

Estudo Para a Estimativa da Energia de Ativação da Borracha Natural de Novos Clones de Seringueira da Série IAC 300

Introdução

Nos últimos anos, vêm ocorrendo o aumento das pesquisas com materiais ecologicamente corretos com o intuito de diminuir o acúmulo de polímeros sintéticos e favorecer os polímeros naturais como a borracha natural (BN). Com essa idéia, a BN é utilizada em muitos produtos que requerem qualidade superior, tal como pneus de alto desempenho da indústria automobilística e de aviação. Devido ao aumento do consumo da BN pela indústria nacional, instituições de pesquisa, tal como o Instituto Agrônomo de Campinas e a Embrapa, estão desenvolvendo pesquisas com o intuito de obter novos clones de seringueira (*Hevea brasiliensis*) mais apropriados às condições de clima e de solo, com uma alta produtividade e com uma boa qualidade da BN. Para tal, as propriedades tecnológicas da BN [% de N, % de cinzas, % de extrato acetônico, plasticidade Wallace (P_o), índice de retenção de plasticidade (PRI) e viscosidade Mooney (V_R)] e os caracteres agrônômicos (produtividade e vigor, por exemplo) estão sendo avaliados e monitorados para auxiliar na recomendação ao plantio desses novos clones.

A BN é susceptível ao ataque pelo oxigênio que causa a quebra das cadeias do poliisopreno (polímero constituinte da BN) e deterioração das propriedades tecnológicas da BN.

O conhecimento do comportamento térmico da BN é importante, devido às condições severas de processamento utilizadas na indústria da BN (altas temperaturas), portanto, as propriedades físicas e tecnológicas podem ser afetadas negativamente.

Dessa forma, os dados da análise termogravimétrica (TGA) foram utilizados com os métodos de Broido, Horowitz-Metzger e Coats-Redfern para determinar a energia de ativação (E_a) e entender o comportamento térmico da BN obtida desses novos clones da série IAC 300.

Materiais e Métodos

A BN foi obtida de três novos clones da série IAC 300 (328, 329 e 331) e dois clones asiáticos (GT 1 e RRIM 600 - testemunhas) do experimento do Pólo Regional do

Desenvolvimento do Agronegócio do Centro Norte Paulista em Pindorama/SP.

Foto: Rogério M. B. Moreno



As amostras de BN secas dos quatro clones foram analisadas por análise termogravimétrica (TGA) utilizando o equipamento da TA Instruments modelo Thermoanalyzer Q500. As medidas foram realizadas com 10mg de amostra, aproximadamente, em porta-amostra de platina, aquecidas da temperatura ambiente até 600°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min e sobre atmosfera de nitrogênio a um fluxo de 40mLmin⁻¹.

O índice de retenção de plasticidade [PRI (%)] foi obtido seguindo as recomendações da norma NBR 11597 da Associação Brasileira de Normas Técnicas.

Os métodos de Broido, Horowitz-Metzger e Coats-Redfern são bastante utilizados para a determinação da energia de ativação (E_a) na área de materiais poliméricos e cada um deles possui um modelo matemático. Dessa forma, utilizamos os três métodos para obter a E_a fornecida por cada método para a BN de cada um dos novos clones da série IAC 300 com o intuito de verificarmos as diferenças entre os valores de E_a de cada método. Com os dados de E_a de cada método para cada um dos novos clones IAC 300, poderemos compará-los com os valores do índice de retenção de plasticidade [PRI (%)] e auxiliar no entendimento do comportamento térmico da BN obtida desses novos clones da série IAC 300.

Autores

Rogério Manoel Biagi Moreno,
Químico, Dr.
Embrapa Instrumentação
Agropecuária, C.P. 741,
CEP 13560-970, São Carlos/SP,
rogério@cnpdia.embrapa.br

Patrini Danielle Galiani,
Química, Msc.
Departamento de Química-UFSCar,
Campus São Carlos,
Rodovia Washington Luís,
km 235 - SP-310
CEP 13565-905, São Carlos/SP,
patrini@cnpdia.embrapa.br

Paulo de Souza Gonçalves,
Agrônomo, Dr.
Instituto Agrônomo de Campinas,
Av. Barão de Itapira nº 1481,
CEP 13012-970 - Campinas, SP
paulog@iac.sp.gov.br

Luiz Henrique Capparelli Mattoso,
Engenheiro de Materiais, Dr.,
Pesquisador
Embrapa Instrumentação
Agropecuária, C.P. 741,
CEP 13560-970, São Carlos/SP,
mattoso@cnpdia.embrapa.br

Para a análise cinética do processo de termo degradação de sistemas homogêneos, segue a seguinte expressão:

$$d\alpha/dt = k(T)f[\alpha(t)] \quad (1)$$

onde a extensão da amostra em degradação é dada pela expressão

$$\alpha = (W_0 - W_t)/(W_0 - W_f) \quad (2)$$

em que W_0 , W_t e W_f são as massas das amostras antes da degradação, no tempo t e depois da degradação completa, respectivamente. O parâmetro k varia com a temperatura absoluta de acordo com a equação de Arrhenius. $f(\alpha)$ representa o resultado global dos processos básicos de degradação das cadeias poliméricas. Para reações no estado sólido $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$, onde n é a ordem de reação, para muitos processos de pirólise $n = 1$, ou seja, uma reação de primeira ordem. Em uma taxa de aquecimento específica, $\beta = dT/dt$, tem-se:

$$d\alpha/dT = (A/\beta)\exp(-E_a/RT)(1-\alpha)^n \quad (3)$$

onde E_a é a energia de ativação e A o fator pré-exponencial de Arrhenius. Com a integração da Eq. (3), diversos métodos para a avaliação dos parâmetros termo-cinéticos A e E de um experimento simples de termogravimetria foram desenvolvidos.

De acordo com o método de Broido para $n = 1$,

$$\log(-\log(1-\alpha)) = -(E_a/2.303R)[(1/T) + K] \quad (4)$$

Nesse método deve haver uma relação linear entre $\log[-\log(1-\alpha)]$ e $1/T$ com uma inclinação de $-E_a/2.303R$.

De acordo com o método de Horowitz e Metzger,

$$\log[-\log(1-\alpha)] = E_a\theta/2.303RT_m^2 \quad (5)$$

onde $\theta = T-T_m$, para um gráfico de $\log[-\log(1-\alpha)]$ versus θ deve haver uma relação linear com uma inclinação de E_a/RT_m . T_m é a temperatura da máxima taxa de degradação.

De acordo com o método de Coats e Redfern,

$$\log[-\log(1-\alpha)/T^2] = [\log(AR/\beta E_a)] - (E_a/2.303RT) \quad (6)$$

Um gráfico de $\log[-\log(1-\alpha)/T^2]$ versus $1/T$ fornece a inclinação para a avaliação da E_a .

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os resultados das E_a obtidas pelos três métodos para a BN dos novos clones da série IAC 300 e para as BN das testemunhas. Nota-se que há variação clonal, onde a BN do clone IAC 331 possui a maior E_a , significativamente maior que das testemunhas.

A BN dos clones IAC 328, IAC 330 e IAC 333 apresentaram E_a um pouco inferior à das testemunhas. Em relação aos três métodos, observa-se que o de Coats e Redfern fornece valores menores de E_a , tal como obtido na literatura internacional; as E_a obtidas pelo método de Horowitz e Metzger são significativamente superiores aos dos outros dois métodos. Na literatura nacional, os resultados de E_a para a BN de outros clones forneceram resultados um pouco maiores, em especial no trabalho de Medeiros et al. (2003), onde o clone RRIM 600 foi avaliado e a sua BN apresentou valor de E_a um pouco maior que os obtidos para os métodos deste trabalho.

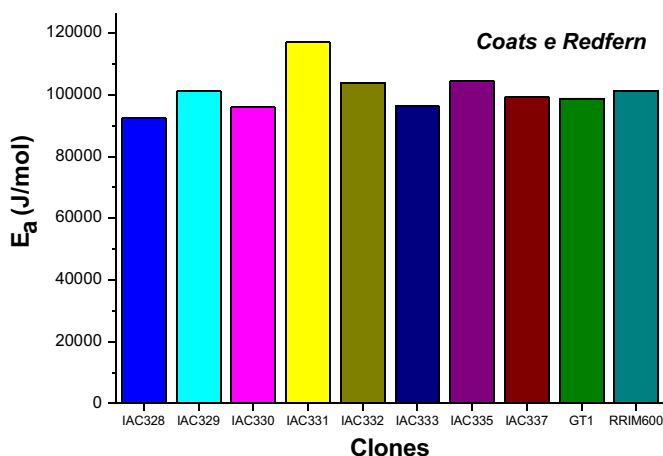
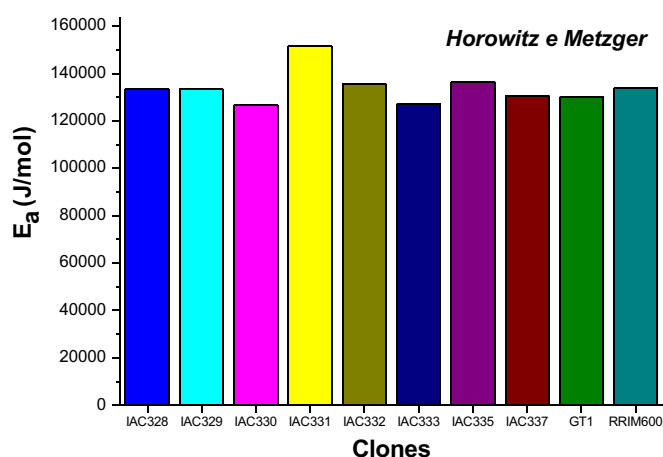
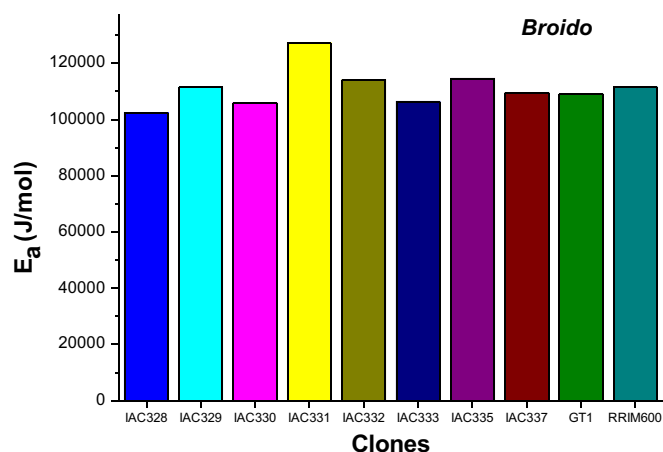


Fig. 1. Variação da E_a pelos três métodos para a BN dos novos clones da série IAC 300 e das testemunhas.

A Figura 2 apresenta os resultados do PRI (%) para a BN dos novos clones da série IAC 300 e das testemunhas.

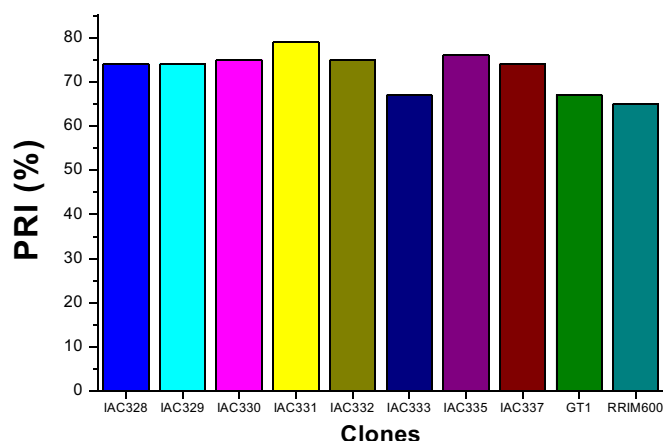


Fig. 2. Variação do PRI (%) para a BN dos novos clones da série IAC 300 e das testemunhas.

O índice de retenção de plasticidade [PRI (%)] é uma medida rápida da resistência à degradação térmica da BN amplamente utilizado na indústria da BN como uma medida de controle de qualidade, seguindo as especificações da norma NBR 11597 da Associação Brasileira de Normas Técnicas. Quanto maior o valor do PRI (%) maior a resistência à degradação térmica da BN, ou seja, mais resistente a temperatura.

A Figura 3 apresenta os valores da E_a média dos três métodos versus o PRI (%).

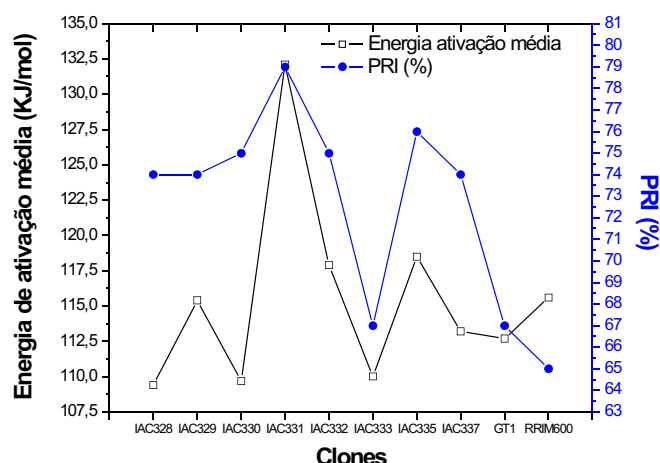


Fig. 3. Variação da E_a média dos três métodos versus o PRI (%) para a BN dos novos clones da série IAC 300 e das testemunhas.

De um modo geral, os valores do PRI (%) reforçam a idéia de que uma BN com um valor elevado de PRI (%) deverá ter uma maior energia de ativação para o início do processo de degradação térmica e vice versa. Dessa forma, o clone de maior PRI (%) (IAC 331) tem a maior E_a ; em situação oposta está o clone IAC 333. Em relação às testemunhas, todos os clones da nova série IAC 300 apresentaram PRI (%) superior ao das testemunhas.

Conclusões

Houve variação clonal na E_a e o método de Coats e Redfern forneceu os menores valores de E_a .

Houve, também, variação clonal do PRI (%), onde o clone IAC 331 apresentou o melhor desempenho térmico. Os três métodos de determinação da E_a podem ser utilizados para auxiliar na avaliação e no monitoramento da resistência à degradação térmica da BN de novos clones junto ao PRI (%).

Referências

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11597**: Borracha Natural. Rio de Janeiro, 1996.

FERREIRA, M.; MORENO, R. M. B.; GONÇALVES, P. de S.; MATTOSO, L. H. C. Evaluation of natural rubber from clones of *Hevea brasiliensis*. **Rubber Chemistry and Technology**, Akron, v. 75, p. 1-7, 2002.

FRI, P. S.; NKENG, G. E.; EHABE, E. E. Effect of natural coagula maturation on the processability cure, and mechanical properties of unfilled vulcanizates of *Hevea* natural rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 103, p. 2359-2363, 2007.

GEORGE, P. J.; JACOB, C. K. **Natural rubber**: agro-management and crop processing. Kerala: Anaswara Printing and Publishing, 2000.

LE ROUX, Y.; EHABE, E.; SAINTE-BEUVE, J.; NKENGAFAC, J.; NKENG, J.; NGOLEMASANGO, F.; GOBINA, S. Seasonal and clonal variations in the latex and raw rubber of *Hevea brasiliensis*. **Journal of Rubber Research**, [S. l.], v. 3, n. 3, p. 142-156, 2000.

MEDEIROS, E. S.; MORENO, R. M. B.; FERREIRA, F. C.; ALVES, N.; JOB, A. E.; GONÇALVES, P. de S.; MATTOSO, L. H. C. Thermogravimetric studies of the decomposition kinetics of four different *Hevea* rubber clones using Ozawa's approach. **Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology**, [S. l.], v. 19, n. 4, p. 189-204, 2003.

MORENO, R. M. B.; FERREIRA, M.; GONÇALVES, P. de S.; MATTOSO, L. H. C. Avaliação do látex e da borracha natural de clones de seringueira do Estado de São Paulo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 38, n. 5, p. 583-590, 2003.

MORENO, R. M. B.; FERREIRA, M.; GONÇALVES, P. de S.; MATTOSO, L. H. C. Technological properties of latex and natural rubber of *Hevea brasiliensis* clones. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 62, n. 2, p. 122-126, 2005.

MORENO, R. M. B.; GONÇALVES, P. de S.; MATTOSO, L. H. C. Performance of latex and natural rubber of new rubber tree clones (IAC series). **Kautschuk Gummi Kunststoffe**, Heidelberg, v. 12, p. 659-661, 2007.

MORENO, R. M. B.; GONÇALVES, P. de S.; MATTOSO, L. H. C. Evaluation and monitoring of natural rubber technological properties of rubber tree clones recommended of plantation on the plateau of São Paulo State/Brazil. **Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology**, [S. l.], v. 24, n. 1, p. 19-32, 2008a.

MORENO, R. M. B.; GONÇALVES, P de S.; MATTOSO, L. H. C. Study of Raw Natural Rubber from New Rubber Tree Clones (IAC Series). **Kautschuk Gummi Kunststoffe**, Heidelberg, v. 10, p. 28-30, 2008b.

NA-RANONG, N.; LIVONNIERE, H. de; JACOB, J. L. Natural rubber: Doubts about the PRI. **Plantations, Recherche, Développement**, Montpellier, v. 2, n. 2, p. 44-45, 1995.

YIP, E. Clonal characterisation of latex and rubber properties. **Journal of Natural Rubber Research**, Kuala Lumpur, v. 5, n. 1, p. 52-80, 1990.

YUNYONGWATTANAKORN, P.; TANAKA, Y.; KAWAHARA, S.; KLINKLAI, W.; SAKDAPIPANICH, J. Effect of non-rubber components on storage hardening and gel formation of natural rubber during accelerated storage under various conditions. **Rubber Chemistry and Technology**, Akron, v. 76, n. 5, p. 1228-1240, 2003.

Circular Técnica, 44

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação Agropecuária

Rua XV de Novembro, 1542 - Caixa Postal 741

CEP 13560-970 - São Carlos-SP

Fone: 16 2107 2800 - **Fax:** 16 2107 2902

e-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

<http://www.cnpdia.embrapa.br>

1a. edição

1a. impressão 2008: tiragem 300

Ministério da
Agricultura, Pecuária
e Abastecimento



Comitê de Publicações

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Membros: Dra. Débora Marcondes B. P. Milori,

Dr. João de Mendonça Naime,

Dr. Washington Luiz de Barros Melo

Valéria de Fátima Cardoso

Membro Suplente: Dr. Paulo S. P. Herrmann Junior

Expediente

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto

Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso

Tratamento das ilustrações: Valentim Monzane

Editoração eletrônica: Manoela Campos