

# V CONGRESSO BRASILEIRO DE HEVEICULTURA

## AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DA BORRACHA NATURAL DE NOVOS CLONES DE SERINGUEIRA DA AMAZÔNIA

Joyci Camila da Silva <sup>(1,2)</sup>, Everton Rabelo Cordeiro <sup>(3)</sup>, Ronaldo Ribeiro de Moraes <sup>(3)</sup>, Luiz Henrique Caparrelli Mattoso <sup>(1)</sup>, Maria Alice Martins <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Embrapa Instrumentação, São Carlos - SP, maria-alice.martins@embrapa.br, luiz.mattoso@embrapa.br.

<sup>(2)</sup> Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos - SP, joycicamila@gmail.com

<sup>(3)</sup> Embrapa Amazônia Ocidental, Manaus - AM, everton.cordeiro@embrapa.br, ronaldo.morais@embrapa.br

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

### INTRODUÇÃO

A borracha natural é um polímero de poli (*cis*-1,4-isopreno), sendo considerado um material estratégico devido as suas propriedades únicas. Cerca de 2500 plantas produzem látex, mas o látex da *Hevea brasiliensis* é a fonte comercial mais importante para produção deste material ((MORENO, 2002). Visando a aumento da produção e da qualidade da borracha natural nacional, novos clones de seringueira estão em estudo para serem recomendados ao plantio. Um clone constitui de um grupo de plantas obtidas através da propagação vegetativa de uma planta matriz. Todas as árvores de um clone possuem a mesma constituição genética, responsável pela uniformidade existente entre elas (IAC, 2011). Os clones, como material para implantação de um seringal, apresentam várias vantagens, a mais importante dela é a uniformidade exibida pelos seus indivíduos. Todas as árvores de um mesmo clone, sob as mesmas condições ambientais, apresentam baixa variabilidade com relação a diferentes características, como o vigor, espessura da casca, produção, propriedade do látex, senescência anual das folhas, nutrição e tolerância a doenças (IAC, 2011).

Este trabalho teve como objetivo a avaliação da borracha natural dos novos clones da Amazônia, CPAA C 01, C 13, C 16 e C 45. Esta avaliação foi realizada através da determinação das propriedades tecnológicas, físico-químicas, térmicas. Foram realizados ensaios de índice de retenção de plasticidade, plasticidade Wallace, viscosidade Mooney, determinação da porcentagem de cinzas, extrato acetônico e nitrogênio. Foram feitos também ensaios de espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear, análise térmica por termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial.

### MATERIAL E MÉTODOS

Os clones estão em experimento conduzido no campo experimental da Embrapa Amazônia Ocidental, em Manaus, AM (02°53'48" S, 59°59'08" W, 102 m de elevação). Foi implantado em abril de 1999, em solo latossolo amarelo muito argiloso, clima do tipo Af, de acordo com a classificação de Köppen. O espaçamento empregado no plantio foi o de 7m entre fileiras e 3m entre plantas, utilizando mudas enxertadas de toco alto. A sangria foi no sistema 1/2S d/7 12 m/y Et 2,5 (1:1) 6/y (Sangria em meia espiral, a cada 7 dias, por 12 meses do ano), com aplicação de Ethepon a 2,5% pincelado na canaleta do corte e aplicada por 6 vezes ao ano. Para obtenção dos clones, foram enxertadas sobre o clone de painel CNS AM 7905 (*Hevea brasiliensis*, seleção primária em viveiro), borbulhas de 5 clones de copa resistentes ao mal-das-folhas como descritos na Tabela 1.

Para o processamento as amostras foram lavadas com água corrente para retirar quaisquer resíduos ou sujidades, em seguida foram processadas em cilindros de rolo aberto raiado e de rolo liso, e secas estufa de circulação de ar a 60 °C ± 5 °C até massa constante.

Visando a caracterização estrutural da borracha natural dos diferentes clones foram realizados ensaios de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN). Os ensaios de FTIR foram realizados em espectrômetro de infravermelho médio da marca Bruker, modelo Vertex 70, com software Opus, com suporte para HATR (Reflectância Total Atenuada), realizou-se as medidas no modo reflectância, de 4000 a 600 cm<sup>-1</sup>. Os ensaios de RMN foram realizados utilizando a técnica de <sup>13</sup>C no estado sólido, com aplicação de um pulso e sem rotação da

# V CONGRESSO BRASILEIRO DE HEVEICULTURA

amostra no ângulo mágico, em um espectrômetro de 400 MHz Avance III HD Bruker 9,4 T operando a 100,59 MHz para o carbono. Com pulso simples em  $\pi/2$  de  $4\mu$ , desacoplamento na aquisição, com tempo de aquisição de 200 ms, tempo de relaxação de 2s e número de varreduras de 1024. As amostras foram empacotadas em um rotor de zircônia de 4mm. Os espectros foram filtrados usando função de decaimento exponencial (lb=20).

**Tabela 1:** Parentais dos clones avaliados

Clones	Cruzamentos
CPAA C 01	<i>Hevea pauciflora</i> x <i>Hevea guianensis</i> var. <i>marginata</i>
CPAA C 06	<i>Hevea pauciflora</i> x <i>Hevea rigidifolia</i>
CPAA C 13	Hgm 1 x CNS G 112 <sup>1</sup>
CPAA C 16	Hgm 1 x CNS G 112 <sup>1</sup>
CPAA C 45	Hgm 16 <sup>3</sup> x CBA1 <sup>2</sup>

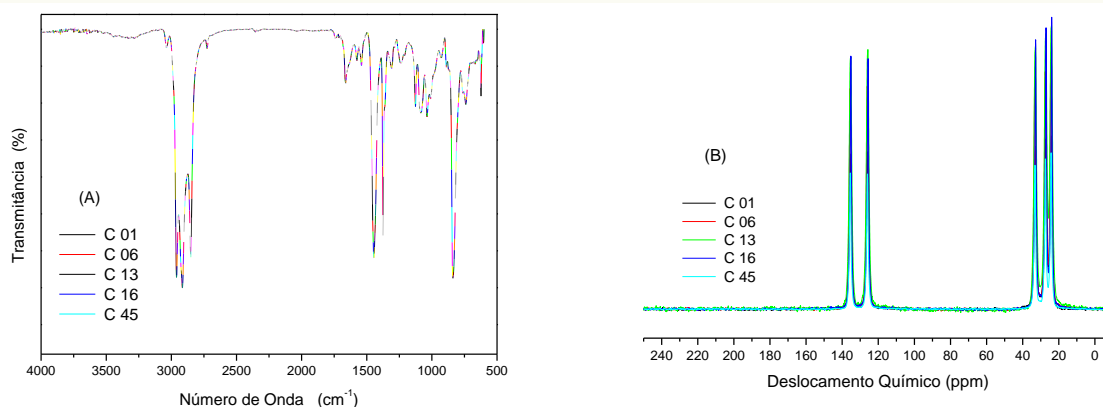
<sup>1</sup> Hgm 1: *Hevea guianensis* var. *marginata*; CNS G 112: *Hevea pauciflora*; <sup>2</sup> CBA 1: *Hevea pauciflora*; <sup>3</sup> Hgm 16: *Hevea guianensis* var. *marginata*;

A avaliação do comportamento térmico das amostras foi realizada através das técnicas de termogravimetria (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os ensaios de TG/DTG foram realizados no equipamento Q500 da TA Instruments, com razão de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera inerte com nitrogênio e oxidativa (ar sintético), da temperatura entre ambiente a 700 °C, no fluxo de 60 mL/min. As medidas de DSC foram realizadas no instrumento da marca TA modelo Q100. Com a razão de aquecimento de 10 °C/min em um intervalo de temperatura de -90°C a 100 °C.

As propriedades tecnológicas da borracha natural dos clones da Amazônia foram determinadas partir dos ensaios 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.), e teor de cinzas. A análise do PRI foi feita de acordo com a norma ABNT NBR ISO 2930, e o ensaio da  $P_0$  conforme a norma ABNT NBR ISO 2007. Ambas as análises foram realizadas em quintuplicata. Já o ensaio de  $V_R$  foi realizado de acordo com norma ABNT NBR ISO 289-1. A determinação do teor de extrato acetônico foi realizada, em triplicata, de acordo com a norma ABNT NBR ISO 1159. Através do ensaio baseado na norma ABNT NBR ISO 1656, foi determinado o teor de nitrogênio. A determinação do teor de cinzas foi realizada de acordo com a norma ABNT NBR ISO 247 (com adaptações).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 estão apresentados os resultados da caracterização estrutural da borracha natural dos clones da Amazônia. Baseado na norma ASTM D3677, foi possível identificar no gráfico de FTIR, os comprimentos de ondas com características de borracha natural (poli-isopreno). Foram observadas as bandas características da borracha natural na forma cis.



**Figura 1:** Espectros de FTIR (A) e de RMN (B) da borracha dos clones de seringueira.

Realização

Organização

MEMBRO FUNDADOR DA ABRABOR

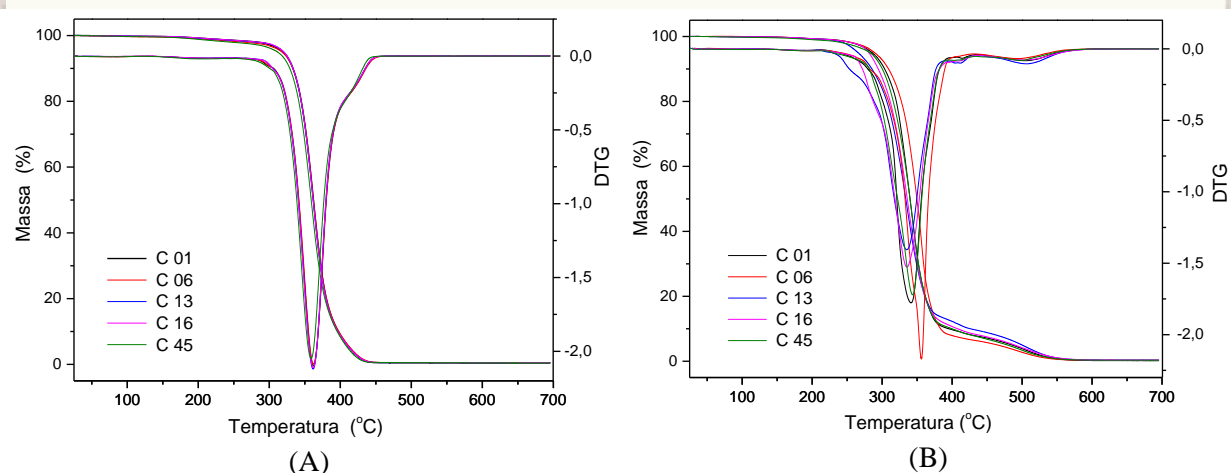




# V CONGRESSO BRASILEIRO DE HEVEICULTURA

A partir dos espectros obtidos de RMN observou-se a presença dos cinco sinais característicos dos dois carbonos etilênicos, dos dois grupos metilênicos e do grupo metil da estrutura cis-1,4-poli-isopreno que faz parte da estrutura química (MARTINS *et al.*, 2005). Os sinais em 135,3 e 125,6 ppm são atribuídos aos carbonos 2 e 3 da dupla ligação, respectivamente. O sinal em 33,1 ppm é atribuído ao carbono metílico 1, o sinal em 27,2 ppm é atribuído ao carbono 4 e o sinal 24,4 ppm ao carbono 5 do grupo metil. Os resultados mostraram que há uma uniformidade entre os clones, indicando que todas as amostras de borracha natural se tratam de clones com estrutura química cis-1,4-poli-isopreno.

Os resultados da avaliação das propriedades térmicas, TG/DTG e DSC dos materiais estão apresentados nas Figuras 2 e 3, respectivamente. Na técnica de TG, Figura 2, a amostra é exposta a uma variação controlada de temperatura e a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo (CANEVAROLO, 2002). A partir dos resultados vemos que as amostras apresentaram boa estabilidade térmica tanto em atmosfera inerte como em oxidativa, com temperatura de início de degradação em cerca de 300 °C e 250 °C, respectivamente. Observamos que ocorre mudança no processo de degradação em função da atmosfera usada. Em atmosfera inerte o processo corre em um estágio e em atmosfera oxidativa em 3.

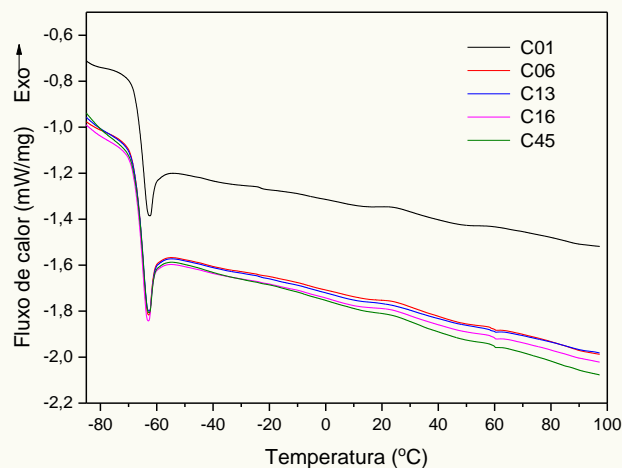


**Figura 2:** Curvas de TG/DTG para a borracha dos clones de seringueira da Amazônia. Atmosfera inerte (A) e atmosfera oxidativa (B)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC), Figura 3, foi usada para determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), que é a temperatura na qual o material passa do estado mais ordenado (vítreo) para o estado amorfo (mais flexível e menos ordenado) (CANEVAROLO, 2002). A  $T_g$  é definida como uma transição termodinâmica de segunda ordem e pode ser descrita como valor médio da faixa de temperatura que permite que as cadeias poliméricas que estão na fase amorfa, obtenham mobilidade (ABNT 1656, 2010). Abaixo dos valores de  $T_g$ , a borracha se apresenta no estado vítreo, pois não tem energia interna suficiente para permitir que as cadeias se desloquem por mudanças conformacionais (CANEVAROLO, 2004). Analisando-se os resultados obtidos e calculando-se a primeira derivada da curva, verificou-se que os gráficos de DSC apresentaram mudança de linha de base, sendo esta ocorrência referente à temperatura de transição vítrea em cerca de -64 °C para todas as amostras.

O índice de retenção de plasticidade (PRI) fornece valores que são referentes à resistência termooxidativa do material. Quanto maior sua resistência, melhores serão as propriedades do produto manufaturado (MORENO, 2002). A norma ABNT NBR ISO 2000 estabelece valores acima de 60 para classificação TSR 5 e acima de 50 para TSR 10, para a borracha apresentar boa qualidade. Observando os valores obtidos, Tabela 2, nota-se que todos os clones tiveram resultados acima de 60. Já a plasticidade Wallace ( $P_o$ ) fornece uma visão geral da microestrutura do material, sendo que está relacionada ao comprimento da cadeia de poli-isopreno e dá indicação do estado de degradação da borracha (MORENO, 2002). A norma ABNT NBR ISO 2000 estabelece valores acima de 30 para classificação TSR 5 e TSR 10, para uma borracha de boa qualidade. Os valores obtidos para todos os clones foram acima de 70 unidades, indicando ser uma borracha não só de boa qualidade como também de com alta massa molar.

# V CONGRESSO BRASILEIRO DE HEVEICULTURA



**Figura 3:** Curvas de DSC para a borracha dos clones de seringueira da Amazônia

Uma das análises mais importantes referente à área de borrachas naturais é a análise de viscosidade Mooney que mede o grau de estabilização da viscosidade em borrachas, podendo-se avaliar como a borracha vai se comportar frente aos processos industriais, como a vulcanização (MORENO, 2002). Para estes processos é esperada uma borracha que seja menos dura, pois requer menos mão-de-obra, tempo e energia. A partir da Tabela 2, pode-se observar que os cinco clones possuem valores elevados ao comparar com o valor sugerido pela norma (ABNT NBR ISO 2000, 2010),  $65 \pm 5$ , podendo ser consideradas borrachas “dura”.

No ensaio de extrato acetônico, a norma ABNT NBR 11597 estabelece uma porcentagem máxima de 3,5% (ABNT NBR 11597, 1997). Altos valores de extrato acetônico, indicam alta extração de quantidades de lipídios e podem influenciar nos valores de PRI e VR, pois esses lipídios podem atuar como plastificantes internos (MORENO, 2002). Os resultados são apresentados na Tabela 2, e mostram que todos os clones apresentaram valores dentro do estabelecido pela norma.

O teor de nitrogênio pode fornecer uma estimativa da quantidade de proteínas presentes na borracha seca, que podem afetar diretamente as propriedades de resistência mecânica do produto (MORENO, 2002). A norma ABNT NBR ISO 2000 estabelece valores abaixo de 0,6 tanto para classificação TSR 5, quanto para TSR 10. Segundo análise dos resultados apresentados na Tabela 2 os clones CPAA C 01, C 13, e C 45 apresentaram valores dentro do estabelecido pela norma, e para as amostras CPAA C 06 e C 16 os valores aparecem no limite máximo.

No ensaio de determinação do teor de cinzas, a borracha é reduzida a somente compostos inorgânicos (como N, P, Mg, Ca, S, e micronutrientes). A temperatura em que os compostos orgânicos presentes sejam destruídos é de 550 °C. O excesso de cinzas pode comprometer as propriedades de envelhecimento da borracha, além de redução das propriedades dinâmicas do vulcanizado (MORENO, 2002). Segundo a norma ABNT NBR ISO 2000 uma borracha de boa qualidade deve ter valores baixo de 0,6 para classificação TSR 5 e abaixo de 0,75 para TSR 10. Todos os clones apresentaram valores dentro do estabelecido pela norma para uma borracha TSR 5.

**Tabela 2:** Propriedades tecnológicas da borracha natural dos clones do Amazonas

Clones	Po	PRI (%)	VR	E.A. (%)	N (%)	Cinzas (%)
CPAA C 01	79,0 ± 1,6	69,5 ± 3,3	113,8 ± 1,75	2,3 ± 0,02	0,49 ± 0,06	0,23 ± 0,01
CPAA C 06	84,4 ± 2,2	74,0 ± 4,8	118,8 ± 2,17	2,2 ± 0,03	0,60 ± 0,09	0,23 ± 0,00
CPAA C 13	91,9 ± 4,7	70,3 ± 5,3	121,3 ± 1,61	2,2 ± 0,05	0,53 ± 0,03	0,20 ± 0,00
CPAA C 16	80,4 ± 2,3	70,5 ± 3,2	108,6 ± 6,36	2,3 ± 0,02	0,60 ± 0,02	0,15 ± 0,01
CPAA C 45	80,8 ± 2,5	71,1 ± 4,9	109,8 ± 1,61	2,7 ± 0,03	0,58 ± 0,13	0,21 ± 0,01

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



# V CONGRESSO BRASILEIRO DE HEVEICULTURA

## CONCLUSÃO(ÕES)

A partir dos resultados obtidos podemos concluir que, em média nas condições avaliadas, e de acordo com a norma ABNT NBR ISO 2000, a borracha dos clones estudados pode ser classificada como sendo tecnicamente especificada (TSR) - coágulo de campo - classe 5.

Os resultados de ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) mostraram que a estrutura química da borracha natural dos diferentes clones 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 -64 °C; e boa estabilidade térmica até 300 °C em atmosfera inerte, e até 250 °C em atmosfera oxidativa.

## AGRADECIMENTO(S)

Agradecemos ao CNPq, Rede AgroNano/Embrapa, Laboratório de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio (LNNA), Finep e MCTI – SisNano.

## REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D3677 – 10 Rubber Identification by Infrared Spectrophotometry 1, 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 11597: Borracha Natural – Requisitos e Métodos de Ensaio, 1997.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR ISO 2930 Borracha Natural, Crua – Determinação do Índice de Retenção da Plasticidade (PRI), 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR ISO 2007: Borracha Não Vulcanizada – Determinação Da Plasticidade – Método do Plastímetro Rápido, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR ISSO 289-1: Borracha, Não Vulcanizada – Determinações usando um viscosímetro de disco rotativo de cisalhamento; Parte 1: Determinação de Viscosidade Mooney, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT 1656: Borracha natural crua e látex natural - Determinação do teor de nitrogênio, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR ISO 2000: Borracha Natural – Diretrizes para Especificação de Borracha Especificada Tecnicamente (TSR), 2010.
- CANEVAROLO, S. V. Ciência dos Polímeros – Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber Editora, 2002.
- CANEVAROLO, S. V.; Técnicas de Caracterização de Polímeros; São Paulo: Artliber Editora, 2004.
- INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS (IAC). Manual de Heveicultura para o Estado de São Paulo. Campinas, 2011. 78 p.
- 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 13C no Estado amostras Sólido; 8º Congresso Brasileiro de Polímeros. p. 863, 2005.
- MORENO, R.M.B.; Avaliação e Monitoramento das Propriedades do Látex e da Borracha Natural de Clones de Seringueira Recomendados para Plantio no Planalto do Estado de São Paulo; 2002; 106 p; Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos/ SP; 2002.