

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
Cauê 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

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

**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:

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

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

Imagen de MEV de Colmo do sorgo – Fabricio Heitor Martelli, Bianca Lovezutti Gomes,
Viviane Soares

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

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

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

1^a edição

1^a 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.

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM NO COMPORTAMENTO TÉRMICO DA BORRACHA NATURAL DO CLONE RRIM 600

Lucas H. Staffa^{1,2}, Rogério M. B. Moreno¹, Paulo S. Gonçalves³, Luiz H. C. Mattoso¹,
Maria Alice Martins^{1*}

¹Embrapa Instrumentação/CNPDI/LNNA, *mariaalice@cnpdia.embrapa.br

²Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP,
lucas.staffa@yahoo.com.br, ³Instituto Agronômico, Programa Seringueira, Campinas/SP

Projeto Componente: PC4

Plano de Ação: PA4

Resumo

A borracha natural, que é obtida da coagulação do látex, é uma importante matéria-prima agrícola. Visando o aumento da qualidade da borracha nacional, este trabalho investigou a influência do tempo de estocagem no comportamento térmico da borracha do clone RRIM 600, um clone secundário intra-específico da *H. brasiliensis*, utilizando técnicas de DSC e TG/DTG. A partir das análises verificou-se que o tempo de estocagem e a localização da coleta influenciaram a estabilidade térmica da borracha, porém, não interferiram na temperatura de transição vítreia, que apresentou valor de cerca de -66 °C para todas as amostras.

Palavras-chave: *Hevea*, análise térmica, métodos de coagulação, clone RRIM 600, estocagem.

Introdução

A seringueira, pertencente ao gênero *Hevea*, tem a *Hevea brasiliensis* [(Willd. Ex Adr. De Juss.) Muell. - Arg.] como espécie mais importante por ser a maior fonte de borracha natural, um polímero de alta massa molecular cuja estrutura química é formada por unidades isoméricas do tipo isoprênica (cis 1,4-poliiisopreno) [1]. Embora a seringueira seja originária da Amazônia, hoje a produção de borracha natural no país é insuficiente para o consumo interno, levando à importação de cerca de 60% da borracha consumida no país. Desta maneira, a necessidade de novas variedades clonais de seringueira adaptadas a diferentes regiões nacionais constitui um ponto importante para o sucesso da haveicultura nacional.

O clone RRIM 600 é um clone secundário intra-específico de *H. brasiliensis*, desenvolvido pelo antigo Rubber Research Institute of Malaysia

(RRIM), resultante do cruzamento dos clones primários Tjir 1 com PB 86, ambos selecionados na Malásia, sendo o clone mais plantado na região do Planalto de São Paulo. Dentro deste contexto, este projeto tem como objetivo a avaliação da influência do tempo de estocagem nas propriedades térmicas da borracha natural do clone RRIM 600.

A análise por TG/DTG foi realizada com intuito de avaliar a estabilidade térmica da borracha natural. Esta técnica relaciona a variação da massa da amostra em função da temperatura e/ou tempo, permitindo assim, estabelecer uma faixa de temperatura em que elas começam a se decompor ou quando adquirem composição fixa.

A análise via calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada com intuito de estudar o comportamento térmico e a transição vítreia (T_g), ou seja, temperatura que indica o início do movimento dos segmentos da cadeia da macromolécula [2].

Materiais e métodos

Foram selecionadas amostras de borracha natural do clone RRIM 600 estocadas desde janeiro de 2006, 2007, 2009, 2010, 2011 e 2012.

As amostras estocadas desde 2006 foram subdivididas em quatro grupos: coletadas em Jaú via coagulação natural e química e coletadas de Mococa via coagulação natural e química. A partir destas amostras é possível comparar o efeito da localização da coleta e do tipo de coagulação utilizada no látex.

As outras amostras originárias de Votuporanga são de coagulação natural, com exceção das amostras de 2009 que são de coagulação química.

A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento Q500 da TA Instruments nas condições: faixa de temperatura entre a ambiente e 700°C, atmosfera inerte (nitrogênio) com fluxo de 60 mL/min, taxa de aquecimento de 10°C/min e massa da amostra cerca de 10mg.

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 -80°C a 150°C, massa da amostra cerca de 6 mg. Os valores de Tg (°C) foram determinados utilizando as normas ASTM E 1356 e ASTM D 3418.

Resultados e discussão

Os resultados obtidos através da técnica de DSC são apresentados na Fig. 1. A variação de linha de base observada é atribuída à temperatura de transição vítreo (Tg). A passagem do estado vítreo (mais ordenado) para o estado borrachoso é uma transição de segunda ordem, desta maneira, esta transformação só envolve variação de capacidade calorífica, que se manifesta como variação da linha base da curva DSC [3]. Neste tipo de transformação não há mudança de entalpia ($\Delta H=0$) [2].

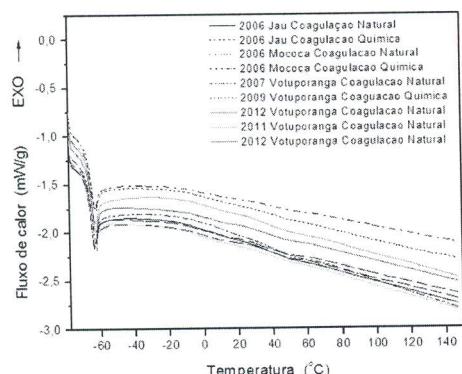


Figura 1: Curvas de DSC da borracha natural do clone RRIM 600.

Os valores de Tg (°C) pós-estocagem em cada amostra estão mostrados na Tabela 1. A partir destes resultados, observa-se que o tipo de coagulação, o tempo de estocagem e a procedência da amostra não tiveram influência significativa na transição vítreo da borracha natural do clone RRIM 600, que foi de cerca de -66 °C para todas as amostras.

Tabela 1: Temperatura de transição vítreo (Tg) para a borracha natural do clone RRIM.

Clones	Pós- Estocagem
Jaú CN - 2006	-65,57°C
Jaú CQ - 2006	-66,14°C
Mococa CN - 2006	-65,66 °C
Mococa CQ - 2006	-66,20 °C
Votuporanga CN - 2007	-65,98 °C
Votuporanga CN - 2009	-66,31 °C
Votuporanga CN - 2010	-65,77 °C
Votuporanga CN - 2011	-66,02 °C
Votuporanga CN - 2012	-65,26 °C

CN= Coagulação Natural; CQ= Coagulação Química.

Os resultados obtidos na termogravimetria em função do tempo de estocagem para as amostras coletadas em Votuporanga e coaguladas naturalmente estão mostrados na Fig. 2. Observa-se que a decomposição dos clones de borracha ocorreu em uma única etapa. Observa-se ainda que, em geral, as amostras são estáveis termicamente até cerca de 300 °C, porém é observável desta vez uma leve influência do tempo de estocagem, sendo que a amostra estocada desde 2007 apresenta menor estabilidade térmica.

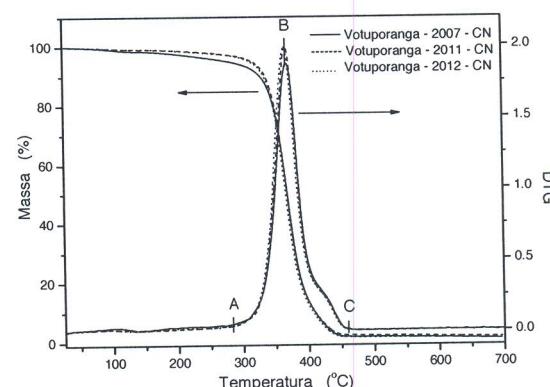


Figura 2: - Curvas de TG/DTG da borracha natural do clone RRIM 600 em função do tempo de estocagem.

A Fig. 3 mostra as curvas de TG/DTG das amostras de diferentes procedências que foram

coaguladas naturalmente e estão estocadas desde 2006. Nota-se que a procedência da amostra influencia na estabilidade sendo que a amostra coletada em Mococa apresentou maior estabilidade térmica que a de Jaú.

Na termogravimetria derivada (DTG) as curvas são registradas a partir da derivada primeira da variação da massa em relação ao tempo (dm/dt) das curvas da TG, Fig. 2 e 3. O ponto A representa a temperatura de início da decomposição térmica ($dm/dt \neq 0$) e para todas as amostras esta temperatura é aproximadamente 280°C. O ponto C representa o momento em que dm/dt volta a ser zero e representa o fim da etapa de decomposição térmica. Para as amostras estudadas esta temperatura foi aproximadamente 470°C. A temperatura no pico, ponto B indica a temperatura na qual a massa está variando mais rapidamente [3, 4]. Esta temperatura foi próxima, cerca de 370 °C, para todas as amostras analisadas, Tabela 2.

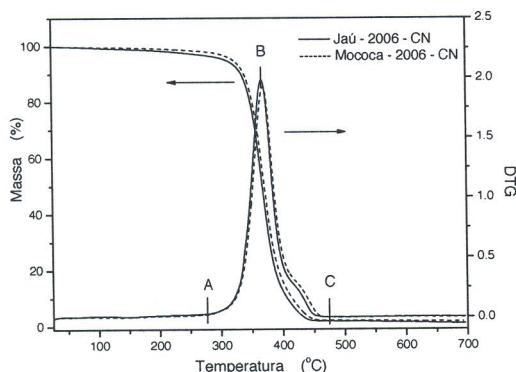


Figura 3: - Curvas de TG/DTG da borracha natural do clone RRIM 600 em função da procedência da amostra.

Tabela 2: Perda de massa a 300°C, percentagem de resíduos a 500°C e a temperatura no pico para a borracha natural do clone RRIM 600.

Clone	Perda de Massa a 300 °C	% de resíduos a 500°C	Temperatura no Pico
Votuporanga 2007 - CN	6,2 %	1,6 %	369°C
Votuporanga 2011 - CN	3,9 %	1,4 %	366°C
Votuporanga 2012 - CN	3,7 %	2,1 %	368°C
Jaú 2006 - CN	4,2 %	1,8 %	368°C
Mococa 2006-CN	2,8 %	2,1%	370°C

Conclusões

Em geral, os comportamentos térmicos das amostras de borracha foram similares entre si. O tempo de estocagem, localização e tipo de coagulação não afetaram a transição vítreo, que apresentou T_g (°C) de aproximadamente -66 °C.

Porém, o tempo de estocagem e a localização influenciaram a estabilidade térmica do clone.

Comparando as amostras coletadas em Votuporanga, o aumento do tempo de estocagem diminui a estabilidade térmica. Ou seja, amostras estocadas desde 2007 apresentaram menor estabilidade térmica em relação às amostras estocadas desde 2011 e janeiro de 2012.

Comparando as amostras de mesmo tempo de estocagem (desde 2006) e variando a localização, as amostras de Mococa apresentaram maior estabilidade térmica em relação às de Jaú.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FINEP, CAPES, EMBRAPA e Rede AgroNano.

Referências

1. M.A. Martins; R.M.B. Moreno; L.H.C. Mattoso; P.S. Gonçalves, Coleta, Armazenamento, beneficiamento e qualidade da borracha natural. In: Seringueira, A.P. Alvarenga; C.A.F.S. Carmo (Edts); EPAMIG, Belo Horizonte, 2008.
2. M.A. Martins; P.S. Gonçalves; M. Ferreira; L.H.C. Mattoso; in Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros , Foz do Iguaçu, 2009.
3. S.V. Canevarolo, Técnicas de Caracterização de Polímeros, Artliber Editora, São Paulo, 2003.
4. A.R.R Menon; C.K.S Pillai; G.B Nando *Polym Degrad Stabil.* 1996, 52, 265.