

CBECiMat

Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais

24 a 28 de Novembro 2008 • Porto de Galinhas • PE • Brasil



PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DA BORRACHA NATURAL DE CLONES IAC DA SÉRIE 400 DA CIDADE DE MOCOCA EM SÃO PAULO

M. A. Martins (1,2), P. S. Gonçalves (2), L. H. C. Mattoso (1)

(1) Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação Agropecuária, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos/SP – mariaalice@cnpdia.embrapa.br, mattoso@cnpdia.embrapa.br,

(2) Instituto Agrônômico, APTA/IAC - Programa Seringueira, paulog@iac.sp.gov.br

RESUMO

Os ensaios padrões são largamente utilizados pela indústria para avaliar a qualidade e os parâmetros de processabilidade da borracha natural. Foram selecionados, no Pólo Regional Nordeste Paulista em Mococa, os clones: IAC 405, IAC 406, IAC 410, IAC 413, IAC 420 e RRIM 600 (controle). O látex foi coletado, estabilizado e coagulado, sendo a borracha obtida lavada, laminada e seca. Foram avaliados o índice de retenção de plasticidade (PRI), plasticidade Wallace, viscosidade Mooney, extrato acetônico, e as porcentagens de cinzas e nitrogênio. A borracha obtida dos novos clones tem qualidade dentro dos padrões da norma brasileira e internacional. Todos os clones apresentaram valor de plasticidade acima do exigido pela norma brasileira, e extrato acetônico abaixo do limite máximo. A viscosidade ficou acima da dos clones da Malásia podendo ser classificada como rígida ou dura. Somente os clones IAC 406 e IAC 420 apresentaram PRI inferior ao mínimo exigido pela norma.

Palavras-chave: PRI, Hevea, ensaios padrão.

INTRODUÇÃO

A *Hevea Brasiliensis*, planta originária da Região Amazônica, encontrada naturalmente nas matas dos Estados do Acre, Amazonas, Rondônia, Pará e em áreas vizinhas ao Brasil, como no Peru e na Bolívia, produz borracha natural, que, devido as suas características físico-químicas (elasticidade, resistência ao desgaste, impermeabilidade a líquidos e gases, isolante elétrico, plasticidade, etc.) representa uma das mais importantes *commodities* para o agronegócio brasileiro. A borracha natural obtida da *Hevea brasiliensis* possui unidades isoméricas do tipo isoprênica cis-1,4 com configuração do tipo cabeça-cauda. É um material essencial para a manufatura de vários produtos, sendo considerada um dos alicerces que sustentam o progresso mundial, ao lado do aço e do petróleo. A qualidade final do produto feito de borracha depende, entre outros fatores da qualidade da borracha crua (borracha *in natura*, ou seja, sem qualquer aditivo). No Brasil, o Instituto Agrônomo (IAC), juntamente com a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) desenvolvem projetos na área de melhoramento genético com objetivo de obter novos clones de seringueira, com maior resistência a doenças, maior produtividade e qualidade do látex de borracha natural crua ^[1].

Neste trabalho foram avaliadas as propriedades tecnológicas da borracha natural obtida de novos clones da série IAC 400 da cidade de Mococa, que estão em estudo para a recomendação para o plantio em larga escala pelos produtores do Estado de São Paulo. Este estudo foi realizado através de ensaios do índice de retenção de plasticidade (PRI), plasticidade Wallace, viscosidade Mooney, extrato acetônico, e porcentagens de cinzas e nitrogênio.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram selecionadas, para este trabalho, amostras de clones nacionais de borracha natural da série IAC 400 (IAC 405, IAC 406, IAC 410, IAC 413, IAC 420 e RRIM 600 (controle)) que vêm apresentando bom desempenho em experimentos de Avaliação em Pequena Escala do Instituto Agrônomo (EAPes/IAC) na cidade de Mococa. As árvores foram sangradas para coleta com o sistema ½ S d/4 6d/7 (corte em meio espiral, sangradas duas vezes por semana, estimuladas com Ethefon). Após a coleta, o látex dos diferentes clones foi estabilizado com NH₄OH 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 seca em estufa (temperatura entre 65-70 °C), por 24 horas. A caracterização da borracha foi realizada através dos seguintes ensaios considerados padrão, norma NBR 11597/1996 [2]: porcentagem de cinzas, extrato acetônico (EA), porcentagem de nitrogênio (%N), índice de retenção de plasticidade (PRI), plasticidade Wallace (Po) e viscosidade Mooney (V_R).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A viscosidade Mooney (V_R) é medida através de um disco metálico envolto por uma amostra de borracha, contida numa câmara cilíndrica mantida a temperatura de $100 \pm 0,5$ °C. O disco é girado lentamente em uma direção pelo viscosímetro por 4 minutos. A resistência oferecida pela borracha a esta rotação medida em uma escala convencionada, é definida como viscosidade Mooney do corpo de prova. A leitura direta é feita em unidades Mooney que são uma função do valor do torque tomado como índice de viscosidade [3]. Esta propriedade varia de clone para clone devido a maior ou menor quantidade de constituintes não borrachosos presentes, que influenciam as características da borracha, como por exemplo, na formação de ligações cruzadas. Para o processamento industrial, borrachas com alta viscosidade Mooney requerem longos tempos de pré-mastigação ou a necessidade de incorporação de aditivos de alto custo. Por outro lado, borrachas muito flexíveis, com baixa viscosidade Mooney, praticamente não requerem mastigação, mas não podem ser submetidas a determinadas condições de processamento [4, 5].

A Figura 1 e a Tabela 1 apresentam os resultados obtidos para a viscosidade Mooney para as amostras da série 400, observa-se que o clone IAC 406 apresenta o maior valor, 116, e o clone IAC 405 o menor com 82, sendo que juntamente com o clone IAC 410 apresentaram valor de V_R inferior ao do controle, o clone RRIM 600. Yip [6] 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 da Classe II. Quando se comparam os valores obtidos para as borrachas da Malásia com os obtidos neste trabalho, observa-se que clones IAC

apresentaram valores de viscosidade acima dos apresentados pelos clones da Malásia podendo ser classificadas como rígidas ou duras.

A plasticidade Wallace (P_o) 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. Ela pode variar de clone para clone, e também entre as coletas. A norma ABNT [2] estabelece 35 unidades como valor mínimo para esta propriedade para as borrachas obtidas a partir do látex, abaixo do qual a borracha é considerada muito flexível [4, 5]. Segundo estudos realizados por Yip [6], os valores para a plasticidade dos clones da Malásia variam de 42-55 unidades. Os resultados obtidos neste trabalho, Figura 2 e Tabela 1, mostraram que o clone que apresentou maior valor de P_o foi o IAC 406, igual a 69, sendo que este clone deve possuir a estrutura de cadeias poliméricas maiores e/ou com maior intercruzamento. Todos os clones apresentaram valor de P_o acima do exigido pela norma brasileira e observa-se também que as amostras apresentaram valores de P_o iguais ou superiores aos dos clones da Malásia, que são normalmente utilizados como padrão internacional.

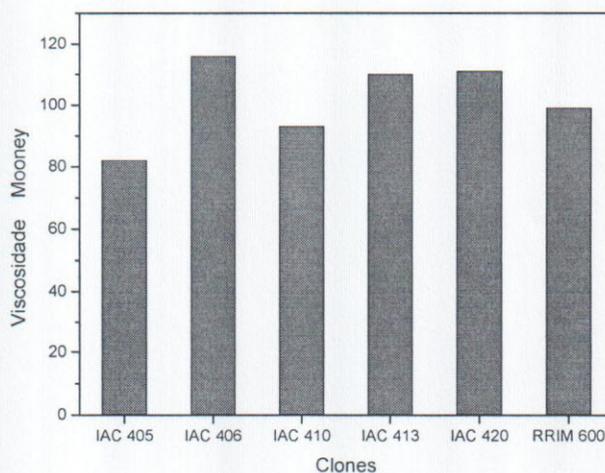


Figura 1 – Viscosidade Mooney dos clones IAC da série 400 da cidade de Mococa.

A plasticidade Wallace e a viscosidade Mooney são propriedades que estão relacionadas com a viscosidade da borracha. Os testes para a determinação da plasticidade Wallace e da viscosidade Mooney baseiam-se em princípios diferentes, embora, exista uma correlação entre elas. A correlação entre estas propriedades depende do processamento e das condições de secagem das amostras segundo Yip

[6]. A correlação apresentada entre os valores de P_o e V_R para as amostras estudadas é apresentada na Figura 3. Observa-se que ocorreu uma ótima correlação linear entre estas propriedades para as amostras avaliadas, que apresentaram alto coeficiente de correlação linear ($r=0,999$) e comportamento similar ao descrito na literatura [6-8], obtendo-se a relação:

$$P_o = 0,626 + 0,588 \cdot V_R$$

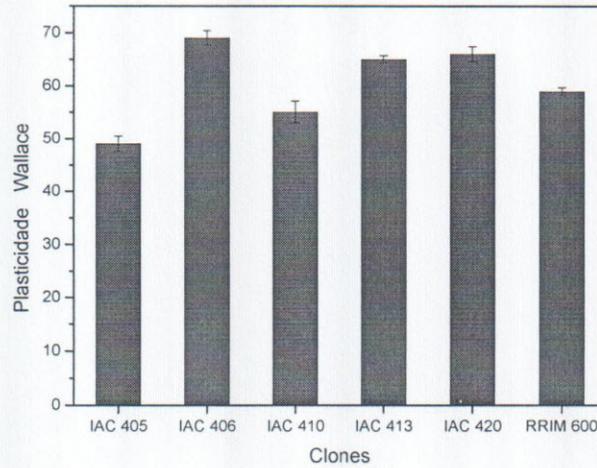


Figura 2 – Plasticidade Wallace dos clones IAC da série 400 da cidade de Mococa.

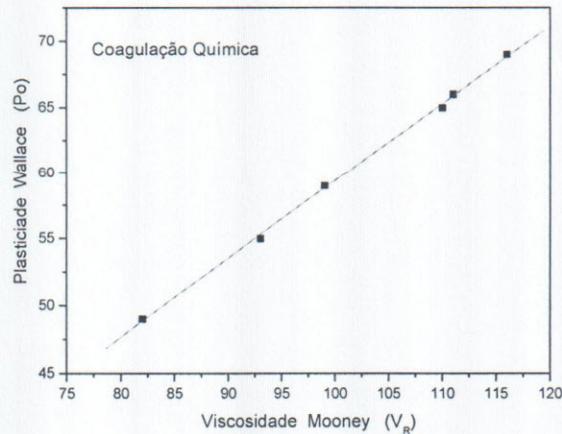


Figura 3 – Correlação entre a plasticidade Wallace e a viscosidade Mooney para as amostras coaguladas quimicamente dos clones IAC da série 400.

A medida do índice de retenção de plasticidade (PRI) avalia a resistência térmica, que é determinada pela diferença entre a plasticidade Wallace (P_o) e a plasticidade de um corpo de prova submetido à degradação à temperatura de 140 °C por 30 minutos, ou seja avalia a estabilidade da borracha natural, sob condições controladas de calor e/ou oxidação. É uma propriedade largamente usada pela indústria, principalmente a indústria pneumática [2, 6]. Valores elevados de PRI indicam boas propriedades quanto ao envelhecimento, e ao aquecimento, o que leva a menor degradação termo-oxidativa. As especificações do SMR (Standard Malaysian Rubber) [9] e da norma brasileira [2] padronizam o valor de 60% como um mínimo necessário para as borrachas obtidas a partir do látex. Os resultados do PRI para as amostras são mostrados na Figura 4 e na Tabela 1. O clone que apresentou melhor desempenho foi o IAC 405 com valor de PRI igual a 78. Os clones IAC 406 e IAC 420 apresentaram valores de PRI inferior ao mínimo exigido pela norma brasileira, indicando que a borracha obtida destes clones tem baixa resistência termo oxidativa.

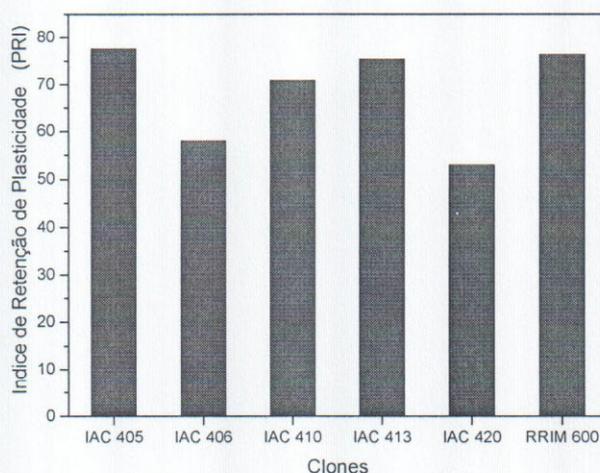


Figura 4 – Índice de retenção de plasticidade (PRI) dos clones IAC da série 400 da cidade de Mococa.

As borrachas do gênero *Hevea* contêm teoricamente, no máximo 3,5% em peso de extrativos acetônicos (EA). Na borracha seca, a porcentagem de extrato acetônico pode variar de 2 a 5% [6], sendo a porcentagem máxima estabelecida pela norma brasileira é de 3,5% [2]. O extrato consiste dos constituintes não borrachosos, dos quais os lipídios são os principais componentes. Uma composição típica de

lipídios no látex de borracha natural consiste de 54% em lipídios neutros, 33% em glicolipídios e 14% em fosfolipídios [6, 10]. As borrachas excessivamente rígidas, com elevados valores de plasticidade na escala Mooney ou Wallace, levam ao aumento de mão-de-obra, de tempo e energia durante o processamento. Os lipídios associados à borracha podem atuar como plastificantes internos, sendo que, alto valor do extrato acetônico com consideráveis quantidades de lipídios pode induzir a baixos valores de P_0 e V_R . A partir dos resultados do teor de extrato acetônico, Figura 5 e Tabela 1, vemos que todos os clones ficaram abaixo do limite máximo estabelecido pela norma, com os clones IAC 405, IAC 410 e RRIM 600 mostrando os maiores resultados, 2,7%. O menor teor de extraíveis em acetona foi do clone IAC 406 com 2,2%. De acordo com a literatura [7, 8] alto valor do extrato acetônico pode induzir a baixos valores de P_0 e V_R . Os clones IAC 405, 410 e o RRIM 600 apresentaram os mais altos valores de EA, 2,7% e os mais baixos valores de P_0 e V_R , concordando com o relatado na literatura.

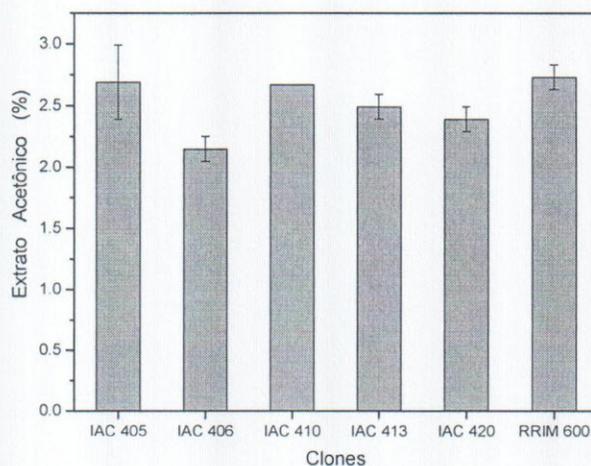


Figura 5 – Extrato acetônico dos clones IAC da série 400 da cidade de Mococa.

O conteúdo de nitrogênio expressa o excesso ou a deficiência de substâncias nitrogenadas que afetam as propriedades de resistência mecânica do produto final obtido depois da borracha processada e vulcanizada. As borrachas de boa qualidade devem exibir teores de nitrogênio entre 0,2 e 0,6% [2, 3, 6, 9]. A norma brasileira ⁽²⁾ 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 tanto na fase

borracha, como na fase soro do látex [7]. Dos resultados de porcentagem de nitrogênio, Figura 6 e Tabela 1, observa-se que os valores médios das amostras estão todos acima do máximo estabelecido pela norma, sendo que o maior valor de porcentagem de nitrogênio é observado para o clone IAC 413 com 0,86%. A porcentagem de nitrogênio talvez seja a propriedade mais influenciada pelo tipo de coagulação usado devido à etapa de adição de amônia para a estabilização do látex para o transporte.

O resíduo mineral fixo, também denominado de cinzas, representa a fração mineral não volátil da borracha e se constitui de substâncias minerais que naturalmente entram na composição da borracha e outras possíveis substâncias consideradas como contaminantes (3). O excesso de cinzas além de reduzir as propriedades dinâmicas do vulcanizado, pode influenciar negativamente as propriedades de envelhecimento. Os valores de porcentagens de cinzas encontrados na literatura estão na faixa de 0,1 a 0,9% [7, 8]. A Figura 7 e a Tabela 1 mostram os resultados obtidos. Todas as amostras apresentaram valor de porcentagem de cinzas inferior ao máximo estabelecido pela norma para as borrachas obtidas a partir de látex, que é de 0,5%, sendo que os valores variaram entre 0,12% e 0,20%.

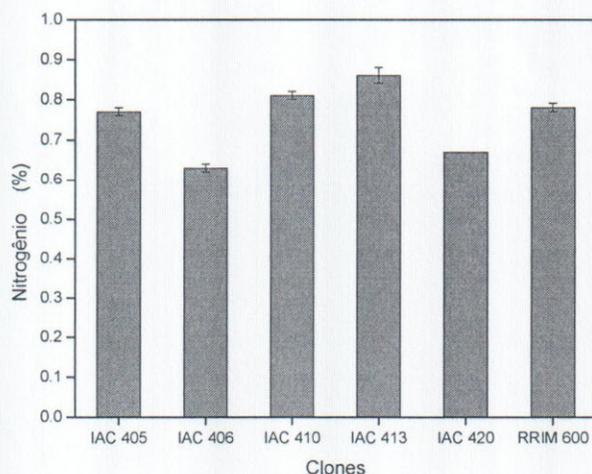


Figura 6 – Teor de nitrogênio (%) dos clones IAC da série 400 da cidade de Mococa.

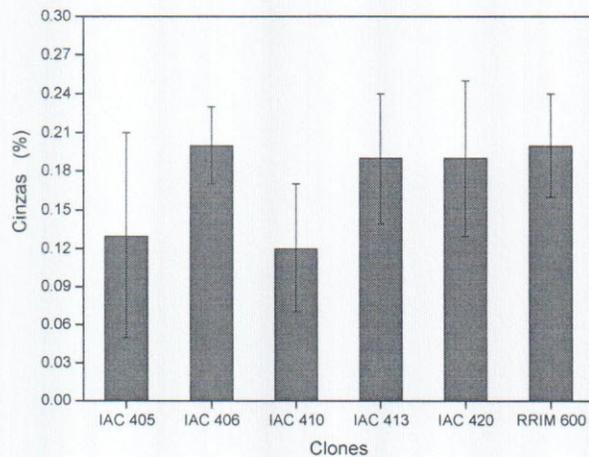


Figura 7 - Teor de cinzas (%) dos clones IAC da série 400 da cidade de Mococa.

Tabela 1 – Resultados dos ensaios padrões para a borracha natural de diferentes clones do pólo regional de Mococa.

Clone	V _R	P _O	PRI	E A	% N	% Cinzas
IAC 405	82	49 ± 1,4	78	2,7 ± 0,3	0,77 ± 0,01	0,13 ± 0,08
IAC 406	116	69 ± 1,4	58	2,2 ± 0,1	0,63 ± 0,01	0,20 ± 0,03
IAC 410	93	55 ± 2,1	71	2,7 ± 0,0	0,81 ± 0,01	0,12 ± 0,05
IAC 413	110	65 ± 0,7	75	2,5 ± 0,1	0,86 ± 0,02	0,19 ± 0,05
IAC 420	111	66 ± 1,4	53	2,4 ± 0,1	0,67 ± 0,00	0,19 ± 0,06
RRIM 600	99	59 ± 0,7	76	2,7 ± 0,1	0,78 ± 0,01	0,20 ± 0,04

V_R = viscosidade Mooney; P_O = plasticidade Wallace; PRI = índice de retenção de plasticidade; EA = extrato acetônico; %N = porcentagem de nitrogênio.

CONCLUSÕES

Os novos clones da série 400 apresentaram, no geral. propriedades tecnológicas dentro dos valores exigidos pela norma brasileira para uma borracha de

boa qualidade, e comparável aos valores dos clones da Malásia, que são normalmente utilizados como padrão internacional. Todos os clones apresentaram valor de Po acima do exigido pela norma brasileira e observa-se também que as amostras apresentaram valores de Po iguais ou superiores aos dos clones da Malásia, que são normalmente utilizados como padrão internacional.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] - GONÇALVES, P. S.; SILVA, M. A.; GOUVÊA, L. R. L.; SCALOPPI Jr., E. J., *Scientia Agricola*, v.63, n.3, p. 246-254, 2006.
- [2] - Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT - NBR 11597/1996 – Borracha Natural.
- [3] - WISNIEWSKI, R. *Látex e borracha*. Belém, Ministério da Educação e Cultura, Faculdade de Ciências Agrárias do Pará, Serviço de Documentação e Informação, 1983.
- [4] - MORENO, R. B.; FERREIRA, M.; GONÇALVES, P. S.; MATTOSO, L. H. C.; Avaliação do látex e da borracha natural de clones de seringueira no Estado de São Paulo. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.38, n.5, p.583-590, 2003.
- [5] - FERREIRA, M.; MORENO, R. B.; GONÇALVES, P. S.; MATTOSO, L. H. C.; Evaluation of natural rubber from clones of *Hevea brasiliensis*. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 75, p. 1-7, 2002.
- [6] - YIP, E., Clonal characterization of latex and rubber properties. *Journal of Natural Rubber Research*, v. 5, n.1, p.52-80, 1990.
- [7] - FERREIRA, M. **Efeitos das variações intra e interclonais e do efeito do tipo de coagulação e do porta-enxerto nas propriedades da borracha natural de clones recomendados para o plantio no estado de São Paulo**, Tese de Doutorado, EESC/IFSC/IQSC-USP, 2003.

- [8] - Moreno, R. M. **Avaliação e monitoramento das propriedades do látex e da borracha natural de clones de seringueira recomendados para o plantio no planalto do Estado de São Paulo**, Tese de Doutorado, Dema/UFSCAR, 2002.
- [9] - Rubber Research Institute of Malaysia Revisions to Standard Malaysian Rubber Scheme, SMR Bulletin 9, 1979.
- [10] – Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley and Sons, New York, p. 647, 1987.

TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF NATURAL RUBBER OF THE IAC 400 SERIES CLONES FROM MOCOCA CITY IN SÃO PAULO STATE.

ABSTRACT

The technological properties are widely used by industry to evaluate the quality and parameters of processing of natural rubber. The clones selected in the Northeast Regional Paulista in Mococa city were: IAC 405, IAC 406, IAC 410, IAC 413, IAC 420 and RRIM 600 (control). The latex was collected, stabilized and coagulated, and the rubber obtained was washed, dried and laminated. We assessed the plasticity retention index (PRI), Wallace plasticity (P_o), Mooney viscosity (V_R), acetic extract, and the percentages of ash and nitrogen. The rubber obtained from the new clones is within the quality standards Brazilian (ABNT) and the international standard. All the clones had value of plasticity above the standard required by ABNT, and extract acetic below the maximum. The viscosity was above that of the clones of Malaysia, being classified as rigid or hard. IAC 406 and IAC 420 clones presented PRI values less than the minimum required by ABNT.

Key-words: PRI, Hevea, standard test.