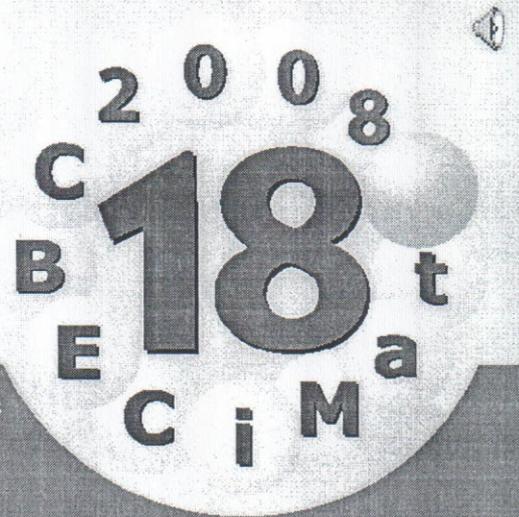


CBE CiMat

Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais

24 a 28 de Novembro 2008 • Porto de Galinhas • PE • Brasil



CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DA BORRACHA NATURAL DE CLONES IAC DA SÉRIE 400 DA CIDADE DE JAÚ EM SÃO PAULO

M. A. Martins (1,2), P. S. Gonçalves (2), L.H.C. Mattoso (1)

(1) Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação Agropecuária, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos/SP – mariaalice@cnpdia.embrapa.br, mattoso@cnpdia.embrapa.br,

(2) Instituto Agrônômico, Apta/IAC - Programa Seringueira, paulog@iac.sp.gov.br

RESUMO

A borracha natural é uma matéria-prima agrícola importante e estratégica para diversas indústrias. Visando o aumento da qualidade e da produção nacional, novos clones de seringueira estão em estudo. Foram selecionados, no Pólo regional Centro-Oeste em Jaú os clones IAC 400, IAC 401, IAC 402, IAC 403, IAC 404, IAC 407, IAC 408, IAC 409, IAC 416, IAC 417, e RRIM 600 (controle). O látex foi coletado, estabilizado e coagulado, sendo a borracha obtida lavada, laminada e seca. Os ensaios de TG/DTG foram feitos em atmosfera inerte e oxidativa a 10 °C/min, de 25 °C até 700 °C e os de DSC de -90 °C a 100 °C. Em atmosfera oxidativa ocorreu uma mudança no processo de degradação da borracha de um para três estágios, e uma redução na estabilidade térmica. Em aproximadamente 375 °C, a massa inicial foi reduzida a cerca de 50%. A transição vítrea ocorreu em cerca de -63 °C para todas as amostras.

Palavras-chave: Hevea, TG, DSC.

INTRODUÇÃO

A borracha natural é a matéria-prima agrícola essencial para a produção de uma grande variedade de produtos, sendo utilizada em diferentes tipos de indústrias. Visando o aumento da qualidade e da produção da borracha natural nacional, novos clones de seringueira (denominados clones da série IAC) estão em estudo segundo as suas características agrônômicas e propriedades tecnológicas, para o plantio em larga escala no Estado de São Paulo. A seringueira, pertencente ao gênero *Hevea*, da família Euphorbiaceae, tem a *Hevea brasiliensis* (Willd. ex A.D.C. de Juss.) Muell. - Arg. como espécie mais importante e maior fonte de borracha natural. Um parâmetro importante para a utilização da borracha é a estabilidade térmica, pois este parâmetro indica o comportamento do material no processamento industrial ⁽¹⁾.

Este trabalho teve como objetivo a caracterização térmica de clones nacionais de borracha natural da série IAC 400 da cidade de Jaú no Estado de São Paulo. Esta caracterização foi realizada através de ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e por termogravimetria (TG/DTG).

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram selecionados, no Pólo regional Centro-Oeste em Jaú os clones IAC 400, IAC 401, IAC 402, IAC 403, IAC 404, IAC 407, IAC 408, IAC 409, IAC 416, IAC 417, e RRIM 600 (controle), que vêm apresentando bom desempenho em experimentos de Avaliação em Pequena Escala do Instituto Agronômico (EAPes/IAC). As árvores foram sangradas com o sistema 1/2 S d/4 6d/7 (corte em meio espiral, sangradas duas vezes por semana, estimuladas com Etefon). Após a coleta, o látex dos diferentes clones foi coletado e estabilizado com NH₄OH para o transporte. No laboratório, o látex foi coagulado pela adição de solução de ácido acético 3 N. A borracha obtida passou por uma etapa de lavagem para remoção do ácido acético residual e em seguida foi laminada em um moinho aberto de dois rolos até uma espessura entre 2-3 mm, e levada para secar em uma estufa (temperatura entre 65-70 °C), por 24 horas.

A análise por termogravimetria foi realizada no equipamento Q500 da TA Instruments a partir da temperatura ambiente até 800 °C, em atmosfera inerte

(nitrogênio) e em atmosfera oxidativa com ar sintético, usando fluxo de 60 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Nos ensaios de DSC utilizou-se o equipamento Q100 da TA Instruments, com taxa de aquecimento de 10 °C/min na faixa de temperatura de -90 °C a 100 °C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A termogravimetria (TG) é uma técnica da análise térmica na qual a variação de massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura ⁽²⁾. A Figura 1 apresenta as curvas TG obtidas para as borrachas dos diferentes clones em atmosfera de nitrogênio. Observa-se que, em todos os casos, o processo de decomposição da borracha crua ocorreu em uma única etapa e que não ocorreu diferença significativa entre as amostras, indicando que há uniformidade térmica entre os clones ou uma limitação desta técnica na diferenciação das amostras selecionadas. Observa-se ainda que a temperatura inicial de decomposição é próxima a 300 °C, sendo que até esta temperatura ocorreu uma perda de massa de cerca de 3% em relação à massa inicial. A temperatura na qual 50% de decomposição da massa ocorre é considerada como um índice de estabilidade térmica do material ⁽³⁾, para as amostras estudadas vê-se que em aproximadamente 375 °C, em todos os casos, a massa inicial está reduzida a cerca de 50%, e que em 450 °C o resíduo é de aproximadamente 0,5 %.

Na termogravimetria derivada (DTG), as curvas são registradas a partir das curvas de TG e correspondem à derivada primeira da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt), que é registrada em função da temperatura ou do tempo ⁽²⁾. As curvas de DTG são apresentadas na Figura 1. Vê-se que a decomposição térmica ocorre em um estágio com pico de temperatura máxima em cerca de 375 °C em todos os casos. O ombro observado em torno de 435 °C é atribuído à decomposição mais lenta de cadeias poliméricas ou resíduos poliméricos altamente reticulados, freqüentemente observado em curvas de TG de borracha natural em atmosfera inerte ⁽⁴⁻⁶⁾. A área do pico sob a curva DTG é diretamente proporcional à variação de massa ⁽²⁾, e a partir dos resultados observamos que todas as amostras têm variação de massa similar.

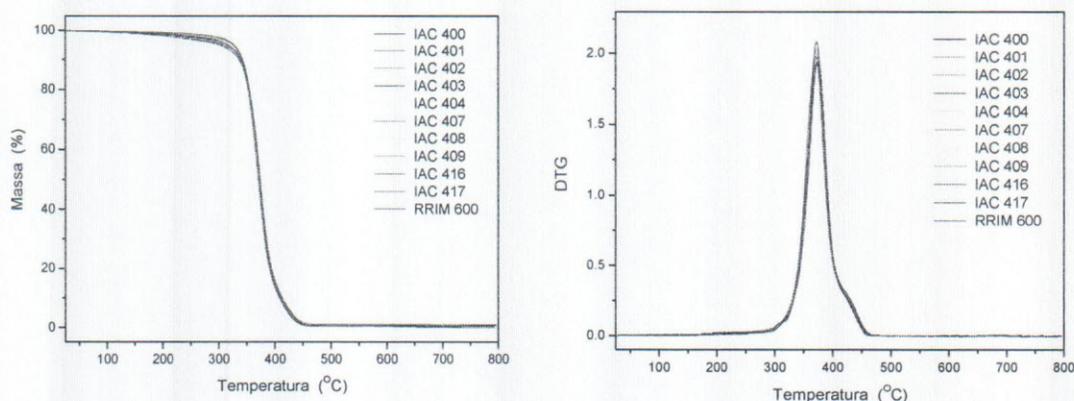


Figura 1 - Curvas de TG/DTG para a borracha natural dos clones da cidade de Jaú, razão de aquecimento de 10 °C/min, atmosfera de nitrogênio.

Em atmosfera oxidativa de ar sintético, Figura 2, observa-se que houve uma mudança no mecanismo de degradação. A decomposição da borracha natural em atmosfera termo-oxidativa ocorre, após uma perda de massa inicial, em três processos independentemente do clone. Considerando-se a perda de massa inicial de cerca de 3%, atribuída à eliminação de voláteis, a etapa inicial de degradação ocorre na temperatura de cerca de 265 °C para todas as amostras, sendo inferior à temperatura observada para as amostras ensaiadas em atmosfera de nitrogênio, para a mesma perda de massa de 3%. Na primeira etapa do processo de decomposição acontece a principal decomposição da borracha natural, esta etapa da decomposição ocorre até a temperatura de cerca de 375 °C para os clones IAC 401, 402 e RRIM 600 com perda de massa de cerca de 75% da sua massa inicial e na temperatura de cerca de 385 °C para o clones IAC 400 para a mesma porcentagem de perda de massa, sugerindo que este clone é termicamente mais estável. Em cerca de 350 °C os clones estudados apresentam uma perda de massa de cerca de 50% da sua massa inicial. A partir de 600 °C a porcentagem de resíduos é de cerca de 1%. Os resíduos podem ser atribuídos a óxidos, carbonatos, fosfatos e silicatos metálicos presentes na borracha ou impurezas da etapa da coleta do látex no campo.

A partir das curvas de DTG em atmosfera oxidativa, observa-se a mudança no processo de degradação da borracha de um estágio para três, Figura 2. Observa-se também que a principal etapa da degradação ocorre em velocidade semelhante para

todas as amostras uma vez que a largura dos picos é similar em todos os casos. O aparecimento de dois picos nas curvas em atmosfera oxidante indica a formação de produtos intermediários termicamente estáveis como produtos de carbonização, reticulação ou ciclização (3, 4, 7-9).

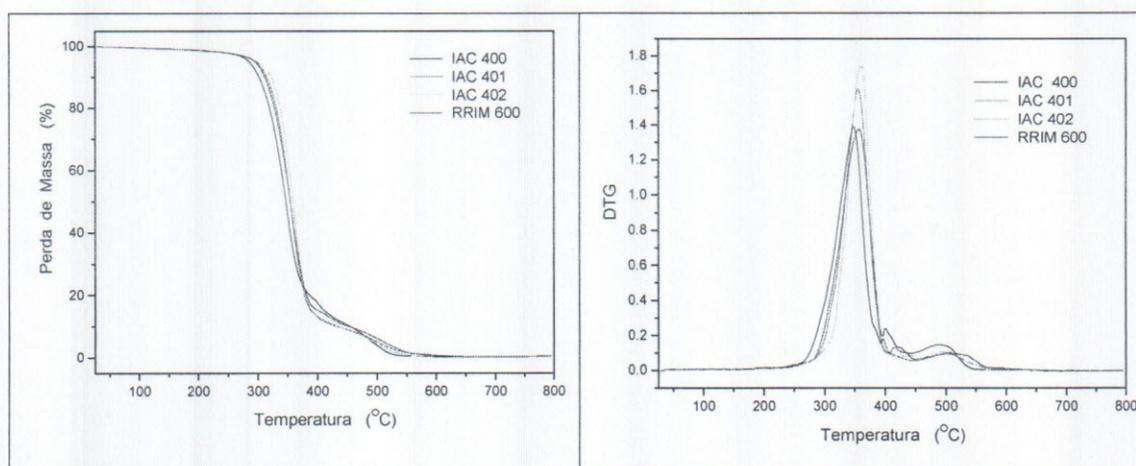


Figura 2 - Curvas de TG/DTG para a borracha natural dos clones da cidade de Jaú, razão de aquecimento de 10 °C/min, atmosfera de ar sintético.

Os resultados obtidos através da técnica de DSC são apresentados na Figura 3, sendo a transição observada atribuída à temperatura de transição vítrea (T_g). A temperatura de transição vítrea é aquela na qual se inicia o movimento de segmentos da cadeia da macromolécula. A passagem do estado vítreo, mais ordenado, para o estado menos ordenado é uma transição de segunda ordem, portanto um processo acompanhado de variação de capacidade calorífica da amostra. Quanto mais flexível for a cadeia, mais baixa a temperatura na qual isto irá ocorrer ⁽¹⁰⁾. A temperatura de transição vítrea (T_g) obtida através da técnica de calorimetria exploratória diferencial é acompanhada de uma mudança na capacidade de calor, mas não há mudança de entalpia ($\Delta H = 0$). A transição aparece, portanto, como uma descontinuidade na linha de base da curva DSC ⁽²⁾.

As curvas de DSC apresentaram uma mudança na linha base que corresponde à temperatura de transição vítrea da borracha natural em torno de -63 °C. As temperaturas de transição vítrea (T_g) obtidas através do DSC foram medidas através

da primeira derivada da curva, os valores da Tg encontrados são mostrados na Tabela 1, onde se observa que ocorreu pouca diferença nos valores de Tg entre os clones IAC da série 400. A partir dos resultados vê-se que o tipo de clone não influenciou nos valores obtidos para a transição vítrea e que todas as amostras de borracha apresentam capacidade de movimentação das cadeias poliméricas semelhante. Estes resultados indicam a uniformidade e homogeneidade de mobilidade molecular dos clones IAC.

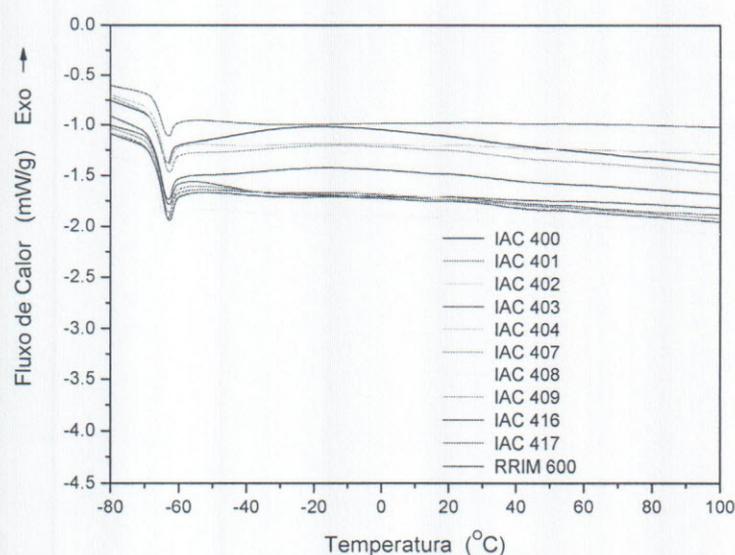


Figura 3 - Curvas de DSC para a borracha natural crua dos diferentes clones.

Tabela 1 – Temperatura de transição vítrea (Tg) para borracha natural crua de diferentes clones obtida por DSC.

Clones	Tg (°C)
IAC 400	-63,1
IAC 401	-63,1
IAC 402	-62,8
IAC 403	-62,9
IAC 404	-62,9
IAC 407	-62,9
IAC 408	-62,9
IAC 409	-62,5
IAC 416	-62,9
IAC 417	-62,9
RRIM 600	-62,7

CONCLUSÕES

Em atmosfera inerte os clones da série IAC 400 apresentaram boa termo estabilidade até cerca de 300 °C. Ocorreu uma mudança no processo de degradação da borracha de um estágio para três em função da mudança de inerte para oxidativa na atmosfera usada nos ensaios, sendo que as amostras mostraram maior termo-estabilidade em atmosfera inerte. A temperatura de transição vítrea obtida para a borracha natural foi em torno de -63 °C para todos os clones estudados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] - Gonçalves, P. S.; Silva, M.A; Aguiar, A T. E; Martins, M.A; Scaloppi Jr, E.; Ligia, L.R. L., *Scientia Agrícola*, **64**, 241, 2007.
- [2] - Canevarolo Jr., S. V, *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber Editora Ltda, São Paulo, 2004.
- [3] - Menon, A. R. R.; Pillai, C. K. S.; Nando, G. B., *Polym Degrad Stabil*, **52**, 265, 1996.
- [4] - Rippel, M. M., Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, IQ-UNICAMP, 2005.
- [5] - Li, S-D.; Yu, H. P.; Li, P. S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 1339, 2000.
- [6] - Sircar, A. K., *J. Thermal Anal.*, **49**, 293, 1997.
- [7] - Sircar, A. K., *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 71, 1977.
- [8] - Brazier, D. W., *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 437, 1980.
- [9] - Bhowmick, A. K.; Rampalli, S.; Gallagher, K.; Seeger, R.; McIntyre, D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1125, 1987.
- [10] - Murayama, T.; *Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material*, Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1978.

**THERMAL CHARACTERIZATION OF NATURAL RUBBER OF THE IAC 400
SERIES CLONES FROM JÁU CITY IN SÃO PAULO STATE.**

ABSTRACT

The natural rubber is an agricultural raw material for many important and strategic industries. Aiming at increasing the quality and national production, new clones of rubber trees are under study. IAC 400, IAC 401, IAC 402, IAC 403, IAC 404, IAC 407, IAC 408, IAC 409, IAC 416, IAC 417, and RRIM 600 (control) clones were selected in Jaú city. The latex was collected, stabilized and coagulated, and the rubber obtained was washed, laminated and dried. TG/DTG tests were made in inert and oxidative atmospheres from 25 °C to 700 °C at 10 °C/min, and DSC tests were made from -90 °C to 100 °C. The decomposition changes from a one step process to a three step process, when moving from an inert to an oxidative atmosphere, and occurred a reduction in thermal stability. In approximately 375 °C, the initial mass was reduced to about 50%. The glass transition temperature occurred at around -63 °C for all samples.

Key-words: Hevea, TGA, DSC.