

ISSN 2175-8395

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

**REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

**ANAIS DO VI WORKSHOP – 2012**

Maria Alice Martins  
Morsyleide de Freitas Rosa  
Men de Sá Moreira de Souza Filho  
Nicodemos Moreira dos Santos Junior  
Odílio Benedito Garrido de Assis  
Caue Ribeiro  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

**Editores**

Fortaleza, CE  
2012

## Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

### **Embrapa Instrumentação**

Rua XV de Novembro, 1452,  
CEP 13560-970 – São Carlos, SP  
Fone: (16) 2107-2800  
Fax: (16) 2107-2902  
<http://www.cnpdia.embrapa.br>  
E-mail: [sac@cnpdia.embrapa.br](mailto:sac@cnpdia.embrapa.br)

### **Embrapa Agroindústria Tropical**

Rua Dra. Sara Mesquita, 2270,  
CEP 60511-110 – Fortaleza, CE  
Fone: (85) 3391-7100  
Fax: (85) 3391-7109  
<http://www.cnpat.embrapa.br>  
E-mail: [sac@cnpat.embrapa.br](mailto:sac@cnpat.embrapa.br)

### **Comitê de Publicações da Embrapa Instrumentação**

Presidente: João de Mendonça Naime  
Membros: Débora Marcondes Bastos Pereira Milori, Washington Luiz de Barros Melo, Sandra Protter Gouvêa, Valéria de Fátima Cardoso.  
Membro suplente: Paulo Sérgio de Paula Herrmann Júnior

### **Comitê de Publicações da Embrapa Agroindústria Tropical**

Presidente: Antonio Teixeira Cavalcanti Júnior  
Secretário-Executivo: Marcos Antonio Nakayama  
Membros: Diva Correia, Marlon Vagner Valentim Martins, Arthur Cláudio Rodrigues de Souza, Ana Cristina Portugal Pinto de Carvalho, Adriano Lincoln Albuquerque Mattos e Carlos Farley Herbster Moura

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto

Capa: Mônica Ferreira Laurito, Pedro Hernandes Campaner

Imagens da capa:

Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus Loures Mourão, Viviane Soares

Imagem de MEV de Eletrodeposição de cobre – Luiza Maria da Silva Nunes, Viviane Soares

Imagem de MEV de Colmo do sorgo – Fabrício Heitor Martelli, Bianca Lovezutti Gomes, Viviane Soares

Imagem de MEV-FEG de HPMC com nanopartícula de quitosana – Marcos Vinicius Lorevice, Márcia Regina de Moura Aouada, Viviane Soares

Imagem de MEV-FEG de Vanadato de sódio – Waldir Avansi Junior

Imagem de MEV de Fibra de pupunha – Maria Alice Martins, Viviane Soares

1ª edição

1ª impressão (2012): tiragem 300

#### **Todos os direitos reservados.**

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº. 9.610).

#### **CIP-Brasil. Catalogação na publicação.**

**Embrapa Instrumentação**

---

Anais do VI Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio 2012 – São Carlos: Embrapa Instrumentação; Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2012.

Irregular

ISSN: 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Rosa. Morsyleide de Freitas. III. Souza Filho, Men de Sá Moreira de. IV. Santos Junior, Nicodemos Moreira dos. V. Assis, Odílio Benedito Garrido de. VI. Ribeiro, Caue. VII. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. VIII. Embrapa Instrumentação. IX. Embrapa Agroindústria Tropical.



---

## AVALIAÇÃO DA BORRACHA NATURAL DO CLONE RRIM 600 PARA APLICAÇÃO EM NANOCOMPÓSITOS

---

Maria Alice Martins<sup>1\*</sup>, Rogério M. B. Moreno<sup>1</sup>, Paulo S. Gonçalves<sup>2</sup>, Luiz H. C. Mattoso<sup>1</sup>  
Mariselma Ferreira<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Embrapa Instrumentação/CNPDI/LNNA, \*mariaalice@cnpdia.embrapa.br

<sup>2</sup>Instituto Agronômico/Apta/IAC - Programa Seringueira - paulog@iac.sp.gov.br

<sup>3</sup>Universidade Federal do ABC/CCNH, mariselma.ferreira@ufabc.edu.br

**Projeto Componente:** PC4

**Plano de Ação:** PA4

---

### Resumo

O desenvolvimento de nanomateriais a partir da borracha natural é de grande interesse atualmente para diversos segmentos da indústria. Este trabalho teve como objetivo a caracterização do látex e da borracha natural do clone RRIM 600 visando sua aplicação em nanocompósitos. A borracha natural do clone RRIM 600 apresentou desempenho dentro dos valores estabelecidos na norma brasileira podendo ser considerada de boa qualidade e adequada para aplicação em nanomateriais. Apresentou boa estabilidade térmica em atmosfera inerte e oxidativa, sendo que em atmosfera oxidativa ocorreu uma mudança no processo de degradação da borracha de um para três estágios, e uma redução na estabilidade térmica.

**Palavras-chave:** Borracha natural, propriedades tecnológicas, RMN, FTIR

---

### Introdução

Nanocompósitos são materiais multifásicos nos quais uma das fases possui dimensões nanométricas em pelo menos um dos eixos geométricos das partículas. Devido à sua estrutura nanométrica, essa nova classe de materiais pode apresentar propriedades únicas [1]. Entre os materiais de interesse para a área de nanocompósitos está a borracha natural (*Hevea brasiliensis*), que é uma importante matéria-prima agrícola. Atualmente, o desenvolvimento de nanomateriais a partir deste produto renovável é de grande interesse para diversos segmentos da indústria. O látex extraído da *Hevea brasiliensis* é um sistema coloidal, no qual dois tipos de partículas predominam: as de borracha e as de lutóides (não-borracha). As partículas de borracha (poli-cis isopreno) constituem 30-45% do látex total, as partículas “não-borracha” 3-5% e os 50% restantes, é água [2]. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo a caracterização do

látex e da borracha natural do clone RRIM 600 visando aplicação em nanocompósitos.

---

### Materiais e métodos

A coleta do látex foi realizada no período da manhã no Pólo Regional do Centro-Norte em Pindorama, São Paulo. O látex foi estabilizado com solução de NH<sub>4</sub>OH (4,7 mL NH<sub>4</sub>OH para cada 100 mL de látex) para o transporte. As árvores foram sangradas com o sistema ½ S d/4 6d/7. A borracha obtida 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.

Os ensaios de conteúdo de borracha seca (DRC), sólidos totais (ST) no látex, índice de retenção de plasticidade (PRI), plasticidade Wallace (P<sub>o</sub>), viscosidade Mooney (V<sub>R</sub>), extrato acetônico (EA), e porcentagem de nitrogênio foram realizados de acordo com norma NBR

11597 [3]. Análise química elementar foi realizada através da técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES), em um equipamento VISTA PRO Radial. Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR) foi feita no equipamento Perkin Elmer, modelo Paragon 1000. Ressonância Magnética Nuclear foi realizada através da técnica de  $^{13}\text{C}$  RMN no estado sólido com aplicação de um pulso e sem rotação da amostra no ângulo mágico em um espectrofotômetro Varian Inova 400 com campo de 9.4 T. 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

O DRC representa a quantidade de borracha seca existente no látex e reflete a sua regeneração no interior dos vasos laticíferos, sendo sua composição contém mais de 90% de poli(cis-1,4 isopreno). O clone RRIM 600 apresentou DRC de  $28,5 \pm 0,1$  e teor de sólido de totais de  $40,6 \pm 0,9$ . Yip [4] classificou 43 clones da região da Malásia de acordo com seu valor de DRC. Valores entre 31-34% estão abaixo da média, entre 34-38% estão dentro da média, entre 38-41% dão considerados acima da média, e maiores que 41% são considerados de alto DRC. Considerando esta classificação, o clone RRIM 600 tem DRC abaixo da média.

A borracha do clone RRIM 600 apresentou valores de extrato acetônico e nitrogênio dentro dos valores estabelecidos pela norma [3], Tabela 1. Na borracha seca, a porcentagem de extrato acetônico pode variar de 2 a 5%, sendo a porcentagem máxima estabelecida pela norma brasileira é de 3,5% [3], este extrato consiste dos constituintes não-borrachosos, dos quais os lipídios são os principais componentes. A norma brasileira estabelece como 0,6% o valor máximo para o teor de nitrogênio de uma borracha de boa qualidade. As substâncias nitrogenadas são compostas de proteínas, aminoácidos e bases nitrogenadas e, estão presentes na borracha natural tanto na fase borracha como na fase soro do látex.

A plasticidade Wallace (Po) está relacionada ao comprimento da cadeia de poliisopreno, sendo uma

medida do estado de degradação da borracha e fornece uma visão da microestrutura do material. A norma ABNT estabelece 35 unidades como valor mínimo para esta propriedade, abaixo do qual a borracha é considerada muito flexível. A medida do PRI, cujo valor mínimo estabelecido é 60 %, avalia a estabilidade da borracha, sob condições controladas de calor e/ou oxidação. A partir dos resultados apresentados na Tabela 1, observa-se que a borracha do clone RRIM 600 está acima do valor estabelecido para Po e PRI. Yip [4] estudou a viscosidade Mooney de 43 clones da Malásia e encontrou valores de viscosidade média entre 55-83 unidades para os clones denominados Classe I e entre 46-78 para os Classe II. Os obtidos neste trabalho estão acima dos apresentados pelos clones da Malásia, indicando que a borracha estudada pode ser classificada como rígida ou dura.

Tabela 1 – Propriedades tecnológicas da borracha do clone RRIM 600.

Propriedade	Média	C V. (%)
Viscosidade Mooney ( $V_R$ )	109	8
Plasticidade Wallace ( $P_O$ )	60	13
Índice de Retenção de Plasticidade (PRI)	72	11
Extrato Acetônico (EA)	3,1	19
Nitrogênio (%N)	0,5	29

O resultado da determinação do teor de micro e macro elementos presentes na borracha natural é apresentado na Tabela 2. O potássio, magnésio, ferro e sódio são os elementos em maior quantidade. Algumas substâncias como os tocotrienóis, têm demonstrado uma relação positiva com a resistência da borracha natural contra à termo-oxidação; por outro lado, substâncias inorgânicas como Cu, Mn e Fe demonstram atividade oxidante, sendo o Cu o mais ativo [5]. Os valores de cobre, manganês e ferro, medidos para o clone RRIM 600 estão de acordo com o alto valor de PRI determinado.

As Fig. 1 e 2 apresentam os espectros de RMN e o na região do infravermelho, respectivamente. Observa-se que os espectros apresentam os grupos químicos característicos da borracha natural da forma cis 1,4 poliisopreno. O espectro da Fig. 1 mostra os cinco sinais característicos dos dois carbonos etilênicos, dos dois grupos metilênicos e do carbono do grupo metil da estrutura cis-1,4-poliisopreno. As atribuições para os sinais observados são os seguintes: os sinais em 132,4 ppm e 122,9 ppm são atribuídos aos carbonos 2 e 3 da dupla ligação, respectivamente. O sinal em 30,3 ppm é atribuído ao carbono metilênico 1, o sinal em 24,5

ppm é atribuído ao carbono 4 e o sinal em 21,20 ppm ao carbono 5 do grupo metil [6].

Tabela 2 – Média e desvio padrão da análise química elementar da borracha do clone RRIM 600.

Elemento	Média (ppm)
Cobre	2,6 ± 0,7
Cálcio	75,7 ± 21,3
Manganês	2,44 ± 1,1
Cobalto	0,05 ± 0,04
Sódio	102,0 ± 41,2
Ferro	109 ± 75,9
Potássio	1021,28 ± 517,6
Zinco	7,19 ± 2,0
Níquel	0,52 ± 0,45
Magnésio	518,33 ± 224,4

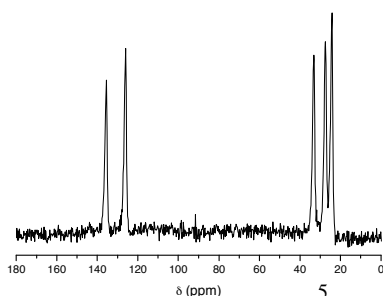


Figura 1 – RMN  $^{13}\text{C}$  da borracha natural do clone RRIM 600.

O espectro de FTIR, Fig. 2, mostra as bandas em 740, 1125 e 1370  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas às vibrações dos grupos cis  $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$ . Os espectros apresentam absorção em 3275  $\text{cm}^{-1}$ , devido à deformação axial da ligação N-H das proteínas e aminoácidos presentes na borracha. Em 2963  $\text{cm}^{-1}$ , temos uma banda de estiramento da ligação C-H do carbono olefínico. Na região de 2910 e 2850  $\text{cm}^{-1}$ , encontramos o estiramento assimétrico e simétrico do grupo metila, e C-H no plano cis-1,4 em 1125  $\text{cm}^{-1}$ , e fora do plano em 835  $\text{cm}^{-1}$  [6].

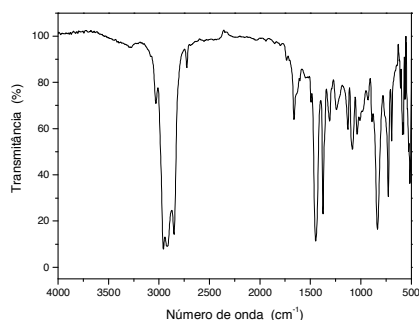


Figura 2 - Espectro de FTIR para a borracha natural do clone RRIM 600.

A Fig. 3 apresenta as curvas TG/DTG obtidas. Em atmosfera inerte, observa-se que a decomposição térmica ocorre em um estágio com pico de temperatura máxima em cerca de 380  $^{\circ}\text{C}$ . Em atmosfera oxidativa ocorreu diminuição na estabilidade térmica do material e uma mudança no mecanismo de degradação, a decomposição passa de um para três estágios. 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. As curvas de DSC apresentaram uma mudança na linha base que corresponde à temperatura de transição vítrea em torno de -66  $^{\circ}\text{C}$ .

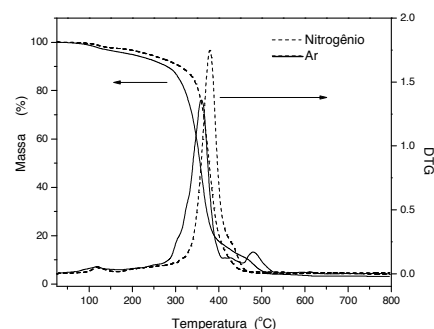


Figura 3 – Curvas de TG/DTG da borracha natural do clone RRIM 600

## Conclusões

A borracha natural do clone RRIM 600 apresentou desempenho dentro dos valores estabelecidos na norma podendo ser considerada de boa qualidade e adequada para aplicação em nanomateriais. Apresentou boa estabilidade térmica em atmosfera inerte e oxidativa, e estrutura química na forma cis 1,4 poliisopreno.

## Agradecimentos

CNPq, FINEP, EMBRAPA, Rede AgroNano, UFABC, CAPES, FAPESP.

## Referências

1. Y. Wang; H. Zhang; Y. Wu; J. Yang; L. Zhang, *Eur. Polym. J.* 2005, 41, 2776.
2. M. Ferreira; R.M.B. Moreno; P.S. Gonçalves; L.H.C. Mattoso *Rubber Chem. Technol* 2002, 75, 171.
3. ABNT NBR 11597/1996 – Borracha Natural.
4. E. Yip *J. Natural Rubber Research* 1990, 5, 52.
5. E.A. Hwee; Y. Tanaka *Trends Pol. Sci.* 1993, 3, 493.
6. Y. Tanaka *Rubber Chem. Technol.*, 2001, 74, 355.