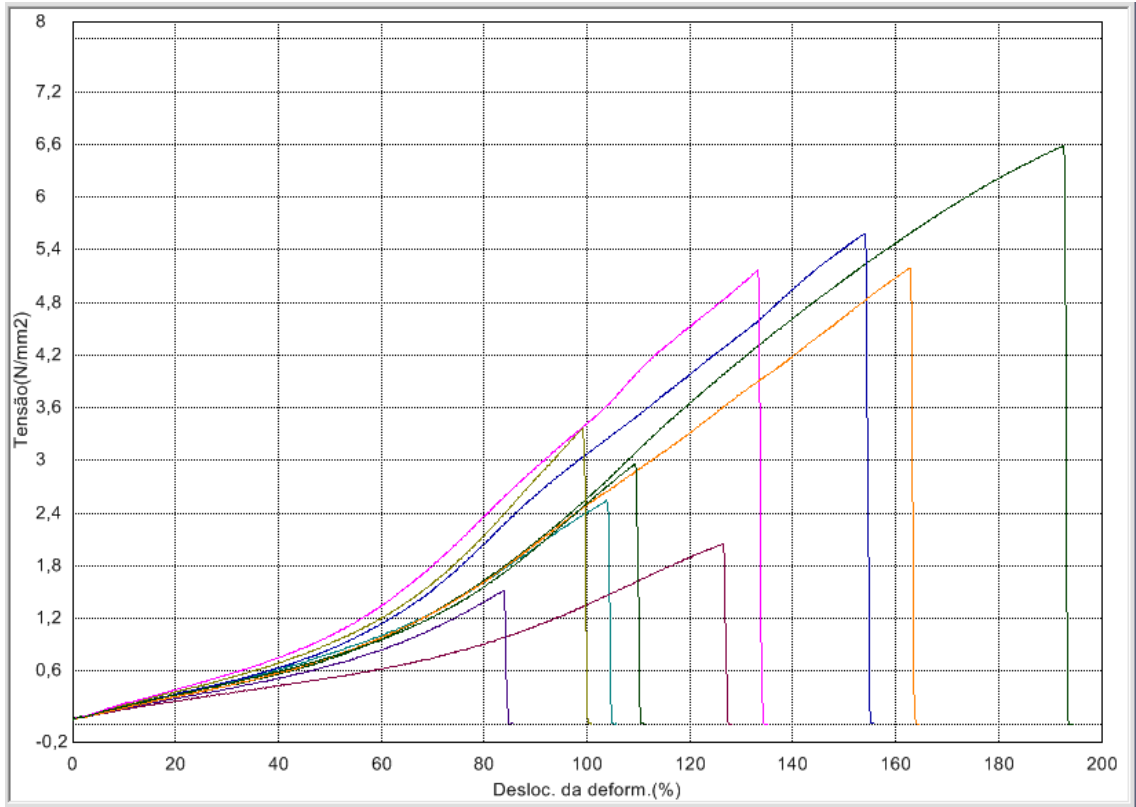


Figura 31: Tensão por deformação PDMS 10:1 e PDMS 10:1 com 1% de parafina velho.

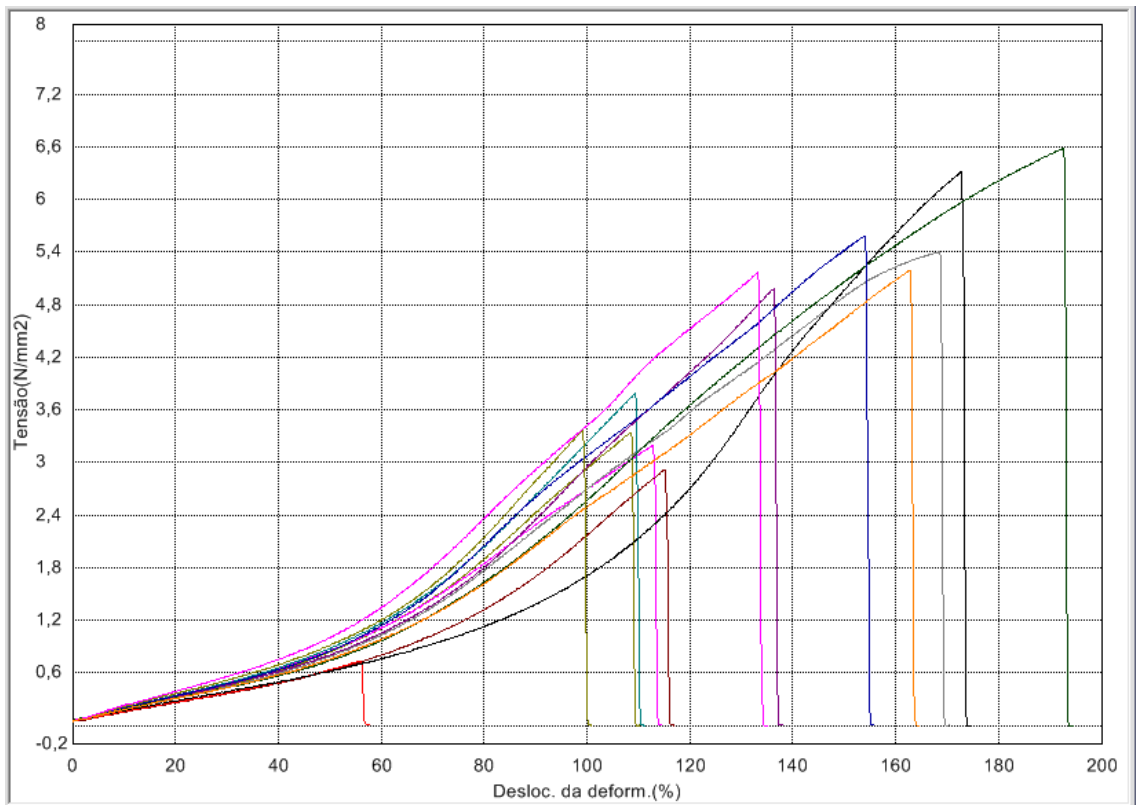


Figura 32: Tensão por deformação PDMS 10:1, 10:2 e 10:3.

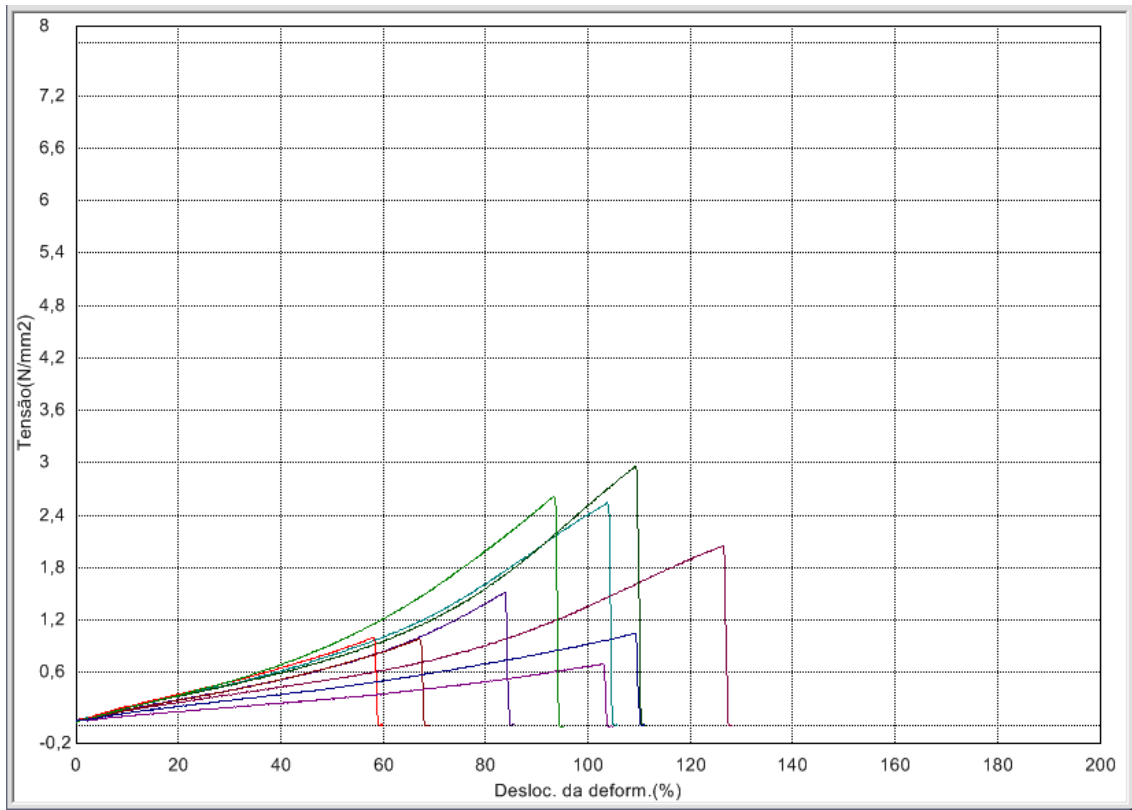


Figura 33: Tensão por deformação PDMS 10:1 com 1% de parafina e PDMS 10:1 com 1% de parafina velho.

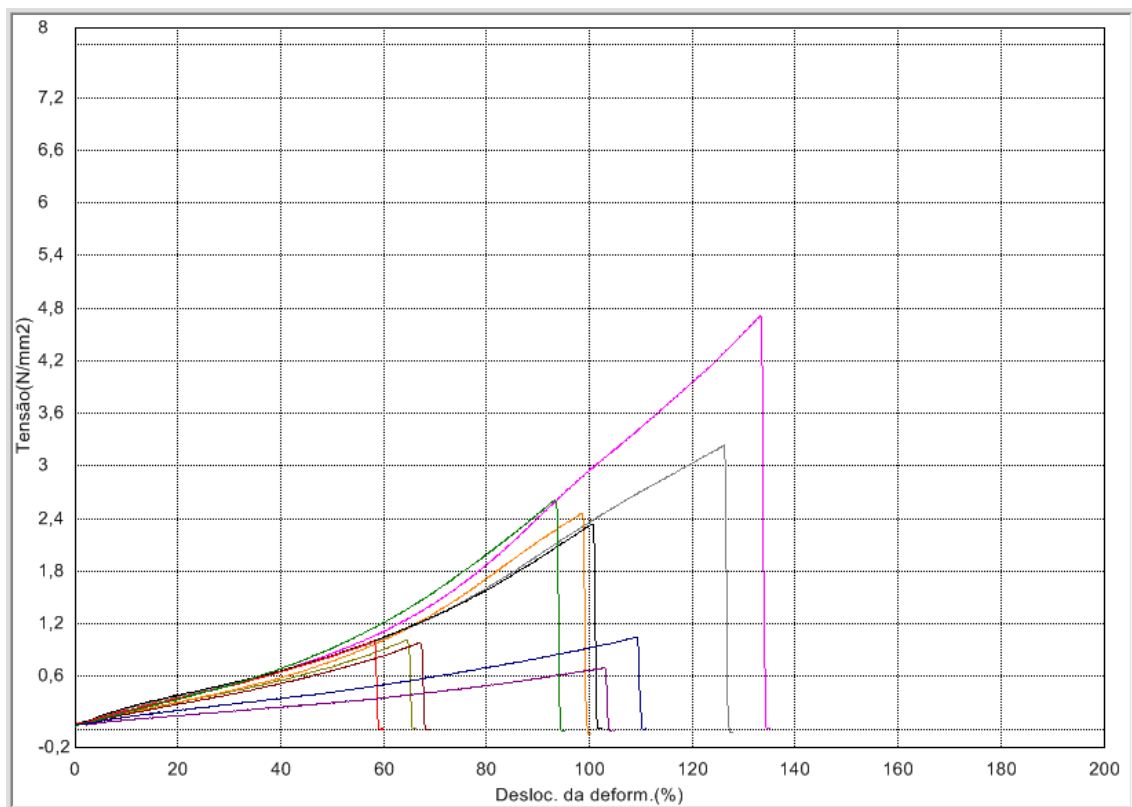


Figura 34: Tensão por deformação PDMS 10:1 com 1% de cera de abelha e 1% de parafina.

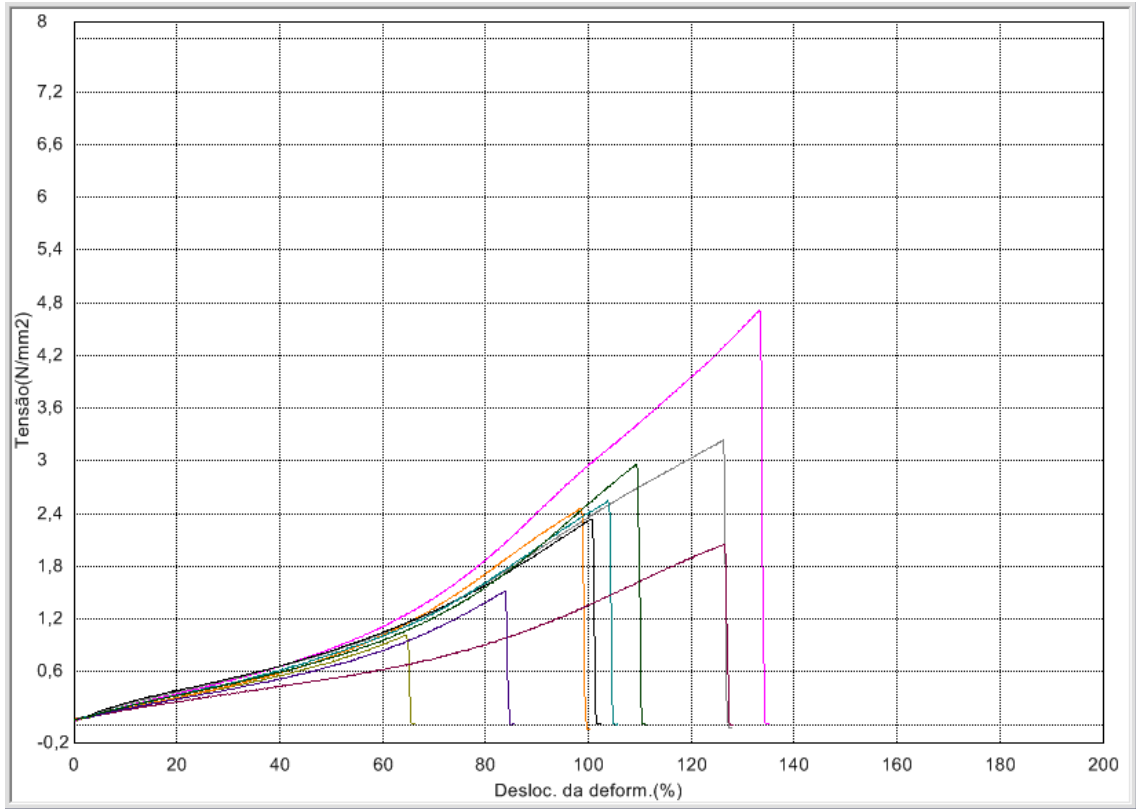


Figura 35: Tensão por deformação PDMS 10:1 com 1% de cera de abelha e 1% parafina velho.

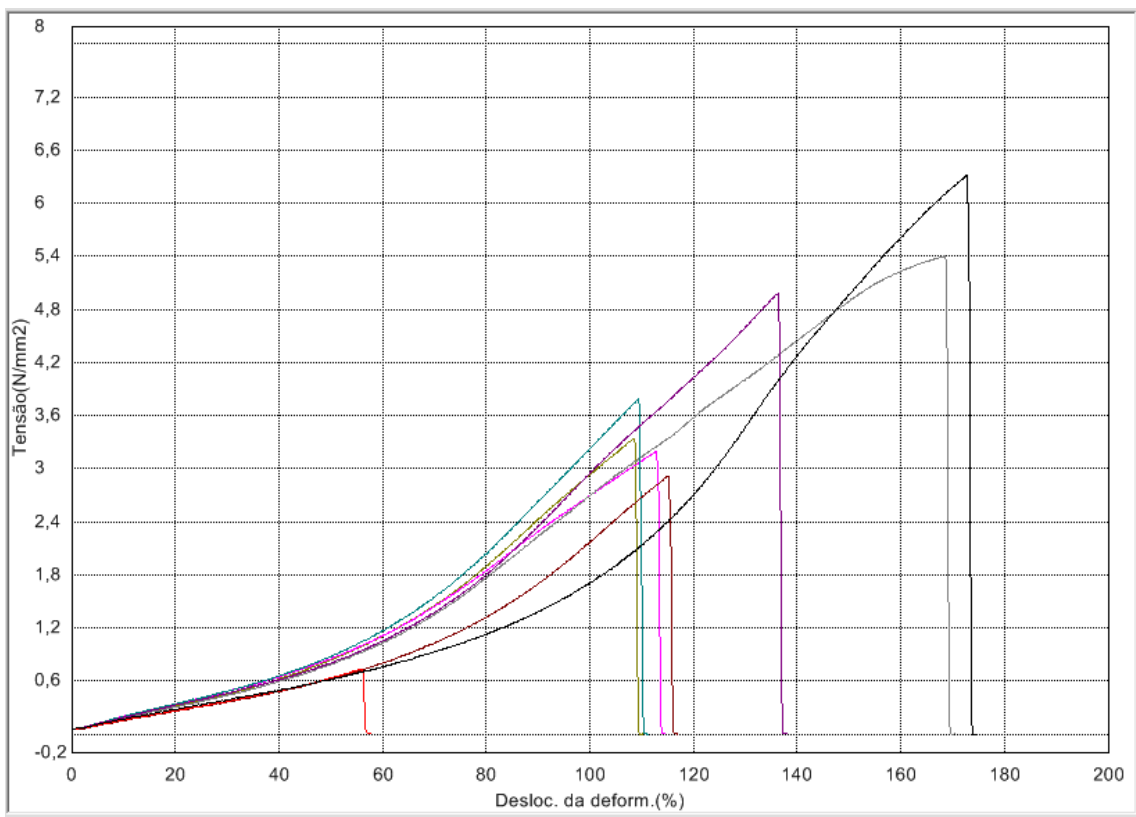


Figura 36: Tensão por deformação PDMS 10:2 e 10:3.

Durante o ensaio, a máquina de tração registra leituras de força e deslocamento no intervalo de 0,01 segundos e, no fim, gera um relatório com dados de força, deslocamento, tensão, tempo de ensaio, entre outros. A partir da força e do deslocamento para cada 0,01 segundos foi plotado no *excel* um gráfico de força em N por deslocamento em mm para todos os provetes. Este é demonstrado na figura 37.

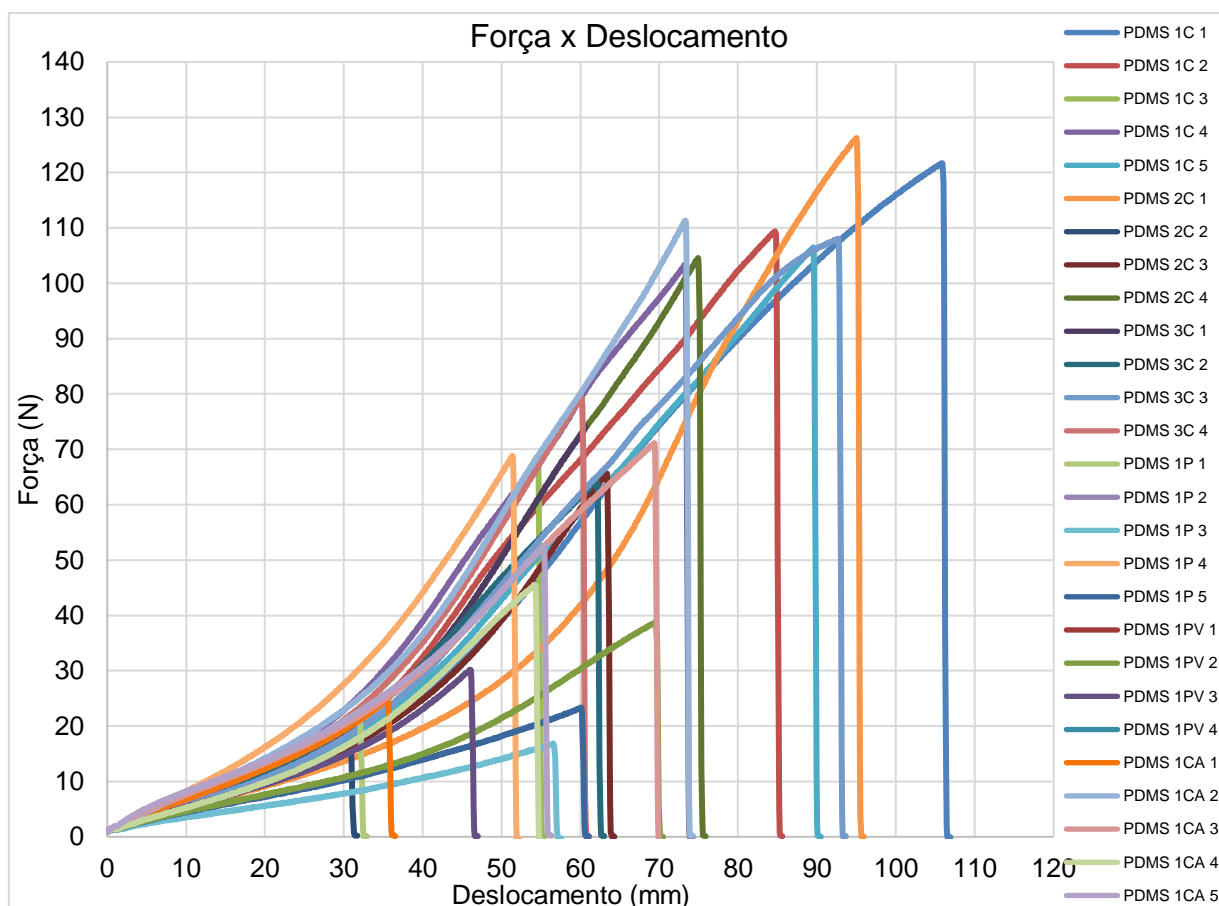


Figura 37: Força por deslocamento todos os provetes.

4.3 ENSAIO DE ESPECTROFOTOMETRIA

O espectrofotômetro realiza leituras de transmitância de um em um nanômetro, desta forma, são gerados muitos dados. Tratando esses dados no *excel* foi possível construir um gráfico do comportamento da transmitância pelo comprimento de onda para cada provete alisado. Todos os dados utilizados para construção deste gráfico estão disponíveis no Anexo A. Na figura 38 são apresentados os resultados obtidos de forma gráfica. Sendo 1C correspondente ao PDMS 10:1, 2C ao PDMS 10:2, 3C ao PDMS 10:3, 1PV ao PDMS 10:1 com 1% de “parafina velho”, 1CA ao PDMS 10:1 com 1% de cera de abelha e 1P ao PDMS 10:1 com 1% de parafina.

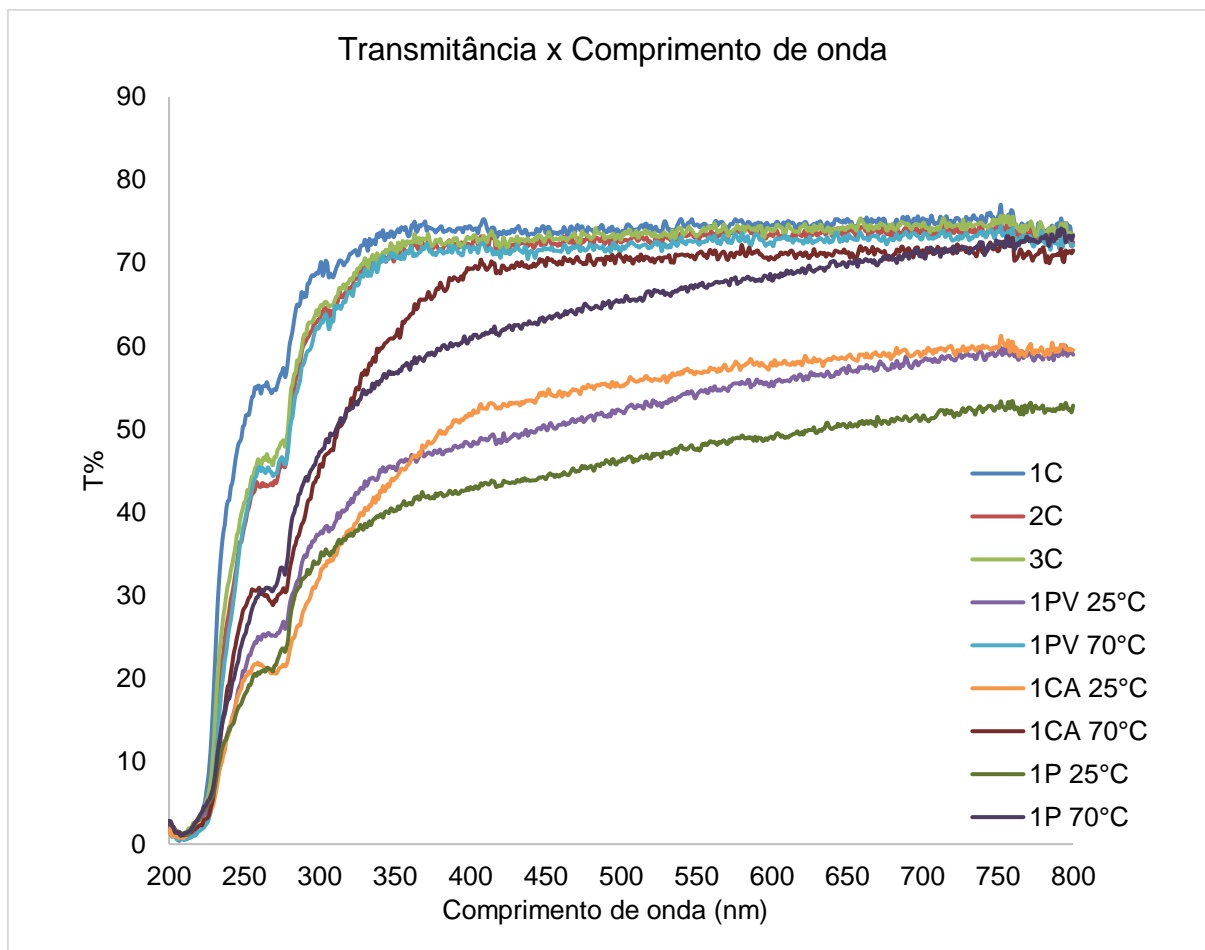


Figura 38: Espectro de transmitância por comprimento de onda.

Analisando o comprimento de onda, é possível notar que a transmitância aumenta, de forma rápida, partir dos 300 nanômetros, é preciso ter em atenção os comprimentos de onda, no visível, encontram-se entre os 380 nm (violeta) os 740 nm (vermelho). O PDMS 10:1 é o que apresenta melhor transmitância, ou seja, maior transparência. PDMS 10:2 e 10:3 apresentam resultados praticamente idênticos, porém, pouco menor que a proporção 10:1.

Analisando a temperatura de 25°C, PDMS com 1% de cera de abelha e 1% de parafina velho se comportam de forma semelhantes, sendo que, o compósito com cera é o que apresenta maior transmitância. PDMS com 1% de parafina é o que apresenta menor transmitância, entre os analisados.

Analisando a temperatura de 70°C, é possível notar que o comportamento do PDMS com parafina ou com cera de abelha muda muito os valores de transmitância. O comportamento do PDMS com “parafina velho” é praticamente igual ao com proporção 10:2 e 10:3. Entre PDMS com 1% de cera de abelha e 1% de parafina, o com cera apresenta melhores resultados para transmitância. É importante ressaltar que na temperatura de 70°C e com comprimento de

onda acima de 650 nanômetros, PDMS com 1% de parafina e 1% de cera de abelha se torna praticamente transparente.

4.4 ENSAIO DE INSPEÇÃO VISUAL

Os provetes com parafina começaram a mudar a transferência a partir de 42°C e a partir de 64°C se apresenta totalmente transparente durante o aquecimento. A transparência a olho nu é muito elevada, a ponto de não se notar a diferença entre os corpos de prova com 1% de parafina e PDMS puro acima de 64°C. Na figura 39 é possível ver parte do procedimento realizado durante o ensaio.

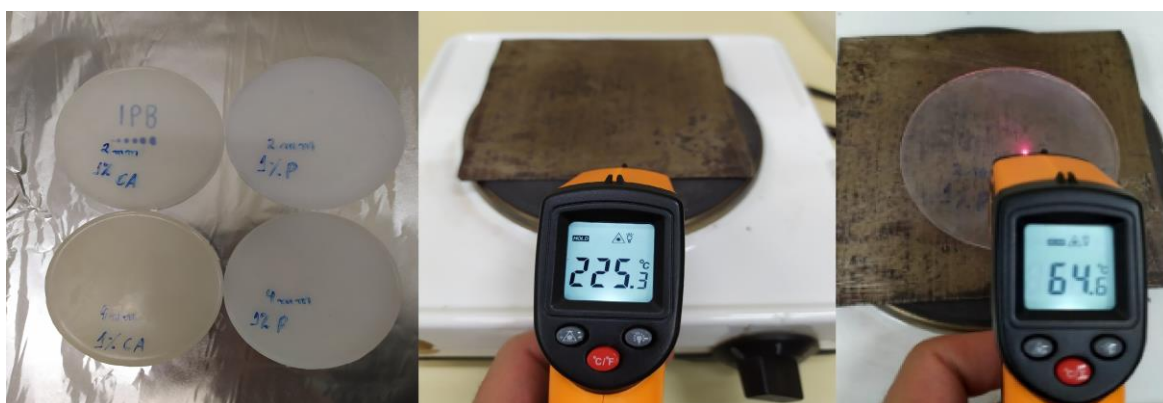


Figura 39: Realização ensaio inspeção visual.

Para a cera de abelha a mudança ocorre partir de 37°C e a partir de 62°C apresenta um nível de transparência próximo do PDMS puro original, porém, com uma coloração levemente amarelada.

As temperaturas obtidas nesse ensaio demonstram que o início da mudança na transparência ocorre no ponto de amolecimento da parafina e cera de abelha. Já a maior transparência observada ocorre próxima a fusão dos materiais.

4.5 ENSAIO DE MOLHABILIDADE

A molhabilidade pode ser medida a partir do ângulo de contato, por isso, são apresentados os valores de ângulo de contato obtidos. Na figura 40 são apresentas as imagens obtidas durante o ensaio.

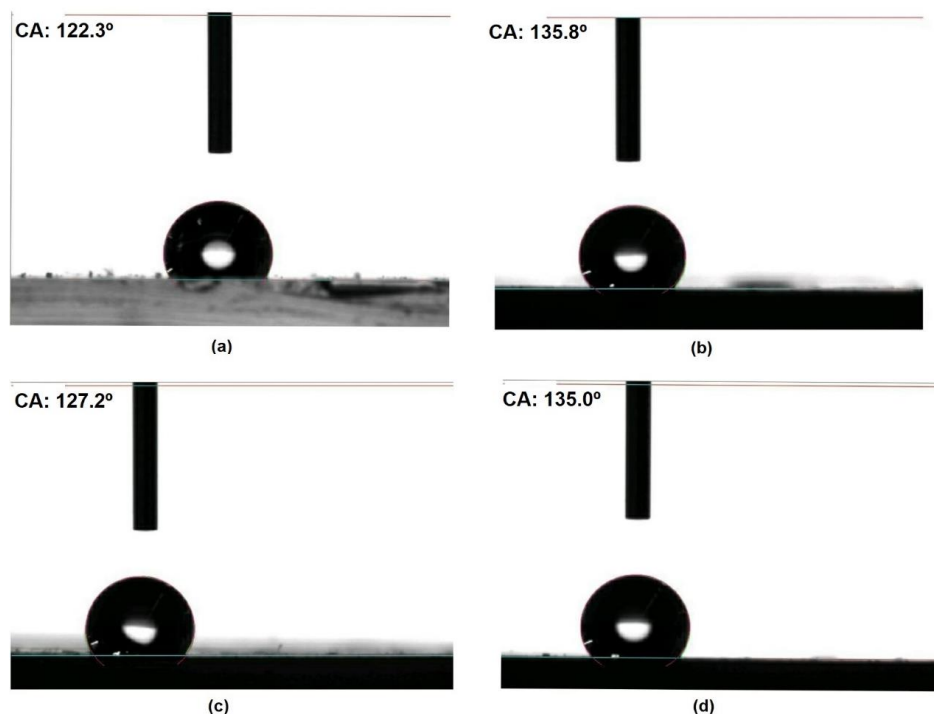


Figura 40: Demonstração de resultados obtidos: (a) PDMS 10:1; (b) Parafina; (c) Parafina velho; (d) Cera de abelha.

Os resultados obtidos durante o ensaio estão apresentados na tabela 5 e um gráfico representativo, que está representado na figura 41.

Tabela 5: Valores obtidos nas medições.

| Pontos de medição | PDMS 10:1 | Parafina | Parafina velho | Cera abelha |
|-------------------|-----------|----------|----------------|-------------|
| 1° [°] | 120,8 | 135,8 | 127,2 | 135 |
| 2° [°] | 116,9 | 145,3 | 131,5 | 120,6 |
| 3° [°] | 122,3 | 143,6 | 127,2 | 133,6 |
| 4° [°] | 120,4 | 141,4 | 130,1 | 127,3 |
| 5° [°] | 115,8 | 143,5 | 127,3 | 130,2 |
| Média [°] | 119,24 | 141,92 | 128,66 | 129,34 |

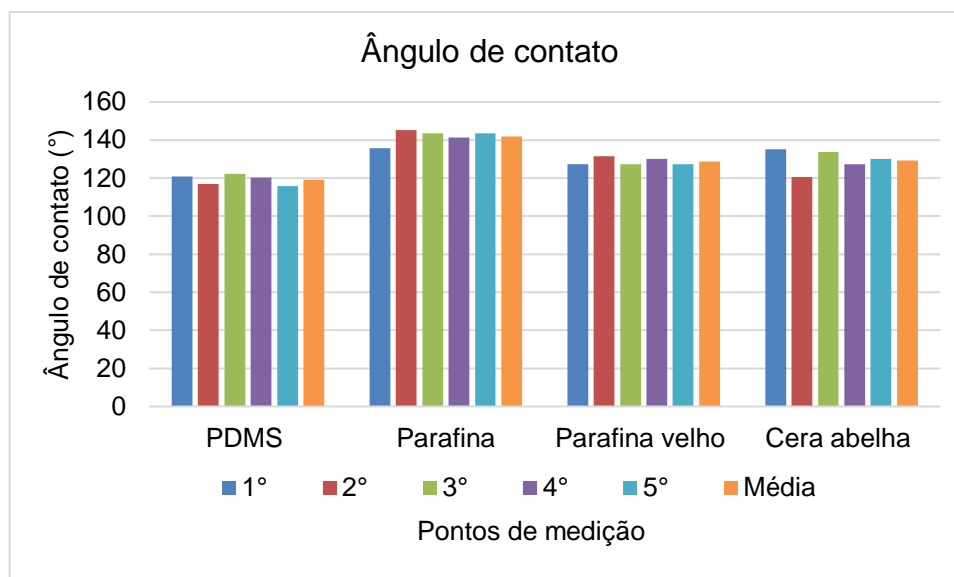


Figura 41: Valores obtidos para medições.

Analisando os resultados obtidos a partir da média, é possível notar um aumento significativo no ângulo de contato do PDMS na presença de parafina e cera de abelha. Isto deixa o material com menor capacidade de molhabilidade. Todos os resultados classificam os provetes analisados como material hidrofóbico [37]. O provete de “parafina velho” mostrou comportamento semelhante com o da cera de abelha. A presença da parafina, em particular, no PDMS deixa-o muito próximo de ser classificado como um material super hidrofóbico.

4.6 ENSAIO DE DUREZA

A fabricação de provetes para dureza teve as seguintes espessuras obtidas: 6,3 mm para PDMS 10:1 e PDMS 10:1 com 1% de cera de abelha e 6,4 mm para PDMS 10:1 com 1% parafina. Essas espessuras são importantes pois são maiores que o mínimo (6mm) exigido na norma ASTM 2240 para ensaio de dureza [39]. Os provetes obtidos são apresentados na figura 42.

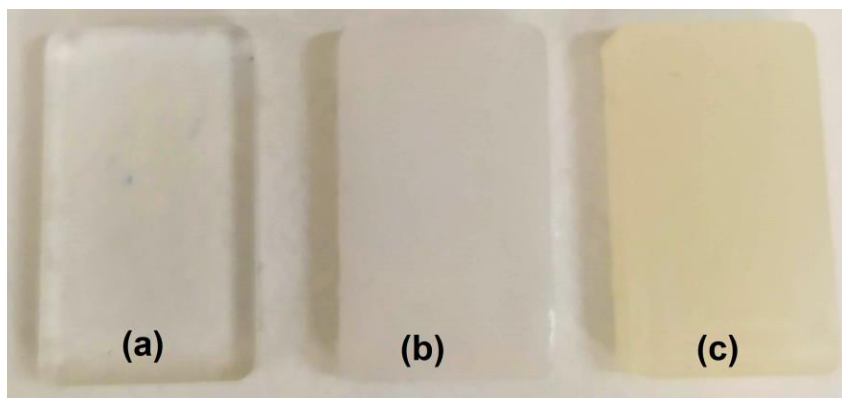


Figura 42: Corpos de provas: (a) PDMS 10:1, (b) PDMS 10:1 com 1% de parafina e (c) PDMS 10:1 com 1% de cera de abelha.

Parte do ensaio de dureza pode ser visualizado na figura 43.

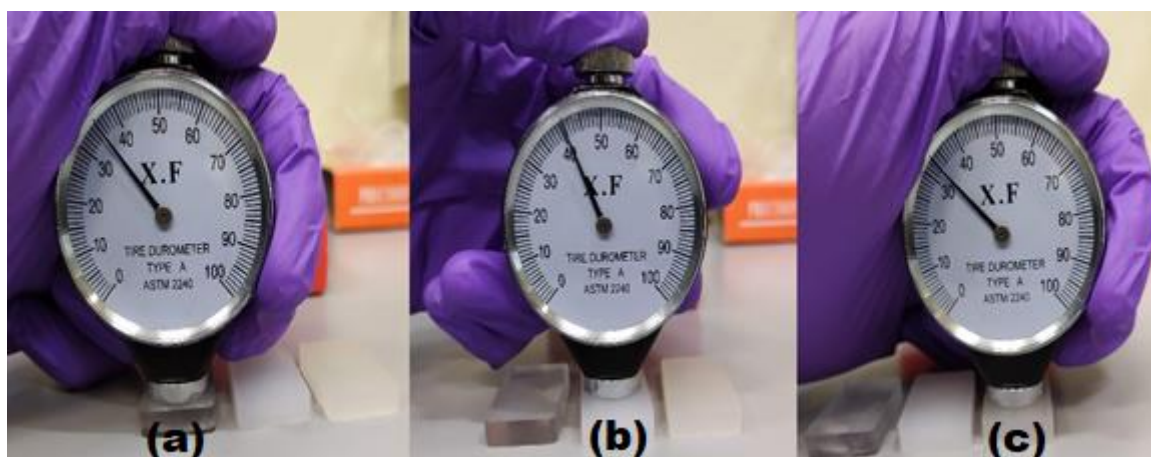


Figura 43: Demonstração do ensaio de dureza: (a) PDMS 10:1; (b) Parafina; (c) Cera de abelha.

Os resultados obtidos para as medições são apresentados na tabela 6. A média foi calculada para se obter uma melhor caracterização de cada corpo de prova.

Tabela 6: Dureza Shore A.

| Pontos→ | 1° | 2° | 3° | 4° | 5° | 6° | 7° | média |
|-----------------------|----|----|------|----|------|----|----|-------|
| PDMS 10:1 | 35 | 36 | 35 | 36 | 35,5 | 37 | 36 | 35,79 |
| Parafina | 42 | 41 | 42 | 39 | 38 | 36 | 40 | 39,71 |
| Cera de abelha | 35 | 33 | 32,5 | 31 | 32 | 30 | 34 | 32,50 |

Analisando a média dos resultados obtidos para PDMS 10:1, este apresentou uma dureza inferior à declarada pelo fabricante que é de 44 Shore A [12]. Também é possível notar um aumento de 10,95% na dureza do material com a presença de 1% parafina e uma redução de 9,19% da dureza com a presença de cera de abelha, isto considerando as médias obtidas.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foi realizado um experimento para a caracterização das propriedades do PDMS Sylgard 184, com as proporções de mistura 10:1, 10:2, 10:3 entre pré-polímero e agente de cura e a proporção 10:1 para as misturas com 1% (em massa de pré-polímero) de cera de abelha e parafina. Para caracterização das propriedades foram realizados os seguintes ensaios: tração, espectrofotometria, inspeção visual, molhabilidade e, por fim, ensaio de dureza.

No ensaio de tração é possível notar que a melhor resistência à tração é apresentada na proporção 10:1, com a mistura do pré-polímero e agente de cura. Sendo a tensão média obtida de 5,18 MPa. Usando esse valor como base, o rácio 10:2 apresentou uma redução na resistência de 27,8%, o rácio 10:3 apresentou uma redução de 24,13%, para provetes com a presença de 1% de cera de abelha a redução foi de 46,91%, para provetes com 1% de “parafina velho” (provetes antigos, com realização dos ensaios seis meses após a fabricação) a redução foi de 56,18% e para provetes com 1% de parafina a redução foi de 75,48%. Com isso, conclui-se que uma pequena percentagem de parafina no PDMS reduz drasticamente a sua resistência à tração; que uma pequena percentagem de cera de abelha reduz, praticamente, pela metade a sua resistência à tração e que um excesso de agente de cura acima da proporção recomendada pelo fabricante reduz, moderadamente, a resistência à tração.

No ensaio de espectrofotometria é possível notar a mudança da transparência do PDMS com a presença de cera de abelha ou parafina, realizando um aquecimento até 70°C. Sendo que o material à temperatura ambiente apresenta aspecto opaco e aquecido um aspecto transparente, conclui-se que o nível de transparência é ajustável de acordo com a temperatura.

No ensaio de inspeção visual foi possível concluir que, as temperaturas correspondentes ao ponto de amolecimento e de fusão dos materiais adicionados, está diretamente relacionada com as mudanças de aspecto da tonalidade e de transparência das amostras analisadas.

No ensaio de molhabilidade é possível concluir que pequenas quantidades de cera de abelha ou parafina alteram as características hidrofóbicas do *Sylgard 184*, apresentando um ganho médio de 10,1° no ângulo de contato para a cera de abelha e 22,68° para a parafina. Com isso, pode concluir-se que adicionando 1% de parafina ao PDMS torna-o, praticamente, um material super hidrofóbico.

Por fim, o ensaio de dureza demonstra uma redução média de 9,19% para 1% de cera de abelha e um aumento de 10,95% na dureza quando comparada com o material original na

proporção 10:1. Com isso, é possível dizer que a parafina em pequenas quantidades aumenta a dureza do *Sylgard 184* e a cera de abelha em pequenas quantidades reduz essa propriedade.

Como sugestões de trabalhos futuros é recomendada uma caracterização mais completa de propriedades do PDMS com a parafina e a cera de abelha, recomenda-se, também, um estudo mais aprofundado para compreender as razões para a parafina se soltar do PDMS ao longo do tempo. Também, como sugestão, pode estudar-se possíveis aplicações destes novos compósitos. Como exemplo, propõe-se uma possível aplicação do material desenvolvido no revestimento de janela e tampa de fornos de cozinha, para determinar seu comportamento ao longo do tempo.

REFERÊNCIAS

- [1] A. F. Padilha, *MATERIAIS DE ENGENHARIA, MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES*. 1997.
- [2] W. D. Callister, “Ciência e Engenharia de Materiais 5ª Ed.,” *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma introdução*. p. 408, 2002.
- [3] V. Canevarolo Jr, S, *CIÊNCIA DOS POLÍMEROS Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, vol. 1. 2006.
- [4] N. R. P. Moreira, “Estudo de várias propriedades mecânicas do polidimetilsiloxano (PDMS) usado em dispositivos biomédicos,” 2013.
- [5] iStock, “Polydimethylsiloxane.”
<https://www.istockphoto.com/pt/vetorial/polydimethylsiloxane-pdms-silicone-polymer-molecule-structural-chemical-formula-gm1145604108-308401530> (accessed Nov. 22, 2020).
- [6] W. S. Lee, K. S. Yeo, A. Andriyana, Y. G. Shee, and F. R. Mahamd Adikan, “Effect of cyclic compression and curing agent concentration on the stabilization of mechanical properties of PDMS elastomer,” *Mater. Des.*, vol. 96, pp. 470–475, 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.02.049.
- [7] A. Mata, A. J. Fleischman, and S. Roy, “Characterization of Polydimethylsiloxane (PDMS) Properties for Biomedical Micro/Nanosystems,” *Biomed. Microdevices*, vol. 7, no. 4, pp. 281–293, 2005, doi: 10.1007/s10544-005-6070-2.
- [8] N. Riehle *et al.*, “Influence of PDMS molecular weight on transparency and mechanical properties of soft polysiloxane-urea-elastomers for intraocular lens application,” *Eur. Polym. J.*, vol. 101, pp. 190–201, 2018, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2018.02.029.
- [9] F. Schneider, J. Draheim, R. Kamberger, and U. Wallrabe, “Sensores e Atuadores A : Físico Propriedades do processo e do material de polidimetilsiloxano (PDMS) para MEMS ópticos,” vol. 151, pp. 95–99, 2009.
- [10] K. Xiang, G. Huang, J. Zheng, X. Wang, G. X. Li, and J. Huang, “Accelerated thermal ageing studies of polydimethylsiloxane (PDMS) rubber,” *J. Polym. Res.*, vol. 19, no. 5, 2012, doi: 10.1007/s10965-012-9869-6.
- [11] K. Khanafer, A. Duprey, M. Schlicht, and R. Berguer, “Effects of strain rate, mixing ratio, and stress-strain definition on the mechanical behavior of the polydimethylsiloxane (PDMS) material as related to its biological applications,”

- Biomed. Microdevices*, vol. 11, no. 2, pp. 503–508, 2009, doi: 10.1007/s10544-008-9256-6.
- [12] Dow Corning, “Product Information: Dow Corning 184 Silicone Elastomer,” pp. 1–3, 2010.
- [13] B. A. B. Mendonça, “Desenvolvimento de um método híbrido para caracterização dos campos de deslocamentos e de deformações em materiais hiper-elásticos,” 2013.
- [14] J. P. Baptista, “Estudo sobre cera de abelha para potencial aplicação como material de mudança de fase,” 2017.
- [15] H. R. Hepburn, C. W. W. Pirk, and O. Duangphakdee, *Honeybee Nests*. 2014.
- [16] A. I. R. N. A. de Barros, F. H. F. M. Nunes, and M. M. F. da Costa, “Manual de Boas Práticas na Produção de Cera de Abelha.” p. 52, 2009, [Online]. Available: www.fnap.pt.
- [17] Beesweet, “CERA DE ABELHA BIO.” <https://beesweet.pt/loja/cera-de-abelha-pura> (accessed Nov. 19, 2020).
- [18] S. e G. Blog, “CERA DE ABELHA HISTÓRIA E BENEFÍCIOS,” 2012. <http://blog.sabaoeglicerina.com.br/2012/05/cera-de-abelha-historia-e-beneficios/> (accessed Nov. 19, 2020).
- [19] Infopédia, “parafina.” [https://www.infopedia.pt/\\$parafina](https://www.infopedia.pt/$parafina) (accessed Nov. 20, 2020).
- [20] L. Alves, “PARAFINA.” <https://educador.brasilecola.uol.com.br/estrategias-ensino/parafina.htm> (accessed Nov. 20, 2020).
- [21] FazFacil, “Parafina suas utilidades e tipos de parafinas mais usados.” <https://www.fazfacil.com.br/artesanato/parafina-utilidades/2/>.
- [22] P. S. Owuor *et al.*, “High stiffness polymer composite with tunable transparency,” *Mater. Today*, vol. 21, no. 5, pp. 475–482, 2018, doi: 10.1016/j.mattod.2017.12.004.
- [23] Y. Shi, M. Hu, Y. Xing, and Y. Li, “Temperature-dependent thermal and mechanical properties of flexible functional PDMS/paraffin composites,” *Mater. Des.*, vol. 185, 2020, doi: 10.1016/j.matdes.2019.108219.
- [24] H. Pakzad, M. Liravi, A. Moosavi, A. Nouri-Borujerdi, and H. Najafkhani, “Fabrication of durable superhydrophobic surfaces using PDMS and beeswax for drag reduction of internal turbulent flow,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 513, no. February, p. 145754, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.145754.
- [25] Infopédia, “ensaio.” <https://www.infopedia.pt/dicionarios/lingua-portuguesa/ensaio> (accessed Nov. 20, 2020).
- [26] ITEN, “Ensaio Mecânicos.” <http://www.itensp.com.br/ensaios-mecanicos> (accessed

- Nov. 15, 2020).
- [27] M. D. Banea and L. F. M. Da Silva, “The effect of temperature on the mechanical properties of adhesives for the automotive industry,” *Proc. Inst. Mech. Eng. Part L J. Mater. Des. Appl.*, vol. 224, no. 2, pp. 51–62, 2010, doi: 10.1243/14644207JMDA283.
- [28] Kasvi, “Espectrofotometria: Análise da concentração de soluções.” <https://kasvi.com.br/espectrofotometria-analise-concentracao-solucoes/> (accessed Nov. 10, 2020).
- [29] A. L. Galo and M. F. Colombo, “Espectrofotometria de longo caminho óptico em espectrofotômetro de duplo-feixe convencional: uma alternativa simples para investigações de amostras com densidade óptica muito baixa,” *Quim. Nova*, vol. 32, no. 2, pp. 488–492, 2009, doi: 10.1590/s0100-40422009000200036.
- [30] Universidade Federal de Juiz de Fora, “Fundamentos da espectrofotometria,” 2016. <https://www.ufjf.br/quimica/files/2016/08/Espectrometria-UV-vis.pdf> (accessed Nov. 10, 2020).
- [31] M. F. de A. Mendes, “Espectrofotometria.” https://www.ufrgs.br/leo/site_espec/index.html (accessed Nov. 10, 2020).
- [32] L. R. dos Santos, “Espectrofotometria.” <https://www.infoescola.com/quimica/espectrofotometria/> (accessed Nov. 11, 2020).
- [33] Essel, “Ensaio visuais.” <https://essel.com.br/cursos/material/01/EnsaioMateriais/ensa18.pdf> (accessed Nov. 15, 2020).
- [34] Weldingtek, “A Importância da inspeção visual no controlo do processo de fabrico.” <http://weldingtek.com/pt/artigos/239/a-importancia-da-inspecao-visual-no-controlo-do-processo-de-fabrico/> (accessed Nov. 18, 2020).
- [35] T. L. Odega, “Ângulos de Contato.”
- [36] N. Sellin, “Análise de superfícies de polímeros pós-tratamento corona _ SellinNoeli.PDF.”
- [37] L. M. V. Ferreira, “Revestimentos Hidrofóbicos,” 2013.
- [38] H. J. Qi, K. Joyce, and M. C. Boyce, “Durometer hardness and the stress-strain behavior of elastomeric materials,” *Rubber Chem. Technol.*, vol. 76, no. 2, pp. 419–435, 2003, doi: 10.5254/1.3547752.
- [39] ASTM International, “ASTM D2240-15, Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness,” *Am. Soc. Test. Mater.*, pp. 1–13, 2015, doi: 10.1520/D2240-15.2.

- [40] V. M. Morales, “Catalogos.” <https://www.velasmartinezmorales.com/catalogos/> (accessed Nov. 20, 2020).
- [41] ASTM International, “ASTM D412-16, Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers —,” *Am. Soc. Test. Mater.*, pp. 1–14, 2009, doi: 10.1520/D0412-16.2.
- [42] I. D. Johnston, D. K. McCluskey, C. K. L. Tan, and M. C. Tracey, “Mechanical characterization of bulk Sylgard 184 for microfluidics and microengineering,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 24, no. 3, 2014, doi: 10.1088/0960-1317/24/3/035017.

ANEXO A

Valores obtidos pelo espectrofotômetro para transmitância em um dado comprimento de onda.

| Comprimento de onda, nm. | 1C | 2C | 3C | 1PV | 1PV | 1CA | 1CA | 1P | 1P |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | %T | %T | %T | 25°C | 70°C | 25°C | 70°C | 25°C | 70°C |
| 200 | 1,483 | 1,893 | 1,768 | 2,163 | 1,587 | 1,336 | 2,397 | 2,805 | 2,799 |
| 201 | 1,747 | 2,474 | 1,862 | 1,798 | 1,275 | 1,867 | 2,744 | 2,612 | 2,714 |
| 202 | 1,468 | 1,623 | 2,050 | 1,706 | 0,880 | 0,988 | 2,176 | 2,177 | 2,354 |
| 203 | 1,207 | 1,511 | 1,561 | 1,575 | 1,045 | 1,092 | 2,055 | 2,096 | 1,907 |
| 204 | 1,054 | 1,353 | 1,316 | 1,248 | 0,890 | 0,954 | 1,749 | 1,623 | 1,391 |
| 205 | 0,894 | 1,268 | 1,227 | 1,162 | 0,595 | 1,121 | 1,475 | 1,437 | 1,390 |
| 206 | 0,480 | 1,161 | 1,239 | 0,870 | 0,542 | 0,756 | 1,370 | 1,534 | 1,456 |
| 207 | 0,422 | 0,925 | 1,173 | 0,876 | 0,722 | 0,805 | 1,471 | 1,210 | 1,155 |
| 208 | 0,859 | 1,120 | 1,327 | 0,735 | 0,650 | 0,910 | 1,176 | 1,023 | 1,015 |
| 209 | 0,797 | 0,924 | 1,290 | 0,880 | 0,593 | 0,769 | 1,123 | 1,234 | 1,151 |
| 210 | 0,869 | 0,963 | 1,148 | 0,882 | 0,474 | 0,764 | 1,067 | 1,263 | 1,267 |
| 211 | 0,819 | 1,098 | 1,427 | 1,129 | 0,629 | 1,148 | 1,152 | 1,170 | 1,383 |
| 212 | 0,828 | 1,289 | 1,416 | 1,018 | 0,566 | 1,025 | 1,159 | 1,339 | 1,362 |
| 213 | 1,107 | 1,410 | 1,906 | 1,088 | 0,736 | 1,459 | 1,374 | 1,149 | 1,549 |
| 214 | 1,096 | 1,551 | 1,839 | 1,230 | 0,740 | 1,336 | 1,384 | 1,628 | 1,595 |
| 215 | 1,205 | 1,684 | 2,105 | 1,267 | 0,856 | 1,449 | 1,465 | 1,741 | 1,937 |
| 216 | 1,416 | 1,864 | 2,507 | 1,593 | 0,946 | 1,635 | 1,697 | 2,071 | 2,161 |
| 217 | 1,605 | 2,126 | 2,604 | 1,637 | 1,014 | 1,963 | 1,785 | 2,259 | 2,542 |
| 218 | 1,645 | 2,192 | 2,565 | 1,869 | 1,117 | 1,991 | 1,933 | 2,596 | 2,729 |
| 219 | 2,124 | 2,410 | 3,108 | 2,287 | 1,379 | 2,183 | 2,041 | 2,842 | 2,962 |
| 220 | 2,343 | 2,434 | 3,236 | 2,341 | 1,574 | 2,478 | 2,183 | 2,943 | 3,320 |
| 221 | 2,870 | 2,883 | 3,425 | 2,628 | 1,682 | 2,740 | 2,265 | 3,522 | 3,639 |
| 222 | 3,591 | 2,924 | 3,638 | 3,098 | 1,818 | 2,666 | 2,287 | 3,825 | 3,927 |
| 223 | 4,533 | 3,291 | 4,323 | 3,317 | 1,981 | 2,736 | 2,823 | 3,997 | 4,437 |
| 224 | 5,233 | 3,536 | 4,613 | 3,407 | 2,228 | 3,017 | 2,987 | 4,191 | 4,581 |
| 225 | 6,673 | 3,750 | 5,295 | 3,746 | 2,454 | 3,205 | 3,089 | 4,734 | 4,887 |
| 226 | 7,958 | 4,171 | 5,858 | 4,166 | 2,810 | 3,358 | 3,267 | 4,916 | 5,279 |
| 227 | 9,890 | 4,886 | 6,841 | 4,231 | 3,420 | 3,696 | 3,825 | 5,032 | 5,489 |
| 228 | 12,452 | 5,884 | 8,141 | 4,574 | 4,123 | 4,182 | 4,613 | 5,488 | 6,020 |
| 229 | 15,889 | 7,368 | 10,355 | 5,232 | 5,562 | 4,516 | 5,284 | 5,732 | 6,597 |
| 230 | 19,723 | 9,923 | 13,090 | 5,890 | 7,339 | 5,301 | 6,630 | 6,616 | 7,620 |
| 231 | 23,753 | 12,542 | 16,423 | 6,735 | 9,762 | 6,198 | 8,120 | 7,525 | 8,930 |
| 232 | 27,893 | 15,451 | 19,477 | 7,695 | 12,005 | 7,189 | 9,706 | 8,630 | 10,632 |
| 233 | 31,115 | 17,648 | 22,032 | 8,746 | 14,707 | 8,371 | 11,340 | 9,626 | 12,008 |
| 234 | 33,695 | 19,996 | 24,013 | 9,287 | 16,883 | 9,433 | 12,480 | 10,403 | 13,132 |
| 235 | 35,784 | 22,115 | 25,698 | 10,295 | 18,998 | 9,818 | 14,206 | 11,402 | 14,156 |
| 236 | 37,458 | 22,907 | 27,361 | 11,092 | 20,361 | 10,735 | 15,400 | 11,947 | 15,077 |

| | | | | | | | | | |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 237 | 38,481 | 24,680 | 28,578 | 11,891 | 22,146 | 11,246 | 16,263 | 12,437 | 15,684 |
| 238 | 40,315 | 26,053 | 29,986 | 12,801 | 23,165 | 12,533 | 17,806 | 12,619 | 16,628 |
| 239 | 41,288 | 27,180 | 31,187 | 13,344 | 24,880 | 13,007 | 18,969 | 13,370 | 17,359 |
| 240 | 41,467 | 28,181 | 31,791 | 14,060 | 26,027 | 13,539 | 19,299 | 13,645 | 17,557 |
| 241 | 43,004 | 29,465 | 32,972 | 14,360 | 26,985 | 14,442 | 20,634 | 14,147 | 18,362 |
| 242 | 43,505 | 30,284 | 33,702 | 15,153 | 28,231 | 15,308 | 21,725 | 14,380 | 19,496 |
| 243 | 44,784 | 31,287 | 34,760 | 15,841 | 29,676 | 15,544 | 23,046 | 14,652 | 19,894 |
| 244 | 46,155 | 32,504 | 35,704 | 16,616 | 31,064 | 16,459 | 23,771 | 15,375 | 20,770 |
| 245 | 47,224 | 33,644 | 37,188 | 17,612 | 32,707 | 17,383 | 24,826 | 16,005 | 21,554 |
| 246 | 48,145 | 35,125 | 37,626 | 18,606 | 34,305 | 17,919 | 25,572 | 16,446 | 22,081 |
| 247 | 48,511 | 36,386 | 38,905 | 19,066 | 35,952 | 18,449 | 26,476 | 16,694 | 23,306 |
| 248 | 48,875 | 36,349 | 39,806 | 19,641 | 36,698 | 18,764 | 27,134 | 16,935 | 23,893 |
| 249 | 50,214 | 37,334 | 40,427 | 20,830 | 38,008 | 19,689 | 28,081 | 17,453 | 24,615 |
| 250 | 50,524 | 38,265 | 41,177 | 20,818 | 38,705 | 19,747 | 28,438 | 17,909 | 25,133 |
| 251 | 51,615 | 38,948 | 41,423 | 21,362 | 39,614 | 20,282 | 28,698 | 18,236 | 25,472 |
| 252 | 51,740 | 40,055 | 42,634 | 22,093 | 40,453 | 20,330 | 29,203 | 18,547 | 26,395 |
| 253 | 51,709 | 40,537 | 42,342 | 22,732 | 41,349 | 20,788 | 29,668 | 19,142 | 26,657 |
| 254 | 52,721 | 41,436 | 43,344 | 22,787 | 41,818 | 20,589 | 29,875 | 19,164 | 27,544 |
| 255 | 53,784 | 42,163 | 44,269 | 23,465 | 42,748 | 21,133 | 30,672 | 19,698 | 28,255 |
| 256 | 53,983 | 42,310 | 44,366 | 23,847 | 43,502 | 21,518 | 30,599 | 20,280 | 28,806 |
| 257 | 55,013 | 42,659 | 45,232 | 24,346 | 44,097 | 21,682 | 30,546 | 20,505 | 29,170 |
| 258 | 54,850 | 43,602 | 45,559 | 24,255 | 44,351 | 21,666 | 30,524 | 20,265 | 29,680 |
| 259 | 55,220 | 43,331 | 46,350 | 24,955 | 45,258 | 21,860 | 30,693 | 20,679 | 29,782 |
| 260 | 55,165 | 43,053 | 46,094 | 24,858 | 45,418 | 21,546 | 30,858 | 20,513 | 30,300 |
| 261 | 54,266 | 43,057 | 45,547 | 24,632 | 44,932 | 21,664 | 30,109 | 20,792 | 30,530 |
| 262 | 55,056 | 43,507 | 46,225 | 25,186 | 45,324 | 21,454 | 30,633 | 20,815 | 30,474 |
| 263 | 55,186 | 43,145 | 46,576 | 25,269 | 45,063 | 21,308 | 29,976 | 20,957 | 30,512 |
| 264 | 55,199 | 43,331 | 46,291 | 25,004 | 44,703 | 20,883 | 29,890 | 20,778 | 30,817 |
| 265 | 55,641 | 43,096 | 46,992 | 25,257 | 45,218 | 21,063 | 30,002 | 21,236 | 30,898 |
| 266 | 54,919 | 43,207 | 46,114 | 25,446 | 45,360 | 21,200 | 29,565 | 21,177 | 30,796 |
| 267 | 54,756 | 43,286 | 46,346 | 25,232 | 44,892 | 20,735 | 29,286 | 21,067 | 30,824 |
| 268 | 54,330 | 43,484 | 45,957 | 25,087 | 44,798 | 20,551 | 29,139 | 21,034 | 30,480 |
| 269 | 54,596 | 43,211 | 45,663 | 25,151 | 44,358 | 20,786 | 28,792 | 20,819 | 30,509 |
| 270 | 54,821 | 43,757 | 46,625 | 25,109 | 44,566 | 20,613 | 29,377 | 21,472 | 30,942 |
| 271 | 54,709 | 43,476 | 46,593 | 25,085 | 44,605 | 20,546 | 29,257 | 21,595 | 31,132 |
| 272 | 55,372 | 44,054 | 47,462 | 25,445 | 45,007 | 20,744 | 29,861 | 22,203 | 31,655 |
| 273 | 55,984 | 45,014 | 47,725 | 25,451 | 45,996 | 21,159 | 30,083 | 22,647 | 32,399 |
| 274 | 56,506 | 45,421 | 48,234 | 25,881 | 46,398 | 21,303 | 30,211 | 23,194 | 33,246 |
| 275 | 56,840 | 46,009 | 48,466 | 26,327 | 46,613 | 21,404 | 30,442 | 23,535 | 33,319 |
| 276 | 57,340 | 45,619 | 48,626 | 26,806 | 46,224 | 21,616 | 30,836 | 23,539 | 33,060 |
| 277 | 56,270 | 45,414 | 47,872 | 25,933 | 45,701 | 21,398 | 30,332 | 23,149 | 32,458 |
| 278 | 56,951 | 46,435 | 48,761 | 26,225 | 46,267 | 21,643 | 30,504 | 23,779 | 33,647 |
| 279 | 58,345 | 48,101 | 50,195 | 27,372 | 47,492 | 22,283 | 31,689 | 24,559 | 34,818 |
| 280 | 60,091 | 50,759 | 52,560 | 28,750 | 49,564 | 23,226 | 32,981 | 26,540 | 36,867 |
| 281 | 60,982 | 52,322 | 54,779 | 29,588 | 50,922 | 24,033 | 33,939 | 27,962 | 38,403 |
| 282 | 61,877 | 53,673 | 55,464 | 30,147 | 51,545 | 24,785 | 34,718 | 28,791 | 39,465 |

| | | | | | | | | | |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 283 | 63,112 | 54,813 | 56,573 | 30,488 | 53,087 | 24,855 | 35,725 | 29,557 | 39,884 |
| 284 | 64,197 | 55,790 | 56,787 | 31,107 | 54,140 | 25,509 | 36,133 | 30,272 | 40,614 |
| 285 | 64,988 | 56,563 | 58,245 | 31,636 | 54,537 | 26,172 | 36,914 | 30,598 | 40,880 |
| 286 | 64,796 | 56,845 | 58,123 | 31,854 | 55,239 | 26,367 | 37,138 | 30,908 | 42,022 |
| 287 | 65,162 | 57,864 | 58,878 | 32,618 | 55,894 | 26,372 | 37,802 | 31,095 | 42,247 |
| 288 | 66,492 | 59,165 | 59,689 | 33,703 | 57,451 | 27,296 | 38,478 | 31,942 | 42,906 |
| 289 | 65,847 | 60,013 | 60,914 | 34,330 | 57,755 | 28,042 | 38,770 | 31,941 | 43,353 |
| 290 | 66,382 | 60,301 | 61,453 | 34,798 | 58,205 | 28,364 | 39,335 | 32,155 | 43,844 |
| 291 | 65,964 | 60,642 | 61,390 | 34,608 | 58,960 | 28,905 | 40,239 | 32,343 | 44,231 |
| 292 | 67,480 | 60,998 | 62,558 | 35,228 | 59,389 | 29,155 | 41,200 | 33,042 | 43,761 |
| 293 | 67,561 | 61,281 | 62,828 | 35,864 | 59,493 | 29,441 | 41,516 | 32,547 | 44,497 |
| 294 | 68,227 | 61,705 | 62,844 | 35,764 | 59,735 | 29,891 | 41,633 | 32,911 | 44,982 |
| 295 | 68,530 | 61,874 | 62,896 | 36,459 | 60,300 | 30,640 | 42,749 | 33,367 | 45,216 |
| 296 | 68,423 | 62,602 | 63,305 | 36,443 | 61,118 | 30,975 | 43,512 | 34,074 | 45,585 |
| 297 | 68,611 | 62,741 | 63,700 | 36,757 | 61,867 | 30,866 | 43,614 | 33,758 | 45,757 |
| 298 | 68,854 | 62,881 | 64,318 | 37,246 | 62,285 | 31,452 | 44,185 | 33,821 | 46,507 |
| 299 | 68,742 | 63,177 | 63,708 | 37,236 | 62,089 | 31,813 | 44,288 | 33,812 | 46,731 |
| 300 | 69,441 | 63,184 | 64,558 | 37,397 | 62,408 | 32,163 | 45,639 | 34,262 | 47,252 |
| 301 | 70,098 | 64,124 | 64,963 | 37,673 | 63,049 | 33,120 | 45,741 | 35,139 | 47,314 |
| 302 | 68,499 | 63,830 | 64,845 | 37,443 | 62,812 | 33,181 | 45,490 | 34,810 | 47,603 |
| 303 | 69,100 | 64,516 | 65,194 | 37,996 | 63,464 | 33,579 | 46,591 | 34,811 | 47,692 |
| 304 | 70,271 | 64,584 | 65,342 | 38,240 | 63,859 | 33,492 | 46,882 | 35,501 | 48,656 |
| 305 | 69,917 | 64,509 | 65,142 | 38,318 | 63,325 | 34,090 | 47,029 | 35,171 | 48,793 |
| 306 | 68,297 | 63,315 | 64,715 | 37,653 | 62,050 | 33,956 | 47,153 | 34,941 | 48,421 |
| 307 | 68,728 | 64,229 | 64,871 | 38,050 | 62,420 | 34,269 | 47,377 | 34,771 | 49,449 |
| 308 | 68,389 | 63,701 | 64,888 | 37,918 | 63,293 | 34,132 | 47,541 | 35,244 | 49,270 |
| 309 | 68,301 | 64,227 | 64,974 | 38,169 | 62,990 | 34,309 | 47,466 | 35,171 | 49,298 |
| 310 | 68,803 | 64,417 | 65,497 | 38,682 | 64,838 | 34,862 | 48,824 | 35,751 | 49,566 |
| 311 | 69,397 | 64,841 | 65,945 | 38,996 | 64,489 | 34,825 | 49,043 | 35,926 | 50,049 |
| 312 | 69,788 | 65,379 | 66,121 | 39,892 | 64,803 | 35,533 | 50,110 | 36,407 | 50,452 |
| 313 | 70,257 | 66,651 | 66,995 | 39,310 | 64,816 | 36,155 | 50,261 | 36,668 | 50,834 |
| 314 | 70,305 | 66,008 | 66,853 | 39,830 | 64,467 | 36,497 | 50,390 | 36,211 | 51,331 |
| 315 | 70,091 | 65,843 | 67,117 | 40,197 | 64,968 | 36,231 | 50,634 | 36,550 | 50,816 |
| 316 | 69,710 | 66,079 | 67,433 | 40,048 | 65,384 | 36,979 | 51,261 | 36,752 | 50,930 |
| 317 | 70,054 | 66,471 | 66,823 | 40,248 | 65,304 | 37,034 | 51,329 | 36,625 | 51,785 |
| 318 | 70,196 | 66,603 | 67,493 | 40,355 | 66,018 | 37,628 | 52,451 | 37,043 | 52,196 |
| 319 | 70,580 | 66,982 | 67,591 | 41,133 | 66,506 | 37,648 | 52,237 | 37,222 | 52,281 |
| 320 | 71,090 | 66,874 | 68,033 | 40,928 | 66,359 | 37,867 | 52,625 | 37,145 | 52,349 |
| 321 | 71,139 | 67,146 | 68,141 | 41,604 | 66,531 | 37,915 | 53,691 | 37,444 | 52,553 |
| 322 | 71,324 | 67,176 | 68,034 | 41,174 | 66,049 | 37,935 | 53,152 | 37,132 | 52,540 |
| 323 | 71,475 | 68,553 | 68,838 | 41,852 | 67,184 | 38,520 | 53,997 | 37,528 | 53,151 |
| 324 | 71,537 | 68,105 | 68,540 | 42,314 | 67,496 | 38,659 | 54,834 | 37,796 | 53,251 |
| 325 | 70,921 | 68,192 | 69,311 | 42,195 | 67,268 | 38,951 | 54,997 | 37,723 | 52,943 |
| 326 | 71,026 | 68,364 | 69,291 | 42,447 | 67,508 | 39,378 | 54,794 | 37,942 | 53,471 |
| 327 | 71,975 | 68,941 | 69,583 | 42,870 | 68,511 | 39,873 | 55,859 | 38,464 | 53,604 |
| 328 | 72,109 | 69,392 | 69,883 | 42,928 | 68,511 | 39,718 | 56,703 | 38,097 | 54,233 |

| | | | | | | | | | |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 329 | 72,187 | 68,727 | 69,870 | 42,811 | 68,368 | 39,657 | 56,507 | 37,892 | 54,739 |
| 330 | 72,811 | 69,693 | 70,571 | 43,708 | 69,268 | 40,481 | 57,083 | 38,594 | 54,274 |
| 331 | 72,205 | 69,125 | 70,125 | 43,173 | 68,686 | 40,353 | 56,533 | 38,170 | 54,194 |
| 332 | 71,490 | 68,481 | 69,219 | 43,432 | 68,454 | 40,274 | 57,005 | 38,372 | 54,610 |
| 333 | 72,898 | 69,591 | 70,372 | 43,976 | 68,919 | 40,822 | 57,900 | 38,891 | 54,509 |
| 334 | 72,187 | 69,405 | 70,411 | 44,014 | 68,478 | 40,753 | 57,713 | 38,432 | 54,582 |
| 335 | 72,684 | 70,224 | 70,971 | 44,160 | 69,402 | 41,319 | 58,326 | 38,903 | 55,492 |
| 336 | 72,705 | 70,321 | 70,760 | 44,032 | 70,043 | 41,777 | 58,640 | 39,161 | 54,889 |
| 337 | 72,281 | 69,936 | 69,966 | 43,873 | 69,552 | 41,114 | 58,127 | 39,236 | 55,358 |
| 338 | 73,455 | 70,584 | 71,154 | 43,886 | 68,892 | 41,968 | 59,663 | 39,510 | 55,700 |
| 339 | 73,112 | 70,290 | 70,779 | 44,298 | 69,525 | 41,583 | 59,298 | 39,403 | 55,347 |
| 340 | 73,659 | 70,553 | 70,893 | 45,053 | 70,415 | 42,521 | 59,689 | 39,667 | 55,795 |
| 341 | 73,196 | 70,193 | 70,839 | 44,864 | 70,163 | 42,418 | 59,709 | 39,717 | 55,792 |
| 342 | 73,950 | 71,201 | 71,313 | 45,407 | 70,888 | 43,134 | 59,904 | 39,322 | 56,389 |
| 343 | 72,765 | 70,471 | 71,187 | 44,910 | 70,261 | 42,511 | 60,278 | 39,883 | 56,643 |
| 344 | 73,100 | 70,149 | 71,618 | 44,906 | 70,236 | 42,818 | 60,409 | 40,075 | 56,166 |
| 345 | 73,523 | 70,675 | 71,217 | 45,361 | 70,535 | 43,350 | 60,585 | 40,014 | 56,466 |
| 346 | 73,118 | 70,733 | 71,203 | 45,470 | 70,510 | 43,056 | 60,799 | 39,892 | 56,964 |
| 347 | 73,768 | 71,732 | 72,364 | 45,507 | 71,213 | 43,642 | 60,914 | 40,409 | 56,614 |
| 348 | 73,761 | 71,021 | 72,136 | 45,294 | 70,815 | 44,025 | 60,902 | 40,394 | 56,827 |
| 349 | 73,123 | 70,193 | 71,479 | 45,473 | 71,161 | 43,811 | 60,909 | 40,075 | 56,619 |
| 350 | 73,533 | 70,551 | 71,910 | 45,244 | 70,631 | 44,083 | 61,171 | 40,207 | 56,744 |
| 351 | 73,769 | 70,628 | 71,242 | 45,047 | 70,579 | 44,170 | 61,430 | 40,198 | 56,846 |
| 352 | 74,072 | 70,891 | 72,466 | 45,812 | 70,833 | 44,467 | 61,996 | 40,692 | 56,700 |
| 353 | 73,695 | 70,820 | 71,652 | 46,031 | 70,583 | 44,763 | 60,994 | 40,358 | 57,154 |
| 354 | 74,283 | 71,791 | 71,763 | 46,235 | 70,473 | 45,198 | 61,617 | 40,764 | 57,014 |
| 355 | 74,188 | 71,887 | 72,646 | 46,182 | 71,120 | 45,186 | 62,914 | 40,964 | 57,550 |
| 356 | 73,990 | 71,657 | 72,351 | 46,043 | 70,487 | 45,110 | 62,778 | 41,323 | 57,608 |
| 357 | 74,326 | 71,315 | 72,067 | 46,371 | 71,291 | 45,179 | 63,132 | 40,827 | 57,799 |
| 358 | 73,559 | 71,372 | 72,623 | 46,191 | 71,464 | 45,588 | 63,273 | 40,859 | 57,951 |
| 359 | 73,213 | 71,165 | 72,429 | 46,218 | 71,194 | 45,741 | 63,433 | 41,060 | 57,466 |
| 360 | 73,571 | 71,626 | 72,600 | 46,257 | 71,581 | 46,003 | 63,739 | 41,094 | 57,164 |
| 361 | 74,543 | 72,397 | 72,456 | 46,890 | 71,996 | 46,443 | 63,889 | 40,906 | 58,066 |
| 362 | 74,326 | 72,054 | 72,583 | 46,486 | 70,840 | 46,728 | 63,985 | 41,214 | 57,892 |
| 363 | 74,983 | 72,631 | 73,503 | 46,682 | 71,115 | 46,799 | 65,044 | 41,750 | 58,655 |
| 364 | 73,752 | 72,370 | 72,503 | 46,054 | 70,875 | 46,597 | 64,436 | 41,630 | 57,943 |
| 365 | 73,920 | 71,685 | 72,672 | 46,342 | 71,089 | 46,703 | 64,619 | 41,901 | 58,266 |
| 366 | 74,547 | 71,962 | 73,043 | 46,691 | 71,285 | 47,192 | 65,446 | 41,493 | 58,669 |
| 367 | 74,418 | 71,990 | 72,342 | 46,866 | 71,368 | 46,854 | 65,625 | 41,730 | 58,489 |
| 368 | 74,608 | 72,585 | 72,946 | 47,394 | 71,933 | 48,010 | 65,548 | 42,417 | 58,382 |
| 369 | 74,732 | 71,910 | 72,902 | 46,724 | 71,660 | 47,739 | 65,613 | 41,969 | 58,193 |
| 370 | 74,981 | 71,926 | 72,903 | 46,836 | 71,887 | 47,824 | 65,576 | 41,849 | 58,680 |
| 371 | 73,902 | 72,141 | 72,928 | 46,986 | 72,329 | 48,074 | 65,798 | 41,768 | 58,875 |
| 372 | 74,310 | 72,751 | 73,506 | 47,171 | 71,874 | 48,496 | 66,497 | 41,964 | 59,140 |
| 373 | 74,259 | 71,930 | 72,662 | 47,115 | 71,361 | 48,275 | 66,202 | 41,661 | 58,940 |
| 374 | 74,159 | 71,593 | 71,994 | 46,943 | 71,492 | 48,263 | 65,648 | 41,676 | 59,206 |

| | | | | | | | | | |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 375 | 74,075 | 71,718 | 72,136 | 46,929 | 71,020 | 48,410 | 65,879 | 41,829 | 59,152 |
| 376 | 73,941 | 72,028 | 72,303 | 47,387 | 71,225 | 48,614 | 66,035 | 41,661 | 58,866 |
| 377 | 73,692 | 72,312 | 72,789 | 47,311 | 70,946 | 48,965 | 66,643 | 42,250 | 59,138 |
| 378 | 74,039 | 71,944 | 72,673 | 47,120 | 71,265 | 49,234 | 66,987 | 41,936 | 59,670 |
| 379 | 74,038 | 71,628 | 72,565 | 47,391 | 71,399 | 49,602 | 66,884 | 42,167 | 59,562 |
| 380 | 74,372 | 71,663 | 72,909 | 47,502 | 71,672 | 49,829 | 67,634 | 42,298 | 59,506 |
| 381 | 74,386 | 71,560 | 72,275 | 47,007 | 71,468 | 49,430 | 67,242 | 42,231 | 59,918 |
| 382 | 73,767 | 71,774 | 72,311 | 46,983 | 71,138 | 49,626 | 66,886 | 41,888 | 60,094 |
| 383 | 73,828 | 72,243 | 72,248 | 47,313 | 71,302 | 49,409 | 66,603 | 41,985 | 60,088 |
| 384 | 73,845 | 72,188 | 72,476 | 47,434 | 71,334 | 49,635 | 66,794 | 42,045 | 59,706 |
| 385 | 73,987 | 72,515 | 72,542 | 47,367 | 71,335 | 50,075 | 67,165 | 42,169 | 59,663 |
| 386 | 74,108 | 72,722 | 72,651 | 47,536 | 72,055 | 50,201 | 68,173 | 42,556 | 60,025 |
| 387 | 74,012 | 71,882 | 71,918 | 47,402 | 71,369 | 50,253 | 67,987 | 42,476 | 60,374 |
| 388 | 73,797 | 72,295 | 72,559 | 47,559 | 71,276 | 50,615 | 67,953 | 42,177 | 59,946 |
| 389 | 73,871 | 72,353 | 72,970 | 47,903 | 72,031 | 51,069 | 68,295 | 42,254 | 60,156 |
| 390 | 73,759 | 72,293 | 72,896 | 47,997 | 71,788 | 50,933 | 68,182 | 42,554 | 60,228 |
| 391 | 74,098 | 72,108 | 72,983 | 47,842 | 71,733 | 51,084 | 68,062 | 42,263 | 60,245 |
| 392 | 74,192 | 71,975 | 72,146 | 47,749 | 71,211 | 50,862 | 67,825 | 42,192 | 60,060 |
| 393 | 74,119 | 71,894 | 72,393 | 47,904 | 71,194 | 50,788 | 68,143 | 42,300 | 60,328 |
| 394 | 74,173 | 72,483 | 71,955 | 48,049 | 70,942 | 51,171 | 68,404 | 42,593 | 60,326 |
| 395 | 73,699 | 71,939 | 71,955 | 47,891 | 70,981 | 51,073 | 67,987 | 42,530 | 60,652 |
| 396 | 74,303 | 72,385 | 72,425 | 48,370 | 71,922 | 51,287 | 68,732 | 42,589 | 61,172 |
| 397 | 74,324 | 72,438 | 72,824 | 48,454 | 71,916 | 51,582 | 68,871 | 42,624 | 60,552 |
| 398 | 74,143 | 72,164 | 73,168 | 48,323 | 71,939 | 51,456 | 69,401 | 42,891 | 60,300 |
| 399 | 74,414 | 72,284 | 72,920 | 48,164 | 71,977 | 51,861 | 69,232 | 42,652 | 60,659 |
| 400 | 74,412 | 72,087 | 73,032 | 47,943 | 71,312 | 51,702 | 69,354 | 43,002 | 61,065 |
| 401 | 74,062 | 71,967 | 72,921 | 47,978 | 71,608 | 51,674 | 69,305 | 42,874 | 60,845 |
| 402 | 73,988 | 72,768 | 73,326 | 48,476 | 71,970 | 52,258 | 69,328 | 42,746 | 61,319 |
| 403 | 74,140 | 72,639 | 73,318 | 48,254 | 71,670 | 51,960 | 69,628 | 43,070 | 61,341 |
| 404 | 74,141 | 72,905 | 73,020 | 48,312 | 71,789 | 52,028 | 69,573 | 43,072 | 61,343 |
| 405 | 73,593 | 72,187 | 72,443 | 48,234 | 71,215 | 52,029 | 69,258 | 42,815 | 60,996 |
| 406 | 74,343 | 72,768 | 72,841 | 48,653 | 71,979 | 52,715 | 69,616 | 43,013 | 61,078 |
| 407 | 74,587 | 73,196 | 72,784 | 48,945 | 72,361 | 53,006 | 70,419 | 43,460 | 61,154 |
| 408 | 75,121 | 73,153 | 72,971 | 48,768 | 72,344 | 52,503 | 69,860 | 43,199 | 61,444 |
| 409 | 75,286 | 72,745 | 73,248 | 48,749 | 72,321 | 52,466 | 69,838 | 43,439 | 61,327 |
| 410 | 74,891 | 72,360 | 72,741 | 48,843 | 71,725 | 52,492 | 69,349 | 43,526 | 61,636 |
| 411 | 74,224 | 72,162 | 72,507 | 48,631 | 71,404 | 52,462 | 69,167 | 43,443 | 61,502 |
| 412 | 73,720 | 71,908 | 73,216 | 48,730 | 71,601 | 52,938 | 69,419 | 43,302 | 61,520 |
| 413 | 73,860 | 73,013 | 73,396 | 49,072 | 71,819 | 53,117 | 69,654 | 43,453 | 61,704 |
| 414 | 74,208 | 73,010 | 73,848 | 49,221 | 71,697 | 53,117 | 70,205 | 43,793 | 61,964 |
| 415 | 74,285 | 73,245 | 73,364 | 49,369 | 71,025 | 53,032 | 69,815 | 43,673 | 61,666 |
| 416 | 74,118 | 72,845 | 73,196 | 48,984 | 71,420 | 52,900 | 69,956 | 43,634 | 62,373 |
| 417 | 73,095 | 71,245 | 72,174 | 48,199 | 71,045 | 52,540 | 68,788 | 43,038 | 61,464 |
| 418 | 73,201 | 71,896 | 72,635 | 48,500 | 71,402 | 52,472 | 69,031 | 43,090 | 61,504 |
| 419 | 73,750 | 72,160 | 72,098 | 48,717 | 71,144 | 52,630 | 68,901 | 43,219 | 61,264 |
| 420 | 73,546 | 71,533 | 71,816 | 48,336 | 70,626 | 52,468 | 68,776 | 43,158 | 61,676 |

| | | | | | | | | | |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 421 | 73,463 | 71,984 | 72,299 | 48,449 | 71,461 | 52,784 | 69,666 | 43,239 | 61,880 |
| 422 | 73,859 | 72,991 | 73,033 | 49,497 | 71,696 | 53,062 | 69,655 | 43,767 | 62,032 |
| 423 | 73,634 | 72,107 | 72,581 | 48,856 | 71,213 | 52,907 | 69,396 | 43,661 | 61,955 |
| 424 | 73,480 | 72,012 | 71,912 | 48,528 | 71,215 | 52,800 | 69,153 | 43,591 | 62,209 |
| 425 | 73,807 | 71,641 | 71,947 | 48,719 | 71,480 | 52,777 | 69,289 | 43,562 | 62,243 |
| 426 | 73,562 | 71,862 | 72,503 | 48,827 | 71,063 | 53,165 | 69,295 | 43,483 | 62,495 |
| 427 | 73,930 | 72,209 | 72,916 | 49,025 | 71,301 | 52,987 | 69,645 | 43,518 | 62,208 |
| 428 | 74,002 | 72,179 | 72,828 | 49,141 | 71,645 | 53,158 | 69,692 | 43,610 | 61,920 |
| 429 | 73,708 | 72,092 | 72,645 | 49,402 | 71,482 | 53,087 | 69,388 | 43,517 | 62,527 |
| 430 | 74,106 | 72,334 | 72,776 | 49,307 | 71,682 | 53,120 | 69,815 | 43,549 | 62,477 |
| 431 | 74,176 | 72,275 | 73,190 | 49,319 | 72,198 | 53,206 | 70,068 | 43,863 | 62,512 |
| 432 | 74,460 | 72,594 | 72,434 | 48,946 | 71,766 | 53,062 | 69,708 | 43,707 | 62,540 |
| 433 | 73,871 | 72,297 | 72,865 | 49,187 | 71,486 | 52,848 | 69,649 | 43,693 | 62,198 |
| 434 | 73,596 | 72,689 | 72,816 | 49,467 | 71,419 | 53,278 | 70,122 | 43,951 | 62,099 |
| 435 | 73,601 | 72,404 | 72,855 | 49,293 | 71,247 | 53,071 | 69,766 | 43,761 | 62,588 |
| 436 | 73,985 | 72,326 | 72,591 | 49,609 | 71,942 | 53,248 | 69,556 | 44,080 | 62,690 |
| 437 | 73,949 | 72,558 | 72,805 | 49,908 | 71,868 | 53,442 | 69,749 | 43,791 | 62,634 |
| 438 | 73,291 | 72,043 | 72,978 | 49,202 | 70,494 | 53,400 | 69,430 | 43,911 | 62,610 |
| 439 | 73,405 | 72,256 | 72,665 | 49,497 | 71,144 | 53,467 | 69,438 | 43,779 | 62,993 |
| 440 | 73,508 | 72,417 | 72,640 | 49,771 | 71,413 | 53,416 | 69,633 | 43,785 | 62,752 |
| 441 | 73,552 | 72,168 | 72,772 | 49,694 | 71,457 | 53,460 | 69,543 | 43,812 | 62,699 |
| 442 | 73,478 | 71,788 | 72,670 | 49,573 | 71,030 | 53,267 | 69,938 | 43,811 | 62,720 |
| 443 | 73,617 | 72,088 | 73,022 | 49,601 | 70,615 | 53,183 | 69,588 | 43,833 | 62,840 |
| 444 | 74,138 | 72,392 | 72,825 | 49,918 | 71,321 | 53,671 | 69,830 | 43,890 | 62,622 |
| 445 | 73,826 | 72,798 | 73,322 | 50,088 | 71,580 | 53,863 | 69,941 | 44,059 | 62,647 |
| 446 | 73,813 | 72,558 | 73,297 | 50,112 | 71,520 | 54,343 | 70,471 | 44,185 | 63,298 |
| 447 | 74,162 | 72,127 | 73,177 | 49,981 | 71,598 | 54,066 | 70,177 | 44,147 | 63,192 |
| 448 | 74,464 | 72,567 | 72,859 | 50,401 | 71,537 | 54,406 | 70,368 | 44,224 | 63,459 |
| 449 | 74,296 | 72,591 | 72,516 | 50,449 | 71,894 | 54,264 | 70,066 | 44,171 | 62,932 |
| 450 | 73,603 | 72,238 | 72,972 | 50,086 | 71,651 | 53,991 | 69,661 | 43,955 | 63,160 |
| 451 | 74,257 | 73,043 | 73,181 | 49,850 | 71,707 | 54,442 | 70,599 | 44,283 | 63,335 |
| 452 | 74,353 | 73,205 | 73,739 | 50,304 | 71,730 | 54,789 | 70,455 | 44,533 | 63,495 |
| 453 | 74,033 | 72,579 | 73,207 | 50,719 | 71,609 | 54,205 | 70,354 | 44,659 | 63,597 |
| 454 | 73,360 | 72,221 | 72,981 | 50,522 | 71,929 | 54,138 | 70,440 | 44,448 | 63,280 |
| 455 | 73,713 | 72,335 | 72,800 | 50,184 | 71,485 | 53,969 | 70,132 | 44,487 | 63,586 |
| 456 | 73,598 | 72,295 | 72,890 | 50,038 | 71,512 | 53,995 | 70,152 | 44,218 | 63,598 |
| 457 | 73,639 | 72,268 | 72,952 | 50,088 | 71,474 | 53,922 | 69,926 | 44,474 | 63,841 |
| 458 | 73,479 | 72,076 | 72,825 | 50,402 | 71,467 | 54,155 | 69,813 | 44,426 | 63,895 |
| 459 | 73,692 | 72,346 | 72,819 | 50,524 | 71,439 | 54,545 | 70,193 | 44,274 | 63,478 |
| 460 | 73,782 | 72,199 | 73,131 | 50,500 | 71,358 | 54,385 | 69,962 | 44,524 | 63,517 |
| 461 | 73,628 | 72,192 | 72,867 | 50,603 | 71,591 | 53,895 | 69,864 | 44,466 | 63,769 |
| 462 | 74,323 | 73,182 | 73,014 | 50,826 | 72,122 | 54,363 | 70,668 | 44,811 | 63,748 |
| 463 | 74,031 | 72,658 | 73,000 | 50,485 | 72,159 | 54,330 | 70,468 | 44,629 | 64,217 |
| 464 | 73,484 | 72,859 | 72,668 | 50,695 | 71,660 | 54,174 | 70,296 | 44,509 | 63,830 |
| 465 | 73,364 | 72,590 | 72,962 | 50,630 | 71,240 | 54,062 | 70,234 | 44,446 | 64,101 |
| 466 | 74,225 | 72,469 | 73,069 | 50,777 | 71,843 | 54,416 | 70,464 | 44,652 | 64,189 |

| | | | | | | | | | |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 467 | 74,415 | 73,012 | 73,274 | 51,088 | 71,620 | 54,530 | 70,316 | 44,969 | 64,345 |
| 468 | 74,063 | 72,503 | 73,231 | 51,211 | 72,028 | 54,808 | 69,977 | 45,275 | 64,098 |
| 469 | 73,346 | 71,963 | 73,664 | 50,881 | 71,811 | 54,684 | 70,184 | 45,047 | 63,970 |
| 470 | 74,142 | 72,441 | 73,150 | 50,852 | 71,921 | 54,711 | 70,554 | 44,849 | 63,829 |
| 471 | 74,568 | 73,001 | 72,608 | 51,128 | 72,097 | 54,675 | 70,725 | 44,974 | 64,431 |
| 472 | 74,392 | 72,644 | 72,358 | 51,179 | 71,764 | 54,419 | 70,297 | 44,910 | 64,293 |
| 473 | 73,944 | 72,237 | 72,607 | 51,100 | 71,432 | 54,226 | 70,135 | 45,159 | 64,506 |
| 474 | 74,438 | 72,816 | 73,830 | 51,453 | 71,848 | 54,877 | 70,062 | 45,563 | 64,125 |
| 475 | 74,027 | 72,519 | 73,462 | 50,869 | 71,777 | 55,082 | 69,846 | 45,310 | 64,773 |
| 476 | 73,712 | 72,780 | 73,464 | 50,997 | 71,501 | 54,896 | 70,017 | 45,525 | 65,111 |
| 477 | 73,579 | 72,898 | 73,359 | 51,236 | 71,582 | 54,957 | 69,911 | 45,267 | 64,927 |
| 478 | 74,304 | 73,328 | 73,239 | 51,436 | 71,733 | 55,335 | 70,857 | 45,309 | 64,738 |
| 479 | 74,082 | 72,792 | 73,179 | 51,505 | 72,228 | 55,151 | 70,965 | 45,425 | 64,630 |
| 480 | 74,011 | 72,328 | 72,875 | 51,641 | 72,266 | 55,045 | 70,235 | 45,577 | 64,414 |
| 481 | 73,964 | 72,510 | 73,068 | 51,532 | 71,845 | 55,172 | 70,091 | 45,274 | 64,555 |
| 482 | 73,661 | 72,459 | 73,243 | 51,015 | 71,573 | 54,810 | 69,741 | 44,981 | 64,589 |
| 483 | 73,770 | 73,061 | 74,185 | 51,546 | 72,124 | 55,170 | 70,005 | 45,481 | 64,819 |
| 484 | 73,788 | 73,002 | 73,700 | 51,856 | 72,030 | 55,288 | 70,461 | 45,704 | 64,822 |
| 485 | 74,235 | 72,922 | 73,645 | 51,793 | 71,911 | 55,275 | 70,493 | 45,703 | 64,634 |
| 486 | 74,116 | 72,620 | 73,573 | 51,776 | 71,755 | 55,260 | 70,389 | 45,523 | 64,612 |
| 487 | 74,599 | 72,836 | 73,490 | 51,998 | 71,826 | 55,458 | 70,546 | 45,858 | 64,529 |
| 488 | 74,388 | 73,121 | 73,511 | 51,737 | 72,055 | 55,375 | 70,390 | 45,789 | 65,281 |
| 489 | 73,672 | 72,301 | 72,912 | 51,513 | 71,420 | 55,478 | 69,800 | 45,859 | 64,900 |
| 490 | 73,821 | 72,524 | 73,059 | 51,603 | 71,433 | 55,394 | 70,747 | 46,240 | 65,136 |
| 491 | 73,754 | 72,818 | 73,169 | 51,473 | 71,694 | 55,160 | 70,493 | 46,131 | 65,146 |
| 492 | 74,191 | 72,814 | 73,135 | 51,783 | 71,823 | 55,303 | 70,724 | 45,968 | 65,419 |
| 493 | 73,874 | 72,011 | 73,143 | 51,528 | 71,340 | 55,012 | 70,325 | 45,792 | 64,605 |
| 494 | 74,394 | 72,958 | 73,433 | 52,226 | 72,132 | 55,660 | 70,960 | 46,321 | 64,994 |
| 495 | 73,926 | 72,828 | 73,508 | 52,147 | 72,448 | 55,492 | 70,675 | 46,346 | 65,270 |
| 496 | 73,661 | 72,278 | 72,838 | 51,884 | 71,746 | 55,107 | 69,963 | 45,824 | 65,334 |
| 497 | 74,047 | 72,613 | 73,229 | 52,283 | 72,060 | 55,548 | 70,722 | 45,734 | 65,543 |
| 498 | 73,971 | 72,912 | 73,398 | 52,334 | 71,951 | 55,267 | 70,937 | 46,081 | 65,366 |
| 499 | 73,409 | 72,717 | 73,068 | 52,223 | 71,314 | 55,145 | 71,055 | 46,111 | 65,309 |
| 500 | 73,733 | 72,463 | 72,804 | 52,149 | 71,517 | 55,112 | 70,677 | 46,100 | 65,530 |
| 501 | 73,856 | 72,809 | 73,557 | 52,045 | 72,011 | 55,261 | 70,540 | 46,448 | 65,347 |
| 502 | 73,429 | 72,683 | 73,403 | 51,895 | 71,715 | 55,214 | 70,152 | 46,290 | 65,391 |
| 503 | 74,192 | 72,808 | 73,782 | 52,212 | 71,820 | 55,455 | 70,825 | 46,283 | 65,992 |
| 504 | 74,607 | 72,727 | 73,538 | 52,552 | 72,174 | 55,471 | 70,632 | 46,551 | 65,966 |
| 505 | 74,633 | 72,636 | 73,830 | 52,720 | 72,150 | 55,822 | 70,379 | 46,667 | 65,573 |
| 506 | 74,412 | 72,863 | 73,985 | 52,820 | 72,489 | 56,263 | 70,711 | 46,707 | 65,416 |
| 507 | 74,212 | 72,941 | 73,310 | 52,962 | 72,541 | 56,023 | 70,230 | 46,563 | 65,587 |
| 508 | 73,612 | 73,419 | 73,431 | 52,719 | 72,339 | 55,945 | 69,933 | 46,002 | 65,582 |
| 509 | 73,955 | 73,305 | 73,417 | 52,516 | 72,199 | 55,783 | 70,444 | 46,361 | 65,614 |
| 510 | 74,052 | 72,999 | 73,866 | 52,607 | 72,038 | 55,705 | 70,542 | 46,218 | 65,436 |
| 511 | 73,958 | 72,678 | 73,069 | 52,890 | 72,065 | 55,731 | 70,710 | 46,230 | 65,561 |
| 512 | 74,194 | 72,799 | 73,131 | 52,777 | 71,860 | 55,796 | 70,262 | 46,403 | 65,750 |

| | | | | | | | | | |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 513 | 74,481 | 73,174 | 73,619 | 52,796 | 72,035 | 55,997 | 71,029 | 46,664 | 65,817 |
| 514 | 74,538 | 73,181 | 73,514 | 52,635 | 72,104 | 55,895 | 70,672 | 46,692 | 65,448 |
| 515 | 74,242 | 72,839 | 73,604 | 52,483 | 72,205 | 55,984 | 70,329 | 46,508 | 65,618 |
| 516 | 74,718 | 72,906 | 73,980 | 53,250 | 72,230 | 56,318 | 70,758 | 46,643 | 66,141 |
| 517 | 74,702 | 73,043 | 73,496 | 53,262 | 72,098 | 56,367 | 70,642 | 46,941 | 66,513 |
| 518 | 74,141 | 72,569 | 73,799 | 52,886 | 71,772 | 56,014 | 70,678 | 46,506 | 66,593 |
| 519 | 74,426 | 72,658 | 73,588 | 52,788 | 71,897 | 56,065 | 70,348 | 46,442 | 66,566 |
| 520 | 74,479 | 72,282 | 73,336 | 52,712 | 71,877 | 55,806 | 70,221 | 46,485 | 66,036 |
| 521 | 73,825 | 72,372 | 73,227 | 53,449 | 72,181 | 55,841 | 70,566 | 47,035 | 66,284 |
| 522 | 73,762 | 72,387 | 73,670 | 53,199 | 72,466 | 56,030 | 70,052 | 46,764 | 66,763 |
| 523 | 74,385 | 73,235 | 73,202 | 53,290 | 72,572 | 56,009 | 70,362 | 46,994 | 66,558 |
| 524 | 73,908 | 73,179 | 73,144 | 52,836 | 72,179 | 55,939 | 70,524 | 47,007 | 66,675 |
| 525 | 73,888 | 72,854 | 73,109 | 53,039 | 72,490 | 55,977 | 70,625 | 46,936 | 66,560 |
| 526 | 73,801 | 73,146 | 73,398 | 53,104 | 72,295 | 55,825 | 70,627 | 46,993 | 66,412 |
| 527 | 73,289 | 72,219 | 73,209 | 52,642 | 71,420 | 56,045 | 70,186 | 46,574 | 66,450 |
| 528 | 74,555 | 72,987 | 73,577 | 53,124 | 72,120 | 56,320 | 70,614 | 47,179 | 66,656 |
| 529 | 75,047 | 73,157 | 73,671 | 53,125 | 72,281 | 56,354 | 70,695 | 47,204 | 66,159 |
| 530 | 74,719 | 73,234 | 73,348 | 53,295 | 71,962 | 55,668 | 70,670 | 47,079 | 66,362 |
| 531 | 74,054 | 72,963 | 73,436 | 53,118 | 71,854 | 55,776 | 70,736 | 47,087 | 66,318 |
| 532 | 74,109 | 73,066 | 73,304 | 53,577 | 72,133 | 56,398 | 70,928 | 47,260 | 66,207 |
| 533 | 73,691 | 72,703 | 73,002 | 53,329 | 71,908 | 56,230 | 70,086 | 46,948 | 66,041 |
| 534 | 74,022 | 72,975 | 73,948 | 53,727 | 72,687 | 56,709 | 70,280 | 47,471 | 66,507 |
| 535 | 73,656 | 73,190 | 73,408 | 53,635 | 72,380 | 56,582 | 70,058 | 47,313 | 66,484 |
| 536 | 73,900 | 73,289 | 72,968 | 53,499 | 72,418 | 56,501 | 71,009 | 47,635 | 66,669 |
| 537 | 74,392 | 72,779 | 73,762 | 53,697 | 72,060 | 56,630 | 70,937 | 47,114 | 66,561 |
| 538 | 74,780 | 73,108 | 74,204 | 53,863 | 72,312 | 56,814 | 70,913 | 47,605 | 66,809 |
| 539 | 75,175 | 73,368 | 74,181 | 53,881 | 72,934 | 56,555 | 70,982 | 47,861 | 66,815 |
| 540 | 75,280 | 73,642 | 74,180 | 54,071 | 73,118 | 56,908 | 71,021 | 48,013 | 67,078 |
| 541 | 74,732 | 73,296 | 73,324 | 54,189 | 72,467 | 56,692 | 71,017 | 47,629 | 66,869 |
| 542 | 74,380 | 73,373 | 73,492 | 54,268 | 72,597 | 57,108 | 70,936 | 47,658 | 67,066 |
| 543 | 74,437 | 73,225 | 73,694 | 54,205 | 72,248 | 57,082 | 70,889 | 47,535 | 67,100 |
| 544 | 74,705 | 73,290 | 74,090 | 54,494 | 72,662 | 57,272 | 71,023 | 47,581 | 66,543 |
| 545 | 74,919 | 73,367 | 74,379 | 54,259 | 72,630 | 57,051 | 70,901 | 47,778 | 66,942 |
| 546 | 74,915 | 73,533 | 74,110 | 54,447 | 72,725 | 56,839 | 70,742 | 47,947 | 67,264 |
| 547 | 75,297 | 73,900 | 73,936 | 54,551 | 72,582 | 57,000 | 70,925 | 48,035 | 67,275 |
| 548 | 74,690 | 73,184 | 73,600 | 54,153 | 72,565 | 56,725 | 70,735 | 47,623 | 66,917 |
| 549 | 74,511 | 73,083 | 73,419 | 53,706 | 72,640 | 56,611 | 70,427 | 47,560 | 67,350 |
| 550 | 74,629 | 72,998 | 73,184 | 53,934 | 72,704 | 56,912 | 70,852 | 47,478 | 67,204 |
| 551 | 74,611 | 72,798 | 73,399 | 54,330 | 72,388 | 56,826 | 71,160 | 47,680 | 67,125 |
| 552 | 74,321 | 72,914 | 73,487 | 54,460 | 72,199 | 56,823 | 71,220 | 47,413 | 67,466 |
| 553 | 74,514 | 73,462 | 73,805 | 54,684 | 72,549 | 56,753 | 71,388 | 47,688 | 67,327 |
| 554 | 74,612 | 73,317 | 73,971 | 54,582 | 72,505 | 56,748 | 71,223 | 48,200 | 67,635 |
| 555 | 74,730 | 73,376 | 74,189 | 54,519 | 72,502 | 56,959 | 70,859 | 48,075 | 67,158 |
| 556 | 74,694 | 73,599 | 73,812 | 54,753 | 72,657 | 56,903 | 71,001 | 48,277 | 67,111 |
| 557 | 74,284 | 73,222 | 74,085 | 54,364 | 72,634 | 56,916 | 70,596 | 48,075 | 67,012 |
| 558 | 74,385 | 73,394 | 74,411 | 54,383 | 73,056 | 56,902 | 71,134 | 48,308 | 67,420 |

| | | | | | | | | | |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 559 | 74,419 | 73,544 | 74,201 | 54,935 | 73,167 | 57,382 | 71,577 | 48,524 | 67,328 |
| 560 | 74,461 | 73,836 | 74,349 | 54,862 | 72,856 | 57,285 | 71,357 | 48,490 | 67,393 |
| 561 | 74,202 | 73,188 | 74,182 | 54,635 | 72,667 | 57,215 | 71,047 | 48,380 | 67,456 |
| 562 | 74,861 | 73,496 | 74,792 | 55,161 | 73,310 | 57,268 | 71,516 | 48,470 | 67,625 |
| 563 | 75,074 | 73,427 | 74,270 | 54,840 | 72,795 | 57,046 | 71,379 | 48,240 | 67,732 |
| 564 | 74,544 | 73,150 | 73,671 | 54,627 | 72,378 | 56,889 | 70,451 | 48,106 | 67,716 |
| 565 | 74,886 | 73,393 | 73,923 | 54,769 | 72,726 | 57,294 | 70,657 | 48,458 | 67,611 |
| 566 | 74,864 | 73,372 | 73,851 | 54,619 | 72,274 | 56,979 | 71,016 | 48,325 | 67,703 |
| 567 | 74,955 | 73,864 | 74,061 | 54,781 | 72,842 | 57,296 | 71,251 | 48,474 | 67,702 |
| 568 | 74,696 | 73,654 | 74,631 | 55,012 | 73,342 | 57,608 | 71,377 | 48,645 | 67,691 |
| 569 | 74,228 | 73,577 | 74,517 | 54,848 | 72,871 | 57,752 | 71,118 | 48,524 | 67,895 |
| 570 | 74,376 | 73,071 | 73,827 | 54,747 | 72,768 | 57,286 | 70,503 | 48,217 | 67,857 |
| 571 | 74,190 | 73,011 | 73,257 | 54,598 | 72,449 | 57,023 | 70,397 | 48,256 | 67,652 |
| 572 | 74,523 | 73,621 | 73,716 | 55,136 | 72,752 | 57,153 | 70,964 | 48,695 | 67,330 |
| 573 | 74,740 | 73,573 | 73,782 | 55,188 | 72,386 | 57,153 | 71,241 | 48,479 | 68,076 |
| 574 | 74,678 | 73,791 | 73,776 | 55,405 | 72,653 | 57,527 | 70,929 | 48,873 | 68,040 |
| 575 | 75,052 | 73,567 | 74,049 | 55,501 | 73,348 | 57,680 | 70,692 | 48,852 | 68,064 |
| 576 | 75,289 | 73,732 | 74,129 | 55,502 | 73,536 | 58,125 | 71,173 | 48,881 | 68,275 |
| 577 | 74,973 | 74,042 | 74,538 | 55,512 | 73,125 | 57,891 | 71,273 | 48,975 | 67,498 |
| 578 | 75,054 | 73,767 | 74,327 | 55,517 | 72,728 | 57,731 | 71,203 | 48,919 | 67,696 |
| 579 | 75,076 | 73,751 | 74,000 | 55,388 | 72,638 | 57,120 | 71,088 | 48,916 | 67,686 |
| 580 | 75,176 | 73,992 | 74,268 | 55,694 | 73,575 | 57,508 | 72,157 | 49,198 | 67,896 |
| 581 | 74,814 | 73,936 | 74,386 | 55,543 | 73,344 | 57,622 | 71,643 | 49,172 | 68,132 |
| 582 | 74,543 | 73,875 | 73,773 | 55,452 | 72,670 | 57,658 | 71,004 | 48,862 | 68,069 |
| 583 | 74,442 | 73,974 | 74,283 | 55,483 | 72,702 | 57,883 | 70,821 | 48,920 | 68,158 |
| 584 | 74,926 | 74,371 | 74,422 | 55,895 | 73,247 | 57,899 | 71,288 | 48,892 | 68,365 |
| 585 | 74,931 | 74,157 | 74,323 | 55,895 | 72,459 | 58,173 | 71,841 | 49,039 | 68,224 |
| 586 | 74,697 | 73,612 | 74,123 | 55,043 | 72,068 | 58,457 | 71,251 | 48,877 | 67,967 |
| 587 | 74,405 | 73,656 | 74,010 | 55,331 | 72,445 | 58,108 | 71,104 | 48,963 | 68,132 |
| 588 | 74,507 | 73,463 | 74,153 | 55,288 | 73,052 | 57,760 | 71,330 | 48,592 | 68,045 |
| 589 | 74,762 | 73,449 | 74,160 | 55,561 | 73,505 | 57,841 | 71,261 | 49,074 | 67,818 |
| 590 | 74,462 | 74,003 | 73,739 | 55,966 | 73,360 | 58,047 | 71,491 | 48,582 | 67,963 |
| 591 | 74,897 | 74,014 | 74,432 | 55,765 | 73,376 | 57,894 | 71,462 | 48,968 | 67,885 |
| 592 | 74,536 | 73,697 | 74,195 | 55,510 | 72,809 | 57,598 | 71,050 | 48,901 | 68,046 |
| 593 | 74,793 | 74,115 | 74,440 | 55,725 | 72,833 | 57,966 | 71,031 | 48,885 | 67,831 |
| 594 | 74,084 | 73,284 | 73,357 | 55,532 | 72,716 | 57,814 | 70,780 | 48,567 | 68,095 |
| 595 | 74,446 | 73,186 | 73,082 | 55,371 | 72,408 | 57,600 | 70,637 | 48,660 | 68,475 |
| 596 | 74,734 | 72,940 | 73,791 | 55,613 | 72,065 | 57,490 | 70,649 | 48,888 | 68,432 |
| 597 | 74,829 | 73,236 | 74,185 | 55,503 | 72,344 | 57,325 | 70,668 | 48,683 | 68,325 |
| 598 | 74,379 | 73,316 | 74,140 | 55,142 | 72,280 | 57,175 | 70,370 | 48,924 | 68,071 |
| 599 | 74,463 | 73,498 | 73,950 | 55,268 | 72,519 | 57,816 | 70,727 | 48,994 | 68,695 |
| 600 | 74,547 | 73,356 | 74,090 | 55,724 | 72,324 | 58,025 | 70,607 | 49,078 | 67,916 |
| 601 | 74,601 | 73,274 | 73,862 | 55,150 | 72,035 | 57,645 | 70,517 | 48,809 | 67,955 |
| 602 | 74,464 | 73,703 | 73,966 | 55,573 | 72,686 | 58,308 | 70,456 | 49,073 | 68,533 |
| 603 | 74,901 | 73,954 | 74,478 | 55,831 | 72,952 | 57,642 | 70,820 | 49,384 | 68,361 |
| 604 | 74,932 | 73,639 | 74,615 | 55,814 | 72,896 | 57,919 | 70,743 | 49,501 | 68,503 |

| | | | | | | | | | |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 605 | 74,454 | 72,967 | 74,375 | 55,987 | 72,979 | 57,878 | 70,895 | 49,344 | 68,270 |
| 606 | 74,568 | 73,244 | 74,331 | 55,804 | 72,909 | 57,882 | 71,277 | 49,061 | 68,773 |
| 607 | 74,703 | 73,244 | 74,165 | 55,679 | 73,070 | 57,876 | 71,064 | 49,240 | 68,415 |
| 608 | 74,878 | 73,555 | 73,556 | 55,792 | 73,052 | 58,190 | 71,132 | 49,042 | 68,738 |
| 609 | 74,369 | 73,229 | 73,456 | 55,805 | 73,324 | 58,189 | 71,261 | 48,923 | 68,594 |
| 610 | 74,897 | 72,952 | 74,226 | 55,833 | 72,818 | 57,825 | 71,145 | 49,075 | 69,115 |
| 611 | 75,071 | 72,812 | 74,661 | 55,858 | 73,142 | 57,838 | 71,020 | 48,997 | 68,732 |
| 612 | 74,907 | 73,101 | 74,344 | 55,746 | 72,818 | 57,719 | 71,380 | 49,199 | 68,866 |
| 613 | 74,817 | 73,000 | 74,067 | 56,123 | 72,884 | 57,798 | 71,502 | 49,260 | 69,045 |
| 614 | 74,862 | 73,506 | 74,007 | 56,244 | 72,455 | 58,054 | 71,347 | 49,372 | 68,681 |
| 615 | 74,552 | 73,428 | 73,749 | 56,360 | 72,749 | 57,758 | 70,871 | 49,446 | 68,791 |
| 616 | 74,076 | 73,242 | 73,806 | 55,924 | 72,926 | 57,813 | 70,604 | 49,512 | 68,832 |
| 617 | 74,305 | 73,946 | 73,798 | 56,082 | 72,850 | 58,129 | 71,052 | 49,734 | 69,047 |
| 618 | 74,671 | 73,452 | 73,668 | 56,477 | 72,682 | 57,916 | 71,063 | 49,410 | 69,008 |
| 619 | 74,706 | 73,441 | 74,298 | 56,580 | 72,707 | 58,115 | 71,269 | 49,344 | 68,878 |
| 620 | 74,639 | 73,240 | 74,388 | 56,317 | 72,605 | 57,680 | 70,976 | 49,633 | 69,332 |
| 621 | 74,739 | 73,555 | 74,502 | 55,866 | 72,327 | 58,094 | 70,843 | 49,334 | 69,299 |
| 622 | 74,954 | 73,884 | 74,713 | 56,242 | 72,788 | 58,796 | 71,253 | 49,803 | 68,765 |
| 623 | 74,812 | 72,927 | 74,095 | 56,356 | 72,653 | 58,588 | 71,223 | 49,702 | 68,984 |
| 624 | 74,038 | 72,700 | 73,870 | 55,984 | 72,518 | 58,131 | 70,679 | 49,862 | 69,481 |
| 625 | 74,359 | 73,550 | 74,255 | 56,449 | 73,175 | 58,123 | 70,603 | 49,884 | 69,684 |
| 626 | 74,447 | 73,793 | 74,045 | 56,848 | 72,833 | 58,153 | 70,932 | 49,899 | 69,195 |
| 627 | 74,588 | 73,351 | 73,737 | 56,509 | 72,396 | 58,033 | 71,017 | 49,886 | 69,089 |
| 628 | 74,724 | 74,155 | 74,572 | 56,668 | 72,615 | 58,551 | 71,682 | 50,213 | 68,946 |
| 629 | 74,434 | 73,832 | 73,994 | 56,432 | 72,580 | 58,286 | 71,099 | 49,585 | 69,163 |
| 630 | 74,876 | 73,310 | 74,341 | 56,527 | 72,744 | 58,138 | 70,855 | 49,537 | 69,232 |
| 631 | 74,603 | 73,545 | 74,107 | 56,449 | 72,813 | 58,358 | 70,959 | 49,766 | 69,346 |
| 632 | 75,026 | 73,561 | 74,614 | 56,575 | 73,018 | 58,312 | 71,233 | 49,918 | 69,485 |
| 633 | 74,770 | 73,729 | 74,499 | 56,633 | 72,874 | 58,122 | 71,203 | 49,770 | 69,368 |
| 634 | 74,351 | 73,884 | 73,896 | 56,411 | 72,743 | 57,580 | 71,063 | 50,067 | 69,385 |
| 635 | 74,257 | 73,664 | 73,806 | 56,335 | 72,502 | 58,085 | 71,213 | 50,064 | 69,053 |
| 636 | 74,662 | 73,398 | 73,801 | 56,641 | 72,881 | 58,226 | 70,761 | 50,610 | 69,437 |
| 637 | 74,895 | 74,103 | 74,256 | 56,938 | 73,114 | 58,364 | 71,131 | 50,763 | 69,488 |
| 638 | 74,493 | 74,059 | 74,199 | 56,691 | 72,473 | 58,454 | 71,076 | 50,322 | 69,602 |
| 639 | 74,464 | 73,766 | 73,585 | 56,275 | 72,698 | 58,289 | 71,033 | 50,086 | 70,089 |
| 640 | 74,718 | 73,263 | 73,729 | 56,347 | 72,557 | 58,447 | 70,877 | 49,999 | 70,148 |
| 641 | 74,638 | 73,400 | 74,166 | 56,347 | 72,898 | 58,725 | 71,055 | 50,138 | 70,248 |
| 642 | 75,252 | 74,009 | 74,054 | 56,608 | 73,475 | 58,578 | 71,477 | 50,262 | 70,136 |
| 643 | 75,232 | 73,983 | 74,077 | 56,919 | 73,690 | 58,531 | 71,428 | 50,267 | 69,616 |
| 644 | 75,274 | 74,194 | 73,736 | 56,629 | 73,391 | 58,440 | 71,388 | 50,638 | 69,817 |
| 645 | 75,010 | 73,712 | 74,199 | 56,739 | 72,574 | 58,479 | 71,267 | 50,326 | 69,765 |
| 646 | 75,026 | 73,632 | 74,192 | 57,149 | 72,854 | 58,645 | 71,302 | 50,445 | 69,847 |
| 647 | 74,874 | 73,393 | 74,332 | 57,206 | 72,654 | 58,561 | 71,277 | 50,583 | 70,092 |
| 648 | 75,151 | 74,137 | 74,029 | 57,341 | 73,182 | 58,515 | 71,639 | 50,602 | 70,032 |
| 649 | 74,867 | 73,841 | 74,007 | 56,949 | 72,858 | 58,418 | 71,228 | 50,311 | 69,668 |
| 650 | 75,298 | 73,582 | 74,343 | 56,750 | 72,689 | 58,702 | 71,189 | 50,183 | 69,541 |

| | | | | | | | | | |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 651 | 75,160 | 74,268 | 74,261 | 57,606 | 73,452 | 58,840 | 71,292 | 50,457 | 70,097 |
| 652 | 74,822 | 73,944 | 74,507 | 57,122 | 73,061 | 58,974 | 70,644 | 50,715 | 70,137 |
| 653 | 74,945 | 73,990 | 74,610 | 57,021 | 73,106 | 58,623 | 71,161 | 50,339 | 69,989 |
| 654 | 74,344 | 73,776 | 74,258 | 56,923 | 72,873 | 58,441 | 70,979 | 50,330 | 69,945 |
| 655 | 74,475 | 73,573 | 74,416 | 56,972 | 72,827 | 58,387 | 70,431 | 50,546 | 70,284 |
| 656 | 74,314 | 73,242 | 73,917 | 57,065 | 72,774 | 58,260 | 70,612 | 50,516 | 70,190 |
| 657 | 74,568 | 73,276 | 74,297 | 56,894 | 72,808 | 58,258 | 71,009 | 50,320 | 69,560 |
| 658 | 75,022 | 73,900 | 75,106 | 57,455 | 73,674 | 58,933 | 71,715 | 50,844 | 70,378 |
| 659 | 75,222 | 74,300 | 75,391 | 57,305 | 73,664 | 58,990 | 72,021 | 50,646 | 70,233 |
| 660 | 75,198 | 74,339 | 75,041 | 57,464 | 73,306 | 58,945 | 71,476 | 50,985 | 70,115 |
| 661 | 75,193 | 74,411 | 74,779 | 57,369 | 72,928 | 58,962 | 71,644 | 50,591 | 70,209 |
| 662 | 74,981 | 73,877 | 74,294 | 57,367 | 73,013 | 58,631 | 71,808 | 50,694 | 70,455 |
| 663 | 75,486 | 73,937 | 74,514 | 57,725 | 73,043 | 59,104 | 71,685 | 50,967 | 70,419 |
| 664 | 74,639 | 73,372 | 73,884 | 57,376 | 72,724 | 58,659 | 71,174 | 50,635 | 70,207 |
| 665 | 74,450 | 73,932 | 74,552 | 57,289 | 72,883 | 58,688 | 71,430 | 50,914 | 70,322 |
| 666 | 75,284 | 73,614 | 74,505 | 57,424 | 73,267 | 58,600 | 71,430 | 50,958 | 70,342 |
| 667 | 74,939 | 73,759 | 74,149 | 57,390 | 73,247 | 59,054 | 71,929 | 50,630 | 70,037 |
| 668 | 75,126 | 74,007 | 74,066 | 57,000 | 73,306 | 59,055 | 71,023 | 50,858 | 70,343 |
| 669 | 74,990 | 73,908 | 74,455 | 57,282 | 73,172 | 59,262 | 71,476 | 50,372 | 69,839 |
| 670 | 74,914 | 73,935 | 74,315 | 57,140 | 73,354 | 58,950 | 71,655 | 51,444 | 69,712 |
| 671 | 75,369 | 73,504 | 74,202 | 57,796 | 72,916 | 58,860 | 71,542 | 51,172 | 69,994 |
| 672 | 74,956 | 73,790 | 74,790 | 58,146 | 72,748 | 58,776 | 71,396 | 50,828 | 70,337 |
| 673 | 75,028 | 73,693 | 74,637 | 57,794 | 72,677 | 58,900 | 71,282 | 50,620 | 70,260 |
| 674 | 75,359 | 74,346 | 74,615 | 57,790 | 73,210 | 59,197 | 71,303 | 50,988 | 70,753 |
| 675 | 75,208 | 73,985 | 74,507 | 57,386 | 72,921 | 59,092 | 71,432 | 50,944 | 70,481 |
| 676 | 74,381 | 73,491 | 73,972 | 57,286 | 72,257 | 58,826 | 70,756 | 50,919 | 70,625 |
| 677 | 74,502 | 73,598 | 73,936 | 57,082 | 72,514 | 58,858 | 70,455 | 50,653 | 70,887 |
| 678 | 74,424 | 73,859 | 74,577 | 57,213 | 72,877 | 59,102 | 70,417 | 50,663 | 70,836 |
| 679 | 74,397 | 73,169 | 74,343 | 57,264 | 72,926 | 58,395 | 70,734 | 51,141 | 70,561 |
| 680 | 74,617 | 73,855 | 74,701 | 57,841 | 72,780 | 58,835 | 70,797 | 51,218 | 70,384 |
| 681 | 74,508 | 73,391 | 74,106 | 57,401 | 72,769 | 58,845 | 71,027 | 50,900 | 70,543 |
| 682 | 74,927 | 73,841 | 73,968 | 57,608 | 73,130 | 59,323 | 71,125 | 51,072 | 70,467 |
| 683 | 75,234 | 74,434 | 74,107 | 58,222 | 73,561 | 59,796 | 71,627 | 51,379 | 70,014 |
| 684 | 74,517 | 73,718 | 74,656 | 57,761 | 72,929 | 59,100 | 71,412 | 51,302 | 70,810 |
| 685 | 74,557 | 73,619 | 74,574 | 57,324 | 72,823 | 59,243 | 71,384 | 51,160 | 70,836 |
| 686 | 74,896 | 73,509 | 74,962 | 57,797 | 73,259 | 59,364 | 71,956 | 51,115 | 70,414 |
| 687 | 75,559 | 73,726 | 74,837 | 57,590 | 73,308 | 59,498 | 71,911 | 51,096 | 70,578 |
| 688 | 75,172 | 74,117 | 74,785 | 58,075 | 73,584 | 59,572 | 71,440 | 51,461 | 71,120 |
| 689 | 75,172 | 74,223 | 74,634 | 58,740 | 73,763 | 59,495 | 71,053 | 51,531 | 70,878 |
| 690 | 75,588 | 73,998 | 74,754 | 58,220 | 73,368 | 59,165 | 71,633 | 51,310 | 71,020 |
| 691 | 75,220 | 74,049 | 74,570 | 57,669 | 73,123 | 58,875 | 71,785 | 51,002 | 70,513 |
| 692 | 74,303 | 73,601 | 74,199 | 57,444 | 73,079 | 58,775 | 71,388 | 50,987 | 71,029 |
| 693 | 74,436 | 74,063 | 74,097 | 57,370 | 73,643 | 58,840 | 71,128 | 51,269 | 71,079 |
| 694 | 75,287 | 73,787 | 74,498 | 57,783 | 73,575 | 58,872 | 70,693 | 51,350 | 71,370 |
| 695 | 75,337 | 73,850 | 74,619 | 58,092 | 73,537 | 59,111 | 71,697 | 51,499 | 71,569 |
| 696 | 75,066 | 74,194 | 74,708 | 58,162 | 73,312 | 59,235 | 71,862 | 51,680 | 71,186 |

| | | | | | | | | | |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 697 | 75,636 | 73,897 | 74,549 | 57,680 | 73,234 | 59,352 | 71,850 | 51,399 | 71,710 |
| 698 | 74,850 | 73,590 | 74,573 | 57,908 | 73,073 | 59,137 | 71,202 | 50,998 | 70,844 |
| 699 | 74,620 | 73,687 | 74,351 | 58,120 | 72,817 | 58,711 | 70,781 | 51,072 | 71,153 |
| 700 | 75,352 | 74,283 | 74,697 | 58,175 | 72,971 | 59,040 | 71,515 | 51,509 | 71,120 |
| 701 | 75,312 | 73,802 | 74,863 | 58,321 | 73,578 | 59,371 | 71,396 | 51,643 | 70,641 |
| 702 | 75,128 | 74,015 | 74,286 | 58,539 | 73,467 | 59,080 | 71,438 | 51,232 | 70,555 |
| 703 | 75,162 | 73,977 | 74,244 | 58,380 | 73,489 | 59,575 | 71,838 | 51,122 | 71,523 |
| 704 | 74,557 | 73,552 | 74,155 | 58,327 | 72,953 | 59,784 | 71,273 | 50,927 | 71,555 |
| 705 | 75,124 | 73,406 | 73,663 | 58,421 | 72,980 | 59,408 | 71,396 | 51,147 | 71,870 |
| 706 | 75,720 | 73,868 | 74,247 | 58,250 | 73,073 | 59,469 | 71,691 | 51,324 | 71,810 |
| 707 | 75,117 | 73,141 | 74,028 | 58,074 | 72,917 | 59,078 | 71,099 | 51,295 | 71,593 |
| 708 | 74,693 | 73,722 | 73,954 | 58,500 | 73,077 | 59,587 | 71,170 | 51,356 | 71,111 |
| 709 | 74,823 | 73,457 | 74,152 | 58,135 | 73,082 | 59,258 | 71,251 | 51,547 | 71,600 |
| 710 | 74,771 | 73,457 | 74,309 | 58,167 | 73,259 | 59,639 | 71,926 | 51,829 | 71,441 |
| 711 | 75,061 | 73,745 | 73,941 | 58,092 | 73,254 | 59,624 | 71,761 | 52,135 | 71,509 |
| 712 | 75,596 | 74,081 | 74,435 | 58,558 | 73,726 | 59,768 | 71,494 | 52,293 | 70,739 |
| 713 | 75,127 | 74,199 | 75,020 | 58,780 | 73,587 | 59,638 | 71,617 | 52,235 | 71,662 |
| 714 | 75,123 | 74,750 | 75,412 | 58,485 | 73,891 | 59,680 | 71,650 | 52,230 | 71,186 |
| 715 | 75,408 | 74,221 | 74,976 | 58,430 | 73,154 | 59,409 | 71,561 | 51,747 | 71,803 |
| 716 | 75,613 | 74,258 | 74,276 | 58,749 | 73,316 | 59,628 | 71,554 | 52,285 | 71,385 |
| 717 | 74,893 | 73,552 | 74,759 | 58,770 | 73,465 | 59,854 | 71,564 | 52,126 | 71,376 |
| 718 | 75,004 | 73,683 | 74,772 | 58,799 | 73,587 | 59,937 | 71,647 | 51,888 | 71,540 |
| 719 | 75,099 | 74,162 | 74,486 | 58,461 | 72,954 | 60,001 | 71,642 | 52,209 | 71,403 |
| 720 | 74,685 | 73,839 | 74,335 | 58,413 | 72,686 | 59,627 | 71,151 | 51,854 | 71,917 |
| 721 | 74,894 | 73,613 | 74,484 | 58,278 | 72,798 | 59,096 | 71,324 | 51,452 | 71,964 |
| 722 | 75,364 | 74,291 | 74,495 | 58,284 | 72,874 | 58,899 | 71,766 | 51,832 | 71,340 |
| 723 | 75,427 | 74,332 | 74,620 | 58,709 | 73,146 | 59,493 | 72,249 | 51,936 | 71,234 |
| 724 | 75,329 | 73,689 | 74,604 | 58,916 | 72,784 | 59,471 | 72,023 | 51,661 | 71,720 |
| 725 | 75,046 | 73,702 | 74,371 | 59,103 | 73,290 | 59,359 | 71,717 | 51,792 | 71,639 |
| 726 | 74,978 | 73,438 | 74,112 | 58,569 | 72,969 | 59,602 | 71,614 | 52,240 | 71,996 |
| 727 | 74,954 | 73,658 | 75,227 | 58,771 | 73,168 | 59,971 | 71,954 | 52,511 | 71,858 |
| 728 | 74,798 | 73,430 | 74,157 | 58,790 | 73,407 | 59,487 | 71,709 | 52,079 | 71,858 |
| 729 | 75,567 | 73,789 | 73,951 | 59,025 | 73,643 | 59,341 | 71,311 | 52,109 | 71,885 |
| 730 | 75,057 | 73,623 | 74,588 | 59,088 | 73,312 | 59,736 | 71,665 | 52,480 | 71,590 |
| 731 | 75,325 | 73,919 | 74,837 | 58,835 | 72,747 | 59,568 | 71,791 | 52,600 | 71,155 |
| 732 | 75,102 | 74,048 | 74,687 | 58,872 | 73,075 | 59,833 | 71,782 | 52,493 | 71,437 |
| 733 | 75,484 | 73,696 | 74,349 | 58,777 | 72,953 | 59,994 | 71,403 | 52,262 | 71,537 |
| 734 | 75,763 | 74,214 | 74,486 | 58,918 | 73,227 | 59,803 | 71,219 | 52,196 | 71,768 |
| 735 | 75,356 | 73,712 | 74,625 | 58,440 | 73,262 | 59,553 | 71,038 | 51,737 | 71,804 |
| 736 | 75,337 | 73,718 | 74,658 | 58,545 | 73,213 | 59,487 | 70,823 | 52,266 | 72,016 |
| 737 | 75,065 | 74,027 | 74,681 | 59,220 | 73,438 | 59,869 | 71,705 | 52,483 | 71,980 |
| 738 | 74,870 | 74,578 | 74,807 | 59,371 | 73,744 | 59,825 | 72,089 | 52,751 | 72,492 |
| 739 | 75,644 | 74,901 | 74,871 | 59,298 | 73,783 | 59,717 | 71,824 | 52,552 | 72,492 |
| 740 | 75,449 | 73,950 | 74,687 | 58,907 | 73,338 | 60,070 | 71,250 | 52,046 | 72,440 |
| 741 | 74,868 | 73,582 | 74,447 | 58,336 | 73,730 | 59,770 | 71,781 | 52,448 | 70,991 |
| 742 | 74,987 | 73,350 | 74,430 | 58,392 | 73,073 | 59,930 | 71,600 | 52,382 | 71,227 |

| | | | | | | | | | |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 743 | 75,944 | 73,384 | 74,380 | 58,994 | 73,693 | 59,924 | 71,447 | 52,634 | 71,722 |
| 744 | 75,762 | 74,433 | 74,087 | 58,873 | 73,680 | 59,748 | 71,950 | 52,808 | 72,256 |
| 745 | 76,081 | 74,562 | 74,578 | 59,109 | 73,782 | 59,604 | 72,486 | 52,715 | 71,965 |
| 746 | 75,555 | 73,660 | 74,797 | 59,083 | 73,992 | 59,612 | 71,850 | 52,748 | 72,203 |
| 747 | 75,533 | 73,863 | 75,247 | 59,184 | 73,312 | 59,838 | 71,643 | 52,320 | 71,754 |
| 748 | 74,664 | 74,073 | 74,636 | 58,789 | 72,972 | 59,655 | 71,740 | 52,230 | 71,968 |
| 749 | 75,036 | 74,547 | 75,219 | 58,907 | 73,685 | 59,940 | 71,734 | 52,663 | 72,725 |
| 750 | 75,570 | 73,972 | 74,821 | 59,107 | 73,908 | 59,800 | 71,410 | 52,748 | 72,206 |
| 751 | 75,931 | 74,500 | 74,936 | 59,515 | 73,769 | 60,051 | 71,577 | 52,554 | 72,599 |
| 752 | 77,024 | 74,730 | 75,697 | 59,775 | 74,479 | 61,217 | 72,491 | 53,345 | 72,338 |
| 753 | 75,264 | 74,207 | 74,689 | 58,909 | 73,330 | 60,578 | 72,149 | 52,700 | 72,451 |
| 754 | 75,562 | 74,250 | 75,649 | 59,734 | 73,607 | 60,301 | 72,592 | 52,657 | 71,908 |
| 755 | 75,272 | 73,856 | 75,390 | 59,113 | 73,422 | 60,007 | 72,126 | 52,260 | 71,938 |
| 756 | 75,093 | 74,734 | 74,923 | 59,797 | 72,925 | 60,018 | 72,311 | 52,578 | 73,239 |
| 757 | 75,821 | 75,106 | 75,655 | 59,175 | 73,875 | 60,680 | 73,225 | 53,267 | 72,112 |
| 758 | 75,579 | 73,919 | 74,573 | 58,872 | 72,582 | 59,285 | 72,032 | 52,494 | 72,446 |
| 759 | 76,364 | 74,746 | 75,076 | 59,785 | 73,885 | 60,483 | 72,617 | 53,289 | 72,440 |
| 760 | 76,095 | 74,502 | 75,588 | 59,546 | 74,186 | 60,492 | 72,979 | 53,328 | 72,664 |
| 761 | 74,902 | 73,604 | 74,346 | 58,761 | 72,379 | 59,363 | 70,296 | 52,387 | 71,638 |
| 762 | 74,619 | 73,816 | 74,712 | 58,998 | 73,055 | 59,821 | 70,415 | 52,578 | 71,948 |
| 763 | 74,324 | 73,252 | 74,361 | 58,533 | 72,298 | 59,454 | 70,646 | 52,576 | 72,378 |
| 764 | 74,293 | 72,322 | 73,999 | 58,361 | 72,115 | 58,766 | 71,104 | 52,077 | 72,180 |
| 765 | 74,319 | 73,926 | 73,843 | 59,191 | 72,893 | 59,407 | 71,633 | 51,806 | 72,626 |
| 766 | 74,776 | 73,867 | 74,502 | 59,409 | 73,220 | 59,312 | 71,307 | 52,729 | 72,504 |
| 767 | 74,368 | 73,821 | 73,586 | 58,534 | 72,520 | 58,976 | 70,569 | 51,743 | 72,682 |
| 768 | 74,578 | 73,914 | 74,583 | 59,202 | 73,332 | 58,787 | 71,055 | 52,852 | 72,579 |
| 769 | 74,425 | 72,772 | 74,005 | 58,839 | 72,830 | 59,198 | 70,905 | 52,011 | 73,142 |
| 770 | 74,771 | 73,595 | 74,299 | 58,931 | 72,989 | 59,720 | 71,333 | 52,565 | 73,048 |
| 771 | 74,737 | 73,181 | 74,594 | 59,150 | 73,279 | 60,048 | 71,291 | 52,985 | 72,614 |
| 772 | 74,860 | 74,071 | 75,025 | 59,062 | 73,030 | 60,219 | 70,902 | 53,144 | 72,890 |
| 773 | 73,939 | 73,033 | 74,513 | 58,490 | 72,181 | 59,137 | 70,276 | 52,075 | 72,676 |
| 774 | 73,753 | 72,454 | 73,962 | 58,227 | 71,991 | 59,074 | 70,674 | 52,479 | 72,808 |
| 775 | 73,691 | 73,117 | 73,256 | 58,517 | 72,626 | 59,481 | 70,884 | 52,811 | 72,594 |
| 776 | 73,653 | 73,010 | 73,376 | 58,893 | 72,372 | 59,346 | 71,051 | 52,503 | 72,533 |
| 777 | 74,822 | 73,674 | 74,050 | 58,936 | 72,635 | 59,269 | 71,115 | 52,490 | 72,501 |
| 778 | 74,097 | 73,151 | 74,935 | 58,729 | 72,656 | 59,580 | 71,594 | 52,453 | 72,708 |
| 779 | 74,422 | 73,383 | 74,635 | 58,560 | 73,854 | 59,854 | 71,349 | 52,662 | 73,092 |
| 780 | 74,055 | 73,309 | 74,075 | 58,373 | 72,624 | 59,297 | 71,901 | 52,813 | 73,074 |
| 781 | 73,871 | 72,473 | 73,424 | 58,922 | 72,816 | 58,893 | 71,312 | 51,970 | 72,997 |
| 782 | 73,312 | 72,961 | 73,413 | 58,896 | 72,160 | 58,993 | 70,086 | 52,207 | 73,382 |
| 783 | 73,975 | 73,470 | 73,853 | 59,040 | 72,766 | 59,575 | 70,833 | 52,413 | 72,695 |
| 784 | 73,504 | 72,943 | 74,247 | 58,422 | 72,546 | 58,948 | 69,992 | 52,277 | 72,051 |
| 785 | 73,612 | 72,936 | 73,970 | 59,032 | 71,613 | 59,240 | 70,408 | 52,381 | 72,864 |
| 786 | 74,515 | 73,140 | 73,757 | 59,662 | 73,092 | 60,388 | 70,908 | 52,171 | 73,457 |
| 787 | 73,666 | 72,877 | 74,402 | 58,278 | 73,287 | 59,845 | 70,872 | 52,394 | 72,619 |
| 788 | 73,324 | 72,472 | 73,480 | 59,365 | 72,396 | 59,293 | 70,978 | 52,144 | 73,039 |

| | | | | | | | | | |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 789 | 74,629 | 73,500 | 73,942 | 59,306 | 72,393 | 59,689 | 70,944 | 52,414 | 73,058 |
| 790 | 74,759 | 72,967 | 73,127 | 58,787 | 72,309 | 59,323 | 71,129 | 52,501 | 73,960 |
| 791 | 73,942 | 73,289 | 73,756 | 58,965 | 71,766 | 59,475 | 70,978 | 52,410 | 73,241 |
| 792 | 75,371 | 74,409 | 74,756 | 60,151 | 72,999 | 60,087 | 71,684 | 52,940 | 74,160 |
| 793 | 74,477 | 73,216 | 74,280 | 58,984 | 71,861 | 60,063 | 70,339 | 52,443 | 73,735 |
| 794 | 74,280 | 73,337 | 74,160 | 59,230 | 73,006 | 60,139 | 70,129 | 52,483 | 73,940 |
| 795 | 74,825 | 74,093 | 74,828 | 60,027 | 73,414 | 59,657 | 71,469 | 53,146 | 72,520 |
| 796 | 74,712 | 73,732 | 73,326 | 58,850 | 73,286 | 59,697 | 71,170 | 52,710 | 73,021 |
| 797 | 74,282 | 72,688 | 73,027 | 59,132 | 73,228 | 59,473 | 71,305 | 52,297 | 73,256 |
| 798 | 74,406 | 72,446 | 73,651 | 59,170 | 72,984 | 59,700 | 71,444 | 52,369 | 73,244 |
| 799 | 73,219 | 72,032 | 73,448 | 59,295 | 72,036 | 59,492 | 71,170 | 52,027 | 72,754 |
| 800 | 73,237 | 72,534 | 73,451 | 58,950 | 72,097 | 59,509 | 71,523 | 52,835 | 73,317 |

