CARACTERIZAÇÃO DA BORRACHA NATURAL DOS NOVOS CLONES DE SERINGUEIRA EM AVALIAÇÃO NO DISTRITO FEDERAL E GOIANÉSIA/GO

Carolina Oliveira Bilatto [1,2], Ailton Vitor Pereira [3], Josefino de Freitas Fialho [4], Luiz Henrique Caparrelli Mattoso [1], Maria Alice Martins [1]

[1] Embrapa Instrumentação, São Carlos - SP, maria-alice.martins@embrapa.br, luiz.mattoso@embrapa.br
[2] Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos - SP, carolbilatto@gmail.com
[3] Embrapa Produtos e Mercado, Goiânia/GO, ailton.pereira@embrapa.br
[4] Embrapa Cerrados, Brasília – DF, josefino.fialho@embrapa.br

Palavras-chave: *Hevea brasiliensis*, qualidade, propriedades térmicas, propriedades físico químicas.

INTRODUÇÃO

A borracha natural da seringueira [*Hevea brasiliensis* (Willd. Ex Adr. De Juss.) Muell. Arg.] é uma matéria-prima estratégica e importante para a manufatura de uma grande quantidade de produtos. Visando as aplicações industriais, a borracha natural pode ser especificada e classificada tecnicamente, sendo que a qualidade de um produto de borracha é, entre outros, uma função da qualidade a borracha crua (MORENO, 2002). Visando o aumento de produção e qualidade da borracha nacional, a Embrapa têm estudado a qualidade da borracha natural de diferentes clones. Um clone é formado por um grupo de plantas obtidas através da propagação vegetativa de uma planta matriz. Todas as árvores de um clone possuem a mesma constituição genética. A borracha natural é um polímero com alta massa molecular e temperatura de transição vítrea (Tg) muito baixa. É descrita como um polímero amorfo a temperatura ambiente que faz parte de uma classe denominada *elastômero*, que se caracteriza por permitir grandes deformações sobre baixa tensão e recuperação instantânea, sem perder as dimensões quando é retirada a tensão (MORENO, 2002; IAC, 2011; MARTIN & ARRUDA, 1993).

Dentro deste contexto e tendo em vista a recomendação para o plantio em larga escala, avaliou-se a qualidade e desempenho da borracha natural obtida dos clones da série RRIM (RRIM 713, RRIM 901, RRIM 937, RRIM 938), PB (PB 259, PB 291, PB 311, PB 312, PB 314, PB 324, PB 326, PB 350, PB 355), PC (PC 140, PC 119), dos clones PM 10, OS 22, SCAT 7/20/56 e do clone RRIM 600 como controle.

MATERIAL E MÉTODOS

A coleta e coagulação do látex em campo foram realizadas em Goianésia – GO e no Distrito Federal no mês de maio de 2015. Após lavagem, foram processados e secos a temperatura de 60 ºC ± 5 ºC. Após secagem completa, foram avaliadas as propriedades de viscosidade Mooney (V_R), índice de retenção de plasticidade (PRI), plasticidade Wallace (P_0), teor de nitrogênio (N), teor de extrato acetônico (E.A.), teor de cinzas, termogravimetria (TG/DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN).

O ensaio da P_0 foi realizado conforme a norma ABNT NBR ISO 2007, fornecendo uma visão geral da microestrutura do material, sendo que está relacionada ao comprimento da cadeia de poli-isopreno e mede o estado de degradação da borracha (MORENO, 2008). A análise do PRI foi feita de acordo com a norma ABNT NBR ISO 2930 e forneceu valores que são referentes à resistência da borracha a degradação termoxidativa, sendo a porcentagem da razão entre a amostra envelhecida a 140 ºC por trinta minutos e a P_0 (DALL'ANTONIA et al., 2006). Ambas as análises foram realizadas em quintuplicata.

O ensaio da V_R mediu através da norma ABNT NBR ISO 289-1, o valor da resistência oferecida pela borracha quando aplicada certa força na mesma. As amostras foram analisadas em quintuplicata.

O E.A. consiste em retirar da amostra, através de extração com acetona os constituintes não borrachosos, principalmente os lipídios, que influenciam suas propriedades mecânicas. Este ensaio foi realizado, em triplicata, de acordo com a norma ABNT NBR ISO 1159.

Através do ensaio, em triplicata, baseado na norma ABNT NBR ISO 1656, foi determinado o teor de nitrogênio que forneceu uma estimativa da quantidade de proteínas presentes na borracha seca, que podem afetar diretamente as propriedades de resistência mecânica do produto (MORENO, 2002).

O teor de cinzas é o ensaio responsável por reduzir a borracha a compostos inorgânicos (como N, P, Mg, Ca, S, e micronutrientes), a uma temperatura em que os compostos orgânicos presentes sejam incinerados (600 ºC) (DALL'ANTONIA et al., 2006). Este ensaio foi realizado, em triplicata, de acordo com a norma ABNT NBR ISO 247 (com adaptações).

O ensaio de TG foi realizado no equipamento Q500 da TA Instruments, nas condições de razão de aquecimento de 10 °C/min, atmosfera inerte com nitrogênio e em atmosfera oxidativa usando ar sintético, fluxo de 60 mL/min e faixa de temperatura entre a ambiente e 700 °C. A TG permite estudar como a variação controlada de temperatura pôde influenciar na massa da amostra. Já o ensaio de DSC foi realizado em um instrumento da marca TA modelo Q100. A razão de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min e o intervalo de temperatura de –90 °C a 100 °C e os dados foram obtidos na segunda varredura da amostra. A análise térmica por DSC pôde identificar algumas características dos materiais, como a transição vítrea (T_g). A T_g pode ser descrita como sendo o momento em que o material passa do estado (vítreo) para o estado amorfo (mais flexível e menos ordenado) (CANEVAROLO , 2004).

O FTIR e o RMN são técnicas de caracterização espectroscópicas. A primeira fornece evidência de grupos funcionais e tipos de ligações que a molécula pode conter, enquanto a segunda informa sobre a conectividade e o ambiente dos átomos de carbono e hidrogênio em uma molécula. Nos ensaios de FTIR os ensaios foram realizados na região de 4000 a 400 cm^{-1}, em um equipamento FTIR Vertex 70 Bruker Optics, com a amostra sendo colocada diretamente sobre o acessório HATR horizontal. Nos ensaios de RMN foi utilizado um espectrômetro de ressonância magnética nuclear 400 MHz Avance III HD Bruker 9,4 T operando a 100,59 MHz para o carbono, com pulso simples em $\pi/2$ de 4μ com desacoplamento na aquisição, sendo o tempo de aquisição de 200 ms, tempo de relaxação de 2s e número de varreduras de 1024 (CANEVAROLO , 2004).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Seguindo os métodos acima descritos, as análises foram realizadas para cada clone do Distrito Federal e Goianésia e obtiveram-se as médias separadas para cada local. A Tabela 1 apresenta os resultados das médias e desvios padrões para cada clone considerando os resultados do Distrito Federal e Goianésia. As análises dos clones PB 259, PB 326 e PC 140 foram realizadas apenas para Goianésia, pois não foram recebidas amostras destes clones do Distrito Federal.

Segundo a norma ABNT NBR ISO 2007, o valor mínimo de P_0 estabelecido é de 30 unidades. Como se pode observar na Tabela 1, nenhum dos clones apresentou valores abaixo do estabelecido pela norma, sendo o maior valor 69,6 ± 14,9 (PM 10) e o menor valor 48,9 ± 10,0 (PB 326). Já os valores de PRI obtidos devem ser maiores que 50%, de acordo com a norma ABNT NBR ISO 2930, ou seja, quanto maior a resistência à degradação, melhores serão as propriedades do produto manufaturado (IAC, 2011). Analisando a Tabela 1 e considerando os desvios padrões, todos os clones apresentaram valores satisfatórios em relação ao requerido pela norma, sendo apenas os clones PC 140 (39,0 ± 22,0) e PB 326 (38,9 ± 12,1) a apresentarem valores médios abaixo do esperado.

Para a V_R, a norma ABNT NBR ISO 2000 sugere o valor de 65±5 para uma borracha de boa qualidade. Valores altos de viscosidade indicam que uma borracha será mais "dura", e que irá requerer maior custo e mão de obra (MORENO, 2002). Observando-se a Tabela 1, o valor que mais se aproximou do esperado foi do clone PB 326 (64,5 ± 11,4).

Para o ensaio de E.A., a norma ABNT NBR 1159 estabelece uma porcentagem máxima no valor de 3,5%. De acordo com os dados da Tabela 1 para EA e considerando-se os desvios padrões calculados, todos os clones apresentaram valores dentro da norma, exceto os clones RRIM 901, PB 311 e PB 326.

Tabela 1: Propriedades tecnológicas dos clones do Distrito Federal e de Goianésia/GO.

Clone	Po	PRI (%)	V_R	E.A. (%)	N (%)	Cinzas (%)
RRIM 600	68,7 ± 6,6	47,0 ± 16,2	115,2 ± 9,4	2,8 ± 0,3	0,4 ± 0,2	0,2 ± 0,0
RRIM 713	66,7 ± 13,1	54,6 ± 11,5	117,6± 14,4	3,5 ± 0,2	0,5 ± 0,1	0,6 ± 0,5
RRIM 901	60,6 ± 1,4	60,1 ± 9,3	97,6 ± 0,8	3,9 ± 0,1	0,5 ± 0,2	0,3 ± 0,0
RRIM 937	49,8 ± 9,0	59,6 ± 13,9	85,9 ± 8,6	4,0 ± 0,9	0,4 ± 0,0	0,8 ± 0,0
RRIM 938	60,2 ± 10,3	47,9 ± 16,7	101,7 ± 2,6	3,7 ± 0,6	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,3
PB 259	66,5 ± 8,6	44,6 ± 22,3	103,2 ± 0,9	3,1 ± 0,0	0,4 ± 0,0	0,5 ± 0,0
PB 291	63,2 ± 5,8	45,7 ± 21,4	95,5 ± 2,4	3,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,8 ± 0,0
PB 311	60,8 ± 11,2	50,8 ± 21,3	94,9 ± 13,7	3,8 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,4 ± 0,0
PB 312	59,8 ± 12,4	52,8 ± 19,7	101,1 ± 16,9	2,9 ± 0,4	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1
PB 314	66,0 ± 4,6	56,1 ± 12,6	102,7 ± 1,5	2,9 ± 0,2	0,5 ± 0,1	0,7 ± 0,0
PB 324	54,9 ± 3,4	56,7 ± 12,4	99,3 ± 0,4	3,9 ± 0,5	0,4 ± 0,0	0,3 ± 0,0
PB 326	48,9 ± 10,0	38,9 ± 12,1	64,5 ± 11,4	4,6 ± 0,0	0,4 ± 0,0	0,2 ± 0,0
PB 350	51,9 ± 3,4	44,6 ± 23,3	93,3 ± 3,8	4,1 ± 0,0	0,5 ± 0,1	0,4 ± 0,0
PB 355	62,8 ± 13,8	53,0 ± 23,3	108,9 ± 2,5	3,3 ± 0,7	0,5 ± 0,0	1,1 ± 0,1
PC 140	65,4 ± 4,7	39,0 ± 22,0	105,0 ± 1,5	0,9 ± 0,6	0,4 ± 0,1	1,1 ± 0,0
PC 119	63,0 ± 11,4	45,6 ± 21,4	115,0 ± 8,9	3,1 ± 0,1	0,4 ± 0,0	0,7 ± 0,1
PM 10	69,6 ± 14,9	49,3 ± 16,3	99,1 ± 22,4	3,8 ± 1,3	0,4 ± 0,0	0,6 ± 0,1
OS 22	64,4 ± 4,3	59,7 ± 14,5	105,0 ± 13,8	3,2 ± 0,0	0,4 ± 0,0	0,7 ± 0,0
SCAT 7/20/56	60,7 ± 6,9	46,01± 23,6	112,1 ± 17,3	3,5 ± 0,8	0,5 ± 0,2	1,0 ± 0,3

Índice retenção de plasticidade (PRI), plasticidade Wallace (Po), viscosidade Mooney (V_R), teor de extrato acetônico (E.A.) e teor de nitrogênio (N)

Segundo a norma ABNT NBR ISO 1656, a quantidade ideal de teor de nitrogênio que uma borracha de qualidade deve apresentar é no máximo 0,6%. Quando os valores demonstram excesso ou falta de nitrogênio, a borracha terá propriedades de resistência insatisfatórias. De acordo com a Tabela 1, todos os clones apresentaram valores dentro do estabelecido pela norma. Para o ensaio de cinzas, a norma ABNT NBR ISO 247 estabelece que o valor de cinzas que deverá ser apresentado é de no máximo 0,75% em massa. Neste caso, houve apenas cinco clones que não obtiveram valores dentro do estabelecido pela norma, sendo eles: RRIM 937, PB 291, PB 355 e PC 140.

Para as análises de TG, DSC, FTIR e RMN, Figuras 2-4, serão mostrados gráficos de um grupo de clones que representarão os demais grupos de clones, devido a grande semelhança obtida para os resultados de todas as amostras.

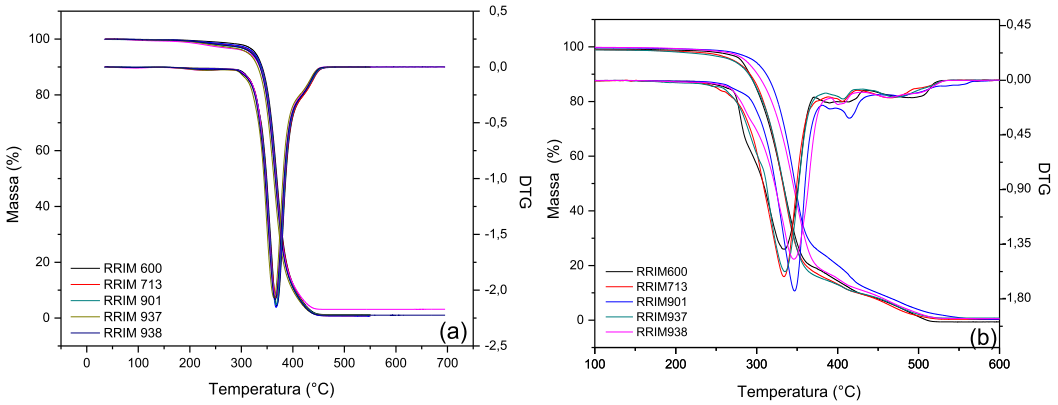

Figura 2: Gráfico de TG/DTG em atmosfera inerte (a) e TG/DTG em atmosfera oxidativa (b) da borracha natural dos clones da série RRIM.

As curvas apresentadas na Figura 2(a) mostram que em média, a temperatura de início de degradação do material foi de cerca de 300 ºC. No geral, a variação de valores de temperatura de início de degradação foi entre 285-345 ºC. Em média, o final da degradação, para todos os clones

ocorreu em cerca de 450 ºC. O segundo ponto da curva a ser analisado foi o pico máximo de degradação, na curva de DTG, onde há a maior variação de massa, que na Figura 2 (a) está na faixa de 360 a 370 ºC. Em atmosfera inerte a degradação ocorreu em um único estágio em todos os casos.

Já em atmosfera oxidativa, na Figura 2(b), notou-se que a decomposição térmica ocorreu em mais de uma etapa em todos os clones. Através do maior pico da derivada (DTG), observou-se que a temperatura onde ocorreu a maior perda de massa, variou entre 330 a 350 °C. A presença de dois ou mais picos além do maior pico da DTG, pode indicar que houve a formação de intermediários estáveis termicamente (como óxidos) (MENON *et al*., 1996).

Observou-se que em cerca de -63 ºC ocorreu nas curvas de DSC, mudança de linha de base referente à temperatura de transição vítrea do material, Figura 3. Não foram observadas variações significativas desta temperatura entre as amostras avaliadas.

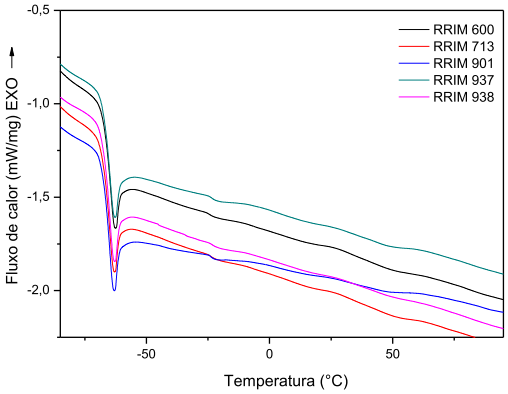

Figura 3: Gráfico de DSC da borracha natural dos clones da série RRIM.

Analisando a Figura 4(a), os espectros apresentaram sinais evidentes de absorção em aproximadamente 3037 cm^{-1}, referente a uma vibração de ligação di-substituída de alceno cis. Já em 1662 cm^{-1}, observa-se vibrações de deformação da ligação N-H. Em 1125 cm^{-1} e 840 cm^{-1}, tem-se os sinais que podem ser atribuídos ao grupo cis $C(CH_3)=CH$ (SILVERSTEIN *et al.,* 1991). Para confirmar estas conclusões, analisaram-se os espectros de ressonância magnética nuclear. A partir da Figura 4(b), nota-se que há os cinco sinais característicos deste polímero, sendo os sinais em 135,5 ppm e 126,2 ppm atribuídos aos carbonos 2 e 3, respectivamente, localizados na dupla ligação. Já o sinal em 33,2 ppm é atribuído ao carbono 1, o sinal em 27,6 ppm é referente ao carbono 4 e por fim, o sinal 24,5 é proveniente do grupo metil do carbono 5 (MARTINS *et al*., 2005).

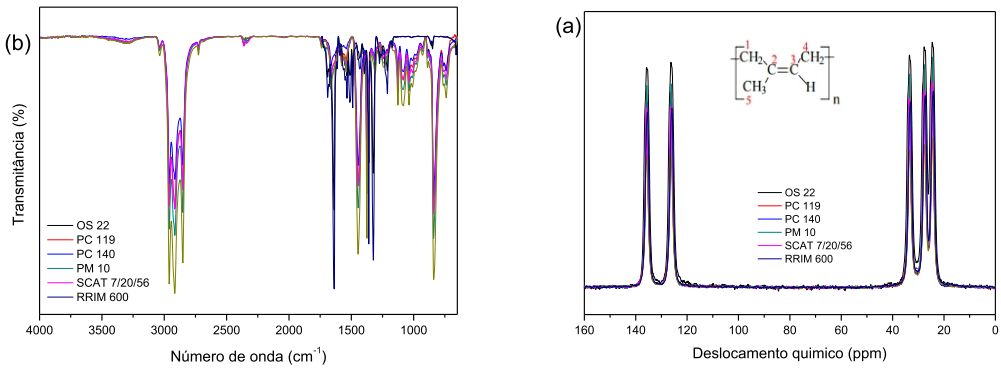

Figura 4: Gráfico de FTIR (a) e de RMN (b) da borracha natural dos clones OS 22, PC 119, PC 140, PM 10, SCAT 7/20/56 e RRIM 600

CONCLUSÃO(ÕES)

Utilizando-se a norma ABNT NBR ISO 2000, a borracha natural dos clones, nas condições avaliadas, pode ser tecnicamente especificada como TSR - classe 10 de cor marrom, utilizando-se coágulos de campo sem especificação de viscosidade como matéria-prima.

Os resultados de ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) mostraram que a estrutura química da borracha natural dos clones avaliados possui a forma cis-1,4-poli-isopreno. Os resultados das análises térmicas mostraram que estes clones têm temperatura de transição vítrea em cerca de -63 ºC; e boa estabilidade térmica até 300 ºC.

AGRADECIMENTO(S)

Agradeço aos membros do grupo de pesquisa pelo auxílio e a minha orientadora Dra. Maria Alice Martins, por todo o apoio e orientação. Agradeço a Embrapa Instrumentação pelo suporte dado durante os anos em que fui bolsista PIBIC/CNPq (processo nº 800574/2014-1), e estagiária, e a todos os funcionários da unidade que ajudaram no desenvolvimento do projeto. Agradecemos também ao MCTI – SisNano, Rede AgroNano e ao Laboratório de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio (LNNA).

REFERÊNCIAS

CANEVAROLO, S. V. Técnicas de Caracterização de Polímeros. São Paulo: Artliber Editora, 2004, pág. 212-239

DALL'ANTONIA, A. C., MORENO, R. M. B.; MARTINS, M. A.; GONÇALVES, P. S.; MATTOSO, L. H. C., FERREIRA, F. C., JOB, A. E.; Avaliação de Clones de Borracha Natural Crua por Ensaios Padrão e Análise Dinâmico-Mecânica. Polímeros, vol. 16, n. 3, p. 239-245, 2006.

GALIANI, P. D.; Avaliação e caracterização da borracha natural de diferentes clones de seringueira cultivados nos estados de Mato Grosso e Bahia. Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, SP, 2010

INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS (IAC). Manual de Heveicultura para o Estado de São Paulo. Campinas, 2011. 78 p.

MARTIN, N. B., ARRUDA, S. T. A produção brasileira de borracha natural: situação atual e perspectivas. Informações Econômicas, SP, vol.23, n.09, set. 1993

MARTINS, M. A.; FORATO, L. A.; COLNAGO, L. A.; JOB, A. E.; MORENO, R. M. B.; MATTOSO, L. H. C.; GONÇALVES, P. S. , Avaliação da borracha natural de clones da série IAC por RMN ^{13}C no estado sólido. In: Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, CBPol, 2005.

MENON, A. R. R.; PILLAI, C. K. S.; NANDO, G. B. Thermal degradation characteristics of natural rubber vulcanizates modified with phosphorylated cashed nut shell liquid. Polym. Degrad. Stabil. 1996: 52: 265.

MORENO, R. M. B.; Avaliação e monitoramento das propriedades do látex e da borracha natural de clones de seringueira recomendados para o plantio no planalto do Estado de São Paulo. Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, SP, 2002.

MORENO, R. M. B.; MARTINS, M. A.; GONÇALVES, P. S.; MATTOSO, L. H. C.; Propriedades tecnológicas da borracha natural de clones IAC da série 400 da cidade de Mococa em São Paulo. In: Congresso Brasileiro de Materiais, CBECIMat, 2008.

SILVERSTEIN, R. M; BASSLER, G.C.; MORRILL, T. C. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 5ª ed. John Wiley & Sons, Inc. New York. 1991. Pág 36-41.