



ESTUDO DO EFEITO DO MÉTODO DE COAGULAÇÃO NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DA BORRACHA NATURAL CRUA DE CLONES DA SÉRIE IAC 400.

Maria A. Martins^{1,2}, Paulo S. Gonçalves², Luiz H. C. Mattoso^{1*}

^{1*}Embrapa Instrumentação Agropecuária, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos/SP – mariaalice@cnpdia.embrapa.br, mattoso@cnpdia.embrapa.br, rogerio@cnpdia.embrapa.br; ²Instituto Agrônômico, Apta/IAC - Programa Seringueira, - paulog@iac.sp.gov.br

Effect of coagulation type on technological properties of raw natural rubber from IAC series 400 clones.

The aim of this work is to evaluate the influence of coagulation type on the Wallace plasticity (P_o), plasticity retention index (PRI), Mooney Viscosity (V_R), ash and nitrogen percentages, and acetic extract of the natural rubber from five new IAC series 400 Brazilian clones. The samples were naturally coagulated in the field and chemically coagulated using acetic acid. The results obtained indicated a strong influence of the coagulation type on the properties of the clones. Samples coagulated using acetic acid have shown Wallace plasticity, Mooney viscosity, acetic extract and nitrogen percentage higher than those naturally coagulated.

Introdução

Embora a seringueira seja originária do Brasil, hoje a produção de borracha natural no país é insuficiente para o consumo interno, levando à importação de cerca de 2/3 da borracha consumida no país. Visando o aumento da qualidade da borracha e da produção nacional, o Instituto Agrônômico (IAC) e a Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) desenvolvem projetos para o melhoramento genético de novos clones de seringueira com maior produtividade e qualidade do látex. Os novos clones de seringueira da série IAC estão em estudo segundo as suas características agrônômicas para o plantio em grande escala, e propriedades tecnológicas da borracha produzida [1, 2].

Em 2005, o Brasil atingiu a produção de 100 mil toneladas de borracha natural. Deste total, os seringais paulistas participaram com 60% da borracha produzida no país (60,04 mil ton), conferindo ao Estado de São Paulo a condição de primeiro produtor nacional de borracha natural. Os seringais paulistas são os mais produtivos do país, com produtividade média superior a 1.300 kg/borracha/ha/ano, sendo que, nas áreas em que há maior conhecimento tecnológico a produtividade é superior a 1.500 kg/ha/ano. Esta produtividade média coloca o Estado de São Paulo entre os mais produtivos do mundo quando comparado com as médias dos tradicionais países produtores: Tailândia (1.809 kg/há), Indonésia (670 kg/há) e Malásia (769 kg/há), sendo que estes três países juntos representam mais de 63% da produção mundial [3].

Este trabalho teve como objetivo a caracterização dos parâmetros tecnológicos de índice de retenção de plasticidade (PRI), plasticidade Wallace (P_o), viscosidade Mooney (V_R), extrato

acetônico, porcentagem de cinzas e nitrogênio em função do tipo de coagulação do látex dos novos clones nacionais de borracha natural da série IAC 400 do estado de São Paulo.

Experimental

Foram selecionadas, para este trabalho, amostras dos novos clones nacionais de borracha natural da série IAC 400 que vêm apresentando os melhores desempenhos em experimentos de Avaliação em Pequena Escala do Instituto Agronômico (EAPes) no Pólo Regional Nordeste Paulista na cidade de Mococa/São Paulo em relação à produção de látex, perímetro do caule e incremento do caule antes e após sangria, espessura de casca, número de anéis de vasos laticíferos, e à incidência de seca do painel. Os clones selecionados foram o IAC 405, 406, 410, 413, 420, e o clone RRIM 600, como testemunha.

O pólo na cidade de Mococa foi instalado em campo em maio de 1995, e a abertura dos painéis de sangria ocorreu em novembro de 2003. O experimento neste pólo é constituído de 80 novos clones distribuídos em quatro ensaios, cada ensaio é composto por 20 clones com três repetições e seis plantas por parcela, obedecendo ao delineamento de blocos ao acaso, sendo que desses 20 clones, três são testemunhas, comuns aos quatro ensaios.

Para o processamento das amostras de borracha coagulada naturalmente no campo, ou seja, cujo processo de coagulação é espontâneo e sem adição de qualquer reagente, os coágulos foram coletados e passaram por uma etapa de lavagem para remoção das sujeiras e impurezas e em seguida foram laminados em um moinho aberto de dois rolos até uma espessura entre 2-3 mm, e levados para secar em estufa na temperatura entre 65-70 °C.

Para o processamento das amostras de borracha com coagulação química usando ácido acético, o látex dos diferentes clones foi coletado e estabilizado com solução de NH₄OH comercial (4,7 mL NH₄OH para cada 100 mL de látex). As árvores foram sangradas com o sistema ½ S d/4 6d/7 (corte em meio espiral, sangradas duas vezes por semana, estimuladas com Etefon) por pincelamento do painel de sangria a cada 45 dias. No laboratório, o látex coletado foi coagulado pela adição de solução de ácido acético 3 mol/L. 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 caracterização da borracha, coagulada naturalmente e da coagulada com ácido acético, foi realizada através dos ensaios considerados padrões de acordo com a norma NBR 11597 [4]: índice de retenção de plasticidade (PRI), plasticidade Wallace (Po), viscosidade Mooney (V_R), porcentagem de nitrogênio, extrato acetônico (EA), e porcentagem de cinzas.

O viscosímetro Mooney foi usado na determinação da viscosidade das amostras. Neste aparelho um disco metálico envolve a amostra de borracha contida numa câmara rígida, mantida a temperatura de $100 \pm 0,5$ °C. O disco gira lentamente em uma direção durante um tempo de 4 minutos. A resistência oferecida pela borracha a esta rotação, medida em uma escala convencionada, é definida como a viscosidade Mooney da borracha. Para cada determinação foram preparados dois corpos de prova com cerca de 50 mm de diâmetro e 6 mm de espessura com um furo central de 8 mm. O plastímetro Wallace de pratos paralelos mede a plasticidade Wallace (P_0) da borracha como resposta a uma compressão constante em condições padrão de temperatura, tempo de ação da força de compressão, forma e peso do corpo de prova. A leitura é feita em unidades de escala Wallace. Foram preparados dez corpos de prova que foram divididos, ao acaso, em dois grupos de cinco. A plasticidade (P_0) foi determinada em 5 corpos de prova não degradados e em 5 degradados termicamente (140 °C por 30 minutos). O índice de retenção de plasticidade (PRI) é expresso em porcentagem e calculado a partir da expressão: $PRI = (P_{30} / P_0) \times 100$, onde P_0 = plasticidade e P_{30} = plasticidade após degradação térmica dos corpos de prova. O ensaio de teor de cinzas foi realizado em um forno tipo mufla, com cerca de 5 g de borracha seca cortada. A massa residual de cinza nos cadinhos foi pesada e o teor final de cinzas determinado. Para o extrato acetônico, cerca de 2 g de borracha foi colocado em um extrator tipo Soxhlet e a extração com acetona foi feita por 16 horas. O resultado é expresso em peso de extrato calculado sobre 100 g de borracha. A determinação do teor de nitrogênio foi realizada pelo método semimicro Kjeldahal. A porcentagem de nitrogênio foi calculada com base na porcentagem de proteína bruta (PB) através da expressão: % de nitrogênio = $\frac{\% PB}{6,25}$.

Resultados e Discussão

A plasticidade Wallace (P_0) está relacionada ao comprimento da cadeia de poliisopreno, sendo uma medida do estado de degradação da borracha, dá uma visão da microestrutura do material, e pode variar de clone para clone, e também entre as coletas [5, 6]. A norma ABNT [4] estabelece 30 unidades como valor mínimo para esta propriedade, abaixo do qual a borracha é considerada muito flexível. Segundo estudos realizados por Yip [7], os valores para a plasticidade dos clones da Malásia variam de 42-55 unidades. Os resultados obtidos neste trabalho para as amostras da cidade de Mococa mostraram que entre as amostras coaguladas naturalmente no campo, o clone IAC 410 é o que deve possuir a estrutura de cadeias poliméricas maiores e/ou com maior intercruzamento, por apresentar o maior valor médio de P_0 . Para as amostras coaguladas com

ácido acético, observa-se que os clones que apresentam maior valor de Po são o IAC 413 e o RRIM 600. Todos os clones apresentaram valor de Po acima do exigido pela norma brasileira e observa-se também que as amostras apresentaram valores de Po iguais ou superiores aos dos clones da Malásia, que são normalmente utilizados como padrão internacional. A Figura 1 mostra o efeito do tipo de coagulação sobre a plasticidade Wallace, observa-se o tipo de coagulação influencia de forma significativa esta propriedade, sendo que, em todos os casos, as amostras coaguladas com ácido acético apresentam valores superiores de plasticidade Wallace.

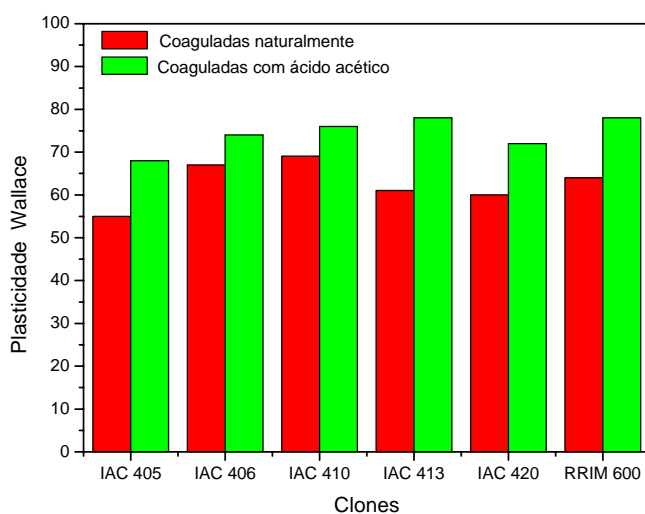


Figura 1 – Plasticidade Wallace da borracha natural dos clones IAC da série 400, cidade de Mococa.

A medida do índice de retenção de plasticidade (PRI) é outra propriedade largamente usada pela indústria e avalia a estabilidade da borracha natural, sob condições controladas de calor e/ou oxidação [4, 6]. Valores elevados de PRI indicam boas propriedades quanto ao envelhecimento, e ao aquecimento, o que leva a menor degradação termo-oxidativa. As especificações da norma brasileira [4] e do SMR (Standard Malaysian Rubber) [8] padronizam o valor de 60% como um mínimo necessário para todas as classes de borrachas. A partir dos resultados, Figura 2, observa-se que todas as amostras apresentaram valores de PRI igual ou acima deste mínimo exigido e que para as amostras coaguladas naturalmente, o clone que apresentou maior foi o IAC 420, indicando que a borracha deste clone apresenta uma maior resistência à degradação termo-oxidativa, e o que apresentou menor PRI foi o IAC 405. Para as coaguladas com ácido acético, entretanto, vê-se que o menor valor de PRI é apresentado pelo clone IAC 410 e o maior pelo IAC 405. Observa-se também que o tipo de coagulação não influenciou de forma sistemática esta propriedade. As variações do PRI nas borrachas de diferentes clones podem ser influenciadas pelas diferenças genéticas clonais e

por alterações nas condições climáticas que atuam diretamente na síntese dos constituintes não-borrachosos do látex coletado [9, 10].

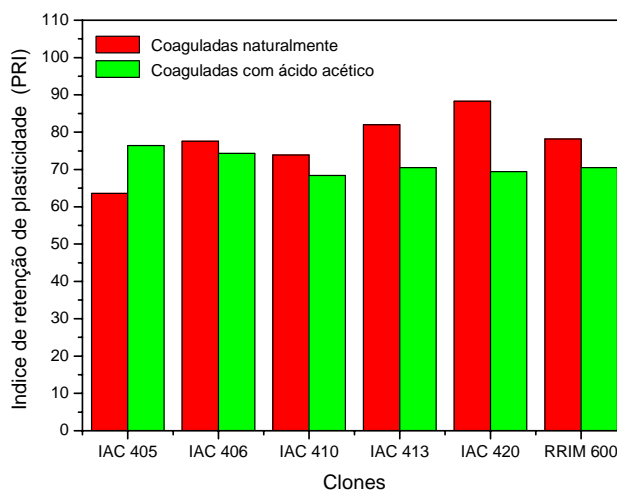


Figura 2 – Índice de retenção de plasticidade da borracha natural dos clones IAC da série 400, cidade de Mococa.

A viscosidade Mooney (V_R) varia de clone para clone devido a maior ou menor quantidade de constituintes não-borrachosos presentes, que influenciam as características da borracha, como por exemplo, na formação de ligações cruzadas. Para o processamento, borrachas com alta viscosidade Mooney requerem longos tempos de pré-mastigação ou a necessidade de incorporação de aditivos de alto custo para tornar o material processável. Por outro lado, borrachas muito flexíveis, com baixa viscosidade Mooney, praticamente não requerem mastigação, mas não podem ser submetidas a determinadas condições de processamento [9, 10]. A partir dos resultados obtidos para a viscosidade Mooney, Figura 3, verifica-se que para as amostras coaguladas naturalmente, o clone IAC 405 apresentou o menor resultado e o clone RRIM 600 o maior. Para as amostras coaguladas com ácido acético, os clones RRIM 600 e IAC 410 apresentaram os maiores valores e o clone IAC 420 o menor. O tipo de coagulação também influenciou esta propriedade, sendo que as amostras coaguladas com ácido acético apresentaram valores superiores de V_R em relação às amostras coaguladas naturalmente no campo.

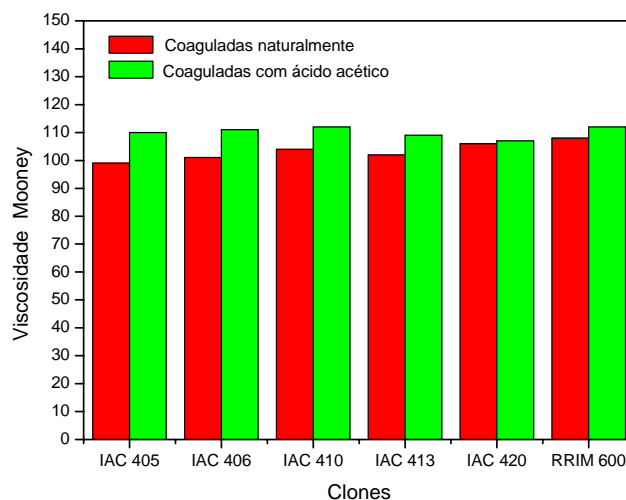


Figura 3 – Viscosidade Mooney da borracha natural dos clones IAC da série 400, cidade de Mococa.

Na borracha seca, a porcentagem de extrato acetônico (EA) pode variar de 2 a 5% [7], sendo que a porcentagem máxima estabelecida pela norma brasileira é de 3,5% [4]. O extrato consiste dos constituintes não-borrachosos, dos quais os lipídios são os principais componentes, e estão localizados ao redor das partículas de borracha no látex, tendo influência na estabilidade mecânica do látex e na estocagem em amônia. Uma composição típica de lipídios no látex de borracha natural consiste de 54% em lipídios neutros, 33% em glicolipídios e 14% em fosfolipídios. Valores de extrato acetônico fora dos limites de 2 a 5 % serão prejudiciais às propriedades finais da borracha vulcanizada. Ambos, o conteúdo e a composição dos lipídios podem variar com as condições ambientais [7]. Os lipídios associados à borracha podem atuar como plastificantes internos, sendo que, alto valor do extrato acetônico com consideráveis quantidades de lipídios pode induzir a baixos valores de P_o e V_R [11].

A partir dos resultados, Figura 4, vê-se que todas as amostras estão abaixo do limite máximo estabelecido pela norma brasileira. Vê-se também que de acordo com o trabalho realizado por Yip [7], os valores de extrato acetônico devem variar de 2 a 5%, e analisando os resultados obtidos vemos que para as amostras coaguladas naturalmente os valores de EA estão abaixo deste mínimo e para as coaguladas com ácido acético, o clone IAC 413 também mostrou EA abaixo de 2%, indicando que estas borrachas possuem baixo teor de lipídios e, portanto, pode apresentar altos valores de V_R e P_o , o que poderia explicar os resultados obtidos para estas propriedades. De acordo com a literatura [11] alto valor do extrato acetônico pode induzir a baixos valores de P_o e V_R , entretanto para os clones estudados, esta correlação é observada para o clone IAC 405, mas não é observado para o clone IAC 410, que apresenta o maior valor de EA. Comparando-se as amostras coaguladas naturalmente no campo e as coaguladas com ácido acético, Figura 4, vê-se que o tipo de

coagulação influenciou no valor de extrato acetônico. Em todos os casos as amostras coaguladas com ácido acético apresentam valor de EA maior.

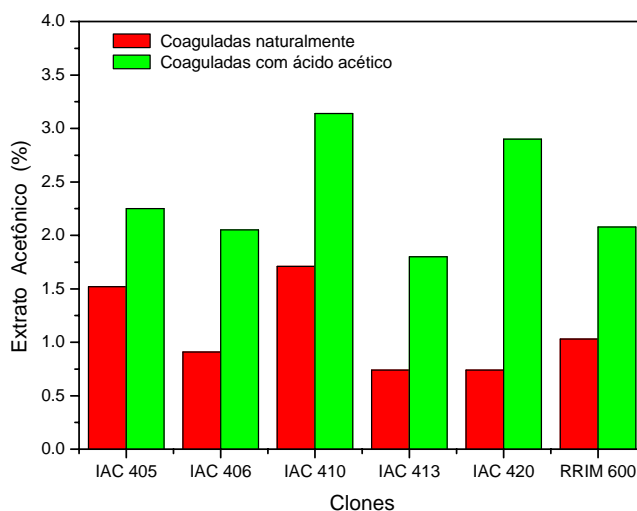


Figura 4 – Extrato acetônico da borracha natural dos clones IAC da série 400, cidade de Mococa.

O conteúdo de nitrogênio expressa o excesso ou a deficiência de substâncias nitrogenadas, as proteínas, que afetam as propriedades de resistência mecânica do produto final obtido depois da borracha processada e vulcanizada. Se houver excesso de substâncias nitrogenadas a borracha apresentará depois de processada, propriedades de resistência mecânica insatisfatórias [8, 11]. A deficiência destas substâncias nitrogenadas é também indesejável, pois neste caso a borracha poderá também exibir propriedades dinâmicas insatisfatórias. As borrachas de boa qualidade devem exibir teores de nitrogênio entre 0,2 e 0,6% [4, 7].

Dos resultados de porcentagem de nitrogênio, Figura 5, observa-se que os valores médios das amostras coaguladas naturalmente estão dentro da faixa estabelecida para uma borracha de boa qualidade. Observa-se ainda que para as amostras coaguladas com ácido acético, os clones IAC 405, 413, e 420 estão acima do limite estabelecido pela norma. A porcentagem de nitrogênio talvez seja a propriedade mais afetada pelo tipo de coagulação devido à etapa de adição de amônia dentro ao procedimento experimental realizado para a coagulação com ácido acético. A Figura 5 mostra uma comparação entre as amostras coaguladas naturalmente no campo e as coaguladas com ácido acético, onde se vê, em todos os casos, que o tipo de coagulação influencia de forma significativa o resultado da porcentagem de nitrogênio, sendo que as amostras coaguladas com ácido acético apresentam valores superiores ao das coaguladas naturalmente.

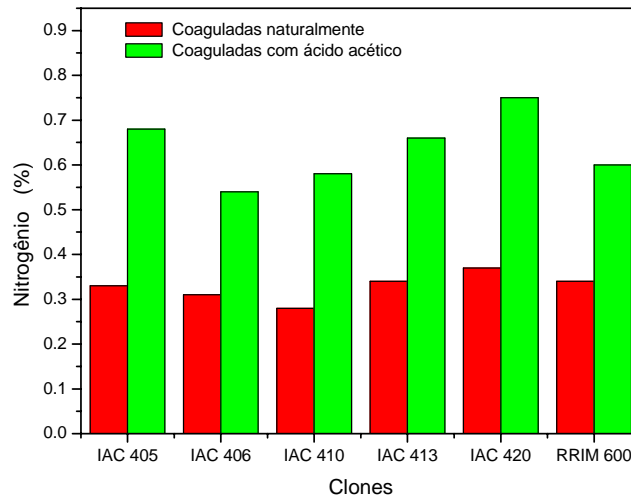


Figura 5 – Porcentagem de nitrogênio da borracha natural dos clones IAC da série 400, cidade de Mococa.

O teor de cinzas reduz a borracha a somente os componentes inorgânicos não decompostos à temperatura de aproximadamente 550 °C, enquanto todas as substâncias de natureza orgânica são decompostas nesta temperatura. O excesso de cinzas pode reduzir as propriedades dinâmicas do produto vulcanizado, e influenciar negativamente as propriedades de envelhecimento [12]. A matéria orgânica decomposta no solo contém quantidades variáveis de elementos minerais, como o N, P, Mg, Ca, S, e micronutrientes, que podem ser avaliados pela medida do teor de cinzas. Os valores de porcentagens de cinzas encontrados na literatura estão na faixa de 0,1 a 0,9% e representam os constituintes inorgânicos presentes na borracha que dependem de fatores ambientais e genéticos, intrínsecos de cada clone [13]. O teor de cinzas pode ser influenciado pelo o método de coleta e de coagulação do látex, uma vez que a presença de sujeiras ou impurezas podem ser eliminada quando o látex das amostras é coletado para ser coagulado em laboratório.

Analisando os resultados obtidos para as amostras coaguladas naturalmente, vê-se que os valores para a porcentagem de cinzas estão dentro do reportado na literatura, entretanto os clones IAC 405, 410, e 413 mostram valores que excederam o valor de 0,5% de cinzas que é valor máximo recomendado pela norma brasileira [4] e pelo SMR [8] para borrachas de boa qualidade. Para as amostras coaguladas com ácido acético, resultado semelhante é observado, sendo que os clones IAC 410 e 420 apresentaram valor acima do limite da norma. A Figura 6 mostra uma comparação entre as amostras coaguladas naturalmente no campo e as coaguladas com ácido acético, onde se vê que, ao contrário do esperado, que o tipo de coagulação não tem um efeito sistemático no valor da porcentagem de cinzas.

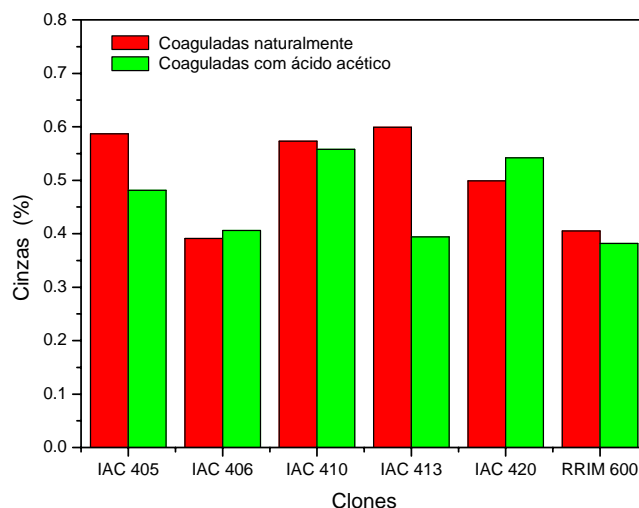


Figura 6 – Porcentagem de cinzas da borracha natural dos clones IAC da série 400, cidade de Mococa.

Conclusões

O tipo de coagulação influenciou as propriedades de plasticidade Wallace (Po), viscosidade Mooney (V_R), extrato acetônico (EA) e porcentagem de nitrogênio, com as amostras coaguladas quimicamente com ácido acético apresentando valores superiores em relação às amostras coaguladas naturalmente no campo. As propriedades de índice de retenção de plasticidade (PRI) e porcentagem de cinzas não foram influenciadas de forma sistemática pelos tipos de coagulação estudados.

Todos os novos clones da série 400 apresentaram as propriedades tecnológicas dentro dos valores exigidos pela norma brasileira para uma borracha de boa qualidade, e comparável aos valores dos clones da Malásia, que são normalmente utilizados como padrão internacional.

Agradecimentos

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

Referências Bibliográficas

1. P.S. Gonçalves; A.L.M. Martins; E.L. Furtado; R. Sambugaro; E.L. Ottati; A.A. Ortolani; G. Godoy Jr. *Pesq. Agropec. Bras.* 2002, 37, 131.
2. P.S. Gonçalves, N. Bortoletto; E.L. Furtado; R. Sambugaro; O.C. Bataglia *Pesq. Agropec. Bras.* 2001, 36, 589.
3. www.iac.sp.gov.br - acessado em 16/04/2007.
4. ABNT NBR 11597/1996 – Borracha Natural.
5. D.R. Burfield; S.N. Gan *J Polym Sci: Polym Chem* 1975, 13, 2725.
6. F. Bonfils; A. Flori; S. Beuve *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 74, 3078.

7. E. Yip *J. Natural Rubber Research* 1990, 5, 52.
8. Rubber Research Institute of Malaysia Revisions to Standard Malaysian Rubber Scheme, SMR Bulletin 9, 1979.
9. R.B. Moreno; M. Ferreira; P.S. Gonçalves; L.H.C. Mattoso *Pesq. Agropec. Bras.* 2003, 38, 583.
10. M. Ferreira; R.B. Moreno; P.S. Gonçalves; L.H.C. Mattoso *Rubber Chem. Technol.* 2002, 75, 171.
11. E. Yip; A. Subramaniam *J Rubber Res. Institute Malaysia* 1985, 32, 347.
12. R.B. Moreno; M. Ferreira; P.S. Gonçalves; L.H.C. Mattoso *Scientia Agrícola* 2005, 62, 122.
13. E.A. Hwee; Y. Tanaka *Trends Polym Sci* 1993, 3, 493.