



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN
18 a 22 de outubro de 2015

NANOCOMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL E TITANATO DE BÁRIO: CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ

Suelen Zenatti^{1,2} (IC), Rogério M. B. Moreno², Erivaldo J. Scaloppi Jr³, Paulo de S. Gonçalves⁴, Luiz H. C. Mattoso² e Maria Alice Martins^{2*}

¹ Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos – SP

² Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP, maria-alice.martins@embrapa.br

³ Centro de Seringueira e Sistemas Agroflorestais, Votuporanga – SP

⁴ Instituto Agrônômico (IAC)/Embrapa, Campinas – SP

Resumo: A borracha natural, um polímero de alto peso molecular, é utilizada como matriz para a obtenção de nanocompósitos. Para o desenvolvimento de novos materiais uma etapa importante é a caracterização dos materiais que serão estudados e assim estabelecer uma metodologia para seu processamento. O objetivo desse trabalho foi realização da caracterização da borracha natural do clone RRIM 600. A borracha natural tem estrutura química na forma poli (cis-1,4-isopreno), apresenta propriedades tecnológicas dentro do estabelecido pela norma brasileira. Apresenta também boa estabilidade térmica até cerca de 300 °C e temperatura de transição vítrea em torno de -66 °C.

Palavras-chave: *borracha natural, látex, TG, DSC.*

Getting natural rubber nanocomposites and barium titanate: matrix characterization

Abstract: Natural rubber, a polymer of high molecular weight is used as a matrix to obtain nanocomposites. For the development of new materials an important step is the characterization of the materials that will be studied and thus establish a methodology for processing. The aim of this study was to perform the characterization of natural rubber of clone RRIM 600. The natural rubber has chemical structure as poly (cis-1,4-isoprene), presents technological properties within the established by the Brazilian standard. It also has good thermal stability up to about 300 °C and a glass transition temperature around -66 °C.

Keywords: *natural rubber, latex, TGA, DSC.*

Introdução

Os nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas. Estas dimensões aumentam a interação entre a partícula e o meio, melhorando em muito algumas propriedades do nanocompósito em relação ao componente puro. Tal como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes serve de matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas. A borracha natural (BN) tem sido alvo de diversos estudos para o desenvolvimento de novos materiais, devido às suas propriedades únicas e pelo fato de ser um insumo estratégico de origem renovável. A borracha natural é um polímero de alto peso molecular, sendo obtida por coagulação do látex, que é uma suspensão de partículas de borracha em um meio aquoso (soro). A principal fonte comercial de borracha natural é a seringueira *Hevea brasiliensis*, da família *Eurphorbiace* [1, 2].

Para o desenvolvimento de novos materiais como nanocompósitos, uma etapa importante é a avaliação das propriedades dos materiais que serão estudados. Quando se trata de um material de origem vegetal como borracha natural, homogeneidade das propriedades nos diferentes períodos de coletas é de grande importância, para estabelecer uma metodologia para o seu processamento.

Neste trabalho, foi realizada a caracterização da borracha natural do clone RRIM 600 para posteriormente ser usada em estudos para desenvolvimento de nanocompósitos de borracha natural e titanato de bário. Foram determinados teor de borracha seca (DRC), teor de sólidos totais (TSC), porcentagem de nitrogênio (% N), cinzas (% cinzas), extrato acetônico (EA), índice de retenção plástica (PRI), distribuição do tamanho de partícula, potencial zeta, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN), análise térmica por termogravimetria (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Experimental

A coleta do látex de borracha natural foi realizada em Votuporanga/SP, no seringal foi feita a estabilização do látex com solução de NH_4OH comercial (4,7 mL NH_4OH para cada 100 mL de látex) para o transporte até o laboratório. Para a realização dos ensaios de caracterização da borracha, o látex foi coagulado pela adição de solução de ácido acético 2 N.

O DRC é a porcentagem em massa de borracha seca contida em 100g de látex, precipitada com solução de ácido acético 2 N. O coágulo foi laminado até a espessura de 2-3 mm e levado à estufa entre 65-70°C. A massa de borracha seca foi determinada com precisão de 0,1 mg e o DRC calculado. Para a determinação de TSC, 10 g de látex foram adicionados em recipientes previamente pesados. Em seguida, os recipientes contendo o látex foram colocados em uma estufa na temperatura de 60 a 65 °C e seco. Os recipientes foram pesados e a massa de sólidos totais presente no látex calculada. A %N foi determinada através da técnica de análise química elementar, utilizando o Analisador Elementar marca Perkin Elmer, modelo 2400, com software EA 2400 Data Manager. No ensaio de EA, amostras com massa de 2 a 3 g foram colocadas em um extrator tipo Soxhlet e a extração foi realizada com acetona por 16 horas. A acetona foi removida por evaporação em banho-Maria e o extrato seco pesado para a determinação da porcentagem em borracha seca. Na determinação % cinzas amostras da borracha seca dos clones foram cortadas e pesadas (5 a 6 g), em seguida foram colocadas em cadinhos de porcelana, previamente calcinados por 30 minutos a 550 °C, e levadas ao forno tipo Mufla onde a completa calcinação é obtida. A massa de cinzas residuais nos cadinhos foi pesada e o teor final de cinzas determinado. A distribuição do tamanho de partícula no látex e potencial zeta foram determinados usando um analisador de distribuição de tamanho de partículas por espalhamento de luz dinâmica da Malvern Instruments Nano ZS. Os ensaios foram realizados em quintuplicada. Para o PRI, cerca de 20g de borracha seca foram processados em um moinho de cilindros de rolo liso, com abertura ajustada para obter uma manta com espessura final de 1,7 mm. Em seguida, a manta obtida foi dobrada (suavemente) ao meio para atingir a espessura de aproximadamente 3,4 mm. Após, preparou-se 10 corpos de prova que foram divididos, ao acaso, em dois grupos de cinco. A plasticidade Wallace (P_0) foi determinada em cinco corpos de prova não degradados em um equipamento da marca Gramma e os outros cinco corpos de prova foram submetidos a uma termodegradação a 140 °C por 30 minutos em uma câmara de envelhecimento (P_{30}). Posteriormente estes corpos de prova foram colocados para descanso até atingir a temperatura ambiente e em seguida efetuou-se a leitura do P_{30} no plastímetro.

Com objetivo avaliar a estabilidade térmica dos materiais obtidos foi realizado ensaios de TG/DTG. Essa análise foi feita no equipamento Q500 da TA Instruments com razão de aquecimento de 10 °C/min, atmosfera inerte (nitrogênio), da temperatura ambiente até 700 °C. A temperatura de transição vítrea da borracha natural foi determinada através de ensaios de DSC em um instrumento TA modelo Q100, com razão de aquecimento de 10°C/min, da temperatura de -90°C a 100°C. Os espectros de FTIR foram obtidos a partir das amostras de borracha seca que foram colocadas diretamente em um acessório tipo HATR horizontal, acoplado em um equipamento Vertex 70 Bruker Optics. Os espectros de RMN de ^{13}C foram obtidos com um espectrômetro Avance III HD Bruker 400 MHz, utilizando um rotor de zircônia e uma sonda de sólidos, sem rotação. Utilizamos uma polarização direta do carbono com 1024 varreduras, tempo de relaxação

D1 (2 segundos) e pulso de 4 μ s, desacoplando o hidrogênio. As amostras foram referenciadas utilizando hexametil- bezeno como padrão, sendo o sinal da metila referenciado em 17,3 ppm.

Resultados e Discussão

O desempenho e a qualidade da borracha estão relacionados com as suas propriedades tecnológicas, portanto, a caracterização e o estudo dessas propriedades é de grande importância. O DRC é um indicador da quantidade de borracha seca contida no látex. A determinação em porcentagem dos sólidos totais do látex é de extrema importância e é utilizada como instrumento de controle de pureza e qualidade. Os valores obtidos de DRC e sólidos totais no látex estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Valores de DRC e sólidos totais do látex.

DRC (%)	Sólidos totais (%)
38,3 \pm 0,9	39,0 \pm 0,7

A Tabela 2 apresenta os resultados da porcentagem de cinzas e extrato acetônico. A porcentagem de cinzas representa às substâncias inorgânicas não decompostas à 550 °C, sendo que os excessos de cinzas reduzem as propriedades dinâmicas e de envelhecimento dos materiais vulcanizados obtidos a partir de borracha natural. A % de N fornece uma estimativa da quantidade de proteínas presente na borracha seca, de modo que uma elevada quantidade de substâncias nitrogenadas ocasionará em propriedades de resistência insatisfatórias. O extrato acetônico é representado pela fração não borracha solúvel em acetona, onde os principais componentes são os lípidios, o excesso destas substâncias pode reduzir as propriedades da borracha vulcanizada [3]. Os valores obtidos apresentaram dentro da norma ABNT ISO 2000 [4] indicando se tratar de uma borracha de boa qualidade.

Tabela 2: Propriedades tecnológicas da borracha obtida do látex.

%	Valor obtido	Norma ABNT (máx.)
Cinzas	0,18 \pm 0,1	0,5
Nitrogênio	0,17 \pm 0,01	0,6
E A	3,23 \pm 0,02	3,5

O PRI, Tabela 3, fornece uma estimativa da resistência à degradação termoxidativa da BN. Valores elevados de PRI indicam boas propriedades quanto ao envelhecimento, e ao aquecimento, o que leva a menor degradação termo-oxidativa. Para uma borracha ser considerada de boa qualidade, de acordo com a norma brasileira, deve apresentar PRI acima de 50% [4]. O valor obtido de PRI foi abaixo do valor estipulado pela norma. Esse fato pode ser atribuído a fatores como o processamento e condições de secagem.

Tabela 3: Valores de P_0 , P_{30} e Índice de Retenção de Plasticidade (PRI) da borracha natural.

P_0	P_{30}	PRI
83 \pm 2	31 \pm 1	37,4 \pm 3

Na distribuição de partículas do látex foi possível observar dois grupos: 98,6% das partículas de borracha com aproximadamente 216,3 nm e 1,4% com aproximadamente 1571 nm de diâmetro. O potencial zeta é usado para prever e controlar a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais. Quanto maior o potencial zeta mais provável que a suspensão seja estável, pois as

partículas carregadas se repelem umas às outras e essa força supera a tendência natural à agregação. O valor de potencial Zeta obtido foi de -75,4 mV.

O espectro de RMN obtido da borracha mostrou, Figura 1, 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 2. As atribuições para os sinais observados são os seguintes: os sinais em 135,3 ppm e 125,8 ppm são atribuídos aos carbonos 2 e 3 da dupla ligação, respectivamente. O sinal em 33,2 ppm é atribuído ao carbono metilênico 1, o sinal em 27,4 ppm é atribuído ao carbono 4 e o sinal em 24,0 ppm ao carbono 5 do grupo metil.

O espectro de FTIR da borracha obtida é representado Figura 3 e apresenta um pequeno pico na região de 3000-3100 cm^{-1} que indica a presença do carbono de hibridização sp^2 referente ao estiramento das ligações C-H. Na faixa de 2800-3000 cm^{-1} , apresentam três picos bem definidos que representam o carbono de hibridização sp^3 . Na região entre 1620-1680 cm^{-1} representam as ligações duplas C-C [5]. Os resultados de RMN e FTIR mostram que a borracha do clone RRIM 600 apresenta forma cis-1,4-poli-isopreno.

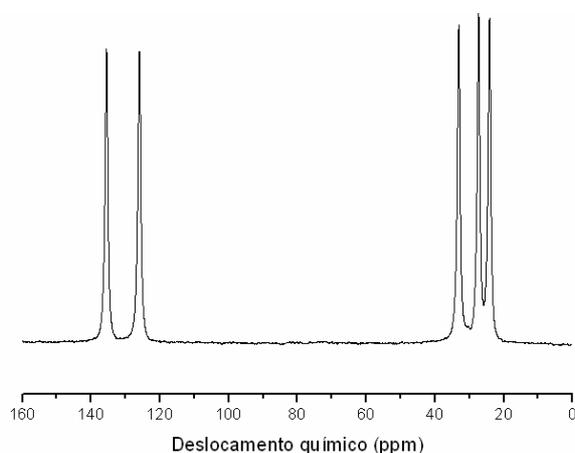


Figura 1 - Espectro de RMN ^{13}C da borracha natural.

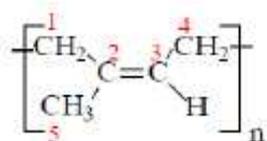


Figura 2 - Estrutura química do cis-1,4-poli-isopreno.

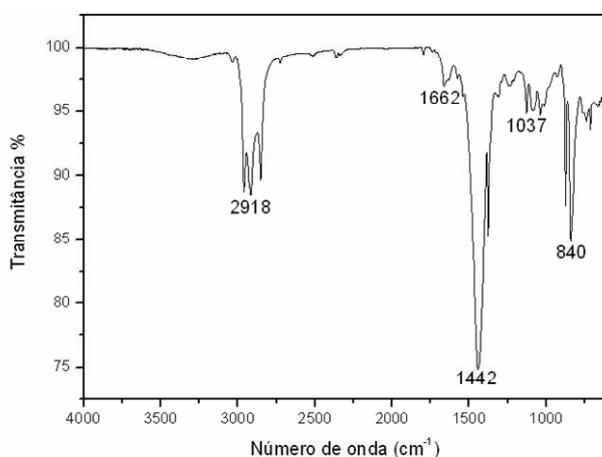


Figura 3 - Espectro de FTIR da borracha natural.

As curvas de TG/DTG da borracha natural, Figura 4, mostraram que a decomposição da borracha ocorreu em uma única etapa. Observamos também que a amostra é termicamente estável até cerca de 300 °C. O pico na curva de DTG, em aproximadamente 360 °C, indica a temperatura na qual a massa está variando mais rapidamente [6]. A temperatura de transição vítrea (Tg) é aquela na qual se inicia o movimento de segmentos da cadeia polimérica, Tg determinada pela técnica de DSC foi de -65 °C.

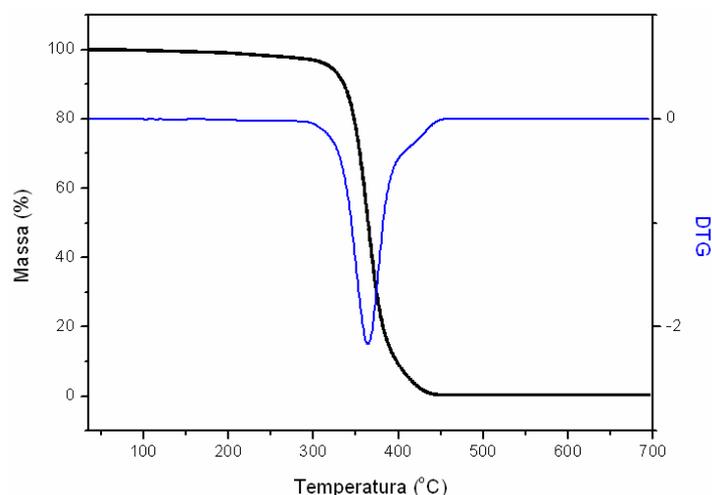


Figura 4 - Curvas de TG/DTG da borracha natural, atmosfera inerte, 10 °C/min.

Conclusões

A borracha natural do clone RRIM 600 apresentou propriedades tecnológicas dentro do estabelecido pela norma brasileira, sendo classificada como borrachas de boa qualidade. Através dos espectros obtidos foi possível caracterizar os grupos e a estrutura química do cis-1,4-poliisopreno. Apresentou também boa estabilidade térmica até cerca de 300 °C e temperatura de transição vítrea em torno de -66 °C (Tg) indicando várias possibilidades para estudo de metodologia e condições de processamento do material com titanato de bário.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Projeto MP1 Rede Agronano/Embrapa, ao CNPq, Finep e Capes..

Referências Bibliográficas

1. J. R. D. Marinho, *Macromoléculas e polímeros*, Manole, São Paulo 2005.
2. D. C. Miles,; J. H. Briston, *Tecnologia dos polímeros*. Polígono, São Paulo, 1975.
3. R. M. B. Moreno, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2002.
4. Associação brasileira de normas técnicas (ABNT). NBR ISO 2000: Borracha natural – Diretriz para especificação de borracha especificada tecnicamente (TSR). Rio de Janeiro, 2010.
5. R. M. Silverstein, *Identificação Espectrométrica de compostos Orgânicos*, Guanabara Dois S. A., Rio de Janeiro, 1979. 65-74 p, 141-167 p.
6. S. V. Canevarolo Jr., *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber Editora Ltda, São Paulo, 2004.