

PATROCINADORES

PLATINUM

Braskem

BR PETROBRAS

GOLDEN

Dow

SILVER

UNION

EMIC

POLIMATE

SABIC Innovative Plastics

سابك
sabic

EXPOSITORES

SENIOR

AX Plásticos

UNION

MASTER

altmann

BRUKER

CCDM

NRPP

ppg cem

EDG

EDWARDS

EMIC

flowscience

NETZSCH

Parabor

PerkinElmer
For the Better

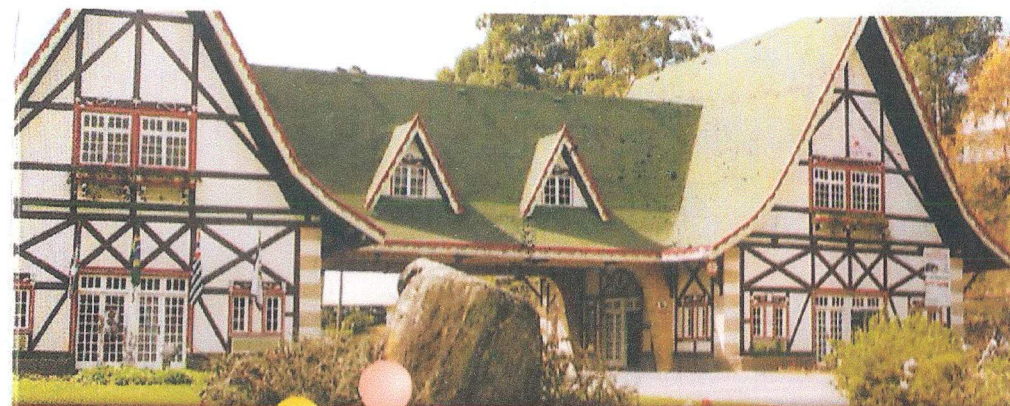
POLIMATE

ReoTerm
INSTRUMENTOS CIENTÍFICOS
PrestLabo

SABIC Innovative Plastics

سابك
sabic

SHIMADZU

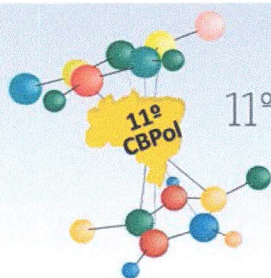


ISSN 2176-012

11º CONGRESSO
BRASILEIRO DE
POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP





11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP

AVALIAÇÃO TÉRMICA DA BORRACHA NATURAL CRUA E VULCANIZADA DE DIFERENTES CLONES

Maria A. Martins^{1*}, Rogério M. B. Moreno¹, Paulo S. Gonçalves², Luiz H. C. Mattoso¹

1 - Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, C.P.741, CEP: 13. 560-970, São Carlos-SP, mariaalice@cnpdia.embrapa.br*

2 - Instituto Agrônômico-IAC, Campinas-SP, paulog@iac.sp.gov.br

Resumo: O aumento do plantio da seringueira [*Hevea brasiliensis* (Willd. ex Adr. de Jus.) Muell. - Arg] tem uma grande importância sócio econômica devido a sua ampla utilização industrial. A Embrapa Instrumentação e o Instituto Agrônômico (IAC) desenvolvem projetos no Estado de São Paulo na área de melhoramento genético para obtenção de novos clones de seringueira visando o estudo da qualidade do produto pós-colheita e o aprimoramento de tecnologias para auxiliar os produtores e beneficiadores de borracha natural. Neste trabalho, o comportamento térmico da borracha crua e da vulcanizada de novos clones do IAC 35, IAC 300 e do clone RRIM 600 (controle) foi avaliada pela técnica de TG/DTG. As amostras foram quimicamente coaguladas com ácido acético. Os resultados demonstraram que não houve diferenças no comportamento térmico entre borracha natural crua e a vulcanizada dos diferentes clones estudados.

Palavras-chave: TG, clone, borracha natural.

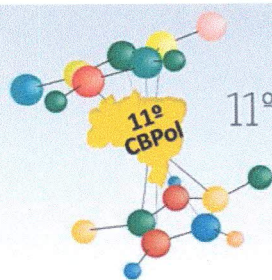
Thermal evaluation of raw and vulcanized natural rubber from different clones

Abstract: The increase of the planting of rubber tree [*Hevea brasiliensis* (Willd. ex Adr. de Juss.) Muell. - Arg.] has a great socio economic importance due to its wide industrial use. Embrapa Instrumentation and Agronomic Institute IAC have been studied new promising clones of rubber tree for the cultivation in the São Paulo State. In this work, thermal behavior of raw and vulcanized natural rubber from new clones of the IAC 35, IAC 300 and from RRIM 600 clone (control) has been evaluated by TGA/DTG technique. The samples were chemically coagulated using acetic acid. The results have shown that there are no differences in the thermal behavior among raw and vulcanized natural rubber from different clones studied.

Keywords: TGA, clone, natural rubber.

Introdução

A borracha natural é uma importante matéria-prima agrícola, sendo indispensável na produção de muitos artigos essenciais. A necessidade de novas variedades clonais de seringueira, que sejam adaptáveis a diferentes regiões do Brasil é fundamental para o sucesso da heveicultura nacional [1]. Um clone é formado por um grupo de plantas obtidas através da propagação vegetativa de uma planta matriz, e todas as árvores possuem a mesma constituição genética, responsável por sua uniformidade [2]. O termo clone é empregado porque as variedades selecionadas são



11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP

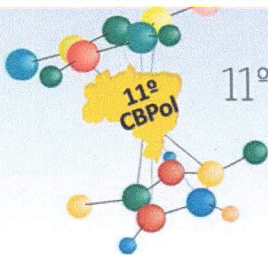
propagadas por enxertia, que é um dos métodos de clonagem de plantas, possibilitando a formação de plantações uniformes, com bom desenvolvimento, alta produtividade e outras características de interesse. Em geral, os clones recebem o nome da instituição de origem, sob forma de sigla, seguido após um espaço, de um número de série designado pelo melhorista responsável [3].

Modernamente, a borracha natural é consumida de duas formas: como borracha laminada (seca) e como borracha na forma coloidal (látex) em concentração elevada. Na forma laminada, a borracha crua é formulada e vulcanizada [4]. A formulação com outros constituintes ou aditivos e a vulcanização é que a torna aplicável para a maioria dos processos industriais, e ao resultado desta mistura é dado o nome de composto de borracha. Através da vulcanização consegue-se transformar as propriedades plásticas da borracha, eliminar sua sensibilidade ao calor e obter um corpo elástico capaz de retomar suas dimensões primitivas depois de uma deformação, mesmo em condições extremas de temperatura [5, 6].

A análise por termogravimetria (TG) foi realizada neste trabalho para avaliar a estabilidade térmica das borrachas cruas e da vulcanizada dos clones IAC 35, IAC 300 e RRIM 600. O comportamento térmico é importante para a determinação das etapas de formulação e processamento da borracha. A TG é uma técnica na qual a variação de massa é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura [7].

Experimental

A coleta do látex de borracha natural foi realizada no Pólo Regional de Votuporanga/SP da Agência Paulista de Tecnologia do Agronegócio. As árvores foram sangradas com o sistema $\frac{1}{2}$ 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 estabilizado com NH_4OH 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 (65-70 °C), por 24 horas. Foram coletadas amostras de látex dos clones IAC 300, IAC 35, e



do clone RRIM 600 como testemunha, pois este clone já é recomendado para o plantio em larga escala no Estado de São Paulo [8, 9].

A formulação foi realizada em um moinho aberto de dois rolos da marca Parabor modelo EQ-ML. As condições de processamento foram: temperatura de 70 °C, velocidade de rotação de 75 rpm e tempo de mistura de 15 minutos, conforme composição mostrada na Tabela 1. Após vinte e quatro horas, realizou-se a vulcanização na temperatura de 145 °C, pressão de aproximadamente 4 MPa, em uma prensa Schwing Siwa durante 5 minutos.

A análise por termogravimetria foi realizada no equipamento Q500 da TA Instruments a partir da temperatura ambiente até 700 °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.

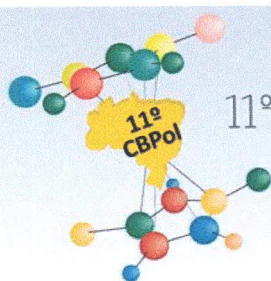
Tabela 1 – Composição básica para formulação da borracha natural

Componentes	Quantidade (pcr)
Borracha natural	100
Ácido esteárico	3
Óxido de zinco	5
Óleo de processamento	5
Negro de fumo	10
Acelerador (M.B.T.S.*, T.M.T.D.**)	2
Antioxidante (Banox)	1
Enxofre	2,5

*Disulfeto de Mercaptobenzotiazol,** Dissulfeto de tetra metil tiuram

Resultados e Discussão

O comportamento térmico da borracha crua e da vulcanizada dos clones IAC 300, IAC 35 e RRIM 600 em atmosfera inerte é apresentado na Fig. 1-A. Observa-se que não houve uma mudança no mecanismo de degradação após a vulcanização. O processo de decomposição da borracha ocorre em uma única etapa e não há diferença significativa no perfil das curvas entre as amostras. Observa-se ainda que a temperatura inicial de decomposição para a borracha crua é cerca de 20% superior a



11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP

da borracha vulcanizada, indicando que esta possui maior estabilidade térmica. A diferença na porcentagem de resíduos entre as amostras de borracha crua, cerca de 1%, e vulcanizada, 13%, está relacionada com os aditivos usados na etapa de formulação.

Em atmosfera termo oxidativa, vê-se que a mudança no mecanismo de degradação é semelhante para a borracha crua e para a borracha vulcanizada, que ocorre em três etapas, após uma perda de massa inicial em todos os casos, Fig. 1-B. Até aproximadamente 200 °C todas as amostras apresentaram o mesmo comportamento. A partir desta temperatura inicia-se o primeiro processo de degradação e em cerca de 400 °C vê-se que a perda de massa da borracha crua é cerca de 10% maior que a da borracha vulcanizada em relação a massa inicial, indicando que, nesta faixa de temperatura, a vulcanização aumentou a estabilidade térmica da borracha. Observa-se também que a diferença no teor de resíduos entre a borracha crua e a vulcanizada diminuiu em relação ao observado em atmosfera inerte.

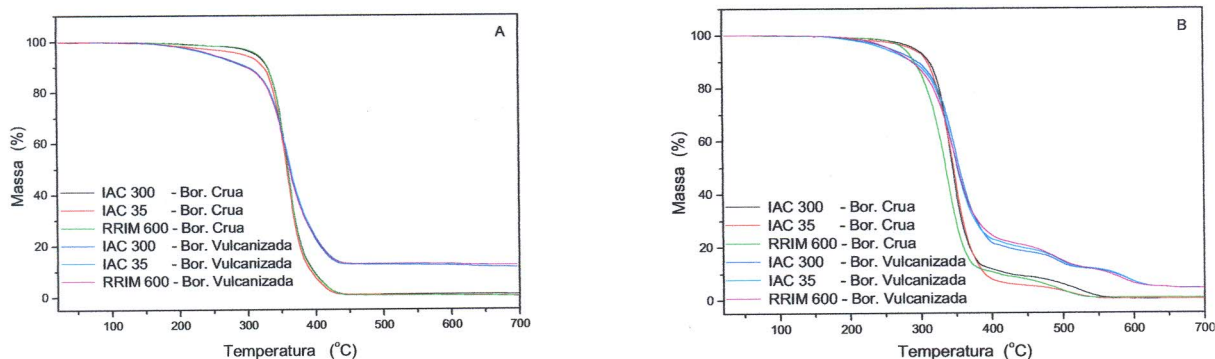
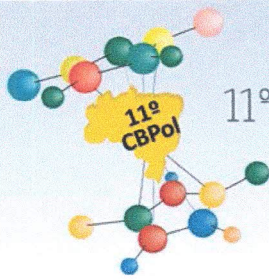


Figura 1 – Curvas de TG para a borracha natural crua e vulcanizada de diferentes clones em (A) atmosfera de nitrogênio e (B) em atmosfera de ar, razão de aquecimento de 10 °C/min.

As curvas de DTG para a borracha natural formulada e vulcanizada dos clones da série IAC e para o clone RRIM 600 em atmosfera inerte de nitrogênio são apresentadas na Fig. 2-A. Vê-se que a decomposição térmica ocorre em um estágio com pico de temperatura máxima em cerca de 360 °C em todos os casos. Observa-se que não houve uma mudança no mecanismo de degradação



11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP

com a vulcanização. O ombro observado em torno de 420 °C é atribuído à decomposição mais lenta de cadeias poliméricas ou resíduos poliméricos reticulados [10].

Os resultados em atmosfera termo oxidativa são apresentados na Figura 2-B, vê-se que a mudança de uma para três etapas no mecanismo de degradação para a borracha vulcanizada é mais acentuada que para a borracha crua, com picos nas curvas de DTG mais definidos e com valores de temperatura máxima superiores aos da borracha crua indicando maior estabilidade térmica após a vulcanização. Até aproximadamente 200 °C todas as amostras apresentaram o mesmo comportamento térmico. Observa-se também que em atmosfera oxidativa a temperatura máxima de decomposição na primeira etapa do processo varia entre os clones para a borracha natural crua e que esta variação não é observada de forma acentuada após o processo de formulação e vulcanização.

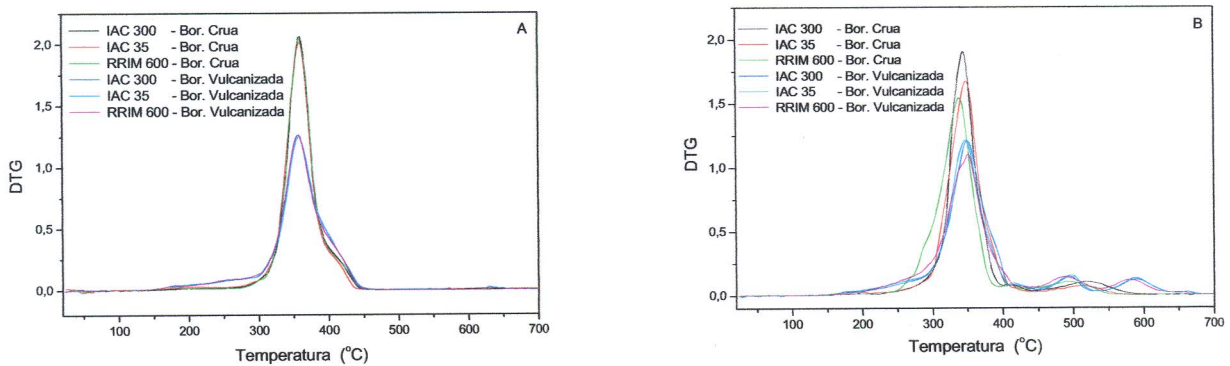
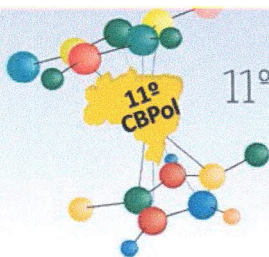


Figura 2 – Curvas de DTG para a borracha natural formulada e vulcanizada de diferentes clones em (A) atmosfera de nitrogênio, e em (B) atmosfera de ar, razão de aquecimento de 10 °C/min.

Conclusões

O comportamento térmico em atmosfera inerte é o mesmo para todas as amostras estudadas. O processo de decomposição ocorreu em uma única etapa em atmosfera inerte e não existe diferença significativa entre as amostras, indicando uniformidade térmica entre os clones avaliados. Em atmosfera oxidativa, observou-se mudança no processo de degradação da borracha de um estágio para três em todos os casos.



11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FAPESP e Capes pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

1. P. S. Gonçalves; J. R. B. Marques, Clones de seringueira: Influência dos fatores ambientais na produção e recomendação In *Seringueira*, Epamig, Belo Horizonte, 2008.
2. A. B. Arope; A. B. M. Nor; T. P. Hua, *Rubber Owner's Manua*”, Rubber Res. Inst., Kuala Lumpur, 1983.
3. J. F. C. Benesi in: Anais do Ciclo de Palestras sobre a Heveicultura Paulista, Barretos, 1999, p.92
4. P. S. Gonçalves; N. Bortoletto; E. L. Furtado; R. Sambugaro; O. C. Bataglia *Pesq. Agropec. Bras.*, 2001, 36, 589.
5. H. M. Costa; L. Y. Visconte; R. C. R. Nunes; C. R. G. Furtado *Polímeros*, 2003, 12, 125
6. L. Y. Visconte; A. F. Martins; R. C. R. Nunes; , J. C. M. Suarez *Polímeros*, 2001, 11, 76
7. S. V. Canevarolo Jr., *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber Editora Ltda, São Paulo, 2004
8. P. S. Gonçalves; O. C. Bataglia; A. A. Ortolani; F. S. Fonseca, *Manual de Heveicultura para o Estado de São Paulo*, Instituto Agrônômico de Campinas, Campinas, 1998
9. Manual CATI – “A cultura da Seringueira para o Estado de São Paulo” – (CATI) Coordenadoria de Assistência Técnica Integrada, Campinas/Brasil, nº 72, 1999
10. M. M. Rippel, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, IQ-UNICAMP, 2005