



Foto: Elizeu Vicente dos Santos

<https://souagro.net/noticia/2024/03/cultivo-de-seringueira-e-alternativa-para-a-preservacao-da-agua-e-do-solo>

COMUNICADO
TÉCNICO

125

São Carlos, SP
Dezembro, 2024



Avaliação estrutural da borracha natural de clones de seringueira do Distrito Federal e do Amazonas usando espectroscopia no Infravermelho

Maycon Jhony Silva
Carolina Oliveira Bilatto
Joyci Camila da Silva
Ailton Vitor Pereira
Josefino de Freitas Fialho
Marcelo Fideles Braga
Everton Rabelo Cordeiro
Ronaldo Ribeiro de Moraes
Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Maria Alice Martins

Avaliação estrutural da borracha natural de clones de seringueira do Distrito Federal e do Amazonas usando espectroscopia no Infravermelho

Maycon Jhony Silva, Químico, doutor em Ciências - área de concentração Química, professor na ETEC Prof. Armando Bayeux da Silva, Rio Claro, SP. Carolina Oliveira Bilatto, Graduanda em Química, aluna da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP. Joyci Camila da Silva, Graduanda em Química, aluna da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP. Ailton Vitor Pereira, Engenheiro Agrônomo, doutor em Agronomia, pesquisador da Embrapa Cerrados, Planaltina, DF. Josefino de Freitas Fialho, Engenheiro Agrônomo, mestre em Microbiologia Agrícola, pesquisador da Embrapa Cerrados, Planaltina, DF. Marcelo Fideles Braga, Engenheiro Agrônomo, doutor em Agronomia, pesquisador da Embrapa Cerrados, Planaltina, DF. Everton Rabelo Cordeiro Engenheiro Agrônomo, doutor em Agronomia (Fitotecnia), pesquisador da Embrapa Amazônia Ocidental, Manaus, AM. Ronaldo Ribeiro de Moraes. Biólogo, doutor em Ciências Biológicas (Botânica), pesquisador da Embrapa Amazônia Ocidental, Manaus, AM. Luiz Henrique Capparelli Mattoso, Engenheiro de Materiais, doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, pesquisador da Embrapa Instrumentação. Maria Alice Martins, Engenheira Química, doutora em Ciências e Química, pesquisadora da Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP.

Introdução

O látex extraído da *Hevea brasilienses* é a principal fonte de borracha natural (BN), por apresentar produção em escala comercial e propriedades únicas para inúmeras aplicações, sendo considerada uma matéria prima estratégica. Apesar de a seringueira ser nativa da região amazônica, o sudeste asiático atualmente é o principal produtor mundial de BN e o Brasil importa cerca de 40% da borracha que consome (Silva, 2023). Na busca de aumentar a produção e a qualidade dessa matéria-prima nacional, esforços vêm sendo feitos para selecionar variedades mais produtivas, adaptáveis a diferentes condições climáticas, e, com tolerância a doenças. Dentro da avaliação da qualidade da borracha natural produzida está sua caracterização físico-química, térmica e

Estrutural, sendo esta última de grande importância, pois está diretamente relacionada a todas as propriedades deste material (Silva et al., 2021; Mooibroek, Cornish, 2000).

A BN é um polímero formado por unidades de isopreno que pode apresentar isomerismo geométrico cis-trans. Os elastômeros resultantes possuem a mesma composição química e proporção em massa, mas diferem na forma como os átomos estão organizados ao longo da cadeia principal do polímero, resultando em variações em suas propriedades estruturais e mecânicas. Assim, o poliisopreno pode ocorrer nas seguintes formas isoméricas: (1) Cis-1,4-poliisopreno (NR-borracha natural, IR-borracha natural sintética, borracha guaiúle); (2) trans-1,4-poliisopreno (guta-percha, balata); (3) Poliisoprenos

com estrutura de vinil 1,2 e (4) vinil 3,4 (IR) (SIRCAR, 1997).

A espectroscopia vibracional como a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma ferramenta largamente utilizada para determinação e identificação dos grupos funcionais para avaliação estrutural de macromoléculas (Canevarolo, 2003). A FTIR oferece duas abordagens principais para a medição de espectros: transmitância e reflectância. Na transmitância, a análise é baseada na passagem da luz infravermelha através da amostra, com o detector medindo a quantidade de luz transmitida em relação à luz incidente, expressa como uma porcentagem da intensidade transmitida. Já na reflectância, a luz infravermelha incide sobre a amostra, e a medição considera a quantidade de luz refletida, expressa como uma porcentagem da intensidade refletida. A transmitância é particularmente sensível às propriedades moleculares internas da amostra, enquanto a reflectância fornece informações sobre características superficiais. A escolha entre essas abordagens depende do tipo de amostra e das informações desejadas, sendo ambas fundamentais para a identificação e caracterização de compostos químicos.

Dentro deste contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar duas metodologias usando FTIR (transmitância e reflectância) para determinar a estrutura química da borracha natural de clones de seringueira do Distrito Federal e do Amazonas, visando determinar o melhor método para se obter dados da qualidade da borracha produzida pelos novos clones de seringueira.

Material e Métodos

As amostras de borracha natural coaguladas no campo foram coletadas no Distrito Federal (clones PB 291, PC 119, e PM 10) e no Amazonas (clones CPAA C01; CPAA C06; CPAA C13; CPAA C16 e, CPAA C45). As amostras foram congeladas e enviadas aos laboratórios da Embrapa Instrumentação para ensaios laboratoriais, onde os coágulos foram lavados para remover impurezas e processados em uma calandra de cilindro raído.. As mantas obtidas foram secas em estufa a temperatura de 55 ± 5 °C por 24h. Em seguida, foram processadas em calandra de cilindro liso e secas a 55 ± 5 °C até massa constante.

Os ensaios por FTIR foram conduzidos com a finalidade de caracterizar os grupos químicos presentes na borracha e a partir destes resultados, determinar a estrutura química isomérica dos diferentes clones. Para tanto, foram testadas duas metodologias visando selecionar a mais rápida, de menor custo.

Na metodologia 1, inicialmente, 3,12 mg de borracha seca foram pesados e subsequentemente dissolvidos em 2,5 mL de tolueno, sob agitação, até completa dissolução. Este processo visou obter um filme fino, que foi analisado no modo transmitância (A), utilizando o equipamento marca Perkin Elmer, modelo Paragon 1000. Foram realizadas 32 varreduras na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

Na metodologia 2, os espectros, no modo reflectância (B), foram adquiridos a

Partir de amostras das mantas da borracha seca, as quais foram diretamente posicionadas em um acessório do tipo HATR Horizontal, acoplado a um equipamento FTIR Bruker Optics Modelo Vertex 70. O procedimento envolveu a realização de 32 varreduras no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

Visando corroborar os resultados obtidos por FTIR pelas diferentes metodologias de preparação de amostra foram realizados ensaios de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C no estado sólido. Os espectros foram obtidos usando um espectrômetro Bruker Avance III HD de 400 MHz, empregando um rotor de zircônia e uma sonda de sólidos, sem rotação no ângulo mágico. A coleta de dados foi realizada com 1024 varreduras, um tempo de repetição d_1 de 2 segundos e um pulso de 4 μs , com desacoplamento do hidrogênio. Hexametilbenzeno foi utilizado como padrão para referenciar as amostras, e o sinal da metila foi calibrado em 17,3 ppm.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os espectros obtidos pela técnica de FTIR utilizando a metodologia 1 - transmitância (A) e pela metodologia 2 - reflectância (B) para os diferentes clones (clones PB 291, PC 119, e PM 10) do Distrito Federal.

Em todos os casos, foram observadas as bandas características do isômero cis-poliisopreno. Foram detectadas bandas características em 740, 1130 e 1310 cm^{-1} , relacionadas às vibrações dos grupos cis $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$.

Adicionalmente, os espectros apresentaram absorção em 3275 cm^{-1} , atribuída à deformação axial da ligação N-H de proteínas e aminoácidos presentes na borracha. A banda de estiramento da ligação C-H do carbono olefínico foi evidenciada em 2963 cm^{-1} . Na faixa de 2910 a 2850 cm^{-1} , foram identificados os estiramentos assimétrico e simétrico do grupo metila. O estiramento C-H no plano cis-1,4 foi observado em 1125 cm^{-1} , enquanto o estiramento fora do plano ocorreu em 835 cm^{-1} (Malmonge et al., 2008; Rolere et al., 2015; Silverstein, Webster, 1963).

A diferença na intensidade das bandas está relacionada à distinção nos métodos de preparação e aquisição dos espectros. No modo de reflectância, o feixe incide sobre a superfície da amostra, e parte dele é refletida de volta ao detector, sendo que a razão entre a radiação refletida e a radiação incidente possibilita a obtenção do espectro. Em contraste, no modo de transmitância, a amostra é solubilizada em tolueno para formar uma solução homogênea. O espectro é adquirido considerando a totalidade da amostra, uma vez que a radiação infravermelha atravessa a amostra. Essa diferença nos métodos pode influenciar as intensidades das bandas nos espectros, visto que a reflectância é uma medida relativa, enquanto a transmitância está relacionada à absorção da radiação pela amostra (Canevarolo, 2003). Entretanto, apesar dessas diferenças observadas para todos os clones provenientes do Distrito Federal, foram identificadas as bandas características da estrutura química correspondente ao isômero cis-poliisopreno.

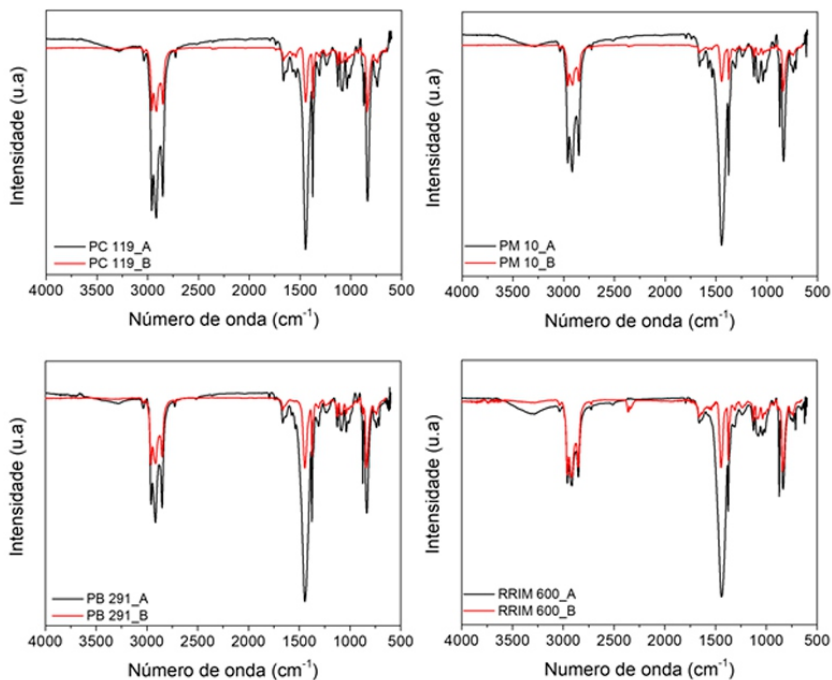


Figura 1 - Espectros de FTIR normalizados obtidos por transmitância (A) e reflectância (B) da borracha natural dos clones de seringueira PB 291, PC 119, PM 10 e RRIM 600 oriundos do Distrito Federal.

Os resultados obtidos para a caracterização estrutural da borracha natural, ou seja, determinação dos grupos químicos presentes, demonstraram alta concordância entre os dois métodos empregados, não apresentando disparidades significativas na identificação da estrutura química. Neste contexto, para a caracterização subsequente das amostras dos clones de seringueira CPAA C01; CPAA C06; CPAA C13; CPAA C16 e, CPAA C45 do Amazonas (Figura 2), foi utilizada a metodologia 2, ou seja pela técnica de reflectância. Essa escolha foi fundamentada em vantagens analíticas distintas, como a

característica não destrutiva do método, que preserva a integridade da amostra, e a preparação mais rápida e simples, que otimiza o tempo da análise. A ausência de solventes é de particular importância, pois confere ao método ao método uma abordagem mais sustentável e livre de resíduos. Assim, a adoção da reflectância se apresenta como uma escolha estratégica, oferecendo benefícios substanciais em termos de eficácia analítica, preservação da amostra e sustentabilidade do processo. Como pode ser observado, os espectros dos diferentes clones do Amazonas, Figura 2, mostram que a borracha natural está na forma isomérica cis-poliisopreno.

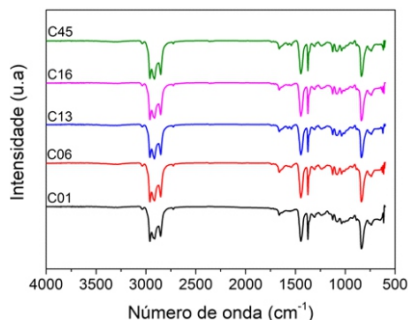


Figura 2 - Espectros de FTIR normalizados da borracha natural dos novos clones de seringueira CPAA C01; CPAA C06; CPAA C13; CPAA C16 e, CPAA C45 oriundos do estado do Amazonas.

Como os estudos por espectroscopia por RMN desempenham um papel crucial no avanço do entendimento da estrutura química dos materiais, contribuindo para a otimização de aplicações industriais e o aprimoramento das propriedades dos materiais poliméricos, esta técnica foi utilizada para corroborar os resultados obtidos por FTIR. A literatura apresenta diversas pesquisas utilizando RMN de ^1H e ^{13}C , visando a compreensão da relação entre a cadeia polimérica e os constituintes não relacionados à borracha (Hwee, Tanaka, 1993; Tanaka, 2001; Tanaka, Tarachiwin, 2009; Sakdapipanich, Rojruthai, 2014)

Na temperatura ambiente a borracha natural está acima de sua temperatura de transição vítrea, e conseqüentemente sua movimentação molecular em alta frequência resulta em redução da largura das linhas no espectro, desta forma, espectros de RMN podem ser obtidos em estado sólido usando-se o método de aplicação de um pulso com ou sem rotação da amostra segundo o ângulo mágico (Buzaré et al., 2001).

Nas Figuras 3 - 5 são apresentados estrutura química do cis-1,4-poliisopreno, e os espectros de RMN de ^{13}C no estado sólido obtidos para a borracha natural dos clones de seringueira do Distrito Federal e Amazonas, respectivamente.

Os espectros obtidos, Figuras 4 e 5, em todos os casos mostraram os cinco sinais característicos dos dois carbonos etilênicos, dos dois grupos metilênicos e do carbono do grupo metil da estrutura cis-1,4-poli-isopreno, cuja estrutura química é apresentada na Figura 3. As atribuições para os sinais observados são os seguintes: os sinais em 132,4 ppm e 122,9 ppm são atribuídos aos carbonos 2 e 3 da dupla ligação, respectivamente. O sinal em 30,3 ppm é atribuído ao carbono metilênico 1, o sinal em 24,5 ppm é atribuído ao carbono 4 e o sinal em 21,20 ppm ao carbono 5 do grupo metil (Tanaka, 2001; Somer et al., 2013). Estes resultados indicam há uniformidade isomérica nas estruturas molecular das amostras estudadas, que todas estão na forma cis-poliisopreno e que a utilização da metodologia 2, ou seja FTIR-HATR pode ser usada.

Ampliações da região entre 0 e 80 ppm não mostraram presença de sinais, indicando que os clones analisados não apresentam a forma trans-isopreno em sua estrutura, ou que a sua fração está fora do limite de detecção da metodologia usada (Bushman et al., 2006). A utilização da técnica de RMN ^{13}C no estado sólido com aplicação de um pulso e sem rotação da amostra no ângulo mágico facilitou a etapa de preparação das amostras em relação à etapa de corte e empacotamento, bem como diminuiu o tempo total para cada amostra.

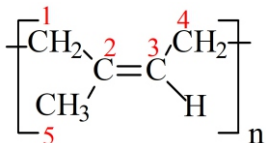


Figura 3 - Estrutura química das unidades cis-1,4 poliisopreno presentes na composição da borracha natural.

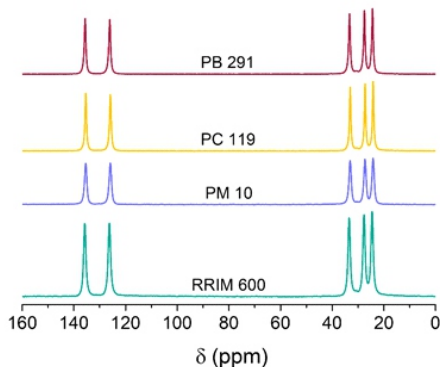


Figura 4 - Espectros RMN de ^{13}C no estado sólido da borracha natural dos clones de seringueira PB 291, PC 119, PM 10 e RRM 600, oriundos do Distrito Federal.

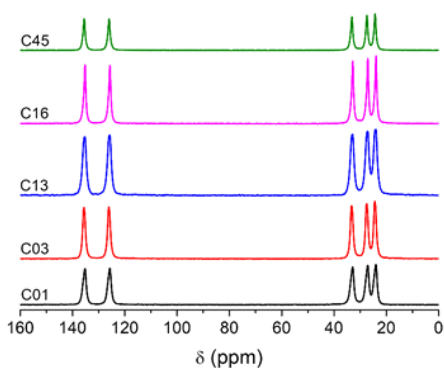


Figura 5 – Espectros de ^{13}C – RMN da borracha natural dos clones CPAA C01; CPAA C06; CPAA C13; CPAA C16 e, CPAA C45 oriundos do estado do Amazonas.

Conclusão

A partir dos resultados foi possível determinar que para obtenção da estrutura química visando avaliação da qualidade da borracha natural de novos clones é adequado a utilização da técnica de FTIR no modo HATR – reflectância total atenuada horizontal. A utilização desta técnica permitirá a obtenção dos dados de forma mais rápida, não destrutiva e ambientalmente sustentável.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fapesp, CNPq, MCTI/SisNANO, INCT Circularidade em Materiais Poliméricos, Rede AgroNano e ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio – LNNA.

Referências

BUSHMAN, B. S.; SCHOLTE A. A.; CORNISH K.; SCOTT D. J.; BRICHTA J.L.; VEDERAS J. C.; OCHOA O.; MICHELMORE R. W.; SHINTANI D. K.; KNAPP S. J. (2006). Identification and comparison of natural rubber from two *Lactuca* species. **Phytochemistry**, v. 67, p. 2590-2596. DOI: 10.1016/j.phytochem.2006.09.012

BUZARÉ, J. Y.; SILLY, G.; EMERY, J.; BOCCACCIO, G., ROUAULT, E., (2001). Aging effects on vulcanized natural rubber studied by high resolution solid state ^{13}C -NMR.

European Polymer Journal, v. 37, n. 1, p. 85-91.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(00\)00081-1](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(00)00081-1)

CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. . São Paulo: Artliber, 2003. p. 448 p.

HWEE, E. A.; TANAKA, Y. **Structure of natural rubber**. **Trends in Polymer Science**, v. 3, 1993, 493 p.

MALMONGE, J. A.; CAMILLO, E. C.; MORENO, R. M. B.; MATTOSO, L. H. C.; MCMAHAN, C. M. Comparative study on the technological properties of latex and natural rubber from *Hancornia speciosa* Gomes and *Hevea brasiliensis*. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 111, n. 6, p. 2986-2991, 2008.

MOOIBROEK, H.; CORNISH, K. Alternative sources of natural rubber. **Applied Microbiology and Biotechnology**, , v. 53, p. 355–365. 2000.
DOI: 10.1007/s002530051627

ROLERE, S.; LIENGPRAYOON, S.; VAYSSE, L.; SAINTE-BEUVE, J.; BONFILS, F. Investigating natural rubber composition with Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy: a rapid and non-destructive method to determine both protein and lipid contents simultaneously. **Polymer Testing**, v. 43, n. p. 83-93, 2015.

SAKDAPIPANICH, J. T. & ROJRUTHAI, P. Natural rubber: biosynthesis, structure, properties and application. In: **Natural Rubber Materials**. . RSC, p. 28 -52, 2013.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 530 p.

SILVA, M. J. Tese (Doutorado). Obtenção de nanomateriais de celulose contendo lignina residual a partir da madeira de seringueira e sua aplicação em filmes nanocompósitos com caseína. Universidade Federal de São Carlos, 132 p. 2023.

SILVA, M. J.; CLARO, P. I. C.; SILVA, J. C.; SCALOPPI JUNIOR, E. J.; GONÇALVES, P. S.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C. Evaluation of the physicochemical properties of natural rubber from *Hevea brasiliensis* clones. **Industrial Crops & Products**, v. 171, 2021. DOI:
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113925>

SIRCAR, A.K. Characterization of isomeric elastomers using thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis**, v. 49, p. 293–301, 1997.
DOI:
<https://doi.org/10.1007/BF01987450>

Somer, A. ; Bastow, T. J.; Burgar, M. I.; Forsyth, M.; Hill, A. J. (2013) Quantifying rubber degradation using NMR. **Polymer Degradation Stability**, v. 70, n. 1, p. 31-37, p. 31-37, 2013.
DOI:10.1016/S0141-3910(00)00076-8

TANAKA, Y. Structural Characterization of Natural Polyisoprenes: solve the mystery of natural rubber based on structural study. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 74, n. p. 355-375, 2001.

TANAKA, Y.; TARACHIWIN, L. Recent advances in structural characterization of natural rubber. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 82, n. 3 p. 283-314, 2009.

Exemplares desta publicação
podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação
Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 São Carlos, SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
www.embrapa.br
www.embrapa.br/fale-conosco/sac

1ª edição
1ª impressão (2024): tiragem 100



MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA E
PECUÁRIA



Comitê Local de Publicações

Presidente

Daniel Souza Corrêa

Membros

Elaine Cristina Paris

Maria Alice Martins

Cristiane Sanchez Farinas

Cíntia Cabral da Costa

Carlos Renato Marmo

Paulo Renato Orlandi Lasso

Maria do Socorro Gonçalves S. Monzane

Foto da capa

Elizeu Vicente dos Santos

Editoração eletrônica e

tratamento das ilustrações

Valentim Monzane