

Monitoramento das Propriedades Térmicas das Borrachas Naturais de Novos Clones: IAC 301 e IAC 303

Rogério M. B. Moreno, Maria Alice Martins, Luiz H. C. Mattoso
Embrapa Instrumentação

Elisângela Corradini
Departamento de Engenharia de Materiais, UTPF

Aldo E. Job
Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNESP

Paulo de S. Gonçalves
Instituto Agrônomo, IAC

Resumo: A borracha natural (BN) de três clones de seringueira [*Hevea brasiliensis* (Willd. ex Adr. de Juss. Muell.-Arg.)] de um período de sete meses foi obtida por coagulação do látex com solução de ácido acético a 10% e seca a 65°C. As curvas TG-DTG foram utilizadas para monitorar as propriedades térmicas da BN. Os resultados indicaram pequenas variações entre clones e coletas, exceto no valor de T_f-T_0 , indicando que o clone IAC 301 sofre degradação mais rápida durante o processo termo degradação da BN seca. Não houve diferenças significativas nos valores de T_g entre clones e coletas.

Palavras-chave: Borracha natural crua, novos clones, monitoramento, propriedades térmicas.

Monitoring the Thermal Properties of Natural Rubbers from New Clones: IAC 301 and IAC 303

Abstract: Natural rubber (NR) tapped from three clones of the rubber tree [*Heveabrasiliensis* (Willd. ex Adr. de Juss. Muell.-Arg.)] over a seven month period was obtained by coagulation of lattices with 10% acid acetic and dried at 65 °C. TG-DTG curves were used to monitor thermal properties of NR. The TG-DTG results indicated very small differences among the clones and tappings, except in the value of T_f-T_0 , which indicated that the IAC 301 clone suffered the fastest thermal degradation, during decomposition of the dried, raw NR. There was no significant difference in T_g values among clones and tappings.

Keywords: Raw natural rubber, new clones, monitoring, thermal properties.

Introdução

A borracha natural (BN) é uma importante matéria prima para as indústrias automobilística, farmacêutica e de biopolímeros, devido a sua boa resistência mecânica, bem como pelas suas propriedades isolante e de impermeabilidade^(1,2).

A principal fonte de látex utilizado para a obtenção da BN seca é a seringueira [*Hevea brasiliensis* (Willd. ex Adr. de Juss.) Muell.-Arg.], onde o Brasil foi o principal produtor e exportador da BN no início do século XX. Hoje, o país é responsável por apenas 1,2% da produção mundial. Dessa forma, recorre-se à importação de 62% da BN consumida no país⁽³⁾.

Com o aumento gradual do consumo de BN pela indústria nacional, mais esforços em pesquisas estão sendo realizados pelo Instituto Agrônomo (Campinas/SP) e pela Embrapa Instrumentação (São Carlos/SP) para promover a melhoria da produtividade e da qualidade da BN brasileira⁽⁴⁻¹⁵⁾.

As propriedades tecnológicas da BN plasticidade Wallace (P_0), índice de retenção de plasticidade

[PRI (%)], viscosidade Mooney (V_R), % de extrato acetônico, % de nitrogênio e % de cinzas são amplamente difundidas no controle de qualidade da matéria prima BN e são influenciadas pelas condições climáticas^(6,7,9,12,13,15,16). Outra importante propriedade da BN que deve ser avaliada é o comportamento térmico. Esse é muito importante, pois as diversas técnicas convencionais utilizadas no processamento da BN utilizam, geralmente, temperaturas elevadas.

As propriedades físicas e aplicações tecnológicas são afetadas pela resistência à temperatura e, neste sentido, um estudo de avaliação e monitoramento do comportamento térmico da BN por termogravimetria (TG), sendo uma técnica amplamente difundida em estudos das propriedades térmicas de materiais poliméricos, é bastante útil para se conhecer o comportamento térmico da BN em diferentes períodos do ano.

O objetivo desse trabalho foi avaliar e monitorar o comportamento térmico da BN por TG e DSC obtida do látex de dois novos clones (IAC 301 e IAC 303) e de um

clone Asiático de referência (RRIM 600) para auxiliar na seleção de novos clones aptos ao plantio no Estado de São Paulo.

Materiais e Métodos

Os látices foram coletados de seis árvores de cada um dos clones IAC 301, IAC 303 e do clone Asiático de referência (RRIM 600) em sete meses consecutivos: 10/2003 (1), 11/2003 (2), 01/2004 (3), 02/2004 (4), 03/2004 (5), 04/2004 (6), 05/2004 (7). Os látices foram estabilizados com solução comercial de NH_4OH (4,7 mL $\text{NH}_4\text{OH}/100$ mL de látex) e coagulados com solução de ácido acético à 10% (v/v). Os coágulos obtidos foram triturados em calandra de cilindros raiados e secos em estufa por 48 horas a 65 °C.

As amostras de BN secas foram analisadas por TG utilizando o equipamento TA Q500 da TA Instruments com amostras de 7 mg, aproximadamente, em um porta amostra de platina, aquecidas até 650 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob atmosfera oxidante (ar sintético) com fluxo de 40 mL.min⁻¹. Para as medidas por calorimetria diferencial exploratória (DSC-Differential Scanning Calorimetry) utilizou-se o equipamento T100 da TA Instruments com amostras de 6 mg, aproximadamente, aquecidas em painéis de alumínio de -80 °C até 0 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ sob fluxo de nitrogênio de 20 mL.min⁻¹.

Resultados e Discussões

A Tabela 1 apresenta os parentais e a produção anual média dos novos clones IAC 301, IAC 303 e do RRIM 600. A Tabela 2 apresenta os resultados da temperatura inicial do processo de degradação térmica [T_0 (°C)], a temperatura do final do processo de degradação térmica [T_f (°C)] e a faixa de temperatura que ocorre o processo de degradação térmica [$T_f - T_0$ (°C)] para as BN dos três clones nas sete coletas. As curvas de TG e das derivadas das curvas TG (DTG) são apresentadas nas Figuras 1, 2 e 3.

As BN dos três clones avaliados apresentaram comportamentos parecidos de perda de massa, onde as temperaturas médias de início do processo de degradação térmica das BN dos clones IAC 301, IAC 303 e RRIM 600 nas sete coletas foram de 331, 328 e 327 °C, respectivamente. As temperaturas médias do fim do processo de degradação térmica foram de 593, 600 e 603 °C. Os valores médios de início e fim deste processo mostram poucas variações entre clones e coletas. Apesar das pequenas variações médias (Tabela 2), nota-se que os clones IAC 301 e IAC 303 demonstraram variabilidade superior em relação ao clone RRIM 600 indiciando uma maior heterogeneidade no comportamento térmico.

Dos resultados apresentados na Tabela 2 observa-se que o clone IAC 301 teve um valor significativamente menor da $T_f - T_0$ média com C.V. (%) menor que do clone RRIM 600. Os valores da T_p média foram similares para os três clones. Esse comportamento indica que a BN desse clone degrada-se mais rapidamente quando o processo de degradação térmica tem início, apesar de ter uma T_0 ligeiramente maior que dos outros clones. O clone IAC 303 apresentou, também, valor médio de $T_f - T_0$ um pouco inferior ao do RRIM 600. No trabalho realizado

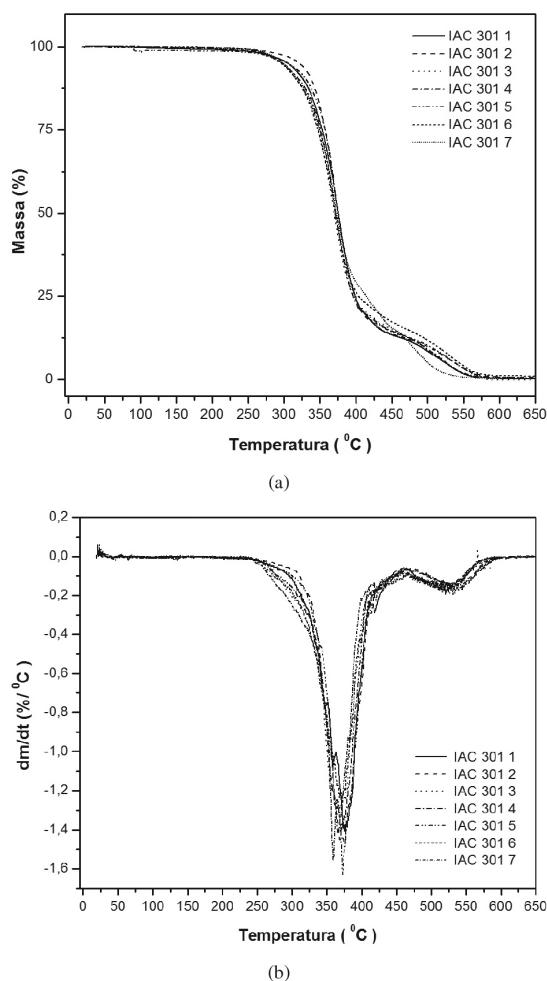


Figura 1. Curvas TG (a) e DTG (b) da BN das sete coletas do clone IAC 301.

Tabela 1. Parentais e produção anual média (média de 3 anos) dos novos clones IAC 301, IAC 303 e RRIM 600^[17].

Clones	Parentais	Produção anual média (Kg/ha/ano)
IAC ^a 301	RRIM ^b 501 (Pil ^c 49 × Lun ^d N) × AVROS ^e 1518	1.750
IAC ^a 303	RRIM ^b 511 (Pil ^c B 84 × Pil ^c A 44) × AVROS ^e 1218 (AVROS ^e 214 × AVROS ^e 216)	1.086
RRIM ^b 600	Tjir ^f 1 × PB ^g 86	1.268

^aIAC: Instituto Agrônomo de Campinas. ^bRRIM: Rubber Research Institute of Malaysia. ^cPil: Pilmoor. ^dLun: Lunderston. ^eAVROS: Allgemeine Vereinigung Rubber Planters Oostkust Sumatra. ^fTjir: Tjirandji. ^gPB: Prang Besar.

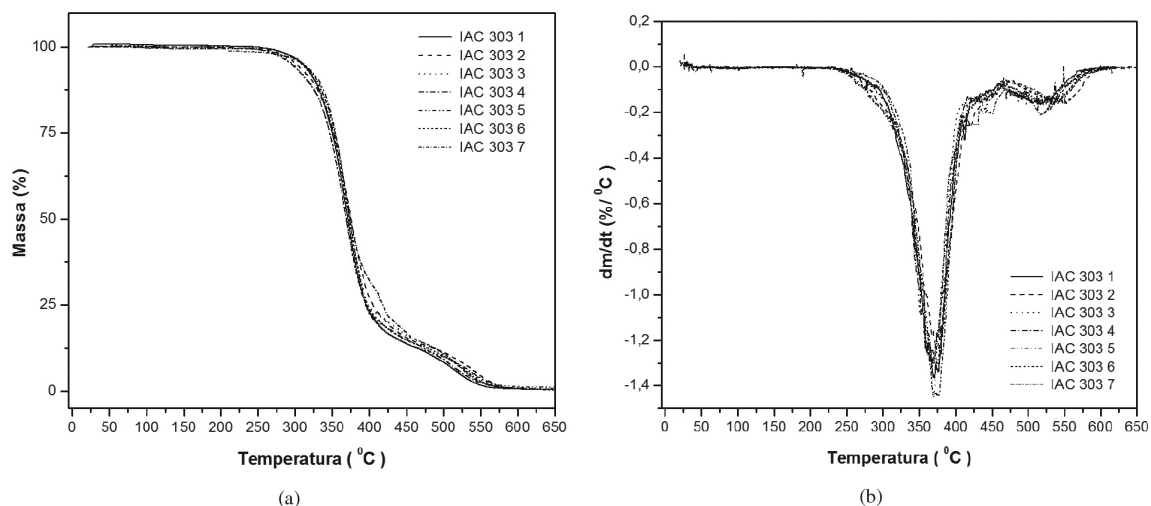


Figura 2. Curvas TG (a) e DTG (b) da BN das sete coletas do clone IAC 303.

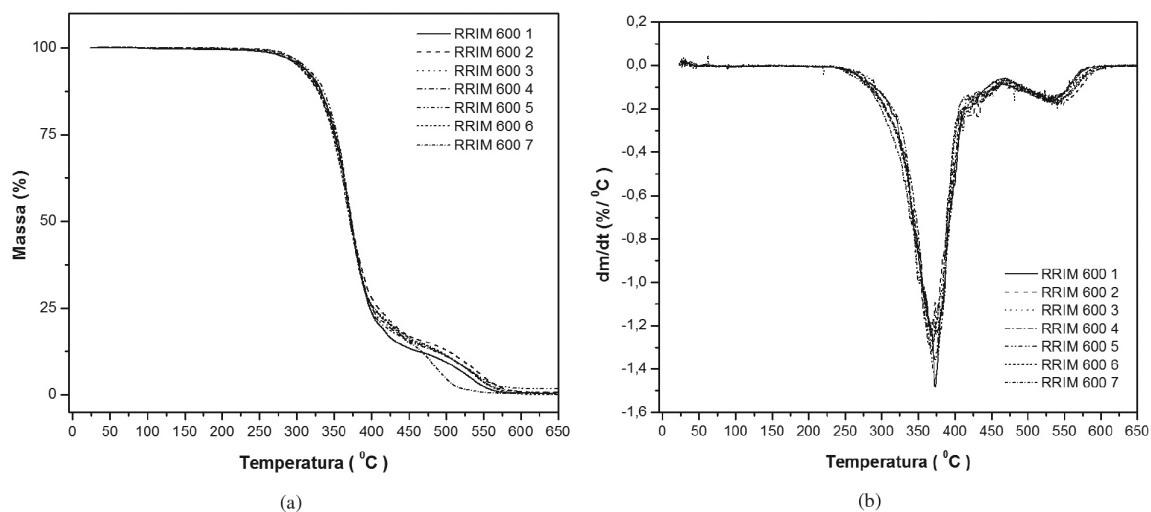


Figura 3. Curvas TG (a) e DTG (b) da BN das sete coletas do clone RRIM 600.

Tabela 2. Valores da T_0 (°C), da T_p (°C) e da $T_f - T_0$ (°C), média (\bar{X}) e coeficiente de variação [C.V. (%)] nas sete coletas dos clones IAC 301, IAC 303 e RRIM 600.

Coletas	IAC 301			IAC 303			RRIM 600		
	T_0	T_p	$T_f - T_0$	T_0	T_p	$T_f - T_0$	T_0	T_p	$T_f - T_0$
1	332	375	252	324	370	280	328	374	261
2	337	369	265	324	373	293	325	368	291
3	327	368	271	325	369	276	323	368	300
4	329	370	254	326	368	253	328	372	249
5	343	373	256	336	370	266	332	373	276
6	320	368	277	332	372	266	328	373	288
7	329	359	260	332	371	266	323	372	271
\bar{X}	331	369	262	328	370	271	327	371	277
C.V. (%)	2	1	3	2	1	1	1	1	6

Tabela 3. Valores da % de cinzas, média (\bar{X}) e coeficiente de variação [C.V. (%)] nas sete coletas dos clones IAC 301, IAC 303 e RRIM 600.

Coletas	IAC 301	IAC 303	RRIM 600
	% de cinzas	% de cinzas	% de cinzas
1	0.173	0.215	0.169
2	0.253	0.232	0.177
3	0.199	0.217	0.134
4	0.257	0.195	0.184
5	0.236	0.196	0.171
6	0.334	0.227	0.207
7	0.247	0.238	0.221
\bar{X}	0,243	0,217	0,180
C.V. (%)	20,905	7,742	15,611

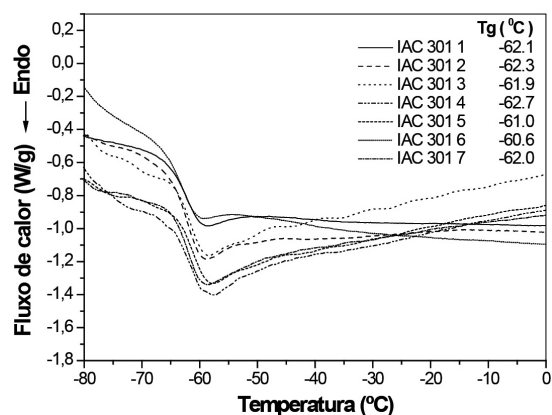


Figura 4. Curvas de DSC da BN das sete coletas do clone IAC 301.

por Moreno et al.^[18] utilizando o método de Flynn-Wall-Ozawa para o estudo cinético de decomposição da BN, de novos clones observou-se, por intermédio da energia de ativação (E_a) em apenas uma coleta, que o clone IAC 301 teve a menor estabilidade térmica e o clone IAC 303 a maior.

Das curvas de TG e DTG observa-se que a degradação térmica não ocorre em uma reação de um passo, onde a pequena perda de massa inicial é atribuída à eliminação de compostos voláteis, tal como a água e compostos orgânicos de baixa massa molar.

Os resíduos obtidos no final do processo de degradação térmica são as cinzas de origem inorgânica e variam entre clones e coletas (Tabela 3), onde os clones IAC apresentaram a média da % de cinzas ligeiramente superior ao clone RRIM 600 e o clone IAC 303 uma variabilidade significativamente menor. Resultados similares da % de cinzas foram obtidos nas regiões de Matão e Votuporanga/São Paulo-Brazil^[6,9,12,13,15].

O trimestre março a maio é conhecido como o período de máxima produtividade da seringueira no Estado de São Paulo^[19]. Nesse período nota-se um discreto aumento na estabilidade térmica da BN dos três clones estudados, tal como ocorreu no trabalho realizado por Moreno et al.^[4].

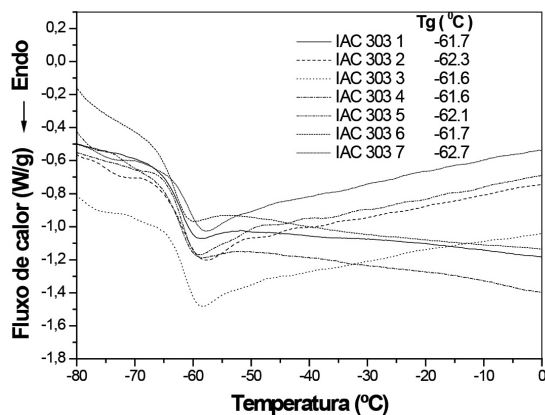


Figura 5. Curvas de DSC da BN das sete coletas do clone IAC 303.

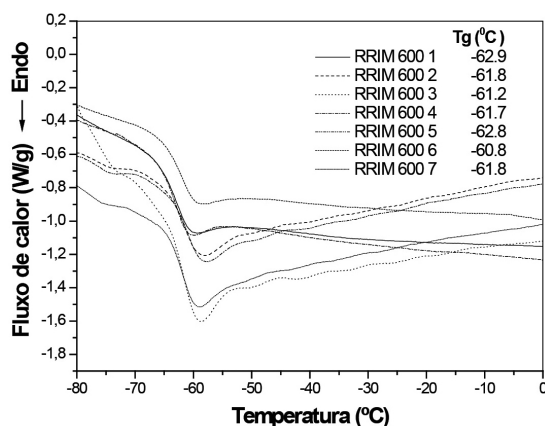


Figura 6. Curvas de DSC da BN das sete coletas do clone RRIM 600.

As curvas de DSC são apresentadas nas Figuras de 4 a 6.

A temperatura de transição vítrea (T_g) é um parâmetro muito importante para elastômeros e muitas propriedades tecnológicas, tais como a resiliência e a resistência a abrasão, podem ser correlacionadas com a T_g ^[20]. Nota-se que não houve variação entre clones e coletas indicando que a estrutura química da BN não foi afetada significativamente pelas condições climáticas nesse período de tempo de avaliação e monitoramento do comportamento térmico.

Conclusões

O processo de degradação das BN ocorreu em duas etapas. Houve pequena variação do comportamento térmico entre clones e coletas. Houve variação significativa entre clones e coletas para a % de cinzas. Não houve variação clonal e sazonal da T_g .

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro concedido pela FAPESP, CNPq e CAPES.

Referências Bibliográficas

1. Neves-Junior, W. F. P.; Ferreira, M.; Alves, M. C. O.; Graeff, C. F. O.; Mulato, M.; Coutinho-Netto, J. & Bernardes, M. S. – *Braz. J. Phys.*, **36**, p.586 (2006). <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-97332006000400021>
2. Thongnuanchan, B.; Nokkaew, K.; Kaesaman A. & Nakason, C. - *Polym. Eng. Sci.*, **47**, p.421 (2007). <http://dx.doi.org/10.1002/pen.20668>
3. International Rubber Study Group Natural - *Rubber Stat. Bull.*, **16**, p.1 (2012).
4. Moreno, R. M. B.; Galiani, P. D.; Martins, M. A.; Gonçalves, P. S. & Mattoso, L. H. C. - *KGK: Kautsch. Gummi Kunstst.*, **9**, p.448 (2009).
5. Dall'Antonia, A. C.; Moreno, R. M. B.; Martins, M. A.; Job, A. E.; Gonçalves, P. S. & Mattoso, L. H. C. – *Polímeros*, **19**, p. 63 (2009). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282009000100015>
6. Moreno, R. M. B.; Gonçalves, P. S. & Mattoso, L. H. C. - *Prog. Rubber Plast. Recycl. Technol.*, **24**, p.10 (2008).
7. Moreno, R. M. B.; Gonçalves, P. S. & Mattoso, L. H. C. - *KGK: Kautsch. Gummi Kunstst.*, **10**, p.528 (2008).
8. Martins, M. A.; Moreno, R. M. B.; Ferreira, M.; Gonçalves, P. S. & Mattoso, L. H. C. – *Thermochim. Acta*, **474**, p.62 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2008.06.001>
9. Moreno, R. M. B.; Gonçalves, P. S. & Mattoso, L. H. C. - *KGK: Kautsch. Gummi Kunstst.*, **12**, p.659 (2007).
10. Moreno, R. M. B.; Job, A. E.; Gonçalves, P. S. & Mattoso, L. H. C. – *Polímeros*, **16**, p.235 (2006). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282006000300014>
11. Dall'Antonia, A. C.; Moreno, R. M. B.; Martins, M. A.; Ferreira, F. C.; Job, A. E.; Gonçalves, P. S. & Mattoso, L. H. C. – *Polímeros*, **16**, p. 239 (2006). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282006000300015>
12. Moreno, R. M. B.; Gonçalves, P. S. & Mattoso, L. H. C. – *Sci. Agric.*, **62**, p.122 (2005).
13. Moreno, R. M. B.; Ferreira, M.; Gonçalves, P. S. & Mattoso, L. H. C. – *Pesqui. Agropecu. Bras.*, **38**, p.583 (2003).
14. Medeiros, E. S.; Moreno, R. M. B.; Ferreira, F. C.; Alves, N.; Job, A. E.; Gonçalves, P. S. & Mattoso, L. H. C. – *Prog. Rubber Plast. Recycl. Technol.*, **19**, p.189 (2003).
15. Ferreira, M.; Moreno, R. M. B.; Gonçalves, P. S. & Mattoso, L. H. C. – *Rubber Chem. Technol.*, **75**, p.1 (2002).
16. Malmonge, J. A.; Camilo, E. C.; Moreno, R. M. B.; Mattoso, L. H. C. & MacMahan, C. M. – *J. App. Polym. Sci.*, **111**, p.2986 (2009). <http://dx.doi.org/10.1002/app.29316>
17. Gonçalves, P. de S.; Furtado, E. L.; Sambugaro, R. & Bataglia, O. C. – *Pesqui. Agropecu. Bras.*, **36**, p. 589, 2001. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-204X2001000400001>
18. Moreno, R. M. B.; Medeiros, E. S.; Ferreira, F. C.; Alves, N.; Gonçalves, P. S. & Mattoso, L. H. C. – *Plast. Rubber Compos.: Macromol. Eng.*, **35**, p.15 (2006).
19. Ortolani, A. A.; Sentelhas, P. C.; Camargo, M. B. P.; Pezzopane, J. E. M. & Gonçalves, P.S. – *Rev. Bras. Agrometeorol.*, **4**, p.147 (1996).
20. Sircar, A. K.; Galaska, M. L. & Rodrigues, R. P. - *Rubber Chem. Technol.*, **72**, p. 513 (1998). <http://dx.doi.org/10.5254/1.3538816>

Enviado: 09/08/12

Reenviado: 24/10/12

Aceito: 08/11/12