

BORRACHA NATURAL BRASILEIRA: CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE CLONES IAC DA SÉRIE 400 DA CIDADE DE MOCOCA, SÃO PAULO

Maria A. Martins¹, Paulo S. Gonçalves², Mariselma Ferreira¹, Luiz H. C. Mattoso^{3*}

¹ Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André, SP.

² Instituto Agronômico, APTA/IAC - Programa Seringueira, Campinas/SP.

³ Laboratório Nacional de Nanotecnologia para Agronegócio, Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos/SP, mattoso@cnpdia.embrapa.br.

A seringueira, pertencente ao gênero *Hevea*, da família Euphorbiaceae, tem a *Hevea brasiliensis* (Willd. ex ADR. de Juss.) Muell. -Arg., como espécie mais importante e maior fonte de borracha natural. O Instituto Agronômico e a Embrapa têm estudado clones promissores para o plantio no estado de São Paulo. A estabilidade térmica da borracha natural dos clones da série 400 (IAC 405, 406, 410, 413, 420) e RRIM 600 foi avaliada por TG/DTG e DSC. As amostras de borracha coagulada naturalmente no campo e da coagulada com ácido acético foram avaliadas por ensaios de TG/DTG em atmosfera inerte e oxidativa a 10 °C/min, de 25 °C até 800 °C e de DSC de -90 °C a 100 °C. A borracha apresentou boa estabilidade térmica até cerca de 300 °C. Em atmosfera oxidativa ocorreu uma mudança no processo de degradação da borracha de um para três estágios, e uma redução na estabilidade térmica. A transição vítrea ocorreu em cerca de -63 °C para todas as amostras.

Palavras-chave: *Hevea*, propriedades térmicas, tipo de coagulação.

Evaluation of natural rubber from IAC series 400 of Mococa city, São Paulo

Rubber tree improvement [*Hevea brasiliensis* (Willd. ex ADR. de Juss.) Muell. - Arg.] is an essential market species due to its wide use in industry. Agronomic Institute of Campinas and Embrapa Agricultural Instrumentation have been studying new promising clones of rubber tree for the cultivation in the São Paulo State. Thermal characterization of natural rubber from new clones of the IAC series 400 (IAC 405, 406, 410, 413, 420) and from RRIM 600 clone has been evaluated by DSC and TGA/DTG techniques. The samples were naturally coagulated in the field and chemically coagulated using acetic acid. The results have shown that there are no differences in the thermal behavior among rubber from different clones studied. The natural rubbers from IAC clones have shown good thermal stability up to 300 °C. The glass transition temperature obtained was approximately -63 °C for all samples.

Keywords: *Hevea*, thermal properties, coagulation type.

Introdução

A borracha natural crua proveniente do látex da seringueira [*Hevea brasiliensis* (Willd. ex ADR. de Juss.) Muell.-Arg.] é uma matéria-prima agrícola importante para a manufatura de uma grande quantidade de produtos. É considerada estratégica ao lado de produtos como aço e petróleo, sendo indispensável na produção de artigos essenciais para a humanidade [1]. A borracha natural é um polímero de alta massa molar, cuja estrutura é o cis - 1,4 - poliisopreno. O látex obtido das árvores da seringueira contém, em adição ao hidrocarboneto poliisoprênico puro, uma grande quantidade de outras substâncias orgânicas e inorgânicas, ditas substâncias não-borracha, entre elas proteínas, lipídios, carboidratos e material mineral. As substâncias não-borracha, embora em baixas concentrações, têm influência significativa nas propriedades físico-químicas do polímero poliisopreno [2, 3].

A análise por termogravimetria foi realizada neste trabalho para avaliar a estabilidade térmica das borrachas cruas obtida de clones selecionados. O comportamento térmico do material é um parâmetro importante para a determinação dos parâmetros das etapas de formulação e processamento da borracha. A termogravimetria (TG) é uma técnica da análise térmica na qual a variação de massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas começam a se decompor, adquirem composição química fixa, definida e constante, podendo-se acompanhar o andamento de reações como desidratação, oxidação, combustão [4, 5]. Neste trabalho, a análise por termogravimetria foi realizada para avaliar a estabilidade térmica da borracha coagulada naturalmente no campo e da coagulada com ácido acético de clones brasileiros da série IAC 400 da cidade de Mococa.

Experimental

Foram selecionados, no Pólo regional Centro-Oeste em Mococa os clones IAC 400, IAC 405, IAC 406, IAC 410, IAC 413, IAC 420 e RRIM 600 (controle), que vêm apresentando bom desempenho em experimentos de Avaliação em Pequena Escala do Instituto Agrônomo (EAPes/IAC). Após a seleção dos clones, a coleta dos coágulos (amostras coaguladas naturalmente no campo) e do látex (amostras coaguladas com ácido acético) dos diferentes clones foi realizada no período da manhã. O Pólo Regional Nordeste Paulista em Mococa foi instalado em campo em meados de maio de 1995, o experimento neste pólo é constituído de 80 novos clones distribuídos em quatro ensaios da seguinte forma: Ensaio I (clones Pind), Ensaio II (clones Votu), Ensaio III (clones J) e Ensaio IV (clones Pari) resultantes das seleções conduzidas em viveiros de cruzamentos nos Pólos Regionais Centro Norte, em Pindorama; Centro Oeste, em Jaú; Noroeste Paulista em Votuporanga e Vale do Ribeira, em Pariquera-açú. Cada ensaio é composto por 20 clones com três repetições e seis plantas por parcela, obedecendo ao delineamento de blocos ao acaso, sendo que desses 20 clones, três são testemunhas, comuns aos quatro ensaios. A abertura dos painéis de sangria ocorreu em novembro de 2003. A Tabela 1 apresenta os parentais dos clones IAC da série 400 selecionados da cidade de Mococa.

Para o processamento das amostras de borracha coagulada naturalmente no campo, os coágulos passaram por uma etapa de lavagem para remoção das sujeiras e impurezas e em seguida, foram laminados em um moinho aberto de dois rolos até uma espessura entre 2-3 mm, e levados para secar em estufa na temperatura entre 65-70 °C.

Para o processamento das amostras de borracha coagulada quimicamente com ácido acético, o látex dos diferentes clones foi coletado e estabilizado com solução de NH₄OH comercial (4,7 mL NH₄OH para cada 100 mL de látex) para o transporte. As árvores foram sangradas com o sistema ½ S d/4 6d/7 (corte em meio espiral, sangradas duas vezes por semana, estimuladas com Etephon) por pincelamento do painel de sangria a cada 45 dias. No laboratório, o látex coletado foi coagulado pela adição de solução de ácido acético 3 N. A borracha obtida passou por uma etapa de lavagem para remoção do ácido acético residual e em seguida foi laminada em um moinho aberto de dois rolos até uma espessura entre 2-3 mm, e levada para secar em uma estufa (temperatura entre 65-70 °C), por 24 horas.

A análise por termogravimetria foi realizada no equipamento Q500 da TA Instruments a partir da temperatura ambiente até 800 °C, em atmosfera inerte (nitrogênio) e em atmosfera oxidativa com ar sintético, usando fluxo de 60 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Nos ensaios de DSC utilizou-se o equipamento Q100 da TA Instruments, com taxa de aquecimento de 10 °C/min na faixa de temperatura de -90 °C a 100 °C.

Tabela 1 – Clones IAC da série 400 e seus parentais.

Clone	Parentais	Simonimia
IAC 405	Tjir 1 ill.	Pind 347/89
IAC 406	IAN 873 ill	Votu 91/89
IAC 410	PB 86 ill.	Pind 774/89
IAC 413	IAN 873 ill.	J 38/89
IAC 420	IAN 873 ill.	Pind 523/89

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta as curvas obtidas para as borrachas cruas coaguladas naturalmente e as coaguladas quimicamente dos diferentes clones, em atmosfera de nitrogênio. Observa-se que, em todos os casos, o processo de decomposição da borracha crua ocorreu em uma única etapa e que não existe diferença significativa entre as amostras com diferentes tipos de coagulação, indicando que há uniformidade térmica entre os clones ou que há uma limitação desta técnica na diferenciação das amostras selecionadas. Observa-se ainda que a temperatura inicial de decomposição é próxima a 300 °C, sendo que até esta temperatura ocorreu uma perda de massa de cerca de 5% em relação à massa inicial.

A temperatura na qual 50% de decomposição da massa ocorre é considerada como um índice de estabilidade térmica do material [4], para as amostras estudadas vê-se que em aproximadamente 380 °C, em todos os casos, a massa inicial está reduzida a cerca de 50%.

Observa-se também que em 500 °C o resíduo de aproximadamente 2 % para as amostras coaguladas naturalmente e cerca de 1,5 % para as amostras coaguladas com ácido acético.

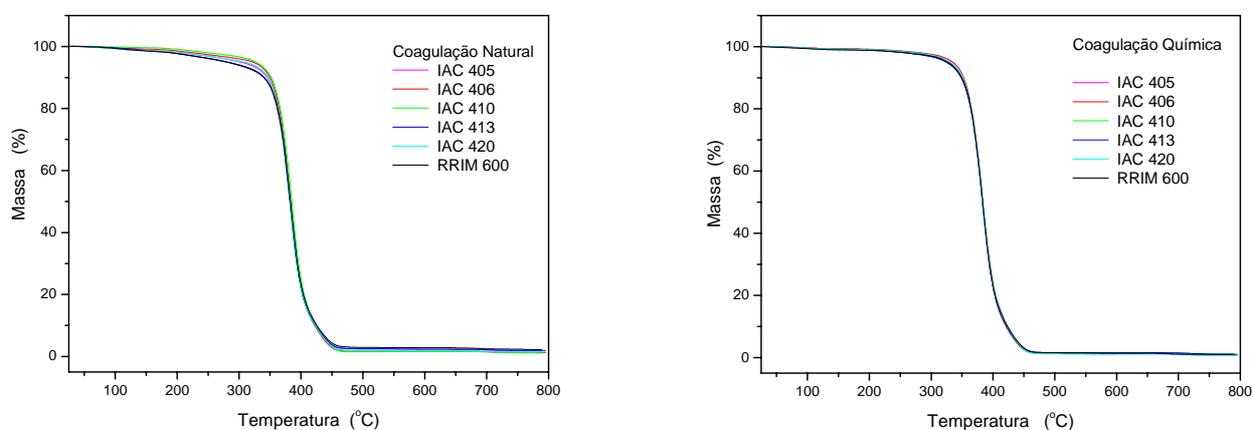


Figura 1 - Curvas de TG para a borracha natural em atmosfera de nitrogênio, razão de aquecimento de 10 °C/min.

Na termogravimetria derivada (DTG), as curvas são registradas a partir das curvas de TG e correspondem à derivada primeira da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt), que é registrada em função da temperatura ou do tempo [5]. As curvas de DTG para a borracha natural coagulada naturalmente no campo e para as coaguladas quimicamente dos clones da série IAC 400 e para o clone RRIM 600 em atmosfera inerte de nitrogênio e estão apresentadas na Figura 2. Vê-se que a decomposição térmica ocorreu em um estágio com pico de temperatura máxima em cerca de 383 °C em todos os casos. Os pontos ABC estão marcados na Figura 2 e as temperaturas atribuídas ao ponto B são apresentadas na Tabela 2. O ponto A corresponde à temperatura em que dm/dt começa a ser diferente de zero, ou seja, a temperatura em que se inicia a decomposição térmica da borracha natural, para as amostras estudadas esta temperatura é em cerca de 300 °C em todos os casos. O ponto B corresponde ao máximo da curva DTG (é obtido quando a curva de TG apresenta um ponto de inflexão) sendo que a temperatura onde a massa está variando mais rapidamente. A Tabela 2 mostra a temperatura no ponto máximo da curva de DTG para as amostras estudadas. O ponto onde a temperatura em dm/dt volta a ser igual a zero, ou seja, indicando o final da etapa de decomposição térmica é em C, para as amostras estudadas esta temperatura é em cerca de 500 °C em todos os casos [5].

O ombro observado em torno de 440 °C é atribuído à decomposição mais lenta de cadeias poliméricas ou resíduos poliméricos altamente reticulados, freqüentemente observado em curvas de TG de borracha natural em atmosfera inerte [6-8]. A área do pico sob a curva DTG é diretamente proporcional à variação de massa [5], e a partir dos resultados observamos que todas as amostras

têm variação de massa similar. A partir destes resultados vê-se que o tipo de coagulação não influenciou de forma significativa no comportamento térmico das amostras em atmosfera inerte.

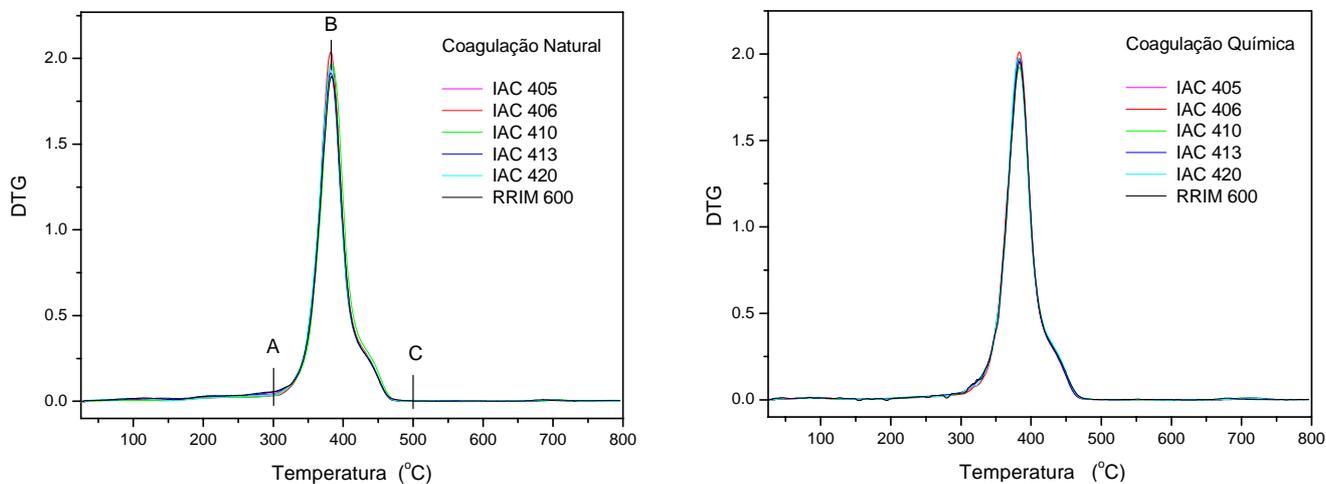


Figura 2 - Curvas de DTG para a borracha natural crua em atmosfera de nitrogênio, razão de aquecimento de 10 °C/min. Amostras coaguladas quimicamente.

Tabela 2 - Temperatura no ponto máximo da curva de DTG em atmosfera de nitrogênio para as amostras coaguladas naturalmente (CN) e para as coaguladas quimicamente (CQ)

Clone	Temperatura do ponto máximo (CN)	Temperatura do ponto máximo (CQ)
IAC 405	383 °C	384 °C
IAC 406	382 °C	384 °C
IAC 410	385 °C	382 °C
IAC 413	382 °C	384 °C
IAC 420	384 °C	381 °C
Clone	384 °C	384 °C

A Figura 3 mostra as curvas de TG em atmosfera oxidativa de ar sintético, observa-se que houve uma mudança no mecanismo de degradação tanto para a borracha coagulada com ácido acético quanto para a coagulada naturalmente no campo. A decomposição da borracha natural em atmosfera termo-oxidativa ocorre após uma perda de massa inicial, em três processos independentemente do clone. Considerando-se a perda de massa inicial de cerca de 3%, atribuída à eliminação de voláteis, a etapa inicial de degradação ocorre na temperatura de cerca de 250 °C para todas as amostras com coagulação natural, exceto para o clone IAC 413 que a esta temperatura tem uma perda de massa de cerca de 5%. As amostras com coagulação química apresentaram um comportamento mais homogêneo e uma temperatura de início de degradação ligeiramente superior

em cerca de 265 °C. A temperatura para o início da degradação em atmosfera oxidativa é inferior aquela observada em atmosfera de nitrogênio, para a mesma perda de massa de 3%. Este resultado indica que a atmosfera termo-oxidativa influencia mais na estabilidade térmica das amostras que o tipo de coagulação.

Na primeira etapa do processo de decomposição acontece a principal decomposição da borracha natural. Para todas as amostras esta etapa da decomposição ocorre até a temperatura de cerca de 400 °C com perda de massa de cerca de 80% da sua massa inicial. Em cerca de 360 °C os clones estudados apresentam uma perda de massa de cerca de 50% da sua massa inicial. Entre as amostras coaguladas naturalmente, a partir de 600 °C a porcentagem de resíduos é de cerca de 1%, exceto para o clone IAC 413 que apresenta um resíduo a esta temperatura de cerca de 3%. Todas as amostras coaguladas quimicamente apresentaram teor de resíduo semelhante, em torno de 1%, a temperatura de 600 °C. Os resíduos podem ser atribuídos a óxidos, carbonatos, fosfatos e silicatos metálicos presentes na borracha [4] ou impurezas da etapa da coleta do látex no campo [7].

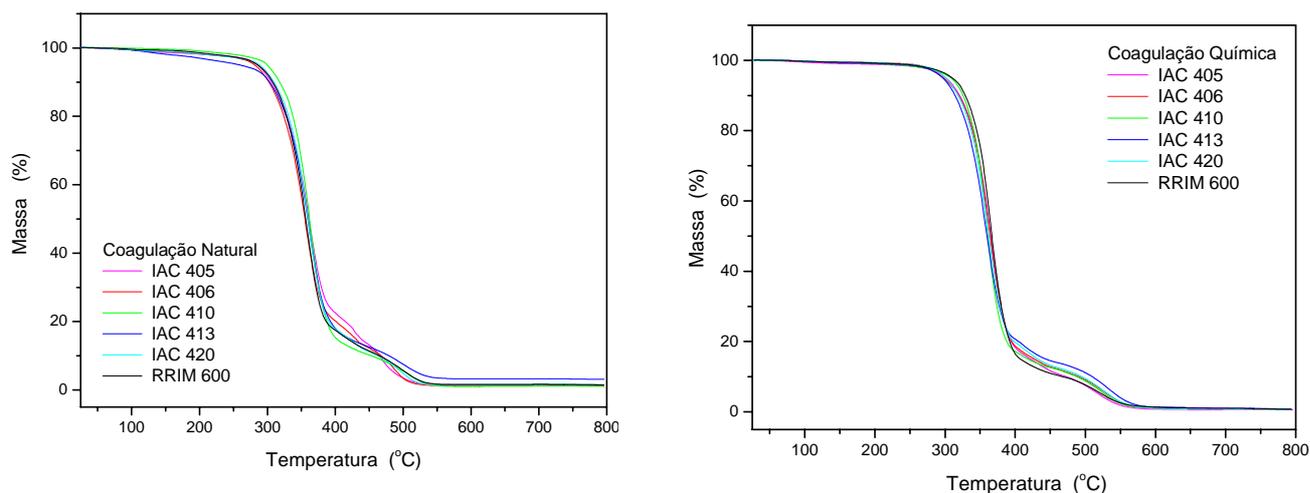


Figura 3 - Curvas de TG para a borracha natural dos clones da cidade de Mococa em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de 10 °C/min.

Nas Figuras 4 e 5 são mostradas as curvas de DTG em atmosfera oxidativa para as amostras coaguladas naturalmente e para as coaguladas quimicamente, observa-se a mudança no processo de degradação da borracha de um estágio para três. As Tabelas 3 e 4 apresentam a faixa de temperatura das três etapas do processo de termo oxidativo e a temperatura máxima associada a cada etapa. Observa-se também que a principal etapa da degradação ocorre em velocidade semelhante para todas as amostras uma vez que a largura dos picos é similar em todos os casos. O aparecimento de dois picos nas curvas em atmosfera oxidante indica a formação de produtos de carbonização, reticulação ou ciclização. Durante o estágio inicial da degradação, até cerca de 250 °C, podem

ocorrer simultaneamente reações de oxidação, reticulação e cisão de cadeias, sendo que no caso da oxidação e reticulação, a perda de massa é muito pequena. No processo de degradação que ocorre acima de 250 °C, predomina a degradação oxidativa, com perda de massa acentuada e formação de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos [4, 8, 9-11].

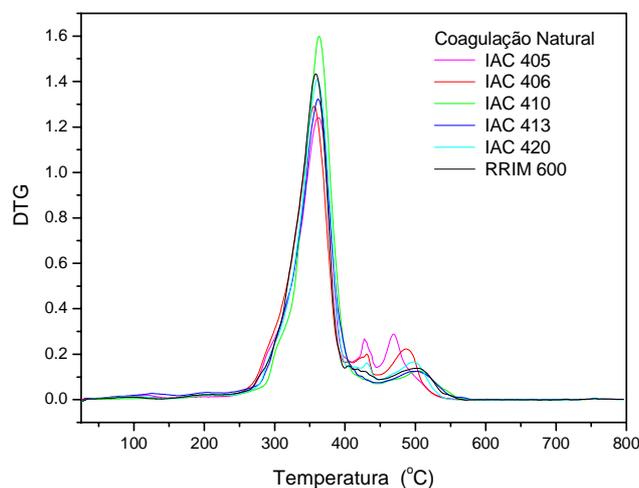


Figura 4 - Curvas de DTG para a borracha natural crua dos clones da cidade de Mococa em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de 10 °C/min. Amostras coaguladas naturalmente.

Tabela 3 – Termo-estabilidade em atmosfera oxidativa para borracha natural crua clones coagulada naturalmente.

Amostras	Faixa de Temperatura (°C)	Temperatura Máxima (°C)
IAC 405	250 – 410	363
	410 – 445	430
	445 - 530	470
IAC 406	240 – 405	355
	405 – 445	429
	445 - 550	485
IAC 410	260 – 410	363
	-	-
	445 - 570	503
IAC 413	250 – 440	360
	-	-
	440 - 600	500
IAC 420	250 – 410	360
	410 - 450	430
	450 - 555	500
RRIM 600	250 – 400	360
	400 – 450	420
	450 - 570	500

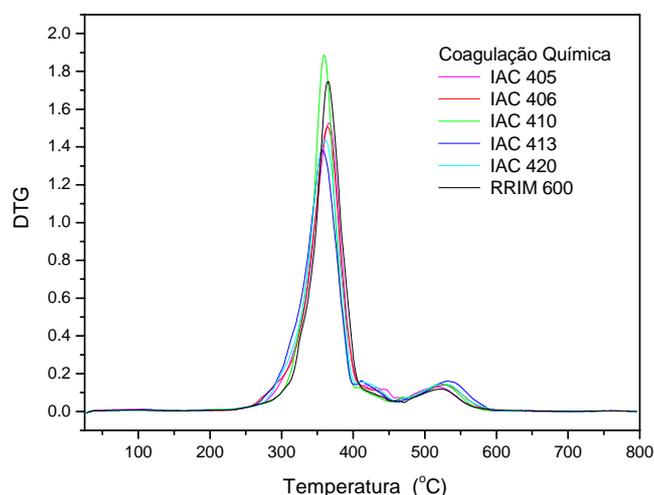


Figura 5 - Curvas de DTG para a borracha natural crua dos clones da cidade de Mococa em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de 10 °C/min. Amostras coaguladas quimicamente.

Tabela 4 – Termo-estabilidade em atmosfera oxidativa para borracha natural crua, coagulação química.

Amostras	Faixa de Temperatura (°C)	Temperatura Máxima (°C)
IAC 405	250 – 410	365
	410 – 470	440
	470 - 600	520
IAC 406	250 - 410	365
	410 - 460	440
	460 - 600	530
IAC 410	250 – 450	360
	-	-
	450 - 600	520
IAC 413	250 – 400	360
	400 – 460	410
	460 - 600	540
IAC 420	250 – 400	360
	400 - 460	415
	460 - 600	530
RRIM 600	250 – 450	465
	-	-
	450 - 600	520

Os resultados obtidos através da técnica de DSC são apresentados na Figura 6 para as amostras de borracha coagulada naturalmente e para as coaguladas com ácido acético da cidade de Mococa. A transição observada é atribuída à temperatura de transição vítrea (T_g). A temperatura de transição vítrea é aquela na qual se inicia o movimento de segmentos da cadeia da macromolécula. A passagem do estado vítreo, mais ordenado, para o estado menos ordenado é uma transição de segunda ordem, portanto um processo acompanhado de variação de capacidade calorífica da

amostra. A temperatura de transição vítrea (T_g) obtida através da técnica de calorimetria exploratória diferencial é acompanhada de uma mudança na capacidade de calor, mas não há mudança de entalpia ($\Delta H = 0$). A transição aparece, portanto, como uma descontinuidade na linha de base da curva DSC [5, 12]. Abaixo da faixa da transição há relativamente pouca movimentação molecular e os segmentos da cadeia estão como que congelados, sendo capazes de vibrar nessas posições fixas, mas com poucas chances de rearranjos. Aumentando-se a temperatura, a amplitude das vibrações torna-se maior e é possível a movimentação ocasional de segmentos da cadeia. Quanto mais flexível for a cadeia, mais baixa a temperatura na qual isto irá ocorrer [13].

As curvas de DSC apresentaram uma mudança na linha base que corresponde à temperatura de transição vítrea da borracha natural em torno de $-63\text{ }^\circ\text{C}$. As temperaturas de transição vítrea (T_g) obtidas através do DSC foram medidas através da primeira derivada da curva, os valores da T_g encontrados são mostrados na Tabela 5, onde se observa que ocorreu pouca diferença nos valores de T_g entre os clones IAC da série 400. A partir dos resultados vê-se que o tipo de coagulação não influenciou nos valores obtidos para a transição vítrea e que todas as amostras de borracha dos clones da série IAC 400 apresentam capacidade de movimentação das cadeias poliméricas semelhante.

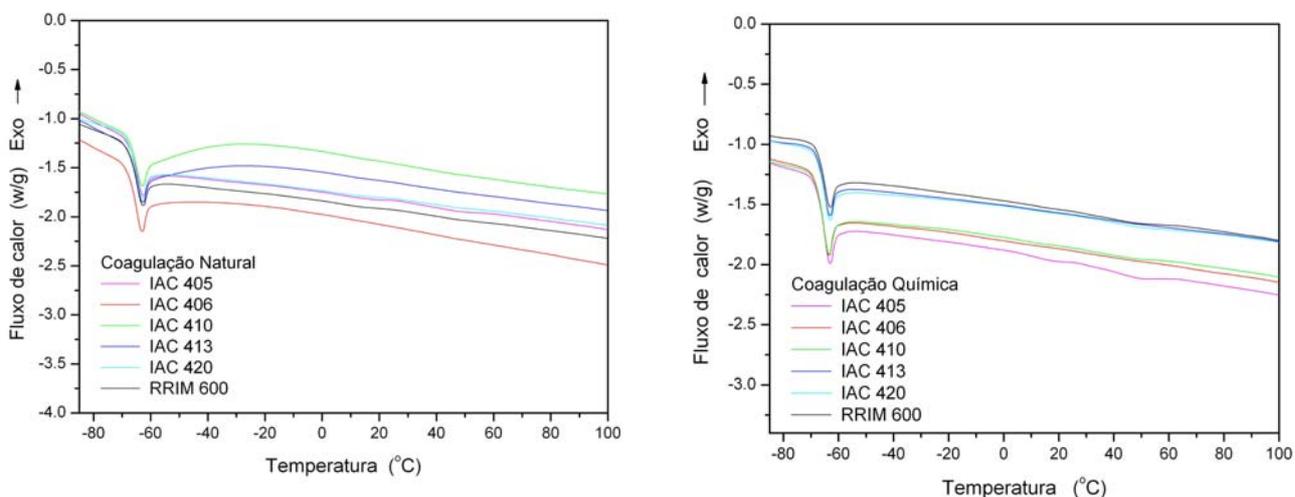


Figura 6 - Curvas de DSC para a borracha natural crua dos diferentes clones.

Tabela 5 – Temperatura de transição vítrea (T_g) para borracha natural crua de diferentes clones obtida por DSC.

Clones	T_g ($^\circ\text{C}$)	
	Coagulação natural	Coagulação química
IAC 405	-63	-62
IAC 406	-64	-63
IAC 410	-63	-63
IAC 413	-63	-63
IAC 420	-63	-63
RRIM 600	-63	-63

Conclusões

O comportamento térmico em atmosfera inerte das amostras estudadas é o mesmo para os clones com diferentes tipos de coagulação. O processo de decomposição da borracha crua, em atmosfera inerte, ocorreu em uma única etapa e que não existe diferença significativa entre as amostras com diferentes tipos de coagulação, indicando que há uniformidade térmica entre os clones. Em atmosfera oxidativa, para as amostras coaguladas naturalmente e para as coaguladas quimicamente, observou-se a mudança no processo de degradação da borracha de um estágio para três. Não há diferença significativa entre os resultados para a temperatura de transição vítrea (T_g) obtidos, cerca de $-63\text{ }^{\circ}\text{C}$, para os clones da série 400.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP, ao CNPq e à UFABC.

Referências Bibliográficas

1. M. Morton, *Rubber technology*. Malabar, Florida, 1981.
2. Y. Tanaka. In: International rubber conference, 1985, Kyoto. 1985, 141-146.
3. M.A. Martins; R.M.B. Moreno; L.H.C. Mattoso; P.S. Gonçalves, *Seringueira*, EPAMIG, 2008.
4. A.R.R. Menon; C.K.S. Pillai; G.B. Nando, *Polym Degrad Stabil*, 1996, 52, 265.
5. S.V. Canevarolo Jr., *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber, São Paulo, 2004.
6. E.A. Hwee; Y. Tanaka; *Trends Polym Sci*, 1993, 3, 493.
7. L.C.S. Oliveira; D.P. Rosa; E.J. Arruda; R.B. Costa; P.S. Gonçalves; A. Delben, *J. Thermal Anal. Calorimetry*, 2004, 75, 495.
8. M. M. Rippel, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2005.
9. A.K. Sircar, *Rubber Chem. Technol.*, 1977, 50, 71.
10. D.W. Brazier, *Rubber Chem. Technol.*, 1980, 53, 437.
11. A.K. Bhowmick; S. Rampalli; K. Gallagher; R. Seeger; D. McIntyre, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1987, 33, 1125.
12. A.K. Sircar; M.L. Galaska; S. Rodrigues; R.P. Chartoff; *Rubber Chem. Technol.*, 1999, 72, 513.
13. T. Murayama, *Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material*, Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1978.