

Monitoramento e Avaliação da Borracha Natural Crua Utilizando a Técnica de Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

Rogério M. B. Moreno, Luiz Henrique C. Mattoso
Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos/SP

Aldo Eloizo Job
Departamento de Física, Química e Biologia, UNESP, Presidente Prudente/SP

Paulo de Souza Gonçalves
Instituto Agrônomo de Campinas/SP

Resumo: A borracha natural obtida do látex sangrado de quatro clones de seringueira (*Hevea brasiliensis*) foi preparada pela coagulação do látex com ácido acético (10%) e seca ao ar a 65 °C (48 horas). Os dados de DMTA foram utilizados para monitorar e avaliar as propriedades termo dinâmico-mecânicas. Os resultados sugerem um possível aumento na massa molecular média do poliisopreno e, também, uma variação em sua distribuição para a borracha natural dos quatro clones de seringueira.

Palavras-chave: Borracha natural, clones, seringueira, propriedades termo dinâmico-mecânicas.

Monitoring and Evaluation of the Raw Natural Rubber Using the Technique of Dynamic Mechanical Thermal Analysis

Abstract: Natural rubber of latex tapping of four rubber tree clones (*Hevea brasiliensis*) were prepared by coagulated latex with acetic acid (10%) and air drying at 65 °C (48 hours). DMTA data were used to monitor and evaluate the thermo dynamic-mechanical properties. The results suggest a possible increase in the average molecular mass of polyisoprene and also a variation in its distribution of natural rubber for four rubber tree clones.

Keywords: Natural rubber, clones, rubber tree, thermo dynamic-mechanical properties.

Introdução

A borracha natural é utilizada em uma ampla gama de aplicações industriais, tais como na manufatura de pneus, produtos para uso médico e paramédico, adesivos, calçados e outros. A qualidade de um produto manufaturado de borracha depende da qualidade da borracha natural crua^[1].

Nos últimos anos, vêm ocorrendo a busca e a utilização de materiais naturais menos nocivos ao meio ambiente que é beneficiado pela utilização da borracha natural.

O Brasil, que já foi o principal produtor e exportador de borracha no mundo, hoje produz apenas cerca de 1% da produção mundial, o que é insuficiente para o consumo interno, sendo necessária a importação de aproximadamente 60% da borracha consumida no país^[2]. Cabe salientar que, a indústria pneumática é a maior consumidora com consumo de 75% da produção mundial.

As propriedades físico-químicas da borracha natural variam com o tempo de estocagem, período do ano e origem clonal^[1,3-5]. Além disso, as indústrias estão cada vez

mais exigentes em relação à qualidade e uniformidade da borracha natural produzida no país.

A Embrapa Instrumentação Agropecuária, em parceria com o Instituto Agrônomo (IAC) tem um programa que avalia clones de seringueira plantados em larga escala e auxilia na recomendação de novos clones no Estado de São Paulo, com o intuito de investigar o efeito das variações de condições climáticas e sazonais na qualidade e uniformidade da BN crua.

O objetivo deste estudo foi utilizar a análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) para monitorar e avaliar o comportamento dinâmico-mecânico da BN crua de quatro clones de grande difusão no Estado de São Paulo em função do tipo de clone e o período de coleta.

Materiais e Métodos

As sangrias foram realizadas em doze árvores de cada um dos quatro clones (GT 1, PB 235, IAN 873 e RRIM 600) no município de Votuporanga/SP (Estação Experimental IAC)

Autor para correspondência: Rogério M. B. Moreno, Embrapa Instrumentação Agropecuária, Rua XV de Novembro 1452, Caixa Postal 741, CEP: 13560-970, São Carlos, SP. E-mail: rogerio@cnpdia.embrapa.br

nas datas de: 27/01 (1), 10/02 (2), 24/02 (3), 09/03 (4), 23/03 (5), 06/04 (6), 20/04 (7), 04/05 (8), 18/05 (9), 15/06 (10) e 29/06/2000 (11). O látex foi estabilizado com solução de NH_4OH a 5%, coagulado com solução de ácido acético a 3N e o coágulo foi passado em uma calandra para a obtenção de mantas com espessura de 2 mm, sendo seco em estufa à 65 °C.

A plasticidade Wallace (P_0) foi determinada seguindo a norma ABNT - NBR 11597 [6].

Na obtenção dos resultados de DMTA foi utilizado o equipamento NETZSCH DMA 242C com interface TASC 414/3A e controlador 242. As condições dos ensaios, no modo de tensão de tração, foram: frequência de 10,0 Hz, faixa de temperatura de -100 a 180 °C, razão de aquecimento: 5 °C/min e resfriamento sob atmosfera de N_2 , sendo a deformação máxima aplicada de 0,025% com amplitude máxima de 60 μm e uma força dinâmica máxima de 3,0N com força estática 1,5X e força dinâmica aplicada. As dimensões dos corpos de prova foram: 10,00 mm de comprimento, 5,5 mm de largura e 1,75 mm de espessura.

Resultados e Discussão

As Figuras 1 e 2 ilustram a dependência do logaritmo do módulo de armazenamento ($\log E'$) em função da temperatura.

Dos resultados obtidos (Tabela 1) não se observa um comportamento padrão. Nos casos, onde há um aumento do valor do módulo de armazenamento máximo ($E'_{\text{máx}}$) com o aumento do índice de retenção da plasticidade Wallace (P_0) pode estar ocorrendo um aumento da massa molecular média (MM) do poliisopreno. A maior MM propicia o maior emaranhamento

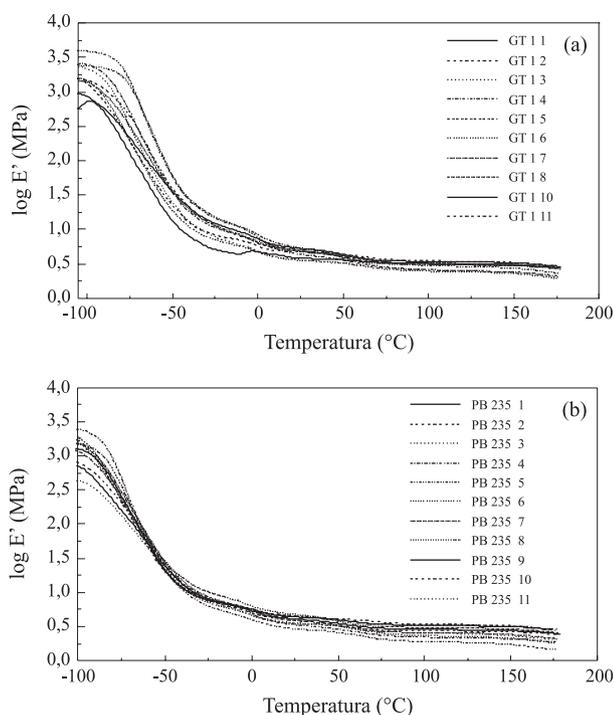


Figura 1. Curvas do logaritmo do módulo de armazenamento [$\log E'$ (MPa)] versus temperatura (°C) para as borrachas de onze coletas dos clones GT 11 e PB 235.

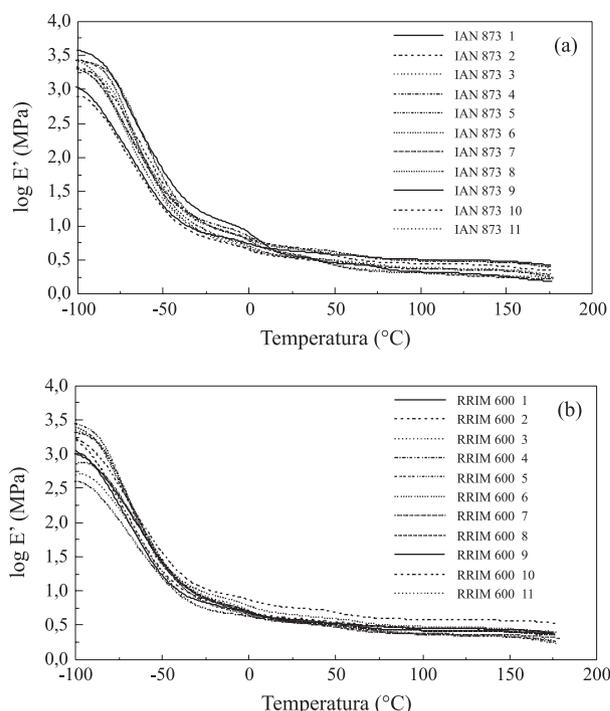


Figura 2. Curvas do logaritmo do módulo de armazenamento [$\log E'$ (MPa)] versus temperatura (°C) para as borrachas de onze coletas dos clones IAN 873 e RRIM 600.

das cadeias poliméricas elevando os valores do $E'_{\text{máx}}$, tendo em vista que há uma boa correlação entre P_0 e a massa molar de peso média (M_w) [7]. Fatores como o percentual de gel, formação de ramificações e a própria distribuição de massa molecular (DMM) podem influenciar nos valores de E' . Os casos, em que o aumento na P_0 é acompanhado de um decréscimo no E' , podem ser explicados pela possível alteração na DMM. Em geral, a DMM é bimodal e um aumento da fração de menor MM pode funcionar como um plastificante interno [8], facilitando o deslizamento das cadeias poliméricas e diminuindo o valor da temperatura de transição vítrea (T_g) e do $E'_{\text{máx}}$ como no caso do clone PB 235 (coleta 9). Nos casos, onde um decréscimo na P_0 é acompanhado por um acréscimo do $E'_{\text{máx}}$, pode estar ocorrendo um aumento na quantidade de ligações cruzadas (% de gel) e nas ramificações de cadeia que propiciam um maior impedimento de desenrolamento das cadeias poliméricas favorecendo o aumento do $E'_{\text{máx}}$.

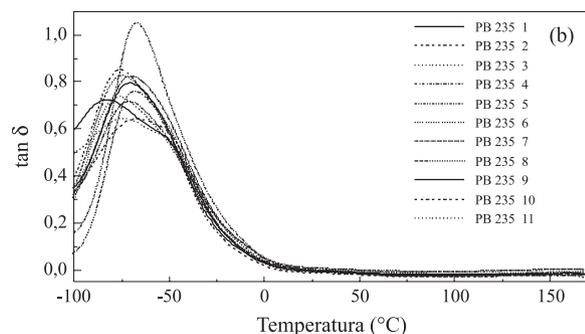
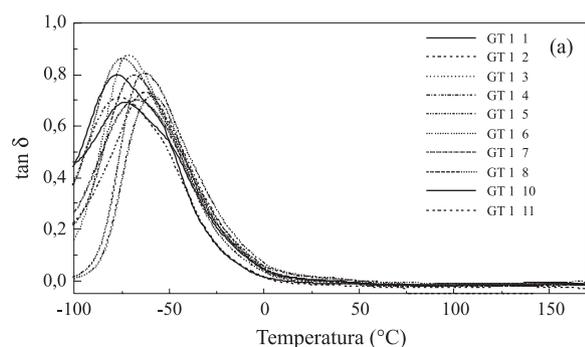
Notam-se variações significativas entre os clones e coletas. As maiores variações no $E'_{\text{máx}}$ foram obtidas pelo clone RRIM 600 e as menores pelo clone IAN 873. Os clones IAN 873 e PB 235 apresentaram o maior e o menor valor médio do $E'_{\text{máx}}$ (2230,4 e 1489,4) MPa, respectivamente.

As propriedades da borracha natural crua variam com o tipo de clone e o período de coleta em que a borracha é obtida [1,3,4]. No trabalho realizado por Ferreira et al. (2002) [4] as propriedades da borracha natural crua variaram significativamente em função do tipo de clone, método de sangria e condições climáticas ao longo do ano. O conteúdo de borracha seca no látex (DRC) tende a diminuir no início da estação mais fria e seca (maio a junho), porém, as % de cinzas e nitrogênio aumentaram no mesmo período. A plasticidade

Tabela 1. Média (\bar{X}), desvio padrão (s) e o coeficiente de variação (CV %) da plasticidade Wallace (P_0), módulo de armazenamento máximo [E'_{\max} (MPa)] e temperatura de transição vítrea [T_g (°C)] das borrachas de onze coletas de látex de quatro clones

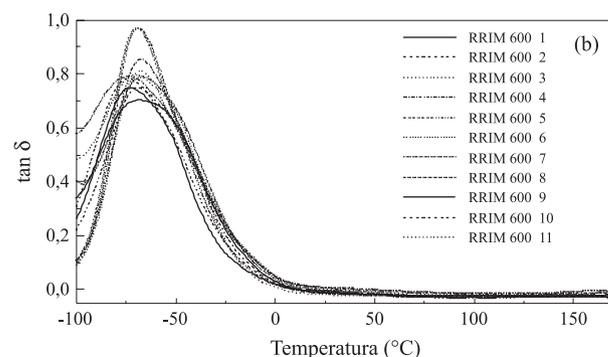
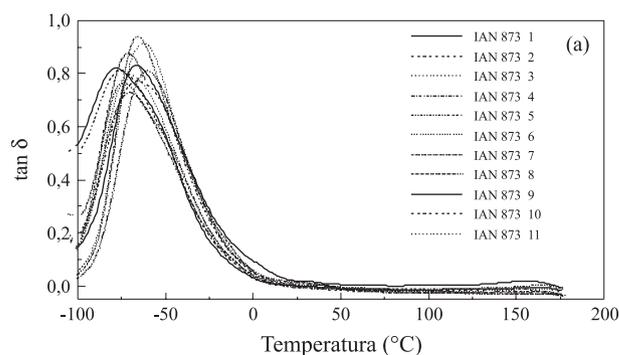
S*	GT 1			PB 235			IAN 873			RRIM 600		
	P_0	E'_{\max} (MPa)	T_g (°C)									
1	48	887,8	-77,9	60	2446,7	-71,0	69	1091,8	-78,0	79	1119,6	-73,4
2	61	1348,9	-76,0	66	1663,6	-75,3	67	800,1	-75,5	79	1631,4	-74,3
3	69	2149,3	-71,5	64	1583,4	-76,4	73	2015,3	-70,5	77	2236,3	-68,4
4	84	2525,6	-63,0	70	1489,9	-67,9	84	2043,2	-69,8	85	2106,0	-67,5
5	66	3895,9	-69,0	65	2446,7	-67,5	79	2684,8	-65,3	72	2757,9	-68,5
6	65	1466,5	-74,5	74	1863,6	-74,5	76	2659,1	-74,0	73	2487,2	-69,4
7	69	1461,2	-67,5	79	1567,8	-69,9	79	—	-71,5	84	758,4	-67,3
8	59	2474,6	-58,5	72	1311,3	-71,0	64	2713,3	-60,3	71	393,8	-73,4
9	78	—	-72,8	74	726,9	-82,5	71	3987,5	-66,8	75	1013,9	-68,5
10	96	722,1	-	86	851,7	-66,5	86	2196,8	-65,4	82	1863,4	-69,4
11	81	1533,9	-63,0	70	431,5	-74,8	84	2112,5	-62,3	82	293,1	-70,3
X	71	1846,6	-69,4	71	1489,4	-72,5	76	2230,4	-69,0	78	1514,6	-70,0
s	13	941,0	6,3	7	644,8	4,8	7	891,3	5,6	5	850,0	2,5
cv	18	51,0	9,1	10	43,3	6,6	9	40,0	8,1	6	56,1	3,6

*Sangrias

**Figura 3.** Curvas do fator amortecimento ($\tan \delta$) versus temperatura (°C) para as borrachas de onze coletas dos clones GT 1 e PB 235.

Wallace (P_0) e a viscosidade Mooney (V_R) mostraram uma boa correlação linear e o maior valor médio para essas duas propriedades foi obtido pelo clone RRIM 600.

A faixa de MM é praticamente a mesma para a maior parte dos clones (GT 1, PB 235 e RRIM 600), mas os valores

**Figura 4.** Curvas do fator amortecimento ($\tan \delta$) versus temperatura (°C) para as borrachas de onze coletas dos clones IAN 873 e RRIM 600.

médios e os formatos das curvas de DMM são diferentes^[8,9]. Enquanto clones com borrachas de baixa e média MM apresentam DMM bimodal distinta, clones com borrachas de alta MM usualmente apresentam uma DMM unimodal^[9].

As Figuras 3 e 4 ilustram a dependência do fator amortecimento ($\tan \delta$) em função da temperatura.

A Tg foi medida no ponto máximo da curva do fator amortecimento ($\tan \delta$) em função da temperatura^[10] e apresentou variações distintas nas onze coletas para cada um dos quatro clones. O clone RRIM 600 teve a menor variação na Tg e o clone GT 1 a maior (Tabela 1). Os materiais poliméricos têm um comportamento viscoelástico ($0,001 < \tan \delta < 3$)^[11] e os valores obtidos estão dentro dessa faixa.

As variações da MM e na DMM, aliados a variação na quantidade de ligações cruzadas, podem influenciar nos valores $E'_{\text{máx}}$ da borracha natural, o que influenciará nos valores da Tg. Uma maior MM deve, em princípio, diminuir a mobilidade das cadeias poliméricas deslocando as Tg para valores mais altos. De um modo geral, os resultados mostram que um aumento no $E'_{\text{máx}}$ leva a um acréscimo na Tg (Tabela 1).

Na borracha natural a presença de microgel, macrogel e ramificações na cadeia do poliisopreno têm implicações nas propriedades de interesse tecnológico. Enquanto o macrogel é responsável pelo endurecimento durante a estocagem da borracha natural, a formação do microgel no látex afeta a viscosidade deste que resultará na borracha natural. Diferente do macrogel, que é formado na borracha natural seca sob estocagem, o microgel é formado no látex presente nos vasos laticíferos da seringueira^[12]. A formação do microgel no látex é iniciada pela condensação de grupos aldeído variando entre 100 e 420 unidades por molécula de poliisopreno^[13]. Esse processo de condensação também promove o aumento das ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas influenciando nos valores da P_0 e do $E'_{\text{máx}}$. Como, em geral, a borracha natural possui DMM bimodal, uma maior fração de moléculas com menor MM pode plastificar a fração de maior MM^[8] aumentando a mobilidade das cadeias poliméricas deslocando a Tg para valores menores.

Conclusões

Os resultados indicam comportamentos distintos nas propriedades termo dinâmico-mecânicas das borrachas cruas dos quatro clones estudados. Estes comportamentos sugerem a variação, tanto da MM do poliisopreno como da distribuição.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro concedido pela FAPESP, CNPq e Embrapa Instrumentação Agropecuária.

Referências Bibliográficas

1. Le Roux, Y.; Ehabe, E.; Sainte-Beuve, J.; Nkengafac, J.; Nkeng, J.; Ngolemasango, F.; Gobina, S. - *Journal of Rubber Research*, 3, p.142, (2000).
2. International Rubber Study Group - *Natural Rubber Statistical Bulletin*, 58, p.9, (2004).
3. Yip, E. - *Journal of Natural Rubber Research*, 5, p.52, (1990).
4. Ferreira, M.; Moreno, R. M. B.; Gonçalves, P de S.; Mattoso, L. H. C. - *Rubber Chemistry and Technology*, 75, p.1, (2002).
5. Moreno, R. M. B.; Ferreira, M.; Gonçalves, P de S.; Mattoso, L. H. C. - *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 38, p.583, (2003).
6. Associação Brasileira de Normas Técnicas - *Borracha natural: NBR 11597*, Rio de Janeiro, 1996, 22 p.
7. Bonfils, F.; Flori, A.; Sainte-Beuve, J. - *Journal of Applied Polymer Science*, 74, p.3078, (1999).
8. Bonfils, F.; Char, C.; Garnier, Y.; Sanago, A.; Saint-Beuve, J. - *Journal of Rubber Research*, 3, p.164, (2000).
9. Subramaniam, A. - *Rubber Chemistry and Technology*, 45, p.346, (1972).
10. Sircar, A. K.; Galaska, M. L.; Rodrigues, S.; Chartoff, R. P. - *Rubber Chemistry and Technology*, 72, p.513, (1998).
11. Canevarolo, S. V. - *Análise dinâmico-mecânica para sistemas poliméricos. Parte 1: O amortecimento ($\tan \delta$). Seção tecnocientífica, Associação Brasileira de Polímeros*, (1991) 36.
12. Sethuraj, M. R. & Mathew, N. M. - "Natural rubber: Biology, Cultivation and Technology", ELSEVIER, Amsterdam (1992).
13. Burfield, D. R. - *Journal of Natural Rubber Research*, 1, p.202, (1986).

Enviado: 21/11/05

Reenviado: 24/02/06

Aprovado: 06/03/06