



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN
18 a 22 de outubro de 2015

CARACTERIZAÇÃO DA BORRACHA NATURAL DOS NOVOS CLONES DE SERINGUEIRA DA SÉRIE PB 300

Maycon J. Silva^{1,2} (M), Rafaela O. Spinelli^{1,2} (IC), Rogério M. B. Moreno², Erivaldo J. Scaloppi Jr.³, Paulo de S. Gonçalves⁴; Luiz H. C. Mattoso² e Maria Alice Martins^{2*}

1- Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP

2- Embrapa Instrumentação/LNNA, São Carlos – SP (maria-alice.martins@embrapa.br)

3- Centro de Seringueira e Sistemas Agroflorestais –IAC, Votuporanga – SP

4- Instituto Agrônômico (IAC)/Embrapa, Campinas - SP

Resumo: A borracha natural está presente em mais de 2500 espécies de plantas, sendo a *Hevea brasiliensis* a mais explorada comercialmente. É uma matéria-prima de grande importância, porém o país enfrenta um déficit na produção, tendo que importar cerca de 60% de seu consumo. Neste trabalho, o látex e a borracha obtida dos novos clones da série PB 300 (PB 311, 312, 314, 326, 346 e 350) e o RRIM 600 foram caracterizados por conteúdo de borracha seca (DRC), teor de sólidos totais, distribuição do tamanho de partícula, potencial Zeta, TG, DSC, FTIR, RMN e propriedades tecnológicas. O DRC variou de 33% a 40%, e sólidos totais de 38% a 44%. Todos os clones apresentaram diâmetro médio de partícula entre 180,0 a 192,1 nm, exceto PB 326 e PB 346 com 150,0 nm e 157,9 nm, respectivamente. Os espectros de RMN e FTIR mostraram que a estrutura da borracha de todos os clones estudados apresenta forma cis-1,4-poli-isopreno, e boa estabilidade térmica até 285 °C e temperatura de transição vítrea em -64 °C.

Palavras-chave: Borracha natural, novos clones, propriedades tecnológicas, termogravimetria.

CHARACTERIZATION OF THE NATURAL RUBBER FROM NEW RUBBER TREE CLONES OF PB 300 SERIES

Abstract: The natural rubber (NR) is present in more than 2500 species of plants, being the *Hevea brasiliensis* the most commercially exploited. It is a raw material of great importance to the Brazilian economy, but the country faces a production's deficit, having to import about 60% of its consumption. In this work, the latex obtained from rubber tree of new clones of PB series 300 (PB 311, PB 312, PB 314, PB 326, PB 346 and PB 350) and RRIM 600 (control) were characterized by dry rubber content (DRC), total solids content, distribution of particle size, Zeta potential, thermogravimetry, differential scanning calorimetry, infrared in the spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance (NMR) and technological properties. The DRC values ranged from 33% to 40%, and total solids of 38% to 44%. All of the clones showed average particle diameter between 180.0 to 192.1 nm, excluding clones PB 326 and PB 346 with 150.0 nm and 157.9 nm, respectively. The NMR spectra and FTIR showed that the structure of the natural rubber from all clones studied is cis -1,4- polyisoprene. Natural rubber from the new clones showed good thermal stability up to 285 °C and glass transition temperature of -64 °C.

Keywords: Natural rubber, new clones, technological properties, thermogravimetry

Introdução

A borracha natural (BN) é uma matéria prima de suma importância para a economia brasileira, entretanto dados indicam que a produção de BN no país é insuficiente inclusive para o consumo interno, levando à importação de mais de 60% da borracha consumida. Diante deste cenário, visando o aumento da qualidade da borracha e da produção nacional, a Embrapa Instrumentação em parceria com o Instituto Agrônômico (IAC) vem desenvolvendo projetos para

o melhoramento genético, obtenção e avaliação de novos cultivares de seringueira que apresentem alta produtividade e qualidade do látex, alto desempenho agrônômico, e resistência a doenças [1].

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo caracterizar o látex e a borracha natural obtida por coagulação química dos novos clones da série PB 300 (PB 311, PB 312, PB314, PB 326, PB 346 e PB 350) e do RRIM 600 (testemunha) para avaliar sua qualidade e possível recomendação ao plantio.

Experimental

A coleta do látex foi realizada no período da manhã no Centro de Seringueira e Sistemas Agroflorestais – IAC em Votuporanga/SP. O látex foi estabilizado no seringal com solução de NH_4OH comercial. Para a realização dos ensaios de caracterização da borracha, o látex foi coagulado com ácido acético 3 N. Para a determinação do conteúdo de borracha seca (DRC) e do teor de sólidos totais (TSC) no látex, os ensaios foram realizados segundo as normas NBR ISO 126 e NBR ISO 124, respectivamente. A distribuição do tamanho de partícula e o potencial Zeta no látex foram determinados usando um analisador de distribuição de tamanho de partículas por espalhamento de luz dinâmica da Malvern Instruments Nano ZS. Os ensaios de Plasticidade Wallace (P_0), Índice de Retenção de Plasticidade (PRI), viscosidade Mooney (V_R), teor de cinzas (%), teor de extrato acetônico (%) e teor de nitrogênio (%) foram realizados de acordo com as normas NBR ISO 2007, NBR ISO 2930, NBR ISO 247 (adaptada), NBR 11597, e NBR ISO 1656, respectivamente. A qualidade da BN dos novos clones foi analisada de acordo com a norma NBR ISO 2000. Com objetivo de avaliar a estabilidade térmica dos materiais obtidos foi realizado o ensaio por termogravimetria (TG/DTG) em um equipamento Q500 da TA Instruments, razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, atmosfera inerte com nitrogênio com fluxo de $60\text{ mL}/\text{min}$ e temperatura na faixa entre a ambiente e $700\text{ }^\circ\text{C}$. A temperatura de transição vítrea da borracha natural foi determinada através do ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) em um instrumento marca TA Instruments modelo Q100. A razão de aquecimento utilizada foi de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e o intervalo de temperatura de $-90\text{ }^\circ\text{C}$ a $100\text{ }^\circ\text{C}$. Os ensaios por espectroscopia na região do infravermelho foram realizados com o objetivo de caracterizar os grupos químicos presentes na borracha dos diferentes clones. Os espectros foram obtidos a partir das amostras de borracha seca que foram colocadas diretamente em um acessório tipo HATR Horizontal, acoplado em um equipamento Vertex 70 Bruker Optics. Os espectros de RMN de ^{13}C foram obtidos com um espectrômetro Avance III HD Bruker 400 MHz, utilizando um rotor de zircônia e uma sonda de sólidos, sem rotação. Utilizamos uma polarização direta do carbono com 1024 varreduras, tempo de relaxação D1 (2 segundos) e pulso de $4\text{ }\mu\text{s}$, desacoplando o hidrogênio. As amostras foram referenciadas utilizando hexametil- benzeno como padrão, sendo o sinal da metila referenciado em $17,3\text{ ppm}$.

Resultados e Discussão

Os ensaios para TSC e DRC foram realizados em triplicata para cada clone, sendo que os valores médios em porcentagem estão representados na Figura 1-A. O DRC é um parâmetro fisiológico do látex que sofre variações sazonais e está associado com o fluxo deste na planta, sendo um indicador da quantidade de borracha seca no látex. Os valores encontrados para o DRC apresentaram uma variação de 33% a 40% de borracha seca, e os sólidos totais variaram de 38% a 44%, sendo que todos os clones apresentaram DRC menor que clone testemunha (RRIM 600). Através de uma pesquisa realizada na Malásia, o pesquisador Yip [2] chegou a uma classificação de clones em relação ao DRC. Clones com DRC variando entre 31-34 % estão abaixo da média; valores entre 34-38% estão dentro da média; entre 38-41% são considerados acima da média e finalmente, clones com valores acima de 41% são considerados com alto DRC. Comparando os

resultados com a classificação proposta por Yip, os clones estudados apresentaram DRC entre a média e acima da média.

O P_0 , PRI e V_R , Figura 1-B, são considerados as propriedades de maior importância da borracha natural em relação à avaliação do comportamento durante o processamento. A P_0 está relacionada ao comprimento da cadeia de poliisopreno, dando uma visão da microestrutura do material, sendo que fatores como o processamento e condições de secagem podem influenciar no seu valor [3]. Os valores de P_0 ficaram acima do valor estipulado pela norma, 30, e comparados com os valores da literatura de borrachas coaguladas naturalmente, também estão acima. Os valores de V_R não tiveram variações significativas entre os clones, sendo que todas as amostras ficaram com valores superiores aos encontrados para o clone RRIM 600 (63 ± 3). A medida do PRI é um indicativo da resistência à degradação termoxidativa da borracha natural. Valores elevados de PRI indicam boas propriedades quanto ao envelhecimento e ao aquecimento, o que leva à menor degradação termoxidativa [3]. Os valores de PRI ficaram todos abaixo do valor estipulado pela norma, 60. Os baixos valores podem estar associados à variação climática crítica que a cultura sofreu no período avaliado, ao tempo de armazenamento da amostra e fatores relacionados ao processamento.

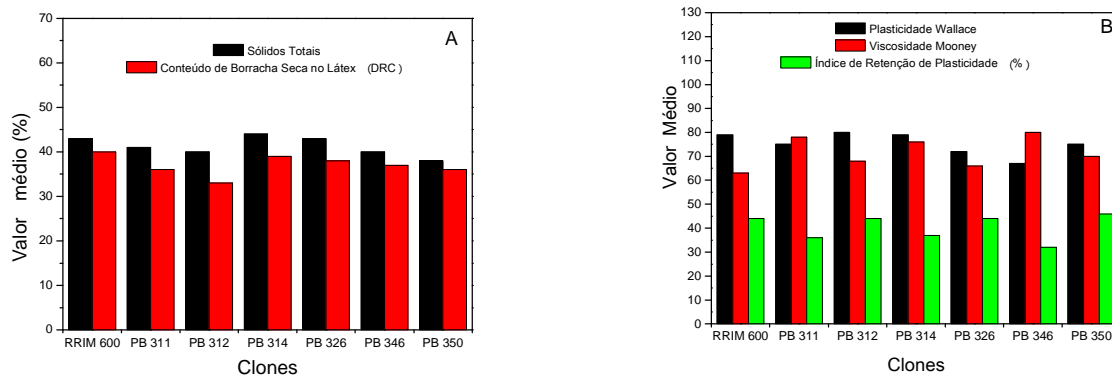


Figura 1: Porcentagem de sólidos totais e porcentagem de conteúdo de borracha seca (DRC) - (A). Plasticidade Wallace, Viscosidade Mooney e Índice de Retenção de Plasticidade - (B), da borracha natural dos novos clones da série PB 300 e do clone RRIM 600 (testemunha).

O teor de cinzas corresponde às substâncias inorgânicas não decompostas na temperatura de 600 °C, na qual as substâncias de natureza orgânica são eliminadas, sendo que o excesso de cinzas, além de reduzir as propriedades dinâmicas do vulcanizado [3]. Todos os clones ficaram dentro do valor estipulado pela norma, 0,5% para borracha obtida de látex. O extrato acetônico consiste das substâncias não-borracha, das quais os lipídios são os principais componentes. Segundo a norma a porcentagem máxima para este parâmetro deve ser 3,5 %. Somente os clones RRIM 600, PB 311 e PB 312 apresentaram valores dentro do estipulado pela norma para este parâmetro. O teor de nitrogênio fornece uma estimativa da quantidade de proteínas presente na borracha. A norma estabelece 0,6 % para todas as classes de borrachas a partir de coágulo do campo, como o valor máximo para esta propriedade. Os valores da % de nitrogênio ficaram dentro do valor estipulado pela norma, porém apresentaram valores acima do clone testemunha (RRIM 600).

A Tabela 1 apresenta os valores médios encontrados para os ensaios de distribuição de tamanho partículas e potencial Zeta. Cinco clones apresentaram duas populações distintas de tamanho e os outros dois uma única população. Todos os clones apresentaram a maior contagem no intervalo de 180,0 nm a 192,1 nm, exceto os clones PB 326 e PB 346 que tiveram a maior porcentagem em 150,0 nm e 157,9 nm, respectivamente. O potencial Zeta é definido como sendo a medida do potencial elétrico entre a superfície externa da camada compacta e o meio líquido no qual se desenvolve e a medida do potencial de uma partícula em movimento livre em um líquido.

Esta medida é caracterizada como um indicador útil dessa carga e pode ser usado para prever e controlar a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais. Quanto maior o potencial Zeta mais provável que a suspensão seja estável, pois as partículas carregadas se repelem umas às outras e essa força supera a tendência natural à agregação [4]. Observa-se que todos possuem valores negativos e estão variando entre -41,4 mV a -57,5 mV, sendo assim os resultados encontrados podem indicar instabilidade coloidal, que pode levar à agregação das partículas.

Tabela 1: Valores da distribuição de tamanho de partículas e valores médios encontrado para o potencial zeta dos novos clones da série PB 300 e RRIM 600 (testemunha).

Clones	Distribuição de Tamanho de Partículas				Potencial Zeta (mV)
	Pico 1		Pico 2		
	Diâmetro (nm)	Contagem (%)	Diâmetro (nm)	Contagem (%)	
RRIM 600	192,1	96,4	1343	3,6	-54,6±1,7
PB 311	171,1	95,0	881,9	5,0	-51,6±0,2
PB 312	175,8	100	-	-	-57,5±0,5
PB 314	187,4	100	-	-	-41,4±0,6
PB 326	150,7	90,9	604,5	9,0	-58,1±1,2
PB 346	157,9	88,8	617,6	12,0	-41,9±0,5
PB 350	180,2	94,1	767,5	5,9	-50,3±0,2

A análise por termogravimetria é uma técnica que se baseia no estudo da variação de massa de uma amostra (perda ou ganho), resultante de uma transformação física ou química em função do tempo ou da temperatura [5]. Para uma melhor compreensão das curvas de TG, é registrada também a derivada das curvas de TG, a DTG, essa proporciona a temperatura em que a velocidade de decomposição é máxima e uma melhor visualização dos pontos fundamentais do gráfico [5, 6]. A Figura 2 mostra os gráficos de TG/DTG e de DSC dos ensaios feitos com as borrachas obtidas por coagulação química. Os clones apresentaram um valor de estabilidade térmica semelhante aos encontrados nos ensaios realizados com as amostras obtidas por coagulação natural, 285 °C. A temperatura final de decomposição e a temperatura no pico das curvas foram em 460 °C e 365 °C, respectivamente. Observou-se também, que todas as amostras têm variação de massa similar, aproximadamente 99%. A temperatura de transição vítrea obtida através da técnica de DSC é acompanhada de uma mudança na capacidade de calor, mas não há mudança de entalpia. A transição aparece como uma descontinuidade na linha de base. O valor da Tg encontrado para todos os clones foi de -64 °C, e está na faixa de temperatura descrita na literatura (-73°C a -61°C), indicando que a BN deste clones é apropriada para diversas aplicações tecnológicas.

A técnica de FTIR permitiu a identificação da estrutura química da BN dos clones estudados. Não houve mudanças na estrutura entre os diferentes clones. Todos os espectros no FTIR obtidos mostraram bandas características do cis-poliisopreno. Observou-se bandas em aproximadamente 740, 1130 e 1310 cm⁻¹ atribuídas às vibrações dos grupos cis C(CH₃)=CH, conforme confirmado pelos resultados obtidos da análise de RMN. Os espectros também apresentam absorção em 3275 cm⁻¹, devido à deformação axial da ligação N-H das proteínas e aminoácidos presentes na borracha. Em 2963 cm⁻¹, temos uma banda de estiramento da ligação C-H do carbono olefínico. Na região de 2910 e 2850 cm⁻¹, encontramos o estiramento assimétrico e simétrico do grupo metila, e CH no plano cis-1,4 em 1125 cm⁻¹, e fora do plano em 835 cm⁻¹ [7]. Os resultados de RMN mostraram os cinco sinais característicos dos dois carbonos etilênicos, dos dois grupos metilênicos e do carbono do grupo metil da estrutura cis- 1,4-poli-isopreno.

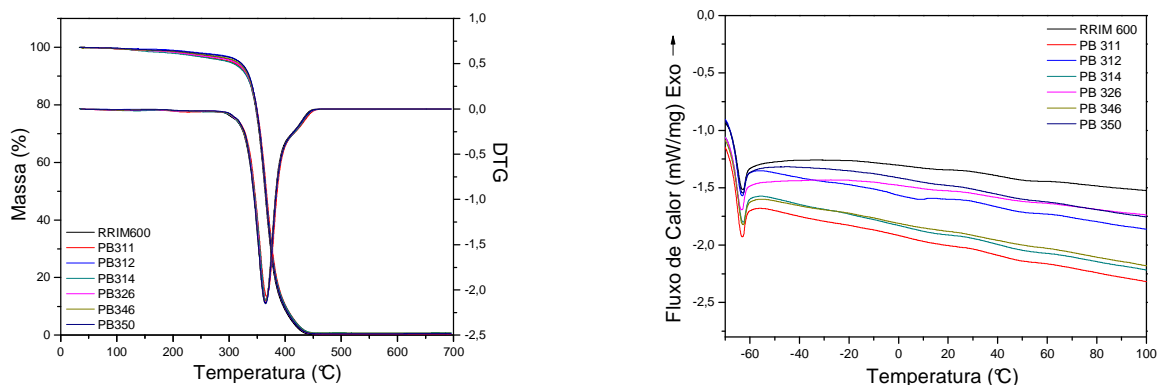


Figura 2: Curvas de TG/DTG e DSC da borracha natural dos novos clones da série PB 300 e do RRIM 600 (testemunha), em atmosfera inerte com velocidade de aquecimento de 10 °C/min.

Conclusões

Os valores de DRC encontrados apresentaram um intervalo de 33% a 40 % de teor de borracha seca no látex e de 38% a 44% de sólidos totais. Todos os clones apresentaram diâmetro médio de partícula no intervalo de 180,0 nm a 192,1 nm, exceto os clones PB 326 e PB 346 com 150,0 nm e 157,9 nm, respectivamente. Os clones apresentaram boa estabilidade térmica até 285 °C e temperatura de transição vítrea em -64 °C. Os espectros de RMN e FTIR mostraram que a estrutura da borracha natural obtida para todos os clones estudados apresenta forma cis-1,4-poliisopreno.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP (Processo: 2014/07470-5), ao Projeto MP1 Rede AgroNano/Embrapa, ao CNPq, Finep e Capes.

Referências Bibliográficas

1. P. S. Gonçalves; J. R. B. Marques in *Seringueira*, A. P. Alvarenga, C.A.F Carmo, Ed.; EPAMIG, Viçosa, 2008, 399-498.
2. E. Yip, *J. Nat. Rubber. Res.* 1990, 5, 52.
3. R. M. B. Moreno, M. A. Martins, P. S. Gonçalves, L. H. C. Mattoso in *Seringueira*, A. P. Alvarenga, C.A.F Carmo, Ed.; EPAMIG, Viçosa, 2008, 807-851.
4. M. Schoenhals, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.
5. S. V. Canevarolo, *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. Artliber Editora, São Paulo, 2003.
6. C. G. Mothé, A. D. Azevedo, *Análise térmica de materiais*. Artliber Editora, São Paulo: 2009.
7. P. D. Galiani, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2009