

# V CONGRESSO BRASILEIRO DE HEVEICULTURA

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

Joyci Camila da Silva <sup>(1,2)</sup>, André Luiz Medeiros Ramos <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> Instituto Agrônômico do Paraná – IAPAR, andrelnr@iapar.br

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

### INTRODUÇÃO

A borracha natural é obtida por coagulação do látex principalmente de árvores do gênero *Hevea brasiliensis* (seringueira). O polímero que constitui a borracha natural é o cis-1,4-poliisopreno sendo esta classificada como um elastômero (MORENO, 2002). Após a descoberta da vulcanização, rapidamente a demanda de artigos feitos de borracha cresceu muito, sendo que basicamente os produtos eram produzidos a partir da borracha natural vinda da região Amazônica no Brasil. Em 1876, Henry Wickham em sua viagem a América do Sul coletou sementes das árvores produtoras do látex de borracha natural, *Hevea brasiliensis*, levando-as para a Europa e em seguida para a Ásia, sendo que dez anos depois já produziam sementes em abundância e látex de ótima qualidade. Atualmente, a borracha natural é uma importante matéria-prima agrícola renovável essencial para a manufatura de um amplo espectro de produtos em todos os ramos da atividade humana (AGOSTINI, 2009). O Brasil já foi o principal produtor e exportador de borracha no mundo, até cerca da metade do século XX, 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 (AGOSTINI, 2009).

Neste trabalho, será apresentada a avaliação da borracha natural de diferentes clones provenientes do estado do Paraná. Os clones estudados foram: RRIM 600, PB 259, PB 311, PB 312, PB 314, PB 324, PB 350, PB 355, RRIM 713, RRIM 901, RRIM 937, RRIM 938 e OS 22. Sendo o clone RRIM 600 utilizado como controle. Para esta avaliação foram realizados ensaios de índice retenção de plasticidade (PRI), plasticidade Wallace (Po), viscosidade Mooney (Vr), teor de extrato acetônico (E.A.) e teor de nitrogênio (N). Foram feitos também ensaios de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise térmica por termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

### MATERIAIS E MÉTODOS

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). 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>.

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, da temperatura ambiente a 700 °C, no fluxo de 60mL/min.

Realização

Organização



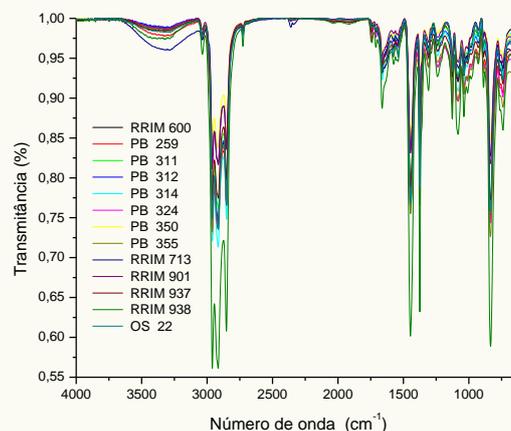
# V CONGRESSO BRASILEIRO DE HEVEICULTURA

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.

A determinação do teor de extrato acetônico foi realizada, em triplicata, de acordo com a norma ABNT NBR ISO 11597 (1997). A análise do PRI foi feita de acordo com a norma ABNT NBR ISO 2930 (2010), e o ensaio da  $P_0$  conforme a norma ABNT NBR ISO 2007 (2010). Ambas as análises foram realizadas em quintuplicata. Já o ensaio de  $V_R$  foi realizado de acordo com norma ABNT NBR ISO 289-1 (2010). Através do ensaio baseado na norma ABNT NBR ISO 1656 (2010), foi determinado o teor de nitrogênio com adaptações.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 estão apresentados os resultados da caracterização estrutural da borracha natural dos clones do Paraná. Baseado na norma ASTM D3677 (2015), 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. 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.



**Figura 1:** Espectros de FTIR da borracha dos clones de seringueira.

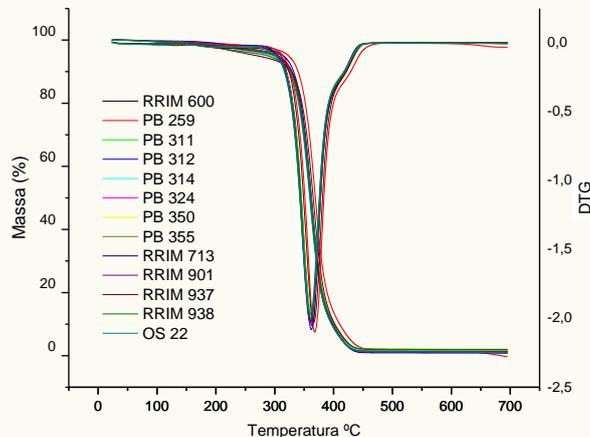
Os resultados da avaliação das propriedades térmicas, TG/DTG dos materiais estão apresentados nas Figuras 2. Na técnica de TG, a amostra é exposta a uma variação controlada de temperatura e a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo [9]. A partir dos resultados vemos que as amostras apresentaram boa estabilidade térmica em atmosfera inerte, com temperatura de início de degradação em 307 °C e o pico na curva de DTG com a temperatura de cerca de 365 °C.

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. 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, 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 -63 °C para todas as amostras.

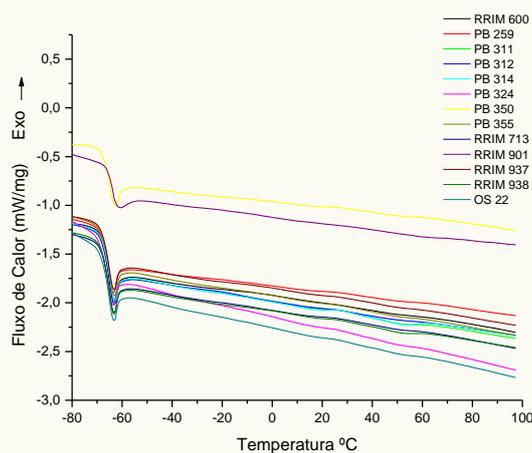
O índice de retenção de plasticidade (PRI) fornece valores que são referentes à resistência termooxidativa do material. Quanto maior sua resistência, melhores serão as propriedades do produto manufaturado (MORENO, 2002). A norma ABNT NBR ISO 2000 (2010) estabelece, para matéria-prima coágulos de campos, valores acima de 40 para classificação TSR 20 e acima de 50 para TSR 10,

# V CONGRESSO BRASILEIRO DE HEVEICULTURA

para a borracha apresentar boa qualidade. Observando os valores obtidos na Tabela 3, nota-se que os clones com valores de no mínimo 50 são PB 259, PB 311, PB 312 e RRIM 713, clones com no mínimo de 40 são PB 355, RRIM 937 e OS 22, e clones que estão variando valores no desvio padrão entre o mínimo de 50 são PB 314, PB 324 e PB 350. Os clones RRIM 600 e RRIM 938 têm valores menores do mínimo de 40.



**Figura 2:** Curvas de TG/DTG para a borracha dos clones de seringueira em atmosfera inerte.



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

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, 2010, estabelece valores acima de 30 para classificação TSR 10 e TSR 20, para uma borracha de boa qualidade. Os valores obtidos apresentados na Tabela 3 para os clones RRIM 600, PB 259, PB 311, PB 312, PB 314, PB 324, PB 350, PB 355, RRIM 713, RRIM 901, RRIM 937 e OS 22, foram acima de 30 unidades, indicando ser uma borracha não só de boa qualidade como também de com alta massa molar. Sendo que o RRIM 901 apresentou o maior valor, 65,4 unidades, e clone RRIM 938 foi exceção, pois obteve valor menor que 30.

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.

# V CONGRESSO BRASILEIRO DE HEVEICULTURA

A partir da Tabela 3, pode-se observar que, em média, nenhum dos clones apresentou valores muito acima do sugerido pela norma,  $65 \pm 5$ , (ABNT NBR ISO 2000, 2010). O maior valor foi apresentado pelo clone PB 312,  $73 \pm 6$ , e o menor pelo clone RRIM 938,  $21 \pm 4$ . Não foi realizado ensaio com a borracha do clone RRIM 901 porque não havia amostra suficiente para análise.

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). No ensaio de extrato acetônico, a norma ABNT NBR 11597, 1997, estabelece uma porcentagem máxima de 3,5%. Os resultados são apresentados na Tabela 3, 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, 2010, estabelece valores menores de 0,6 tanto para classificação TSR 10, quanto para TSR 20. Segundo análise dos resultados apresentados na Tabela 3 os, PB 259, PB 311, PB 312, PB 324, PB 355 e OS 22 apresentaram valores dentro do estabelecido pela norma, e para as amostras RRIM 600, RRIM 713, RRIM 901, RRIM 937 e RRIM 938 acima do máximo. Para os clones PB 314 e PB350 os valores aparecem no limite do máximo observando a variação do desvio padrão.

**Tabela 3.** Propriedades tecnológicas da borracha natural dos clones do Paraná

Amostras	Vr	N (%)	E.A (%)	Po	PRI (%)
<b>RRIM 600</b>	36,6±6,15	0,69±0,07	4,23±0,04	42,72±2,57	38,01±2,57
<b>PB 259</b>	60,5±8,06	0,47±0,07	6,02±0,54	42,84±1,73	52,88±1,37
<b>PB 311</b>	67,3±4,22	0,45±0,05	3,69±0,11	43,38±1,30	51,48±1,39
<b>PB 312</b>	72,8±5,64	0,37±0,03	3,29±0,05	45,98±3,08	54,54±3,70
<b>PB 314</b>	56,4±1,70	0,64±0,06	3,70±0,17	31,68±0,85	49,02±2,47
<b>PB 324</b>	56,9±3,91	0,33±0,04	5,62±0,09	35,30±1,13	49,39±1,80
<b>PB 350</b>	53,5±6,54	0,59±0,04	5,30±0,03	44,66±1,11	51,30±2,07
<b>PB 355</b>	50,1±4,15	0,47±0,04	4,25±0,11	39,60±1,34	44,28±1,90
<b>RRIM 713</b>	51,2±7,92	0,75±0,06	4,74±0,07	48,62±0,94	58,93±4,49
<b>RRIM 901</b>	-	0,82±0,04	3,61±0,09	65,40±3,06	59,53±2,91
<b>RRIM 937</b>	47,7±5,84	0,87±0,02	5,73±0,03	46,78±3,21	45,84±3,04
<b>RRIM 938</b>	21,3±4,01	0,73±0,03	5,04±0,09	21,22±0,47	20,47±3,21
<b>OS 22</b>	50,7±2,42	0,37±0,19	4,50±0,04	36,66±1,52	41,84±3,68

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

## 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, 2010, a borracha dos clones estudados pode ser classificada como sendo tecnicamente especificada (TSR) - coágulo de campo - classe 10 ou 20. Para os resultados das análises térmicas os clones têm temperatura de transição vítrea em cerca de  $-63$  °C; e apresentando uma boa estabilidade térmica até  $307$  °C em atmosfera inerte. As análises de caracterização espectroscópica mostraram que as amostras de clones estudados podem ser classificadas como um cis-1,4-poliisopreno.

Para teor de extrato acetônico e teor de nitrogênio os clones apresentaram valores satisfatórios quando comparado à norma e ao clone controle. O RRIM 938 foi o clone que apresentou valores abaixo do esperado, sendo exceção o teor de nitrogênio.

# V CONGRESSO BRASILEIRO DE HEVEICULTURA

## AGRADECIMENTO(S)

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

## REFERÊNCIAS

AGOSTINI, D. L. da S.; Caracterização dos Constituintes do Látex e da Borracha Natural que Estimulam a Angiogênese; 109 p.; Universidade Estadual Paulista – UNESP; Tese de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais Presidente Prudente/ SP; 2009.

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 ISO 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.

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; 106 p. ; Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos/ SP; 2002.

Realização



Organização



MEMBRO FUNDADOR DA ABRABOR