

EFEITO DE ANTIOXIDANTES E DE METAIS DE TRANSIÇÃO SOBRE A
DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA BORRACHA NATURAL DE
Manihot glaziovii

NAGILA MARIA PONTES SILVA RICARDO

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA A COORDENAÇÃO DO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA,
COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

FORTALEZA 1989

Esta Dissertação foi apresentada como parte dos re
quisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Quími-
ca Inorgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará,
e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos in
teressados.

.....
Nágila Maria Pontes Silva Ricardo

Dissertação aprovada em 25/08/1989

.....
Profa.Dra.Glaucione Gomes de Barros
Orientadora

.....
Prof.Dr. Dimitrios Samios
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

.....
Prof.Dr.Edilberto Rocha Silveira
Universidade Federal do Ceará

Aos meus pais, Luiz e Stella.

Aos meus filhos Cecil David, Cecil
John e John David, pelas boas inspira-
ções.

A Prof* Glaucione,
meu sincero agradecimento pelos
conhecimentos transmitidos, bem
como pela dedicação e interesse
com que acompanhou a orientação
e execução desta tese em todas
as suas etapas.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Sérgio Maia Melo pela orientação segura e amiga ao longo de minha formação acadêmica.

Ao Prof. João Aldésio, pelo grande incentivo e pronto atendimento sempre que necessário.

A Prof. Judith Rodrigues, coordenadora do Curso de Pós-Graduação de Química Inorgânica, pelo apoio constante durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Walmick do Departamento de Física pela obtenção e discussão dos espectros Mössbauer.

Ao Prof. Gouvan, pela obtenção e discussão dos espectros de Ressonância.

Ao Prof. Demitrios Samios do Departamento de Química da UFRGS, pela obtenção de vários espectros de Ressonância.

Ao Prof. Everardo pela solicitude constante.

Ao Prof. Edilberto do Departamento de Química Orgânica, pela ajuda constante sempre que necessária.

Ao Prof. Augusto Leite Coelho pelo companheirismo e gentileza sempre constantes.

A Direção do Instituto de Macromoléculas (UFRJ) pelo livre acesso à biblioteca desta instituição.

Aos diretores da AUREA INDUSTRIAL LTDA. pelo apoio recebido.

Aos amigos Regina, Simone, Eliane, Mazé, Mozarina, Nadja, Zelma, Paulo, Onofre, Tarcísio e André pela amizade e apoio recebidos durante nosso convívio.

Aos técnicos José, Onésio Firmino Cruz e Wilson Rodrigues de Oliveira do Departamento de Química da Universidade de Brasília (UnB) pela obtenção dos espectros RMN¹H.

Ao Carlos Normando e Valdenir Vasconcelos pela confecção dos desenhos.

Aos demais professores, colegas e funcionários do DQOI pela cooperação direta ou indireta no decorrer deste trabalho.

Ao Cecil pela dedicação em digitar este trabalho.

Ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

Este trabalho foi realizado com ajuda financeira do PADCT.

FINEP/FCPC 43.87.1180.0000

RESUMO

Neste Trabalho foi investigado o efeito de antioxidantes adicionados à borracha natural recentemente colhida (BNN) e à borracha natural envelhecida naturalmente (BNA) de Manihot glaziovii, quando submetida a tratamento térmico. Os antioxidantes usados foram: hidroquinona-monometil-éter, p-aminodifenilamina e 1,10-fenantrolina. Todos eles atuam como bons estabilizantes térmicos. Entretanto, a p-aminodifenilamina apresenta a melhor performance de proteção como pode ser confirmado pela inibição na formação de produtos de oxidação, como grupos hidroxilas livres, carbonílicos e carboxílicos. A p-aminodifenilamina tende a apresentar boa performance como inibidor de estruturas epóxidas no processo de degradação termo-induzida da BNA e BNN.

Os óxidos de ferro adicionados à BN, mostram um efeito de inibição sobre a autoxidação da borracha natural e borracha envelhecida naturalmente. Também, o íon Pd^{2+} apresenta uma boa performance como antioxidante da borracha.

Estudos Mössbauer dos óxidos de ferro(III) na matriz de BN mostraram que a inibição não é através de mecanismo de transferência de elétron, mas possivelmente por interações dos hidroperóxidos existentes na borracha com a superfície das partículas de óxidos. O mecanismo de transferência de elétrons é proposto para explicar o efeito antioxidante do Pd^{2+} quando adicionado a BN.

ABSTRACT

The effect of antioxidants added to natural rubber or aged natural rubber from Manihot glaziovii, submitted to thermal treatment, were investigated. The antioxidants used were: hydroquinone monomethyl ether, p-aminodiphenylamine and 1,10-phenanthroline. All of them, act as good thermal stabilizers. However, p-aminodiphenylamine developed the best protective performance as showed by inhibition of oxidation products such as free hydroxyl, carbonyl and carboxylic groups. P-aminodiphenylamine presents also a good performance as inhibitor of epoxide structures on the process of thermal-inductive degradation.

Studies adding iron oxides to rubber exhibit an inhibition effect upon the antioxidation of natural rubber and aged natural rubber. Also, Pd^{2+} exhibit a good performance as antioxidant of rubber.

The Mössbauer studies of this material showed that inhibition occurs not by electron transfer mechanism but probably by interactions of the hydroperoxides from rubber absorbed to the surface of the oxides particles.

An electron transfer is proposed to explain the antioxidant effect of rubber additive.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO TEÓRICA	
2.1 Látex	12
2.2 Elastômeros	17
2.2.1 Tipos	17
2.2.2 Estrutura e Propriedades de Poli(isopreno)	24
2.3 Degradação de Polímeros	30
2.3.1 Aspectos gerais e Cinéticos	30
2.3.2 Degradação Térmica	39
2.3.3 Antioxidantes em Elastômeros	47
2.3.4 Efeito de Metais e Óxidos de Metais de Transição sobre a autoxidação	54
3. PARTE EXPERIMENTAL	
3.1 Materiais	60
3.2 Instrumentação Utilizada	61
3.3 Metodologia	62
3.3.1 Purificação da BNA e BNN	62
3.3.2 Preparação dos Filmes de BNA e BNN	63
3.3.3 Tratamento Térmico dos Filmes de BNA e BNN	66
contendo Antioxidantes, Sal ou Óxido Metálico ...	66
3.3.4 Caracterização dos Materiais	66

3.3.4.1 Espectroscopia no Infravermelho (IV)	66
3.3.4.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear Protônica (RMN ¹ H)	72
3.3.4.3 Espectroscopia Mössbauer	74
3.3.4.4 Medidas de Viscosidade	74
 4. EFEITO DE ANTIOXIDANTES SOBRE A DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA BN	
4.1 Introdução	76
4.2 Resultados	76
4.2.1 Degradação Oxidativa de Filme de BN à 200°C. Estudos por Espectroscopia no IV	76
4.2.2 Degradação Térmica da BN contendo hidroquinona- monometil-éter (HMME) à 200°C. Estudos por Es- pectroscopia no IV	82
4.2.3 Degradação Térmica da BN contendo p-aminodifenil- amina (PADA) à 200°C. Estudos por Espectroscopia no IV	84
4.2.4 Degradação Térmica da BN contendo 1,10-fenantro- lina (PHEN) à 200°C. Estudos por Espectroscopia no IV	86
4.2.5 Degradação Térmica da BN à 200°C. Estudos por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nu- clear Protônica (RMN ¹ H)	88
4.2.5.1 Filmes de BNA contendo HMME ou PADA	89
4.2.5.2 Filmes de BNN contendo HMME ou PADA	93

4.2.6 Degradação Térmica da BN à 150°C. Estudos Cinéticos	98
4.2.6.1 Degradação Oxidativa de Filmes de BN	99
4.2.6.2 Degradação Oxidativa de Filme de BN contendo Antioxidantes	103
4.3 Discussão	109
 5. EFEITO DE ÓXIDOS E IONS DE METAIS DE TRANSIÇÃO SOBRE A DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA BN DE <u>Manihot glaziovii</u>	
5.1 Introdução	115
5.2 Resultados	115
5.2.1 Degradação Térmica da BN à 200°C contendo α -Fe ₂ O ₃	115
5.2.1.1 Estudos por Espectroscopia no IV	115
5.2.1.2 Estudos por Espectroscopia Mössbauer	118
5.2.2 Degradação Térmica da BN à 200°C contendo Óxido de Ferro (III)	122
5.2.2.1 Estudos por Espectroscopia no IV	122
5.2.2.2 Estudos por Espectroscopia Mössbauer	125
5.2.3 Degradação Térmica da BN à 200°C contendo íons metálicos	128
5.2.3.1 Filmes de BNA e BNN contendo PdCl ₂ ou CoCl ₂ .6H ₂ O	128
5.2.4 Degradação Térmica da BN à 150°C contendo óxidos e íons de metais de transição. Estudos cinéticos.	130
5.2.4.1 Filmes de BNA e BNN contendo α -Fe ₂ O ₃	130
5.2.4.2 Filmes de BNA e BNN contendo óxido de ferro(III)	131

5.2.4.3 BNA e BNN contendo Fe_3O_4	132
5.2.4.4 Filmes de BNA e BNN contendo $PdCl_2$ ou $CoCl_2 \cdot 6H_2O$	139
5.2.3 Aspectos dos Filmes de BNA e BNN contendo Óxidos e Ions de Metais de Transição antes e após aque- cimento	141
5.3 Discussão	142
 6. CONCLUSÕES	146
 ABREVIACÕES	148
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	149

1. INTRODUÇÃO.

Manihot glaziovii, pertencente à família das Euphorbiaceae é uma das espécies da maniçoba, encontrada nas regiões centrais do Nordeste, em solos de área seca. É uma planta produtora de borracha natural, de rápido crescimento, fácil manutenção e frutificação precoce⁽¹⁾. A Maniçoba cresce frequentemente até uma altura de 15 a 20m atingindo diâmetro de até 50cm⁽²⁾. Seu crescimento é mais rápido que o da Hevea durante os primeiros anos, porém, é uma árvore menor quando atinge a fase madura. A maniçoba do Ceará floresce em solos pobres podendo resistir a um período razoável de seca, crescendo assim em condições não apropriadas para a Hevea⁽³⁾. Foi descoberta em 1897 e a indústria extrativa do seu látex teve início em 1900, sendo a espécie mais cultivada em todo o Brasil até 1920⁽¹⁾.

A borracha natural pode ser extraída de aproximadamente 2000 espécies de diferentes famílias. Destas, somente 500 espécies são citadas na literatura como produtoras de borracha em quantidade suficiente para justificar os seus estudos. Estas espécies pertencem às seguintes famílias: Moraceae, Euphorbiaceae, Asclepiadaceae, Compositae, Anacardiaceae, Sapotaceae e Apocynaceae (Tab. 1)^(4,5).

Tabela 1. Principais espécies produtoras de borracha natural (4-5).

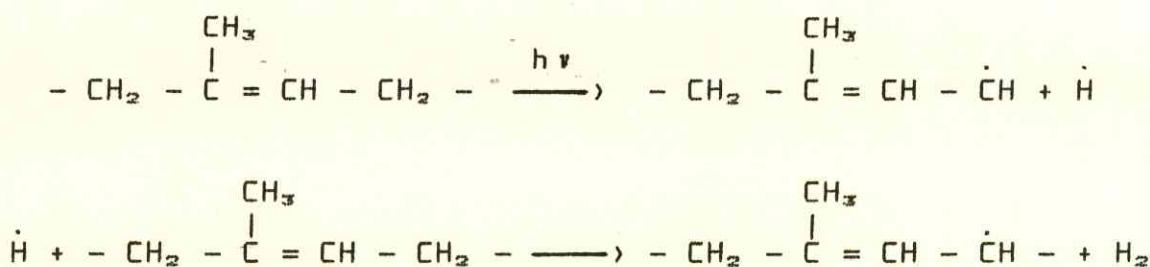
Família	Espécie botânica	Área geográfica
<u>Euphorbiaceae</u>	<u>Hevea brasiliensis</u> <u>Hevea guianensis</u> <u>Manihot glaziovii</u> <u>Manihot dichotoma</u> <u>Sapium thompsonii</u> <u>Euphorbia intisy</u> <u>Euphorbia resinifera</u> <u>Euphorbia tirucalii</u>	Bacia Amazônica Bacia Amazônica Brasil Brasil Colômbia Madagascar Marroco Brasil
<u>Moraceae</u>	<u>Castilla ulei</u> <u>Castilla elastica</u> <u>Ficus elastica</u>	Bacia Amazônica América Central Indonésia, Norte da Índia, Nova Guiné
<u>Apocynaceae</u>	<u>Funtumia elastica</u> <u>Landolphia heudelotti</u> <u>Landolphia owariensis</u> <u>Landolphia madagascariensis</u> <u>Couma guatemalensis</u> <u>Couma guianensis</u>	Costa Africana Costa Africana Oeste da África Madagascar - Bacia Amazônica
<u>Compositae</u>	<u>Parthenium argentatum</u> <u>Scorzonera tau-saghyz</u> <u>Scorzonera kok-saghyz</u> <u>Taraxacum megalorhizon</u>	Nordeste do México Rússia Rússia Rússia
<u>Asclepiadaceae</u>	<u>Cryptostegia grandiflora</u> <u>Cryptostegia madagascariensis</u>	Madagascar e Costa da África Madagascar e Costa da África

A purificação do poli(isopreno), dos látices das plantas tropicais obtidas por sangria, envolve a coagulação. No caso do Látex da maniçoba, usa-se geralmente etanol ou metanol, e na Hevea, ácido fórmico ou ácido acético. Em geral, para cada espécie vegetal, deve ser feito um estudo para encontrar o sistema coagulante adequado⁵⁵.

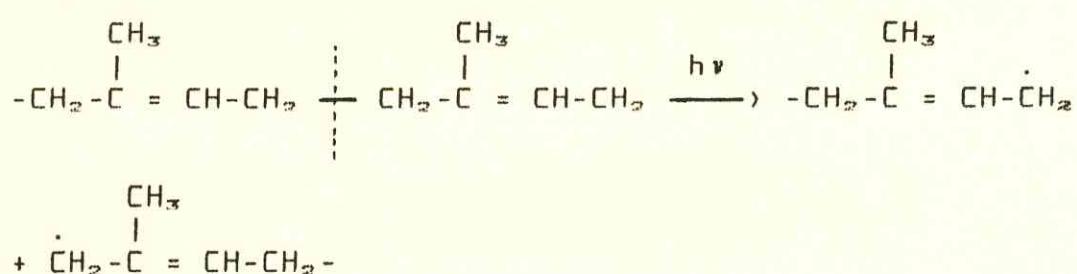
Clark et alii publicaram os primeiros trabalhos científicos sobre a borracha da Maniçoba^{6,7}. Nestes trabalhos, os autores concluíram que as medidas de difração de raios-x da borracha da Maniçoba foram idênticos às da borracha obtida da Hevea brasiliensis⁷ e que, portanto, ambas borrachas possuíam a mesma estrutura, cis-1,4-poli(isopreno). Esta estrutura pode ser representada por $(C_5H_8)_n$, onde n é da ordem de 10^4 e apresenta massa molecular média (\bar{M}) 600.000-950.000^{6,7} dependendo das condições de envelhecimento do material que na condição citada foi no máximo de 5 anos.

O alto grau de insaturação do cis-1,4 poli(isopreno) favorece a ocorrência de inúmeras reações, sendo a mais significativa a degradação oxidativa, por acarretar modificações drásticas nas propriedades físico-químicas do polímero¹⁰⁻¹². A degradação de elastômeros é observada mesmo sob condições ambientais (luz, calor). Os estudos sobre foto e termodegradação da borracha são realizados no sentido de se obterem informações sobre as reações químicas que ocorrem e os seus mecanismos, contribuindo-se assim para o conhecimento e controle do processo.

Bateman¹³ nos primeiros estudos sobre fotodegradação da borracha natural (Hevea brasiliensis), mostrou que a borracha quando submetida à radiação no ultravioleta apresenta produção de H₂ e de radicais poliméricos que se combinam para formar ligações cruzadas conforme o esquema abaixo:



Aproximadamente após vinte anos, Golub e Stephens iniciaram um estudo detalhado sobre modificações foto-induzidas na microestrutura de cis-1,4-polí(isopreno)^{14,15}. Posteriormente, Golub¹⁶ mostrou que a radiação no U.V. de filme de cis-1,4-polí(isopreno) purificado promove quebra de ligação C-C (≈ 55 kcal/mol), ocasionando ruptura de cadeia:



A fotodegradação de *cis*-1,4-poli(isopreno) natural (Hevea) e sintético (EGA-Chemie) acompanhada através de RMN¹H e RMN¹³C pode ser representada esquematicamente pelo mecanismo descrito adiante¹², em parte sugerido anteriormente por Golub et alii¹³:

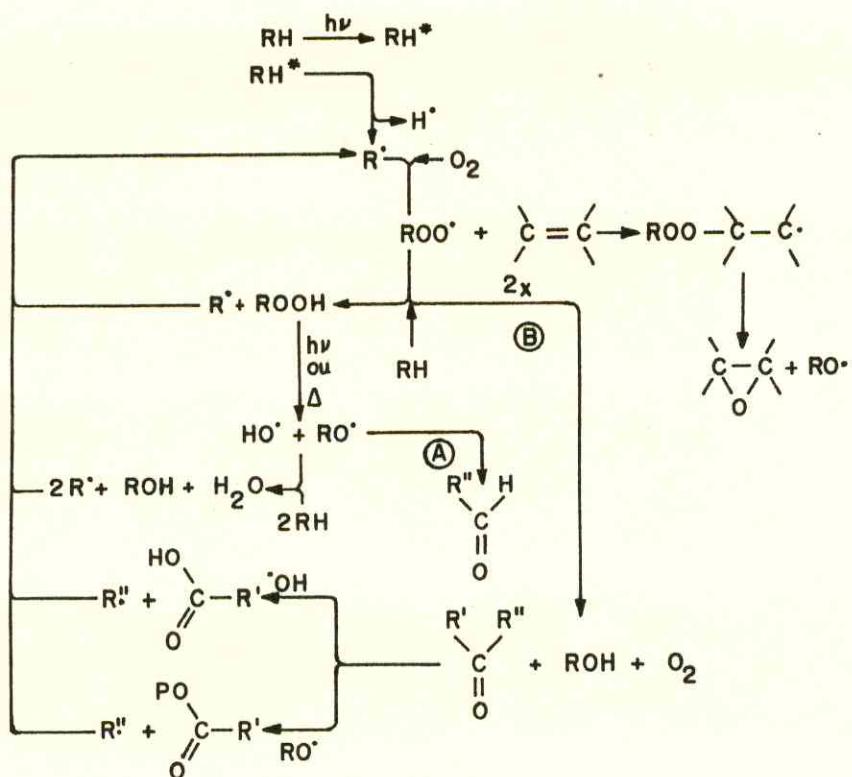


Figura 2. Representação esquemática do mecanismo de foto-oxidação da borracha de poli(isopreno).

Observa-se que os radicais terciários e secundários formados após absorção de radiação e representados por R^{\cdot} , reagem com o oxigênio molecular, formando radicais peróxidos. Os radicais peróxidos podem reagir seguindo duas rotas diferentes. Segundo proposta inicial de Gemmer e Golub¹⁹, uma rota envolve a formação de grupos epóxidos pelo ataque do radical peróxido na dupla ligação na cadeia polimérica. Na segunda rota, os radicais peróxidos reagem pela abstração do hidrogênio, produzindo hidroperóxidos e radical alílico, R^{\cdot} . O esquema sugere também dois caminhos para formação de produtos contendo carbonilas. O caminho "A" mostra a produção de aldeídos e cetonas após cisão da ligação lábil O-O dos hidroperóxidos produzindo radicais alcóxidos e hidroxilas e subsequente cisão dos radicais alcóxidos. O caminho "B" apresenta a reação de dois hidroperóxidos pelo mecanismo de Russell, produzindo cetona, álcool e oxigênio. As cetonas e os aldeídos podem reagir com os radicais hidroxílicos ($\cdot OH$) e alcóxidos (RO^{\cdot}) formando ácidos e ésteres respectivamente.

Bevilacqua, em 1955 em trabalhos sobre termodegradação de poli(isopreno) natural e sintético identificou a liberação de produtos voláteis durante a degradação^{10,11,20,21}. Após 15 anos, Morand reativou os estudos, iniciados por Bevilacqua, de identificação de produtos voláteis liberados durante a oxidação de poli(isopreno) sintético purificado. Neste trabalho foram detectados seis novos produtos voláteis de oxidação²².

Golub et alii⁽²³⁾ também deram uma grande contribuição na identificação de grupos funcionais produzidos durante oxidação térmica de poli(isopreno) através de análise por RMN¹H e RMN¹³C.

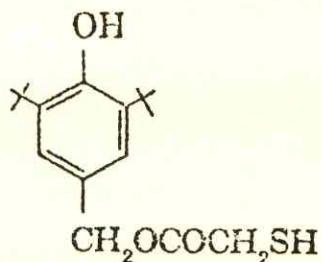
As características da borracha natural da Maniçoba (Manihot glaziovii) com mesma estrutura da Hevea brasiliensis (cis-1,4-poli(isopreno)) e massa molecular média, \overline{M} , bastante superior podem proporcionar um comportamento diferenciado com relação as suas propriedades mecânicas. Estas características tornam indispensável um estudo de sua estabilidade térmica⁽²⁴⁻²⁵⁾. Neste sentido, informações sobre o comportamento deste elastómero, sujeito à condições climáticas severas, foram obtidas, ainda que a formação de produtos e mecanismos de reação na degradação de borracha natural provenientes de outras fontes tenham sido propostas ou discutidas. Os estudos realizados mostram que a degradação se processa através de ruptura das cadeias poliméricas e formação de ligação cruzada quando se submete a borracha natural da maniçoba a tratamento térmico em temperaturas inferiores à 95°C⁽²⁵⁾. Em temperaturas superiores, a degradação se processa também pela formação de produtos oxigenados⁽²⁶⁾ e liberação de produtos voláteis ainda não caracterizados⁽²⁷⁾.

A oxidação da borracha natural pode ser retardada ou inibida utilizando-se certas substâncias protetoras que exercem preponderante influência em algumas reações envolvidas no processo e podem modificar a absorção do oxigênio de várias

maneiras²⁸⁻²⁹. A estabilização da oxidação térmica foi revista com detalhe por Shelton²⁸, Ingold²⁹ e Denisov³⁰.

A degradação oxidativa da borracha natural ocorre com o ataque inicial de O_2 em regiões da estrutura polimérica contendo radicais livres tipo $R\cdot$, formados em etapa inicial de reação devido a fatores de ação externa tipo calor, radiação visível ou ultravioleta, etc. Neste caso, formam-se estruturas tipo $RO_2\cdot$. A ação inicial do antioxidante é converter $RO_2\cdot$ em hidroperóxido. Este, então, pode ser regenerado ficando potencialmente em condições de iniciar novas cadeias poliméricas³¹.

A maioria dos antioxidantes utilizados são fenóis e aminas secundárias³¹. Frequentemente antioxidantes fenólicos mostram uma melhor performance como agente estabilizador para o cis-1,4-poli(isopreno) e poli(butadieno) comparado com as aminas³²⁻³⁴. O uso de monofenol substituído e de aminas, em poli(butadieno) mostrou que o efeito estabilizador é principalmente produzido pela capturação de radicais peróxidos ($ROO\cdot$) formados durante a etapa inicial do processo de fotodegradação³². Antioxidante fenólico pode também, ser enxertado na borracha natural através do grupo tio(DBHBT) produzindo o aduto correspondente³⁵. O antioxidante assim ligado mostrou ser um bom estabilizador térmico da borracha natural.

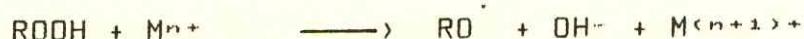


(a) tioglicolato de 3,5 diterbutil-4-hidroxibenzila (DBHBT)

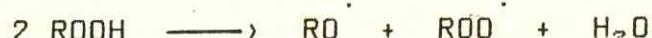
Estes processos de enxertia de antioxidante em elastômero são propostos como preventivos contra a volatização do aditivo em alta temperatura ou sua eliminação da mistura aditivo-elastômero⁽³⁶⁾.

Impurezas metálicas presentes em amostras poliméricas têm sido parcialmente responsáveis pela baixa estabilidade térmica ou fotoquímica da matriz⁽³⁷⁻³⁹⁾. O efeito de metais em olefinas foi discutido em trabalho de revisão feito por Barnard et alii⁽⁴⁰⁾ e outros⁽⁴¹⁻⁴³⁾.

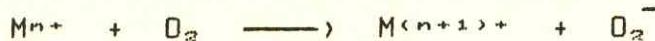
A reação dominante no processo foi proposta por Robertson e Walters⁽⁴⁴⁾,



e é equivalente à decomposição bimolecular do hidroperóxido:

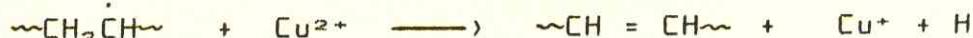


Metais pesados também podem reagir com o oxigênio segundo Uri⁴²,



ou podem complexar-se com O_2 produzindo radicais iniciadores.

Indicações de metais de transição funcionando como antioxidantes em estados de oxidação baixos podem ser encontradas na literatura^{43, 44}. Por exemplo, ion Cu^{2+} pode ser utilizado como estabilizador térmico para o nylon-6 e ions Co^{2+} podem inibir a oxidação da tetralina.



e



O efeito da adição de estearatos metálicos em vários polímeros estéreo-regulares como cis-1,4-poli(butadieno), estireno-butadieno e borracha de óxido de propileno foi estudado por Lee et alii⁴⁵. O polímero usado continha ferro, o que poderia afetar através de efeito sinergético a ordem de reatividade dos metais em questão. Desta forma, não foi possível prever como desejado, o efeito de metais sobre o envelhecimento destes polímeros.

Mayo⁴⁶ estudou o efeito de vários íons metálicos sobre a oxidação de cis-1,4-poli(isopreno) purificado. Na

ausência de qualquer iniciador foi observado período de indução mais longo.

O objetivo principal deste trabalho é o de analisar o efeito de alguns antioxidantes fenóis e aminas, de óxidos e sais metálicos sobre a degradação oxidativa da BN de Manihot glaziovii sob a ação de calor para que assim possa surgir um maior entendimento de mecanismos da sua oxidação degradativa e consequentemente controle e otimização de suas propriedades.

2. REVISÃO TEÓRICA

2.1 Látex

A borracha natural é obtida por coagulação da dispersão aquosa, chamada látex, produzida pela árvore e contendo pequenas quantidades de proteínas, lipídeos, quebracitol, sais inorgânicos e várias outras substâncias em pequenas proporções. Os hidrocarbonetos de borracha estão agregados em partículas de diâmetro nunca superior a 3μ , possuindo um tamanho médio de $0,5\mu$, sendo alguns muito pequenos e somente perceptíveis através de microscopia eletrônica. As partículas são em forma de pérolas estando em constante estado de agitação (movimento browniano). Elas tendem a coalescer formando partículas maiores.

O látex é praticamente neutro com pH 7,0-7,2 e quando exposto ao ar por um período entre 12-24 horas cai para 5,0 coagulando-se espontaneamente (produção do ácido láctico). O ácido acético e o ácido fórmico são utilizados como agentes coagulantes da borracha^{49,50}.

Antes da coagulação o látex poderá conter uma proporção de partículas de material reticulado dependente da idade do látex⁵⁰. A representação esquemática do processo de coagulação do látex e extração por solvente está contida na Fig. 2.1.

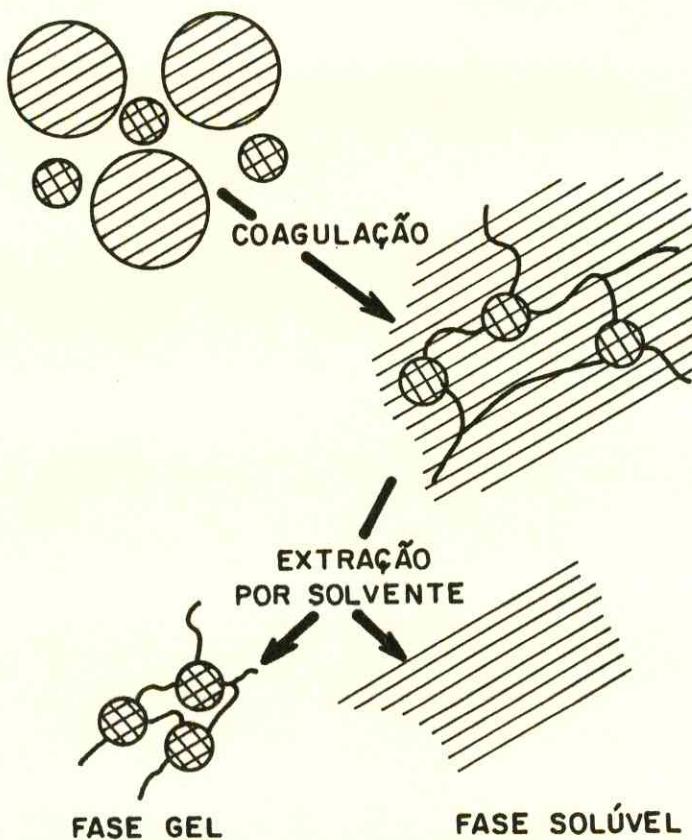


Figura 2.1 Representação esquemática do processo de coagulação de látex e extração por solvente^(*).

Pode-se preservar o látex adicionando-se 0,3 a 0,5% de amônia para manuseio local, porém em processos de exportação utiliza-se 0,7% de amônia como aditivo^(**).

A carga superficial das partículas de látex é negativa ocorrendo coagulação quando o pH do meio atinge um valor em torno de 4,2.

O fenômeno da coalescência ainda não é bem entendido. As teorias de que enzimas atuando em proteínas e outras substâncias no látex podem desestabilizar as partículas

não é aceita completamente. A carga elétrica das partículas no látex pode ser alterada de negativa para positiva adicionando-se uma pequena quantidade de látex a uma concentração crítica de ácido sob agitação. Neste caso nenhuma coagulação ocorre e a carga superficial das partículas torna-se positiva. Acima desta concentração crítica de ácido, ocorre coagulação.

A composição química do látex da borracha natural é⁴⁹:

	%
Água.....	55,0
Hidrocarbonetos da borracha.....	35,0
Proteínas.....	4,5
Substâncias extraíveis com acetona..	3,9
Lipídios e aminoácidos.....	0,2
Quebracitol.....	1,0
Sais inorgânicos.....	0,4
*****	100,0

As proteínas são de diferentes tipos e estão parcialmente nas superfícies das partículas da borracha, constituindo uma camada de aproximadamente $1,5\mu$ de espessura. A presença de proteínas na superfície das partículas de borracha ajuda a determinar as propriedades destas partículas. Os aminoácidos derivados das proteínas são numerosos principalmente no látex preservado. Metade da concentração dos

sais inorgânicos existentes no látex consiste de magnésio e de sódio e concentração ainda menores de fosfatos de cálcio e ferro, sulfato de cálcio, silicatos de alumínio e cloreto de potássio. Foram também detectados traços de prata, níquel, estanho, estrôncio, chumbo, cobre, manganês e rubídio.

O látex pode ser concentrado através de quatro processos: centrifugação, evaporação, formação cremosa e eletrodecantação. Estes processos foram desenvolvidos com o objetivo de facilitar seu transporte, possibilitando ganho econômico entre a colheita e o processamento de produtos, como também apresentam maior eficiência na manufatura de produtos finais. O processo de centrifugação baseia-se na diferença entre a gravidade específica das partículas de látex (0,91%) e do soro (1,02%). O processo de formação cremosa é mais lento e a separação é feita utilizando-se aditivos (alginatos de amônia, na concentração aproximada de 0,25%). A evaporação requer a adição de estabilizadores, substâncias tipo base e tensoativo, sendo realizada em tambor rotativo horizontal. A eletrodecantação é realizada em tanque no qual são colocadas folhas de celofane paralelas e eqüidistantes cerca de 1cm. Aplica-se uma corrente elétrica e as partículas tendem a migrar para o anodo, acumulando-se nas folhas de celofane. A concentração do látex eleva o conteúdo de borracha para um mínimo de 60% na suspensão. Cerca de 10% da borracha comercializada no mundo é feita na forma de látex concentrado e estabilizado⁴⁹.

O látex da borracha natural após sua colheita contém aproximadamente 35% de BN. É usualmente preservado em amônia antes de ser concentrado. Métodos aprimorados de preservação do látex concentrado foram desenvolvidos por Smith et alii conforme representação esquemática de rotas alternativas para produção de borracha⁵¹ (Fig. 2.2).

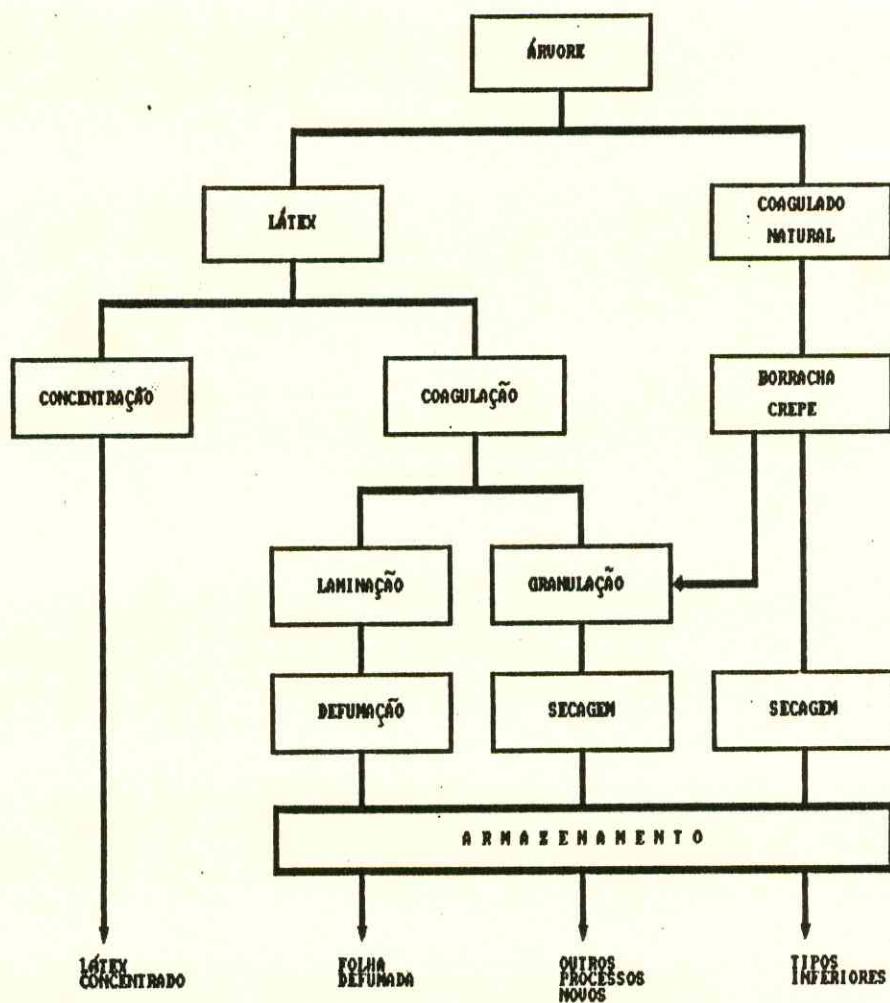


Figura 2.2 Representação esquemática de rotas alternativas de produção de borracha nativa.

2.2 ELASTÔMEROS

2.2.1 Tipos

Borrachas, natural e sintética são chamadas elastômeros, termo introduzido por H. J. Fischer em 1935⁽⁴⁹⁾.

O termo borracha natural tem sido comumente utilizado para a borracha obtida de fontes naturais com estrutura de *cis*-1,4-poli(isopreno). As fontes naturais de *cis*-1,4-poli(isopreno) estão apresentadas na Tab. 1.1.

Outras borrachas de fontes naturais, porém com estrutura *trans*-1,4-poli(isopreno) são encontradas como a guta-percha e balata, a primeira obtida de Palaquium oblongifolium da família Sapotaceae encontrada na Malásia, Sumatra e Borneo e a segunda obtida da Mimusops globosa encontrada nas Guianas, Venezuela e Brasil. Ainda pode-se encontrar exemplos de misturas das duas estruturas *cis* e *trans*-1,4-poli (isopreno) em fonte natural como, por exemplo, a borracha extraída da Sapata achras, planta da família Sapotaceae, originária de Yucatan e América Central que é um material resinoso utilizado na manufatura de goma de mascar⁽⁴⁹⁾.

Somente após o conhecimento da composição de hidrocarbonetos da borracha foi possível iniciar trabalho objetivando a síntese de elastômeros. O método de produção de butadieno e síntese de poli(butadieno) foi patenteado em

1910^(51,52). Entretanto, somente muito depois foi sintetizado o poli(isopreno) sendo os ingleses e russos os precursores deste trabalho.

A maioria das borrachas sintéticas são produzidas em dois estágios: i) produção do monômero ou monômeros; ii) polimerização para formar a borracha. As borrachas sintéticas empregam como monômeros o isopreno, butadieno, estireno, cloropreno, etileno, isobutileno, propileno, acrilonitrila, constituindo unidades que se repetem ao longo das cadeias moleculares. O número de tipos químicos de borrachas sintéticas em uso comercial hoje em dia é cerca de vinte, e de cada tipo existem vários sub-tipos que se distinguem pelos diferentes métodos de produção, tamanho das cadeias moleculares, diferentes relações de monômeros nos copolímeros, e diferentes distribuições das unidades monoméricas.

Alguns tipos de borrachas sintéticas estão especificados a seguir^(51,52):

IR - Poli(isopreno) CSM - Poli(etileno)clorosulfonado

BR - Poli(butadieno) CFM - Fluorados

CR - Cloropreno IIR - Butílica(isobutileno-isopreno)

SBR - Estireno Butadieno EPDM- Etileno-propileno

SL - Silicone EVAC- Etileno-acetato de vinila

NBR - Nitrila PU - Poliuretano

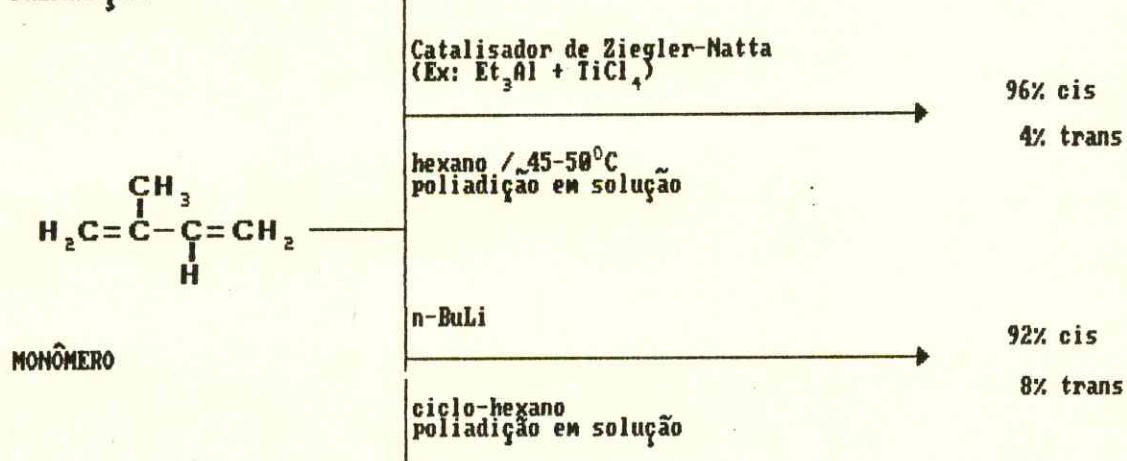
ACM - Acrílicas TR - Termoplásticos

Poli(isopreno); (IR)

Em meados do século, com a descoberta de catalisadores industriais por K. Ziegler e aplicação na síntese de elastômeros por G. Natta, foi possível produzir IR em escala industrial. A indústria aproveitou a oportunidade e em 10 anos o poli(isopreno) sintético já era encontrado no mercado nas duas formas (cis e trans). O poli(isopreno) na forma cis é usado, na indústria de pneus, em calçados e na produção de borracha esponjosa. O poli(isopreno) na forma trans é o único material adequado para o recobrimento de bolas de golfe.

As propriedades da borracha IR são iguais às da borracha natural após vulcanização.

PREPARAÇÃO: (53)

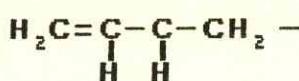


Poli(butadieno); (BR)

Inicialmente sintetizado em 1910⁽⁵¹⁾ a partir do butadieno, foi produzido durante a segunda guerra mundial a partir de álcool e atualmente é sintetizado a partir do butadieno obtido exclusivamente do petróleo.

Cerca de 90% de sua produção é consumida na indústria de pneus, em mistura com várias proporções de SBR, borracha natural ou poli(isopreno). Tais misturas, têm permitido um maior uso das borrachas sintéticas nos pneus de carga e ônibus e uma melhoria nas propriedades de desgaste dos pneus de carros.

PREPARAÇÃO: ⁽⁵³⁾



BUTADIENO-1,3

Li, Na ou K	10 - 36% cis
poliadição em massa	25 - 56% trans
n - Buti	32 - 36% cis
poliadição em solução	53 - 58% trans
Co, Ti em catalisador Ziegler-Natta (Ex: Et ₂ Al + TiCl ₄)	40 - 98% cis
poliadição em solução	1 - 5% trans
K ₂ S ₂ O ₈ , dodecil-mercaptana (DDM)	14 - 18% cis
poliadição em emulsão	64 - 69% trans
poliadição em solução	

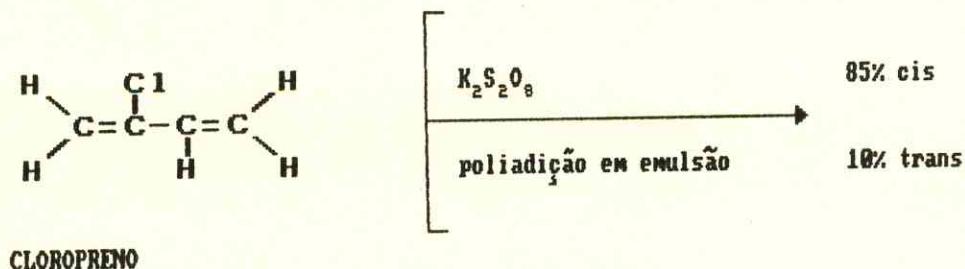
Poli(cloropreno); (CR)

Foi o primeiro elastômero sintético comercializado com sucesso, resistente à óleo após vulcanização. Produzido em 1932 sob o nome comercial de Dupreno.

Em 1931 Nieuwland descobriu que o acetato de vinila reage com o ácido clorídrico para produzir o 2-cloro-1,3-butadieno, (cloropreno). A polimerização do cloropreno ocorre especialmente por emulsão, produzindo o material elástico que pode ser vulcanizado com óxido de zinco para produzir um produto resistente a óleo.

O poli(cloropreno) é usado em artefatos expostos à água do mar, roupas e luvas industriais, mangueiras e em adesivos e revestimentos industriais.

PREPARAÇÃO:⁽⁵³⁾

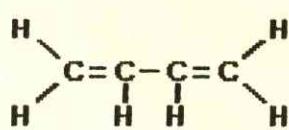


Estireno - Butadieno; (SBR)

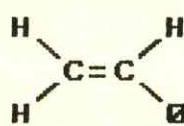
O SBR é um copolímero de butadieno e estireno, no qual aproximadamente 25% em peso de unidades de estireno estão distribuídos ao acaso entre 75% de unidades de butadieno ao longo de uma cadeia molecular.

Cerca de 2/3 da produção mundial de SBR são consumidos na fabricação de pneus. A parte restante é utilizada na manufatura de solas e saltos para a indústria de calçados, pisos e tapetes.

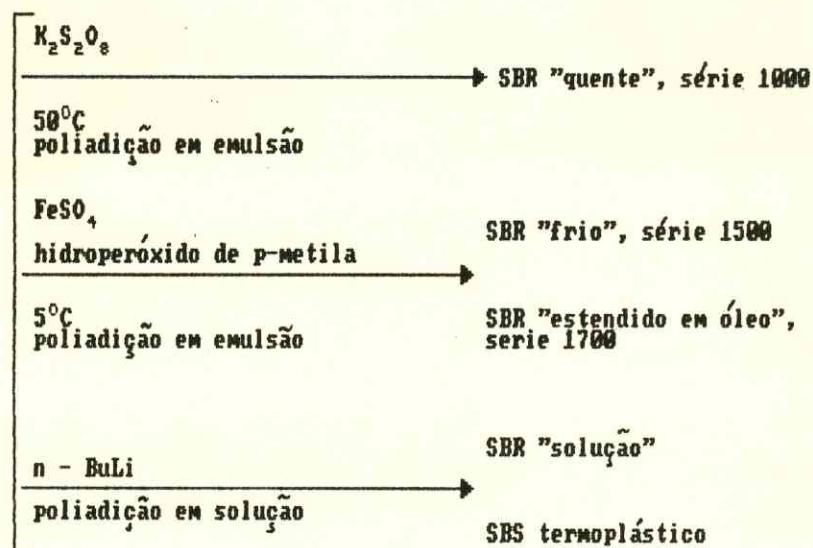
PREPARAÇÃO: (53)



BUTADIENO



ESTIRENO



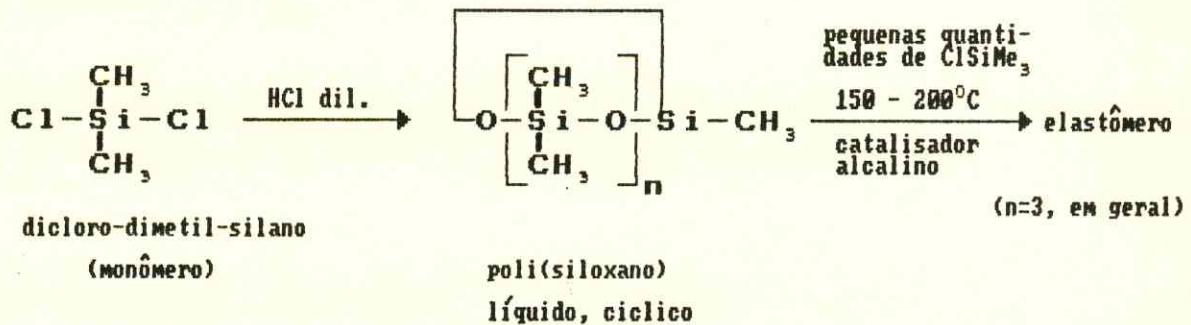
Poli(siloxanos); Silicone (SL)

A Química Orgânica do silicone tem sido estudada desde longas datas. Berzelius descobriu o tetracloreto de silício em 1823 e Friedel e Crafts sintetizaram o tetrametilsilano (TMS) em 1863. A graxa silicone foi utilizada na engenharia aeronáutica a partir de 1942 e a Dow Corning Corporation passou a fabricar e vender silicones a partir desta data.

As borrachas silicones têm uma estabilidade térmica excepcional, mostrando pouca mudança nas propriedades químicas e elétricas, entre -80°C e 250°C .

A silicone tem as seguintes aplicações industriais típicas: adesivos curados à temperatura ambiente, superfícies expostas a calor constante, como esteiras transportadoras contínuas para fornos de secagem de minérios, biscoitos, etc.

PREPARAÇÃO: (53)



2.2.2 Estrutura e Propriedades de poli(isopreno).

O poli(isopreno) pode existir em nove diferentes formas: cis-1,4, trans-1,4, estruturas atáticas, isotáticas e sindiotática da adição 1,2 ou 3,4, e uma espécie desordenada que pode apresentar todas as estruturas associadas.

O 1,2-poli(isopreno) isotático e sindiotático preparados por catálise tipo Ziegler não apresenta estrutura ainda elucidada.

Na estrutura da BN, e Guta-percha particularmente, a configuração em torno das duplas ligações é importante na determinação das propriedades físicas destes polímeros.

Diferentes formas de cristalização são encontradas para estas estruturas.

A Fig. 2.2 apresenta a estrutura do cis-1,4-poli(isopreno).

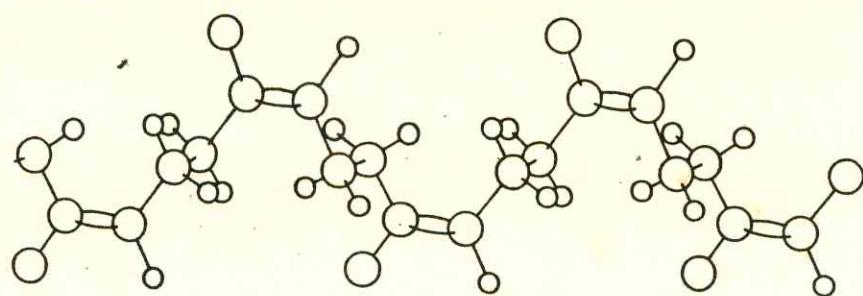
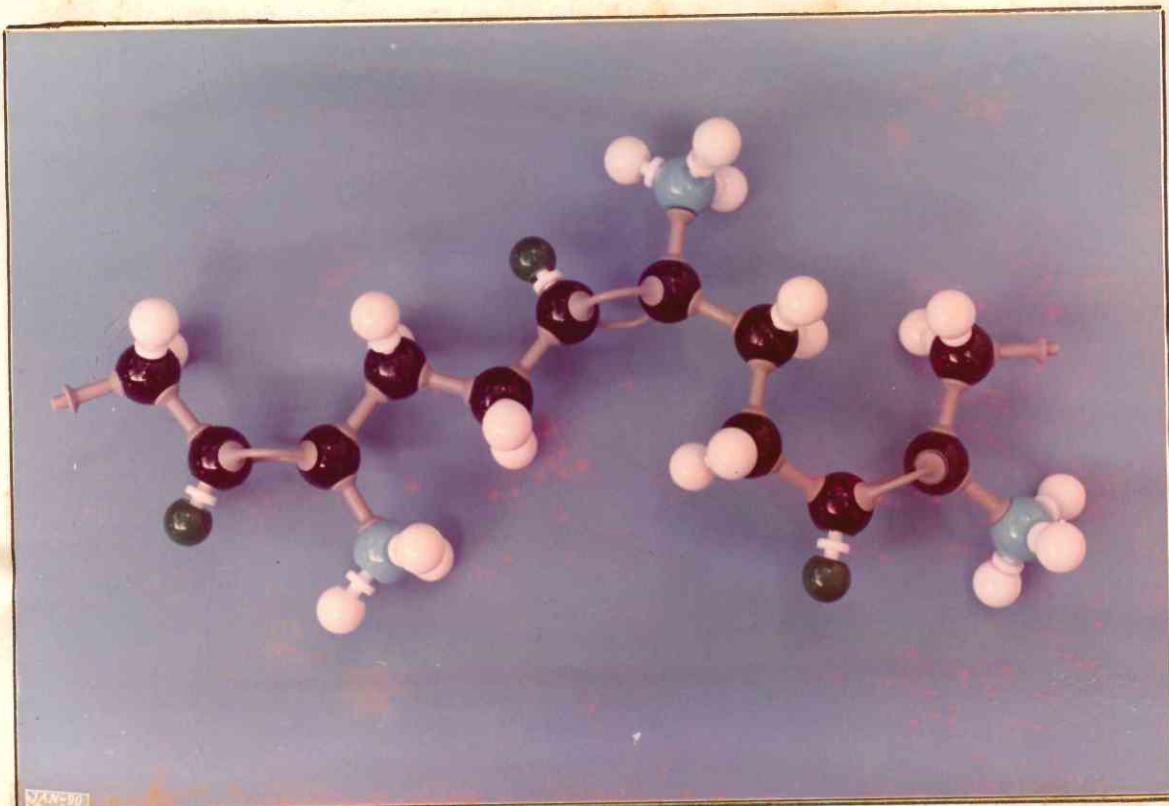


Figura 2.2 Estrutura do *cis*-1,4-poli(isopreno).

As possíveis estruturas conformacionais do trans-1,4-polí(isopreno) estão apresentadas na Fig. 2.3.

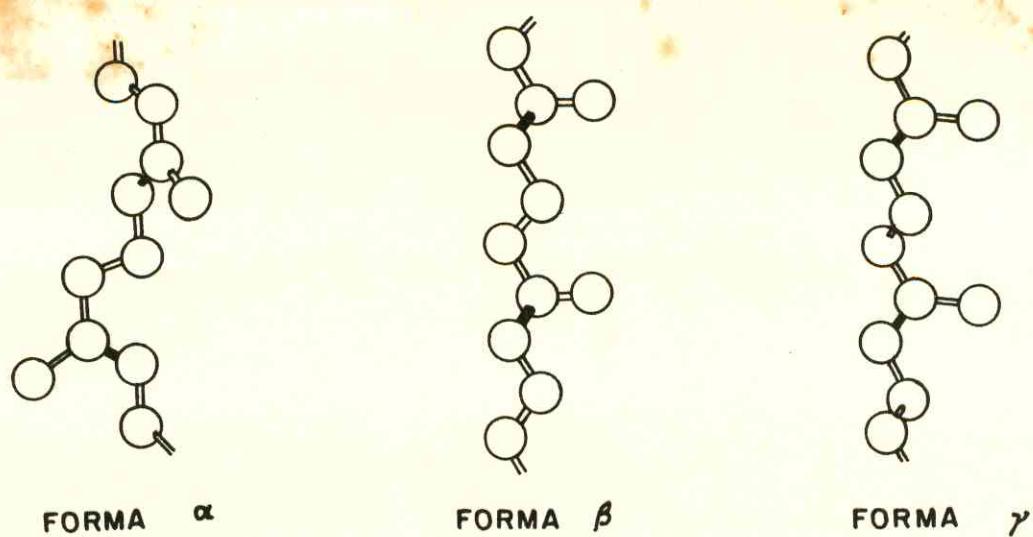
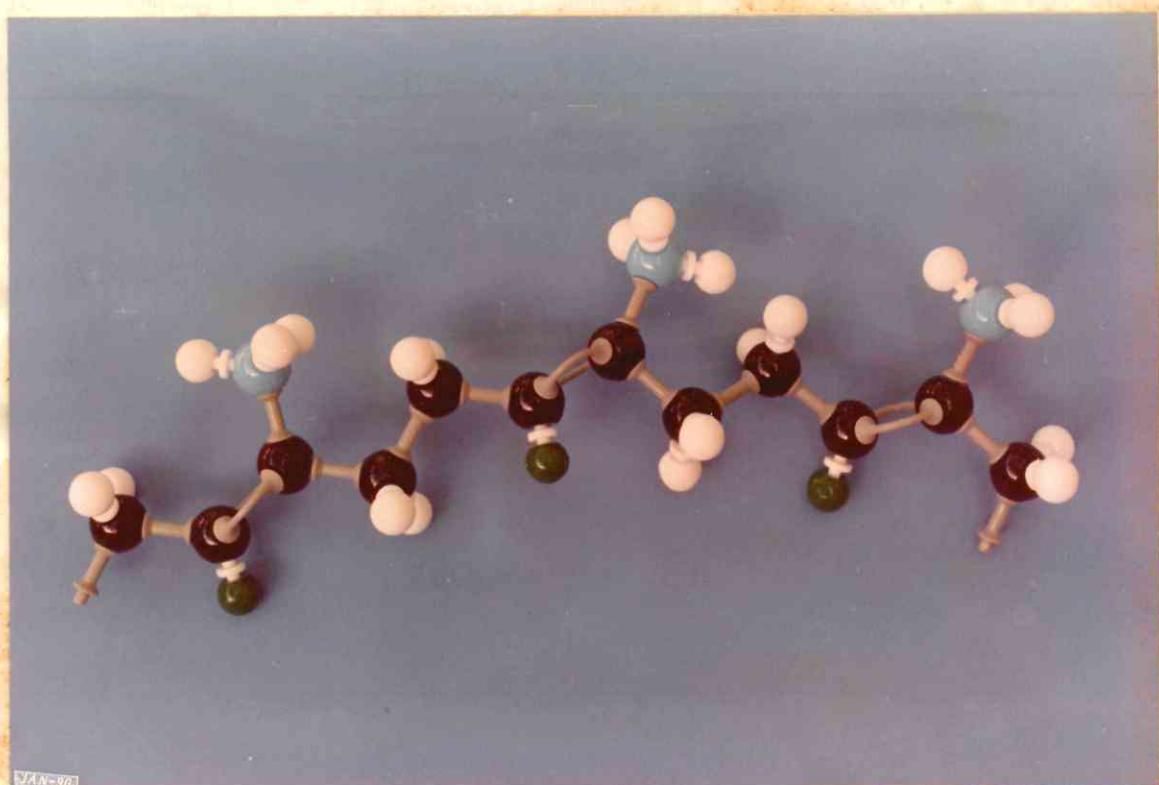


Figura 2.3 Estruturas conformacionais do trans-1,4-polí(isopreno⁵³).

A propriedade mais comum da borracha é sua elasticidade. Borracha nativa pode distender-se até 1000% e voltar a sua posição original quando retirada a tensão sobre ela. Quando a borracha é esticada as partes da cadeia polimérica parcialmente desordenada tendem a alinharem-se paralelamente umas com as outras. Este alongamento é permitido na medida em que existe desordem no arranjo macromolecular (Fig. 2.3)⁽⁵⁵⁾. As regiões ordenadas da borracha são chamadas cristalitos e já existem na borracha não distendida à temperatura ambiente. Entretanto, estas regiões não são suficientes para apresentar um padrão de difração de raios-x e em geral a borracha existe normalmente no estado amorfo.

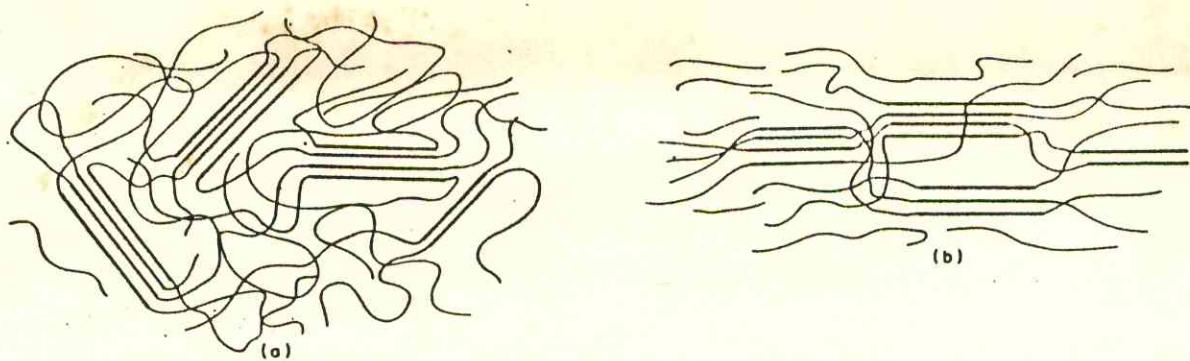


Figura 2.3 Arranjo estrutural da borracha⁽⁵⁵⁾.
(a) estado não distendido
(b) estado distendido

A configuração trans apresenta um maior grau de ordenação devido à posição das duplas ligações que limitam o grau de desordem da cadeia. Assim, a guta-percha e balata a 20°C exibem um padrão de difração de raios-x semelhante ao obtido para a borracha natural quando submetida a tensão, apresentando, pois, menor elasticidade que a da borracha natural.

Materiais classificados como polímeros que são à temperatura ambiente, plásticos, tornam-se elásticos acima de sua temperatura vítreia, T_g . Na fase elástica os polímeros comportam-se como líquidos viscosos devido à livre rotação das ligações ao longo da cadeia polimérica.

Devido aos grupos terminais e ao comprimento da cadeia o grau de liberdade molecular é restrito e os polímeros apresentam propriedades de viscosidade e elástica simultaneamente ditas viscoelásticas.

A temperatura vítreia, T_g , da borracha frequentemente apresenta variações dependendo do método utilizado. A variação é também acrescida ao fato de que polímeros idênticos podem apresentar diferenças na estrutura e grupos terminais, suficientes para afetar o valor de T_g . No geral, todas as borrachas deixam de apresentar elasticidade abaixo da T_g (característica para cada tipo de borracha). Para a borracha natural o valor da T_g é -73°C. Se uma borracha necessita ser utilizada em climas muito frios sua T_g deverá ser bem abaixo de 0°C.

Algumas propriedades físicas do poli(isopreno) estão apresentadas na Tab. 2.1 e algumas propriedades mecânicas na Tab. 2.2.

Tabela 2.1 Propriedades Físicas do Poli(isopreno)⁽⁵⁵⁾.

Estrutura	Período de repetição (A)	\overline{M}_n	Densidade (g/cm ³)	T _m , °C
(Trans-1,4)	8,75			50
	4,77	30000-100000	1,04	
	9,21			
Ziegler (trans-1,4)	--	300000-500000	--	70-75
cis-1,4-Hevea	8,1	350000	0,965	14 (T _g =-73)
Coral	8,1	> 700000	0,960	22 (T _g =65)
Ameripol SN	8,1	230000 \approx 800000	0,960	22 (T _g =70)

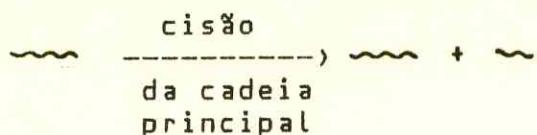
Tabela 2.2 Propriedades mecânicas da borracha comparada com o aço⁽⁵¹⁾.

Propriedade	Borracha	Aço
Força de Tensão (MN/m ²)	21	420
Alongamento (%)	420	40
Módulo Young (MN/m ²)	5,9	210000
Módulo de cisalhamento (MN/m ²)	1,4	81000
Resistência (%)	60	100

2.3 Degradação de Polímeros

2.3.1 Aspectos gerais e cinéticos.

O termo degradação de polímeros é usado para designar mudanças nas propriedades físicas causadas por reações químicas envolvendo ruptura na cadeia macromolecular. Em polímeros lineares, estas reações químicas levam a uma redução no peso molecular.



De acordo com o modo de iniciação a degradação de materiais poliméricos pode ser classificada como: térmica, fotoquímica, radioquímica, mecânica, biológica e química.

A degradação química se refere a processos induzidos exclusivamente sob a ação de reagentes químicos em contato com o polímero. A energia de ativação para este processo é comumente alta. A degradação iniciada biologicamente é também relacionada com a degradação química, por ser ocasionada por reações entre enzimas, produzidas por microorganismos e polímeros. A degradação iniciada mecanicamente geralmente ocorre através de efeitos de forças de tração exercidas sobre os polímeros.

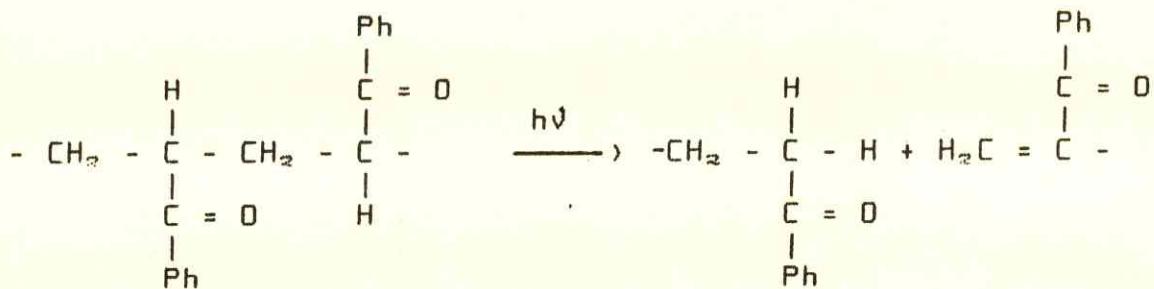
A existência de grupos cromóforos é pré-requisito para que ocorra iniciação da fotodegradação de polímeros sob ação de luz visível e ultravioleta. A radiação de alta energia (raios-X, raios- γ) ou radiação de partículas (raios β , elétrons acelerados e neutrinos), não é específica com respeito à absorção. A existência de grupos cromóforos neste caso, não é pré-requisito, como no caso da fotodegradação, já que todas as partes da molécula são capazes de interagir com a radiação.

As reações de degradação são classificadas cineticamente em: reação em etapas simples e reação em cadeia. Na reação em etapa simples, a velocidade de reação é diretamente proporcional à velocidade de iniciação. Na reação em cadeia após etapa de iniciação as reações de propagação se processam espontaneamente. A importância da reação em cadeia deve-se ao fato de que a cinética de alongamento de cadeia isto é, o número de etapas de propagação iniciada em uma etapa simples de iniciação é frequentemente alta. Tipos de reações em etapas e em cadeias estão contidos na Tab. 2.3.

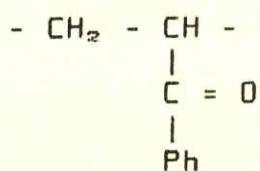
Tabela 2.3 Reações em etapas e em cadeia observadas durante a degradação de polímeros⁽⁷⁷⁾.

Tipos de Reação	Processo	Modo de Iniciação
Reação Simples em Etapas	Reação de Norrish tipo II. Reações em polímeros contendo grupos carbonila de cetona.	Fotoquímico
	Solvólise de ligações de éster.	Químico
	Ataque enzimático em ligações peptídicas e glicosídicas.	Biológico
Reação em Cadeia	Autoxidação	Térmica Fotoquímica Mecânica Química
	Depolimerização de poliolefinas	Térmica pura a elevadas temperaturas. Mecânica Fotoquímica Etc...
	Eliminação de HCl do poli (cloreto de vinila)	Térmica

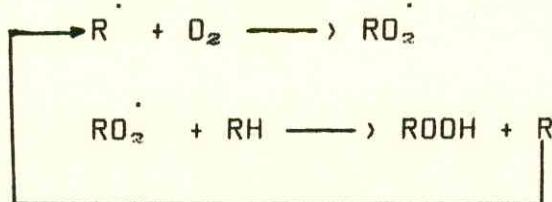
Um exemplo de reação em etapas é o processo de Norrish tipo II onde existe ruptura de ligação da cadeia polimérica fotoquimicamente.



A unidade de repetição corresponde à estrutura



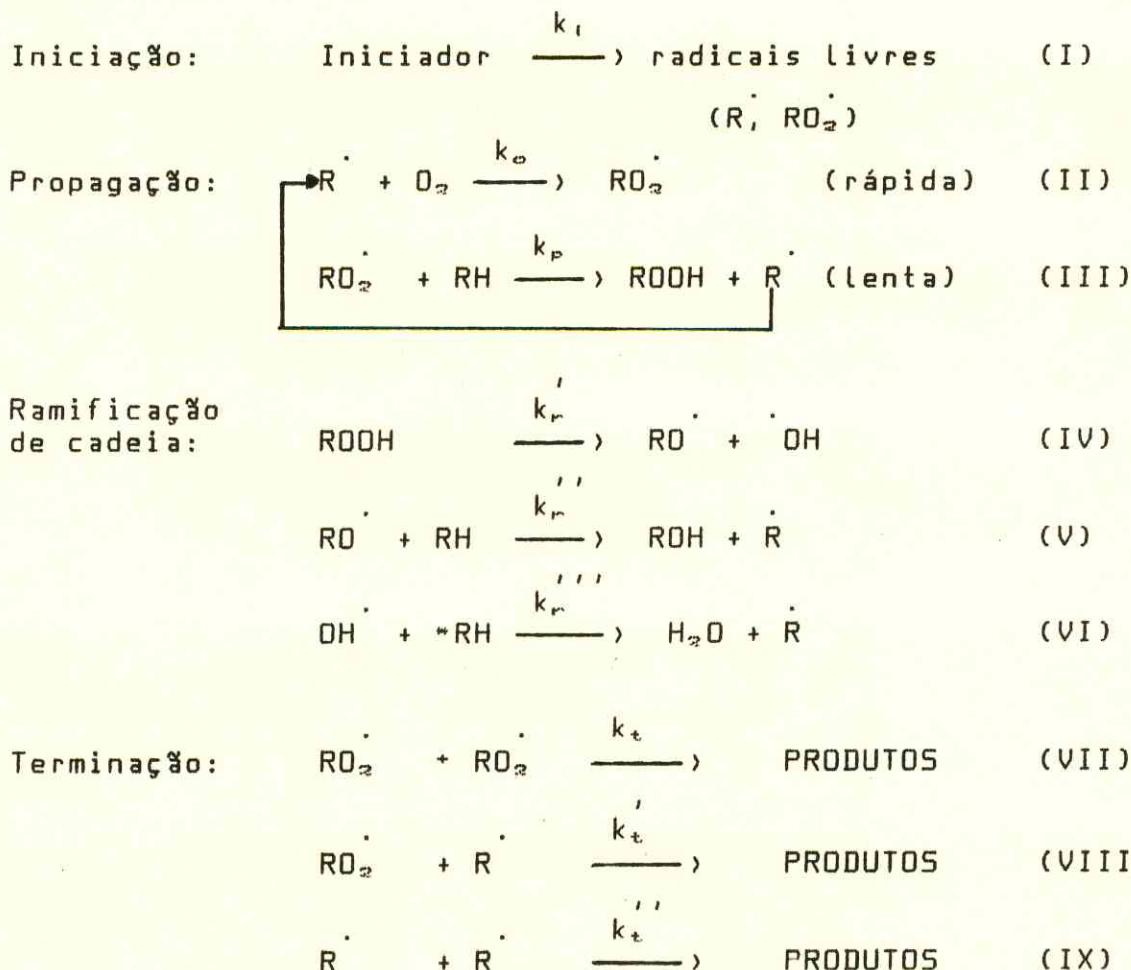
As reações em cadeia são caracterizadas pela existência de etapas de propagação, onde as espécies propagantes são continuamente regeneradas no decorrer da reação:



Entre os exemplos apresentados na Tab. 2.3 encontra-se a reação de autoxidação. A autoxidação já está bem caracterizada como uma reação em cadeia via radical livre⁽⁴²⁾. Radicais livres são formados sob ação do calor, luz, oxigênio,

etc. Os radicais livres produzidos reagem com o oxigênio ou polímero, produzindo outros radicais e degradando a cadeia polimérica.

O mecanismo de oxidação de muitos polímeros pode ser descrito pelas várias etapas (42):

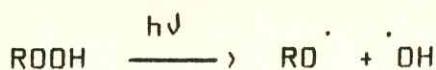


Onde,

R^{\cdot} : Radical livre de peso molecular alto ou baixo, gerado pela decomposição do polímero ou um aditivo.

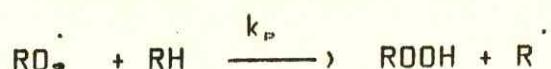
RH : Macromolécula

Os grupos hidroperóxidos formados na reação de propagação são decompostos fotoliticamente quando utiliza-se radiação de comprimento de onda abaixo de 300nm.



Nas reações de terminação, deve-se notar que as combinações envolvendo radicais peróxidos (VII), ocorrem efetivamente em matrizes poliméricas à temperatura ambiente.

A abstração do átomo de hidrogênio pelos radicais peróxidos dos substratos é a etapa determinante na autoxidação:



Com o aumento da constante de velocidade k_p , a velocidade de oxidação é aumentada, o comprimento da cadeia torna-se maior, havendo um consequente aumento na concentração de hidroperóxidos.

Os radicais peróxidos que podem formar ligações de hidrogênio intramolecular com grupos hidroxílicos são menos reativos para abstração de átomo de hidrogênio que radicais livres de peróxidos não ligados⁴².

A cinética de oxidação, na ausência de qualquer aditivo, envolve duas situações:

i) a reação de terminação é postulada como uma recombinação de dois radicais poliméricos peróxidos, $RO_2\cdot$ quando existe uma alta concentração de oxigênio no meio da reação. Isto é equivalente dizer que $[R\cdot] \ll [RO_2\cdot]$ e neste caso as reações (VIII) e (IX) podem ser negligenciadas.

ii) em presença de baixa concentração de O_2 ou quando a reação ocorre a temperaturas elevadas, a reação de terminação ocorre exclusivamente pela recombinação de dois radicais poliméricos (IX).

A velocidade de iniciação é dada por:

$$v_i = k_i I$$

onde, k_i = constante de velocidade específica de iniciação.

I = iniciador (intensidade de luz absorvida, calor absorvido, etc.)

A velocidade de propagação é dada por:

$$v_p = k_p [R\cdot] [O_2] - k_m [RO_2\cdot] [RH]$$

A velocidade de terminação, considerando a situação (i) é dada por:

$$v_t = k_t [RO_2\cdot]^2$$

Se,

$$\frac{d[R^{\bullet}]}{dt} = v_i - k_o[R^{\bullet}][O_2] + k_p[RO_2^{\bullet}][RH]$$

onde, v_i = velocidade de produção de radicais livres, e,

$$\frac{d[RO_2^{\bullet}]}{dt} = k_o[R^{\bullet}][O_2] - k_p[RO_2^{\bullet}][RH] - k_t[RO_2^{\bullet}]^2$$

aplicando-se a condição de estado estacionário temos,

$$\frac{d[R^{\bullet}]}{dt} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{d[RO_2^{\bullet}]}{dt} = 0$$

$$\text{ou, } v_i = v_t = 2k_t[RO_2^{\bullet}]^2$$

$$[RO_2^{\bullet}] = (v_i/2k_t)^{1/2}$$

$$\text{Desde que: } \frac{d[ROOH]}{dt} = k_p[RO_2^{\bullet}][RH]$$

$$\frac{v}{O_2} = \frac{-dO_2}{dt} = \frac{d[ROOH]}{dt} = (v_i/2k_t)^{1/2} k_p [RH] \quad (1)$$

Abaixo dos níveis de saturação de oxigênio (situação ii) as reações (VIII) e (IX) devem ser levadas em consideração.

Aplicada a condição do estado estacionário:

$$\frac{d[R^{\bullet}]}{dt} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{d[RO_2^{\bullet}]}{dt} = 0$$

$$\text{onde: } \frac{d[R^\cdot]}{dt} = v_i - k_o [R^\cdot] [O_2] + k_p [RO_2^\cdot] [RH]$$

$$\frac{d[RO_2^\cdot]}{dt} = k_o [R^\cdot] [O_2] - k_p [RO_2^\cdot] [RH]$$

e

$$\frac{[R^\cdot]}{[RO_2^\cdot]} = \frac{k_p [RH]}{k_o [O_2]} \quad [RO_2^\cdot] = k_o \frac{[R^\cdot] [O_2]}{k_p [RH]}$$

Porém,

$$v_t = k_t'' [R^\cdot]^2 = v_i$$

$$[R^\cdot] = (v_i / k_t'')^{1/2}$$

Substituindo:

$$(v_i / k_t'')^{1/2} / [RO_2^\cdot] = \frac{k_p}{k_o}$$

$$[RO_2^\cdot] = \frac{k_o}{k_p} (v_i / k_t'')^{1/2} \frac{[O_2]}{[RH]}$$

$$\frac{v}{O_2} = -\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{d[ROOH]}{dt} = k_p [RO_2^\cdot] [RH]$$

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = \frac{k_o}{k_p} k_p (v_i / k_t'')^{1/2} \frac{[O_2]}{[RH]} [RH]$$

$$\frac{v}{O_2} = -\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{d[ROOH]}{dt} = k_o (v_i / k_t'')^{1/2} [O_2] \quad (2)$$

v : velocidade de consumo de O_2 ou produção de hidroperóxidos

O_2

em baixa concentração de O_2 .

Esta equação mostra que a velocidade da reação de oxidação é função da concentração de oxigênio no meio.

A forma geral da equação de velocidade quando as 3 etapas de terminação estão envolvidas é⁴²:

$$\frac{-d [O_2]}{dt} = \frac{k_o k_e [RH] [O_2] v_1^{-1/2}}{(2k_o^2 k_t [O_2]^2 + 4k_o k_e k_t' [RH][O_2] + 2k_e^2 k_t'' [RH]^2)^{1/2}}$$

2.3.2 Degradação Térmica

As mudanças químicas que ocorrem durante tratamento térmico de polímeros podem ser caracterizadas por efeitos de ruptura de ligações químicas da cadeia principal e laterais com consequente diminuição da massa molecular média do polímero e produção e volatilização de produtos de baixo peso molecular.

O mecanismo de degradação térmica é semelhante ao da degradação fotoquímica. Porém, o processo de iniciação torna-se importante independentemente se o mecanismo é tipo etapa simples ou na reação em cadeia. As rupturas das ligações químicas sob ação de calor não são específicas, ao contrário da cisão fotolítica.

Com o aumento da temperatura a probabilidade de ruptura de cadeia aumenta para todos os tipos de ligações. As energias de dissociação das ligações, entretanto, diferem consideravelmente entre si. A Tab. 2.4 apresenta valores de energia de dissociação (E_D) de ligação à 25°C.

Tabela 2.4 Energias de dissociação de alguns tipos de ligação (25°C) ^(42,57).

Tipo da ligação	E_D KJ/mol	Composto
$C = O$	729	cetonas
$C - O$	331	$H_3C_2-O-C_2H_5$
$C \equiv C$	838	$H-C \equiv C-H$
$C = C$	524	$H_2C = CH_2$
$C - C$	406	$F_3C - C-F_3$
$C - C$	373	$C_6H_5 - CH_3$
$C - C$	335	$H_3C - C - CH_3$ CH ₃
$C - H$	507	$H - C \equiv C - H$
$C - H$	432	$H - CF_3$

Tabela 2.4 (continuação)

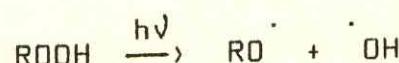
Tipo da ligação	E_p KJ/mol	Composto
C - H	411-427	alifáticos primários
C - H	394	alifáticos secundários
C - H	373	alifáticos terciários
C - H	325	$C_6H_5CH_3 - H$
RO - OH	175	----
R - OOH	292	----
ROO - H	376	----
C - H	435	$CH_3 = C - H$ H
C - H	435	C_6H_5
C - H	322	$CH_3 = CH - CH_3$

A Tabela 2.5 mostra os modos de iniciação do processo de degradação térmica.

Tabela 2.5 Tipos de Iniciação da Degradação Térmica⁵⁷.

Tipo de reação	Modo
Unimolecular	cisão desordenada da cadeia principal
	cisão desordenada da cadeia lateral
	ruptura de ligações fracas (sob tensão) da cadeia principal ou grupo lateral.
	ruptura de ligações de grupos lábeis terminais da cadeia.
Bimolecular	geração de grupos termolábeis ou compostos.
	(A + B → C, C → R ₁ + R ₂).

A decomposição de hidroperóxidos de polímero é feita seguindo as equações:



A energia de radiação de comprimento de onda de 300nm é suficiente para tais clivagens (Tabela 2.4), porém não

o é para produzir radicais peróxidos ($RO_2\cdot$). Esta decomposição de hidroperóxidos pode ser induzida por aumento de temperatura.

O contato do polímero com atmosfera de oxigênio faz com que este comece a absorver oxigênio até um certo tempo, chamado período de indução. A partir daí o processo torna-se autocatalítico, resultando numa concentração máxima de peróxidos seguida por seu decréscimo por decomposição (Fig. 2.4). Deve-se salientar que o aumento de temperatura ocasiona um aumento na velocidade de absorção de oxigênio.

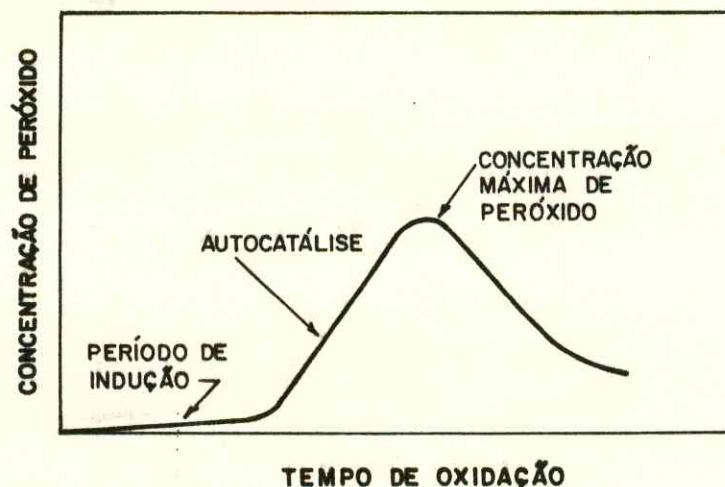


Figura 2.4 Diagrama de produção de peróxidos^(se).

Existe um contraste entre a feição dos processos de foto e termo degradação de polímeros (Fig. 2.5). A reação térmica passa por um período de indução, seguindo-se um estágio autocatalítico não existindo, porém, autocatálise na

fotoreação que é explicado devido a alta velocidade de iniciação do processo.

Os fatores que afetam a velocidade de consumo de oxigênio são⁽⁵⁷⁾:

- i) área da superfície do polímero (proporcional);
- ii) espessura do filme (inversamente proporcional);
- iii) grau de cristalinidade do polímero (inversamente proporcional).

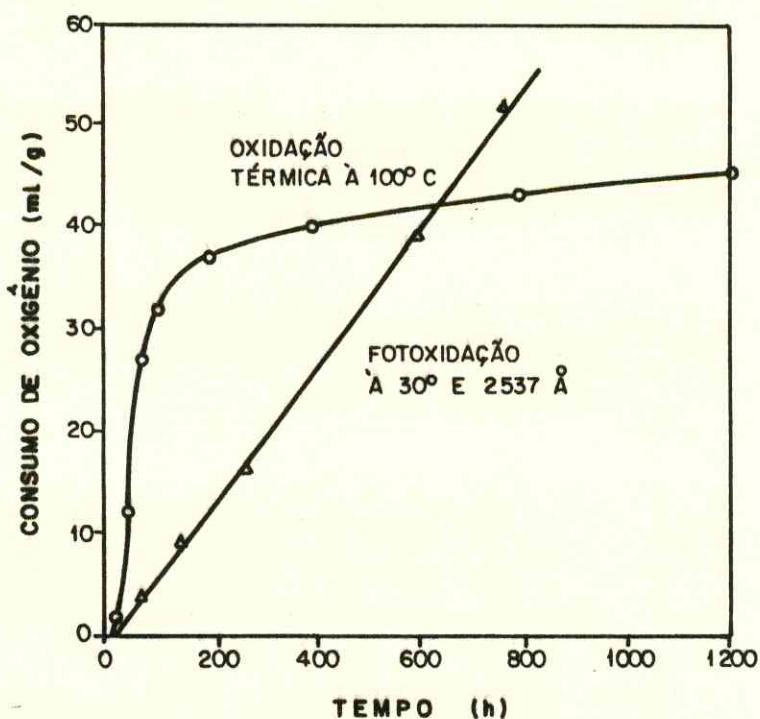
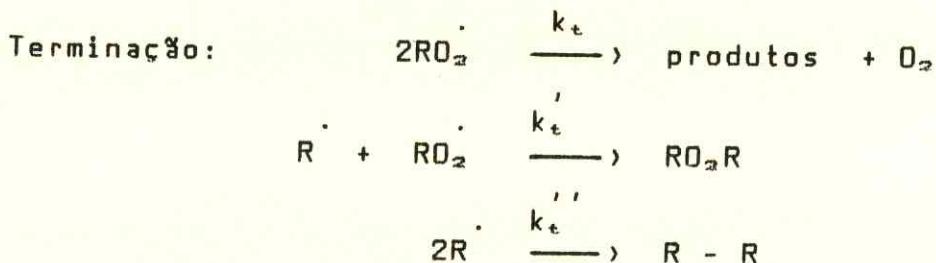
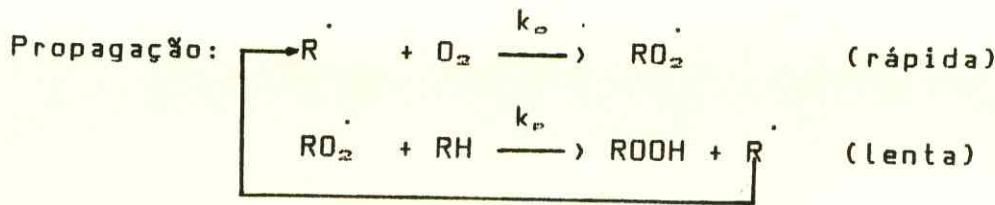
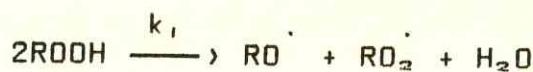


Figura 2.5 Diagrama de Foto e Termo Degradação de Polímeros⁽⁵⁸⁾.

Geralmente é aceito que a oxidação de elastômeros segue a cinética descrita por Bolland⁽⁵⁹⁾ e Bateman⁽⁶⁰⁾, cuja seqüência de reação está apresentada no ítem 2.3.1, porém com modificações na etapa de iniciação proposta por Shelton⁽²⁸⁾.



A velocidade de oxidação na presença de ar ou alta pressão de O_2 é dada conforme discutido no ítem 2.3.1:

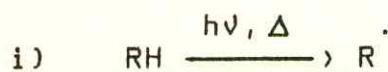
$$v_i = v_t = 2k_t [\text{RO}_2^{\cdot}]^2$$

$$[\text{RO}_2^{\cdot}] = (v_i / 2k_t)^{1/2}$$

$$v_{\text{ox}} = \frac{-d[\text{O}_2]}{dt} = k_p [\text{RO}_2^{\cdot}] [\text{RH}]$$

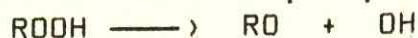
$$v_{\text{ox}} = k_p (v_i / 2v_t)^{1/2} [\text{RH}] \quad (3)$$

Segundo Uri⁴² a etapa de iniciação em hidrocarbonetos é feita através de 2 etapas:



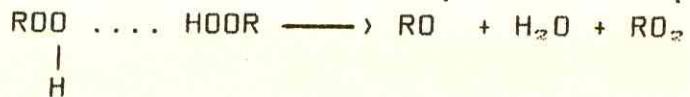
A oxidação direta do substrato por oxigênio molecular (segunda reação) é, segundo o autor⁴², termodinamicamente e cineticamente desfavorável. Sendo uma reação endotérmica ela deve ser lenta a baixas temperaturas porque a energia de dissociação da ligação C - H (≈ 75 kcal/mol) é muito maior que a da ligação H - O₂ (45 kcal/mol). Porém existe caso em que esta iniciação já foi observada. Entretanto, não foram encontradas na literatura referências que a caracterizasse como uma possível etapa de iniciação em elastômeros.

ii) Decomposição térmica de hidrocarbonetos também proposta por Shelton⁴³, constitue-se também a etapa de iniciação em elastômeros. Quando ocorre oxidação e já existe uma certa concentração de hidroperóxidos, os radicais livres formados pela decomposição térmica de hidroperóxidos são os principais iniciadores da degradação,



ocorrendo, neste caso, a decomposição unimolecular ($E_D \text{ RO-OH} = 42$ kcal/mol).

A decomposição bimolecular ocorre via formação de estado de transição, através de ligação de hidrogênio:



Somente em concentrações de hidroperóxidos de cerca de 1,9M a reação torna-se predominante.

2.3.3 Antioxidantes em Elastômeros.

Borracha, natural e sintética, sofrem os efeitos de oxidação mesmo à temperatura ambiente sendo a reação acelerada por calor e luz que catalisam a decomposição de hidroperóxido para formar radicais livres ($RO\cdot$, $RO_2\cdot$).

Os antioxidantes são utilizados para retardar ou inibir a degradação oxidativa de polímeros minimizando os efeitos causados pela degradação acarretando drásticas alterações nas suas propriedades físicas.

Segundo Shelton e Cox⁽⁴¹⁾ os antioxidantes podem ser classificados segundo seu mecanismo de ação:

- i) antioxidantes preventivos retardam a formação de radicais livres na etapa de iniciação;
- ii) antioxidantes de interrupção de cadeia ("chain-breaking") agem na etapa de propagação reagindo com os radicais $RO\cdot$ ou $R\cdot$.

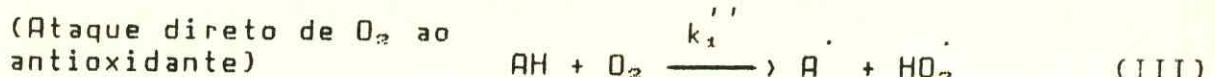
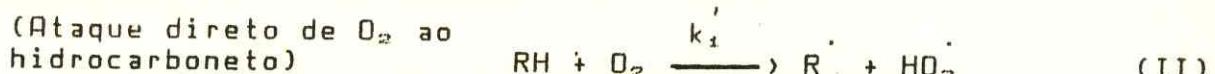
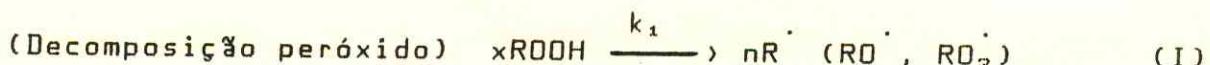
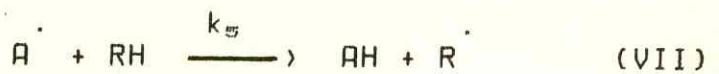
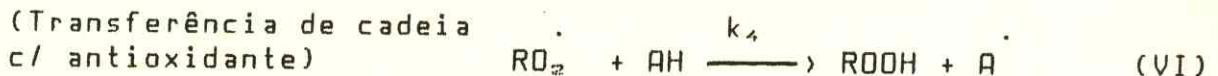
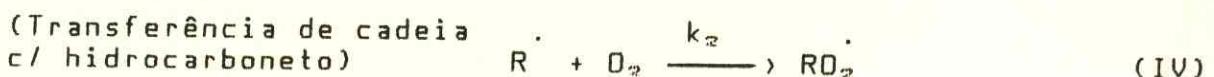
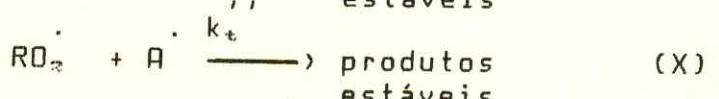
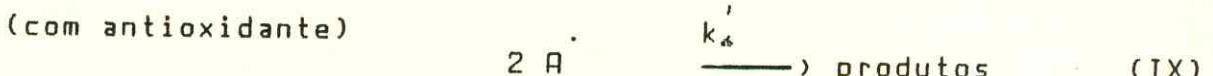
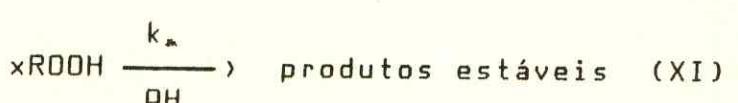
O tipo (i) retarda a formação de radicais na etapa de iniciação sem alterar o mecanismo de oxidação enquanto que

o tipo (iii) agindo a nível da etapa de propagação, pode induzir reações competitivas tornando o mecanismo de autoxidação retardado consideravelmente mais complexo do que o de uma reação inibida.

Shelton e Cox⁶¹ propõem a existência de pelo menos quatro diferentes classes de inibidores de oxidação baseadas nas diferenças entre os seus mecanismos de ação pelos quais elas podem inibir ou retardar a ação de oxidação:

- i) prevenção da inibição por radicais peróxidos através de decomposição de peróxidos para produzir produtos mais estáveis que radicais livres (antioxidante preventivo);
- ii) iniciação por ataque direto do oxigênio molecular ao antioxidante para produzir radicais iniciadores de cadeia;
- iii) transferência de cadeia com o antioxidante na qual o radical obtido do antioxidante reage de alguma forma com o radical livre na propagação;
- iv) terminação por doação de hidrogênio para RO_2^{\cdot} como na primeira etapa de transferência de cadeia seguida pela reação do radical do antioxidante com um outro radical RO_2^{\cdot} terminando duas cadeias cinéticas por molécula de antioxidante consumida.

Consequentemente, a seguinte sequência de reações representa as etapas de autoxidação térmica retardada incluindo as 4 etapas de ação do antioxidante sobre a degradação:

Iniciação:Propagação:Terminação:Destrução de peróxido (induzida por antioxidante)

Os antioxidantes reagem mais rápido com radicais $RO_2\cdot$ (reação VI) do que com radicais $R\cdot$ (reação VII). Sua eficiência é dada pela razão k_{tr}/k_{trr} .

Os antioxidantes podem retardar a oxidação por um ou mais dos mecanismos propostos. Os antioxidantes dos tipos aminas e fenóis operam principalmente através de mecanismos de transferência de cadeia e terminação (reações VI, IX e X).

A maioria dos antioxidantes comerciais do tipo amina retém pelo menos um hidrogênio lábil ligado ao nitrogênio, e a etapa determinante da iniciação é a abstração do hidrogênio pelo grupo amino:



As reações que envolvem antioxidantes fenólicos também envolvem uma etapa de abstração de hidrogênio:



O mecanismo de ação de inibição de antioxidantes que não contém hidrogênio lábil ainda não foi bem esclarecido⁽⁶¹⁾.

Um possível mecanismo para destruição de peróxidos pelas aminas na borracha de forma a impedir a propagação de oxidação foi apresentado por Shelton e Cox⁽⁶¹⁾.

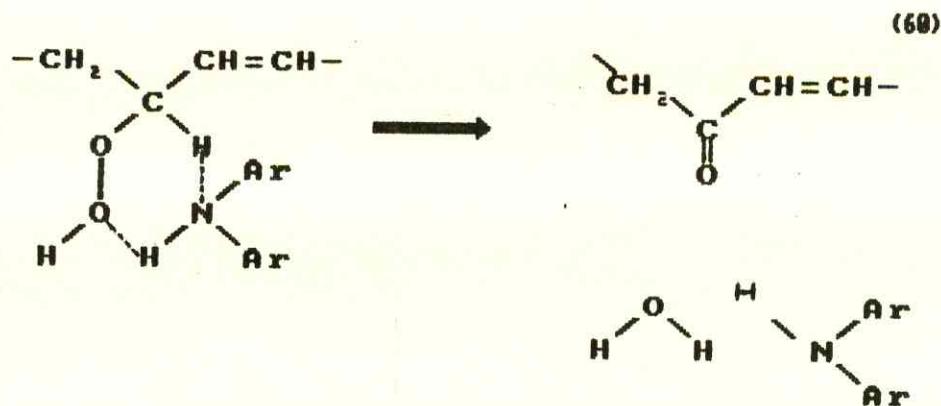


Figura 2.6 Destruição de peróxido por antioxidante.

Os modelos em escala mostram que os ângulos normais de ligação poderiam favorecer a formação de um complexo intermediário que poderia facilmente ser decomposto em cetona regenerando a amina aromática.

Existem pelo menos 4 classes de aminas e 5 de fenóis usadas como antioxidantes⁴²:

- | | |
|--------------------------------|-------------------------------|
| (a) naftilaminas | (a') fenóis substituídos |
| (b) derivados de difenilaminas | (b') bifenóis substituídos |
| (c) p-feníleno diaminas | (c') tiobifenóis substituídos |
| (d) dihidroquinolininas | (d') polifenóis |
| | (e') polihidrofenóis |

Algumas estruturas de antioxidantes aminas e fenóis comercialmente usadas para borracha estão apresentadas na Fig. 2.7.

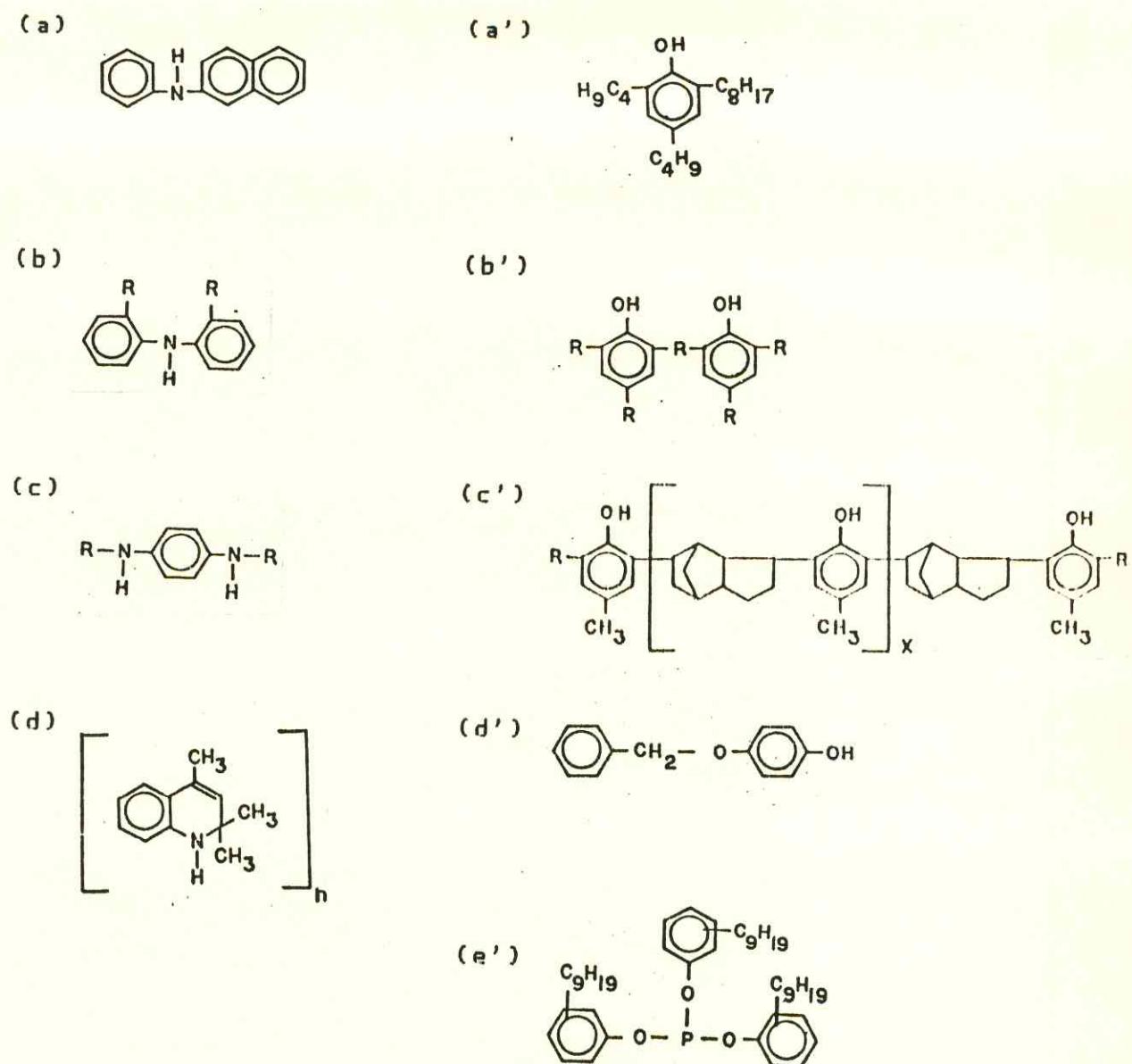


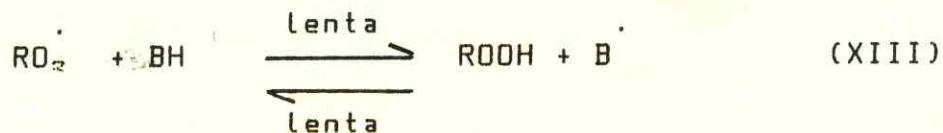
Figura 2.7 Tipos de antioxidantes: aminas e fenóis

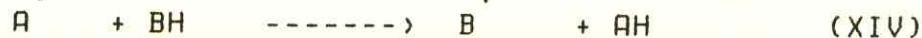
- a) fenil- β -naftilamina (Nonox A)
- b) difenilamina (Wingstay 29)
- c) p-fenilenodiamina (Santoflex IP)
- d) dihidroquinolina (Agerit Resin D)
- a') fenol-substituído (BHT)
- b') bis-fenol-substituído
- c') poli(fenol) (Goodyear's Wingstay L)
- d') poli(hidroxifenol)
- e') tris(nonifenilfosfato) (Polygard)

A escolha do antioxidante depende de vários fatores. Um antioxidante deve ser não volátil de tal forma que ele não seja eliminado durante o processamento do polímero ou durante o seu uso. Outro fator de fundamental importância é a compatibilidade entre o antioxidante e o substrato evitando assim a possibilidade de formação de agregados. Deve-se levar em consideração que sendo os centros de atividade dos antioxidantes geralmente grupos polares, já existe uma certa incompatibilidade entre o antioxidante e o substrato. Estes dois fatores continuam sendo bastante estudados e discutidos na literatura⁶³.

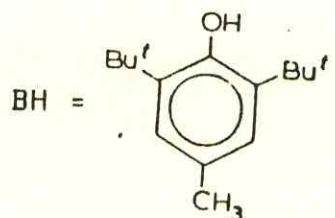
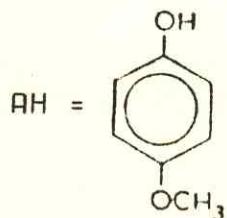
Antioxidantes são chamados de sinergéticos, se os seus efeitos combinados são maiores que a soma de seus efeitos individuais. O sinergismo é frequentemente observado quando antioxidantes de interrupção de cadeia e preventivos são usados simultaneamente⁶⁴.

O sinergismo pode ser também observado entre dois antioxidantes de interrupção de cadeia. Por exemplo, uma mistura de fenol não substituído e um substituído, pode completar um ao outro conforme as reações a seguir:





onde:



O sinergismo ocorre porque as concentrações do estado estacionário de ambos radicais não substituídos e radicais peróxidos são reduzidas e o fenol não substituído é regenerado por uma reação de transferência de cadeia com o fenol substituído. Estes efeitos resultam essencialmente numa supressão eficiente da autoxidação e alongamentos dos períodos de indução.

2.3.4 Efeito de Metais e Óxidos Metálicos sobre a Autoxidação.

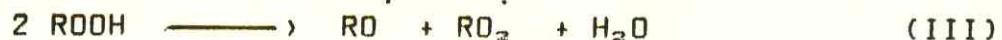
Freqüentemente pequenas quantidades de metais catalisam os processos de oxidação nos polímeros.

As impurezas metálicas como os óxidos e sais metálicos e também os compostos organometálicos aparecem através de contaminação da reação ou recipientes estocados. Algumas destas impurezas são formadas durante o processo de fabricação como resultado da corrosão química ou atmosférica do aparelho usado. Em outros casos elas são os restos da polimerização catalítica. Geralmente é aceito que os metais são cataliticamente ativos no estado ionizado⁴². Comumente, os íons metálicos multivalentes operam como catalisadores. Por exemplo, os íons manganês catalisam a autoxidação da poliamida-6 e os íons do metal ferro estimulam a autoxidação da borracha GR-S⁴³. Como foi citado por Reich e Stivala⁴⁴, os catalisadores metálicos podem afetar o processo de autoxidação de acordo com vários mecanismos dependendo das condições experimentais, do tipo de sal usado, concentração do íon metálico, etc.

A função principal dos íons metálicos consiste em induzir a decomposição dos hidroperóxidos das reações redox, gerando radicais livres:



A soma das duas etapas (reação I e II) resulta na decomposição bimolecular:

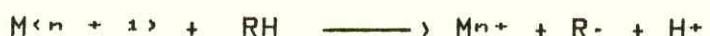


Para o ion cobalto a reação I é rápida e a reação II é lenta⁽⁷¹⁾.

A cinética do processo de oxidação catalisada por íon metálico ainda não está bem esclarecida. Existem evidências de que o íon metálico afeta a velocidade de iniciação e a de propagação⁽⁴⁵⁾. Entretanto, Kochi e Rust⁽⁴⁷⁾ sugeriram a formação de complexos de íons metálicos com radical tipo R^{\cdot} afetando desta forma a velocidade de terminação do processo de oxidação. A decomposição térmica de hidroperóxidos de alquila para formar radicais livres necessita de energia de ativação de aproximadamente 40kcal/mol enquanto a energia de ativação para a reação de complexos de cobalto com hidroperóxidos é estimada ser de 10-20 kcal/mol⁽⁴⁸⁾.

O efeito catalítico de compostos metálicos no envelhecimento e oxidação de polímeros foi estudada por Rauby e Rabek, e algumas possibilidades para a reação de íons metálicos são resumidas a seguir⁽⁵⁰⁾.

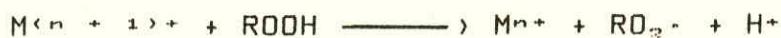
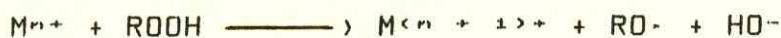
i) Reação direta de um íon metálico no estado fundamental do processo de autoxidação com um hidrocarboneto ou com um polímero:



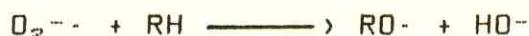
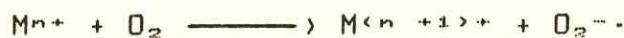
ii) Interação de íons de metais de transição com grupos hidroxilas ou aldeídos:



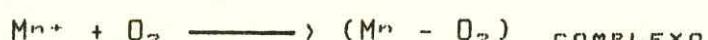
iii) Decomposição de hidroperóxidos com íons metálicos.



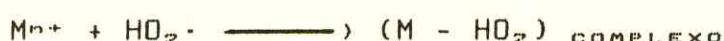
iv) Interação de metais de transição com oxigênio:



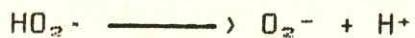
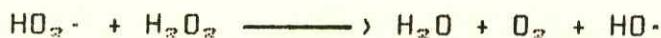
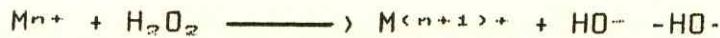
v) Formação de complexos de íons metálicos com oxigênio e formação subsequente de radicais HO_2^{-} :



vi) Formação de complexo de íons metálicos com radicais HO_2^{-} :

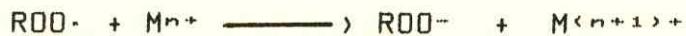


vii) Decomposição de peróxido de hidrogênio por íons metálicos:



viii) Íons metálicos podem causar aumento na taxa de oxidação, propagação e terminação.

ix) Os íons metálicos podem reagir como antioxidantes pela destruição de radicais peróxidos e radicais alquilas.



Porém, Mayo et alii⁴⁸ mostraram que metais de baixo estado de valência retardam a oxidação. Por exemplo, foi observado neste trabalho que íons cobaltoso e manganoso reduzem substancialmente a velocidade de oxidação. Eles concluem finalmente que os íons de ferro, cobalto e manganês no estado de valência baixa são fortes agentes retardadores na oxidação do poli(isopreno). Entretanto não excluiram a

possibilidade de que sais de íons cobalto e manganês pudessem também atuar como iniciadores através da reação com peróxidos da borracha cuja produção é acelerada por AZBN (2,2'-azobis(metilpropionitrila)).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

Borracha natural obtida do látex da maniçoba envelhecida em condições ambientais (BNA), durante 6 anos (presença de luz à 30°C), foi fornecida pelo Centro de Ciências Agrárias da UFC em 1980.

Borracha natural recentemente colhida (BNN), foi doada pelo Prof. Miguel Cunha Filho (D.Q.O.I - UFC) em 1987 e armazenada sob proteção de luz à 18°C.

Borracha natural foi coagulada naturalmente sob condições ambientais.

Hidroquinona-monometil-éter (HMME), foi doada pela Cia. Química Rhodia Brasileira e purificada por recristalização sucessiva em acetona.

p-aminodifenilamina (PADA) foi obtida da Sigma Chemical Company.

1,10-fenantrolina (PHEN) foi adquirida da Merck.

Pentacarbonilferro, $Fe(CO)_5$ foi doado pela BASF (Alemanha) e gentilmente cedido pelo Prof. F. Galembeck. O reagente foi armazenado sob atmosfera de nitrogênio e proteção de luz à temperatura ambiente.

Óxido de ferro (III) foi preparado por oxidação lenta do $Fe(CO)_5$ em condições ambientais seguindo-se adição de etanol e secagem⁶⁸.

α -Fe₂O₃ e magnetita (Fe₃O₄), foram gentilmente cedidos pelo laboratório de Química Inorgânica da UnB e preparados segundo metodologia da literatura⁴⁹.

Cloreto de paládio (II), (PdCl₂), foi obtido da Hiedel.

Cloreto de Cobalto, (CoCl₂.6H₂O), foi obtido da Merck.

Os demais reagentes utilizados foram de grau analítico.

3.2 Instrumentação Utilizada.

Espectrofotômetro no IV Perkin-Elmer, Mod. 1320.

Espectrofotômetro no IV Perkin-Elmer, Mod. 283B.

Espectrômetro RMN-¹H Varian E.M. 390 de 90MHz.

Espectrômetro Mössbauer convencional de aceleração constante, com fonte de ⁵⁷Co em matriz de Ródio.

Micrômetro J. T. Slocumb Co., Providence R.I.

Estufa à vácuo Telco Mod.19

Balança analítica Mettler H64

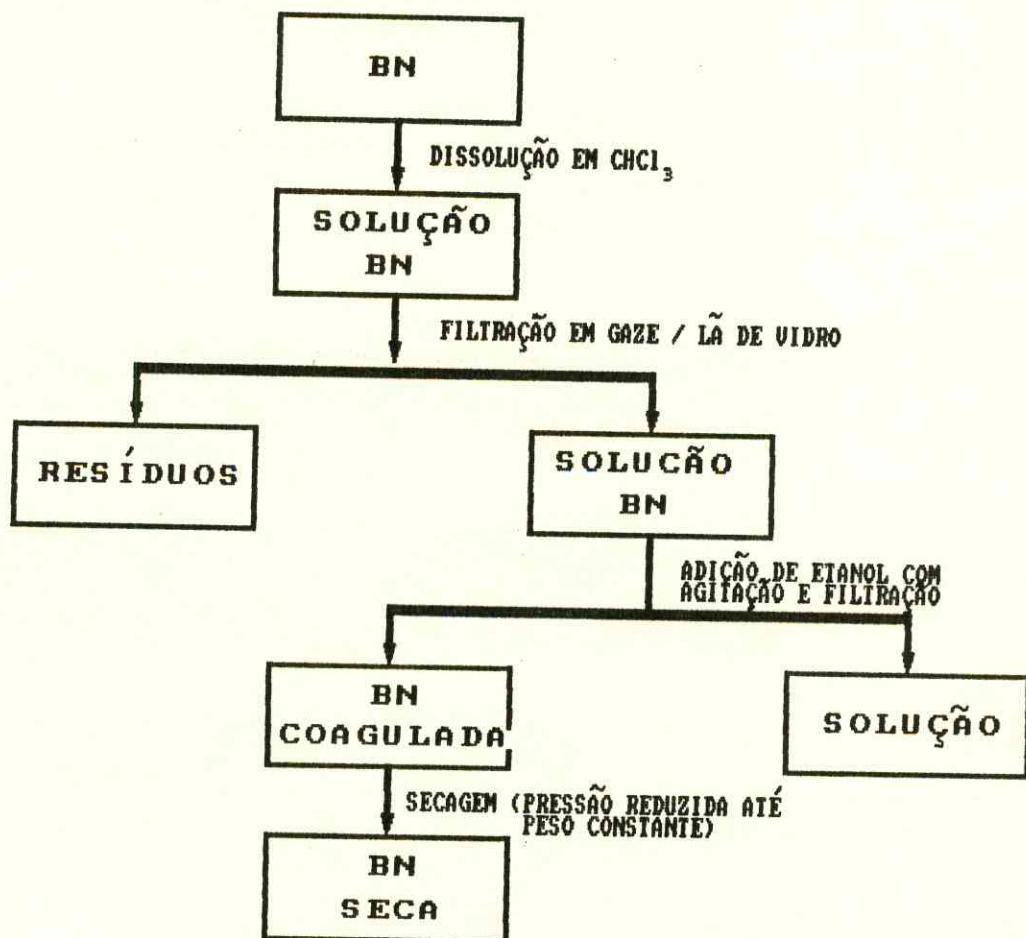
Banho termostatizado Thermostat U10

Viscosímetro Ostwald

3.3 Metodologia.

3.3.1 Purificação da BNA e BNN.

A purificação da BNA e BNN foi feita por dissolução em clorofórmio, seguida de filtração em lâ de vidro sobre gaze. Sua coagulação foi feita com etanol. O coagulado foi filtrado e secado à vácuo (1 torr) até peso constante. Este processo de purificação segue metodologia descrita na literatura^{8,9}, com algumas modificações conforme o fluxograma a seguir:



3.3.2 Preparação dos Filmes de BNA e BNN.

Filmes de BN foram moldados sobre filme de polietetrafluoroetileno (PTFE), ajustado em suporte adequado, por evaporações sucessivas de alíquotas da solução da borracha preparada na concentração de 1% (em peso) em clorofórmio. Quando necessário, a solução de BNN foi diluída para concentração aproximada de 0,5% devido a alta viscosidade da solução à 1%. A preparação dos filmes foi feita nas seguintes condições: temperatura de 25°C, atmosfera ambiente e evaporação na ausência de luz. A espessura dos filmes utilizados variou entre 40-70 μ m.

Foram também preparados filmes de BNA e BNN a partir da solução de borracha contendo 1, 5, 10 e 20% (em peso) dos seguintes antioxidantes: HMME, PADA e PHEN. Foi seguida a mesma metodologia descrita acima para a preparação destes filmes.

As características físico-químicas dos antioxidantes utilizados estão apresentadas na Tab. 3.1.

TABELA 3.1 Características dos antioxidantes utilizados⁽⁷⁰⁾.

Nome do Antioxidante	Estrutura	Características Físicas
Hidroquinona-monometil éter(HMME)		P.F - 55-57°C P.E - 243°C - Sólido cristalino - Higroscópico - Solubilidade: CHCl ₃ , 0,5g/50ml
p-aminodifenilamina (PADA)		P.F - 73-75°C P.E - 354°C - Sólido cristalino - Cor escura - Solubilidade: éter, 0,5g/50ml álcool, 0,5g/5ml
1,10-Fenantrolina (PHEN)		P.F - 117-120°C P.E - > 243°C - Sólido cristalino - Cor branca - Monohidratado - Solubilidade: - Álcool - Acetona - Benzeno - Clorofórmio

Filmes de BNA e BNN contendo $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, óxido de ferro (III) preparado por oxidação de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, Fe_3O_4 ou PdCl_2 na concentração de 2% em peso foram preparados de forma idêntica à descrita anteriormente.

As características dos óxidos utilizados estão mostradas na Tab. 3.2.

Tabela 3.2 Características dos óxidos sintetizados^{21, 22}

Oxido	Origem	Cor	Comportamento magnético observado
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Síntese ²⁴	marrom	antiferromagnético
Oxido de ferro(III)	oxidação de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ²⁵	castanho avermelhado	ferromagnético
Fe_3O_4	Síntese ²⁴	preto	ferrimagnético

3.3.3 Tratamento térmico dos filmes de BNA e BNN contendo antioxidantes, sal ou óxido metálico.

O tratamento térmico dos filmes de BN contendo HMME, PADA e PHEN foi feito à 150°C e 200°C em intervalos de tempo que variaram de 5 minutos a 120 minutos. O aquecimento foi realizado em estufa sob atmosfera ambiente em ausência de luz.

Idêntico tratamento foi feito em filmes contendo óxidos ou sais inorgânicos.

3.3.4 Caracterização dos Materiais.

3.3.4.1 Espectroscopia no Infravermelho (IV).

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos filmes de BNA e BNN contendo ou não antioxidantes, óxidos ou sais foram obtidos antes e após aquecimento utilizando-se na referência, filme de PTFE de espessura aproximada à do filme usado para suporte da BN para que fossem compensados sempre que possível. Ocorre, porém, que alguns espectros não foram compensados totalmente, nas regiões de absorção intensa do PTFE (2500-2200cm⁻¹, 1300-1100cm⁻¹ e 800-500cm⁻¹). Desta maneira, estas regiões encontram-se interrompidas nos espectros apresentados.

Os espectros de PTFE, antioxidantes e óxidos utilizados estão apresentados nas Figs. 3.1, 3.2 e 3.3.

As atribuições dos picos dos espectros da Fig. 3.3 estão contidas na Tab. 3.3.

Os espectros dos filmes de BNA e BNN preparados sobre cela de KBr estão apresentados na Fig. 3.4.

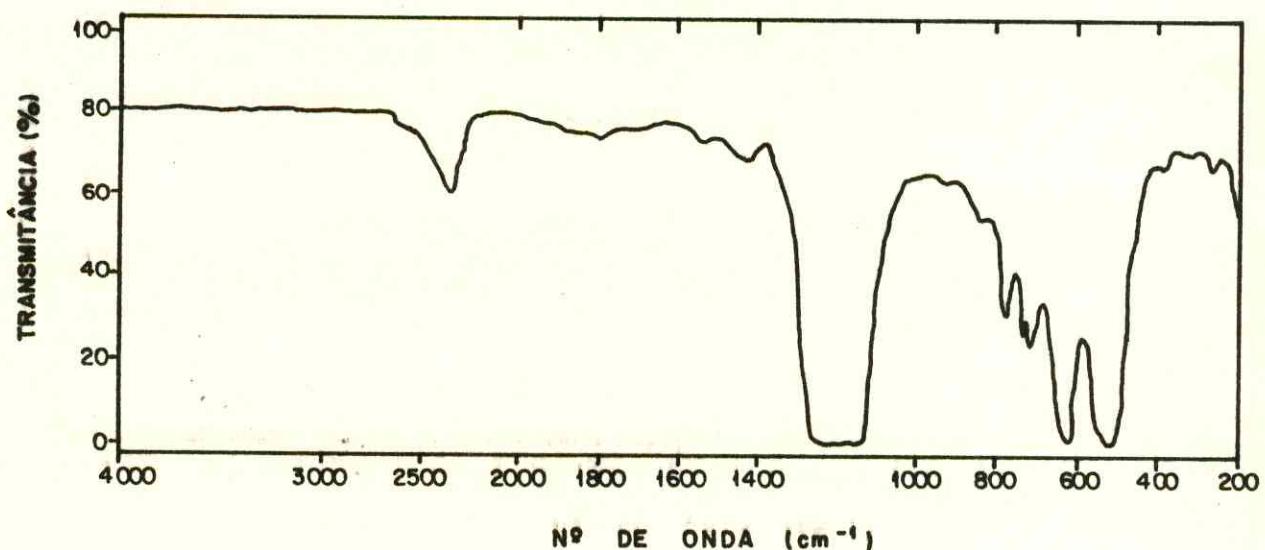


Figura 3.1 Espectro no IV do Filme de PTFE.

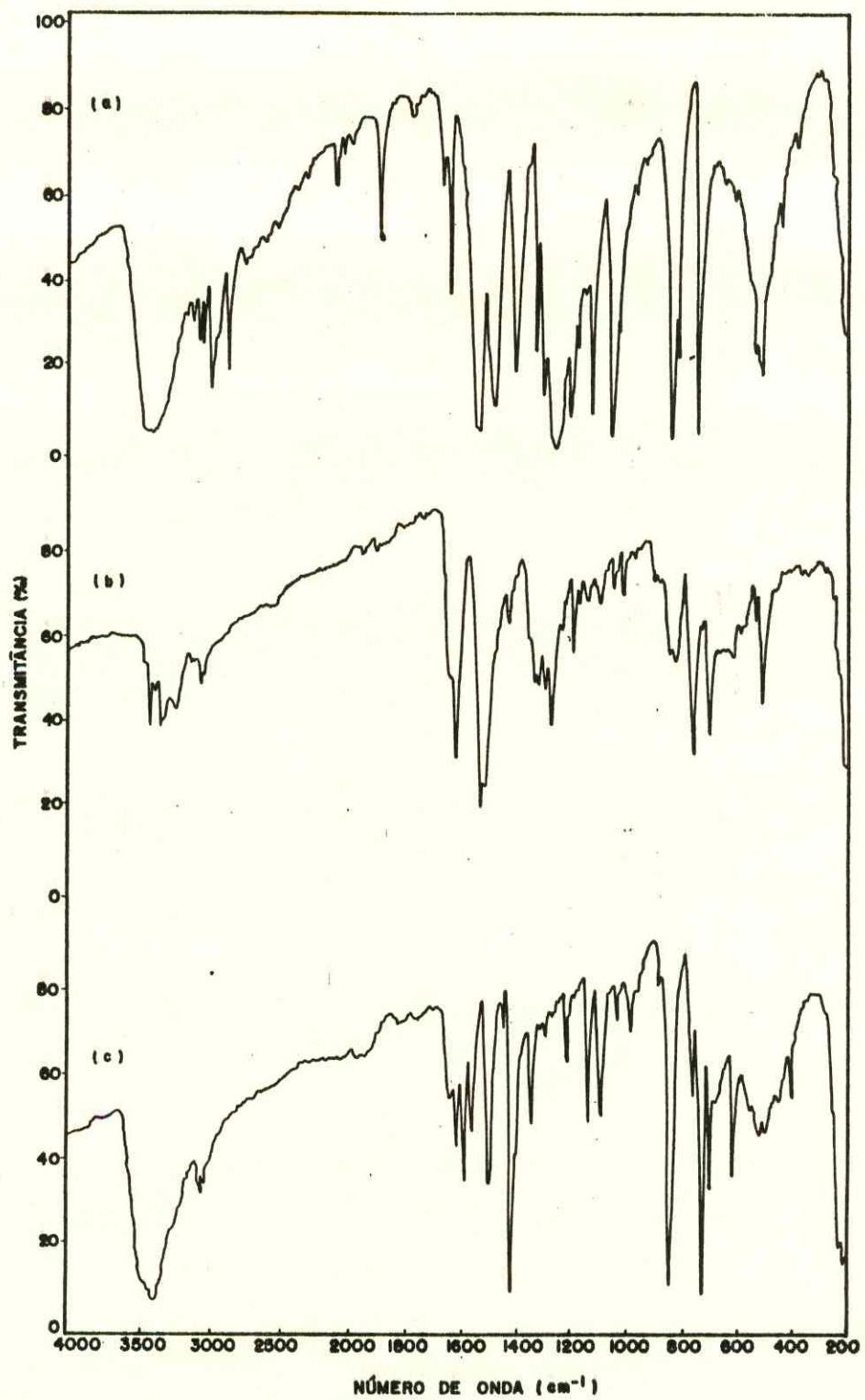


Figura 3.2 Espectros no IV dos antioxidantes em pastilhas de KBr.
a) HMME b) PADA c) PHEN

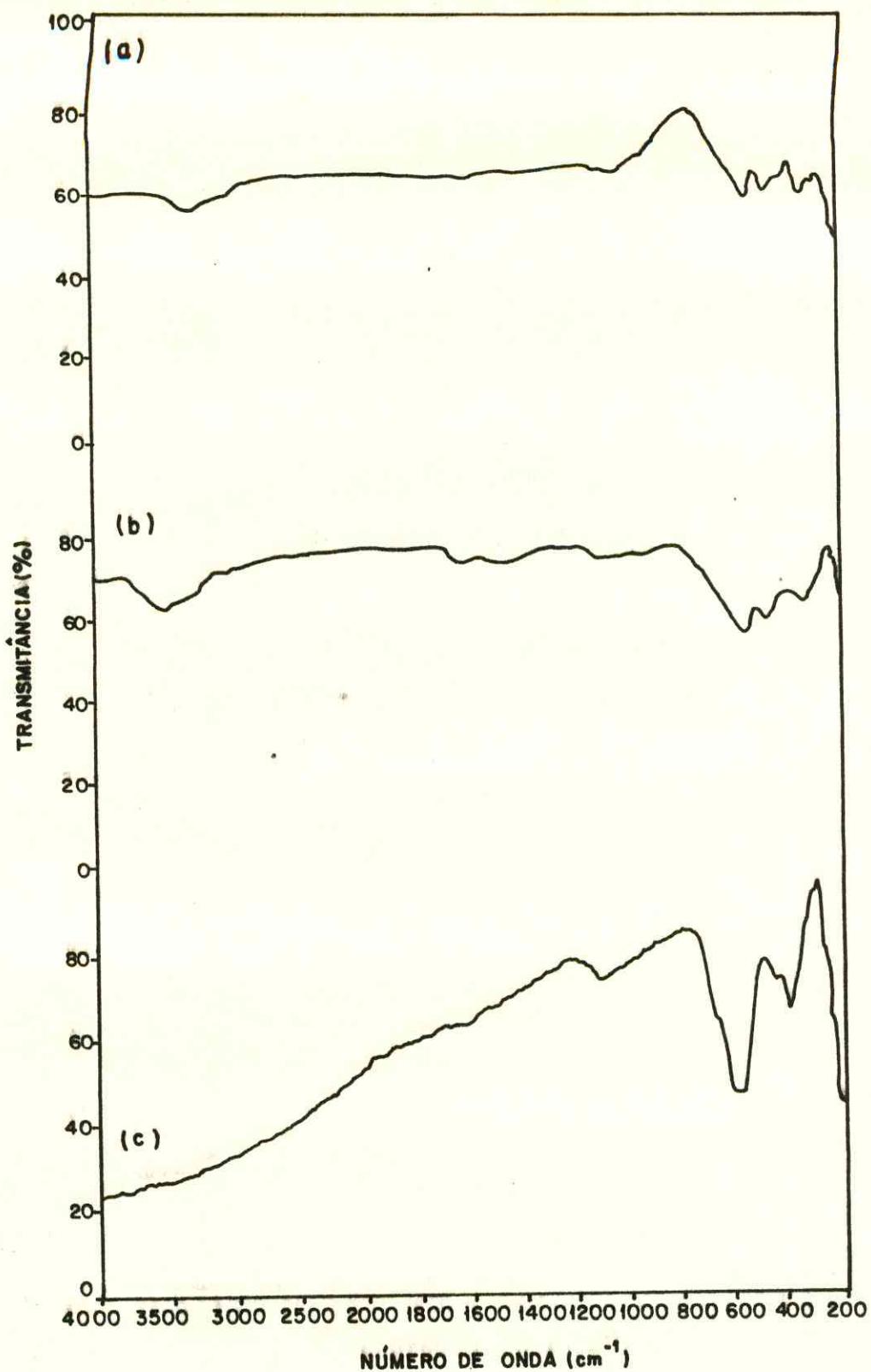


Figura 3.3 Espectros no IV de óxidos de ferro em pastilha de KBr.
 a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ b) Óxido de ferro (III) c) Fe_3O_4

Tabela 3.3 Atribuição das bandas no IV dos óxidos de ferro^{71, 72}.

Substância	cm^{-1}	Atribuição
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	325(m)	vibração de rede
	450(m)	vibração de rede
	530(F, r)	vibração de rede
	1020(f)	--
	1025(f)	--
	3400(l, r)	OH
óxido de ferro(III)	330(m)	vibração de rede
	450(m, r)	vibração de rede
	540(m)	vibração de rede
	3400(l, r)	OH
Fe_3O_4	400(m)	vibração de rede
	590(m)	vibração de rede
	590(m)	vibração de rede
	1100(f)	--

m = médio, F = forte, f = fraco, r = redondo, l = largo

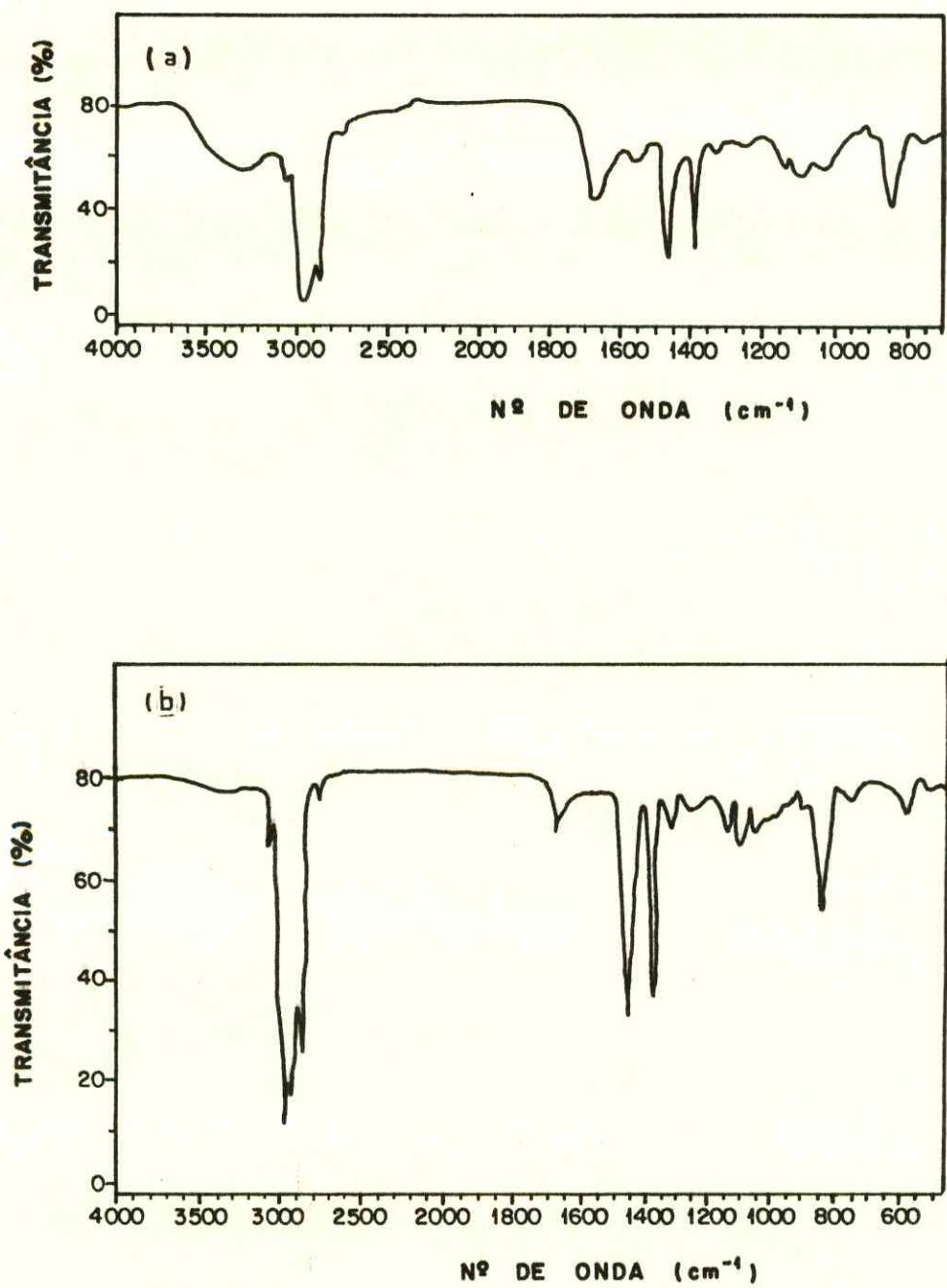


Figura 3.4 Espectros no IV dos Filmes de BNA e BNN sobre Cela de KBr.
(a) BNA \leftrightarrow (b) BNN

3.3.4.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear Protônica. (RMN¹H).

As amostras utilizadas para obtenção de espectros de RMN¹H foram preparadas por dissolução do filme de BN, isento ou contendo antioxidante, em clorofórmio (para remoção dos suportes de PTFE), seguida de evaporação do solvente e dissolução em clorofórmio deuterado.

Os espectros dos antioxidantes utilizados como aditivos na BN estão mostrados na Fig. 3.5. Os deslocamentos químicos foram medidos em relação ao padrão interno tetrametilsilano (TMS) e os espectros obtidos à temperatura ambiente.

Os espectros apresentados foram feitos no Departamento de Química da UnB.

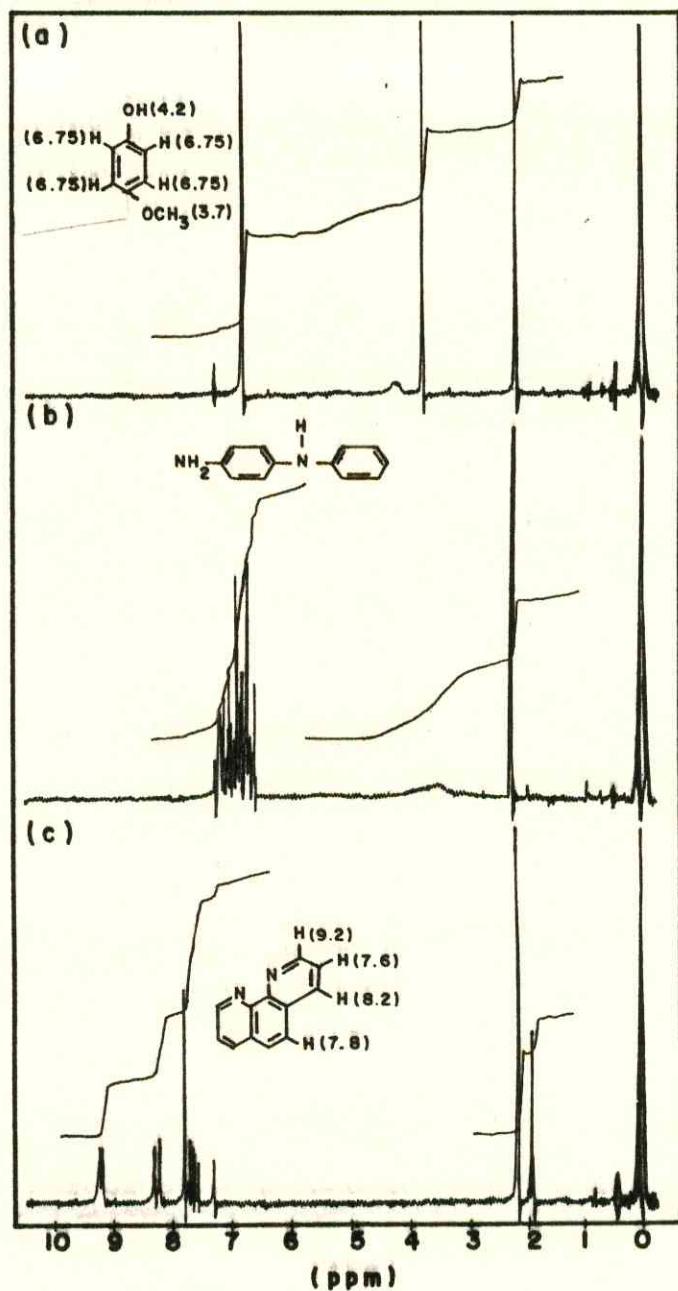


Figura 3.5 Espectros de RMN¹H.
 (a) HMME (b) PADA (c) PHEN

3.3.4.3 Espectroscopia Mössbauer.

Os espectros Mössbauer foram obtidos de filmes de BN contendo óxidos de ferro antes e após aquecimento à temperatura ambiente. Os filmes continham aproximadamente 5mg de óxido de ferro/cm².

A calibração do espectrômetro foi feita, utilizando-se um absorvedor de ferro metálico, sob forma de folha de 25 μ m de espessura fornecida pela New England Nuclear. O espectro calibrador padrão apresentou largura de linha igual a 0,26mm/s. Os valores de deslocamento isomérico (IS) apresentados são, portanto, relativos ao ferro metálico.

Os espectros foram obtidos no laboratório Mössbauer do Departamento de Física da UFC.

3.3.4.4 Medidas de Viscosidade.

As medidas de viscosidade foram obtidas em um viscosímetro capilar de Ostwald, em temperatura controlada (30,0 \pm 0,1°C). O tempo de escoamento foi cronometrado.

As viscosidades intrínsecas obtidas foram calculadas por extrapolação das retas encontradas aplicando o método dos mínimos quadrados, com um coeficiente de correlação de 0,985 - 0,999.

Os pesos moleculares médios foram calculados através da equação de Mark-Houwink⁽²³⁾:

$$[n] = 1,9 \times 10^{-4} (\overline{M})^{0,745}$$

Assim, os valores obtidos para a massa molecular média (\overline{M}) da BNA quando utilizada foi de $400.000-600.000^{(25)}$ e para a massa molecular média (\overline{M}) da BNN foi de aproximadamente $10^6^{(24)}$.

4. EFEITO DE ANTIOXIDANTE SOBRE A DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA BN.

4.1 Introdução

Vários trabalhos sobre o efeito de antioxidantes na degradação da BN e de borracha sintética estão citados na literatura⁽³³⁻³⁵⁾. A preocupação fundamental nestes trabalhos é a de tentar um maior entendimento sobre a especificidade de ação destas substâncias sobre o processo de degradação nos vários tipos de elastômeros.

A BN de Manihot glaziovii constitui um sistema onde o efeito de vários tipos de antioxidantes sobre o processo da sua termodegradação ainda é desconhecido. É evidente, portanto, a necessidade deste estudo para um entendimento da possível ação do antioxidante sobre a borracha (seja ela envelhecida por falta de condições adequadas de armazenamento ou transporte (BNA) ou recentemente colhida (BNN)), para proteção ou controle da sua oxidação.

4.2 Resultados

4.2.1 Degradação oxidativa de filme de BN à 200°C. Estudos por espectroscopia no IV.

O efeito do calor sobre a degradação de BNA, envelhecida por 6 anos foi estudado em trabalho anterior⁽²⁴⁾.

Entretanto, para se fazer um estudo sobre o efeito de antioxidante sobre a degradação térmica, é necessário um padrão de referência ou seja, a borracha isenta de antioxidante. Utilizou-se para tal a borracha envelhecida por 7 anos para que, comparativamente com a BNN, fosse possível uma análise sobre a produção de hidroperóxidos nestes materiais durante o envelhecimento e na degradação térmica. Desta forma foi realizado um estudo sobre a degradação térmica autocatalítica de BNA e BNN submetida à 200°C por 5 minutos.

Filme de BNA preparado segundo metodologia descrita, antes de ser submetido a tratamento térmico apresentou espectro no IV correspondente ao da Fig. 4.1a. O espectro mostra-se concordante com o do cis-1,4-polí(isopreno)^(8,25), com picos característicos em 1650-1670cm⁻¹ ($\text{J}_{\text{C=C}}$), 840cm⁻¹ ($\delta_{\text{C=C}}$) e uma banda em 3300cm⁻¹ (J_{OH} , ligado) atribuída a hidroperóxido. Observa-se também pico pouco intenso na região de 1510-1550cm⁻¹ característico de estiramento de grupos carboxilatos ($\text{J}_{\text{COO-}}$) também observado e discutido por Salomon e Shee em trabalho realizado com o polí(isopreno)⁽²⁶⁾. Neste trabalho, os autores consideraram esta absorção como devida a grupos existentes em proteínas que devem estar presentes na BN em baixas concentrações e que não interferem na análise de formação de grupos presentes no material. Após tratamento térmico (200°C, 5min) do mesmo filme, o espectro apresentou um pico intenso em 1720cm⁻¹ e um deslocamento da banda em 3300cm⁻¹ para 3400-3500cm⁻¹ que são evidências de formação de

produtos de oxidação contendo grupos carbonílicos e hidroxílicos livres, respectivamente (Fig. 4.1a').

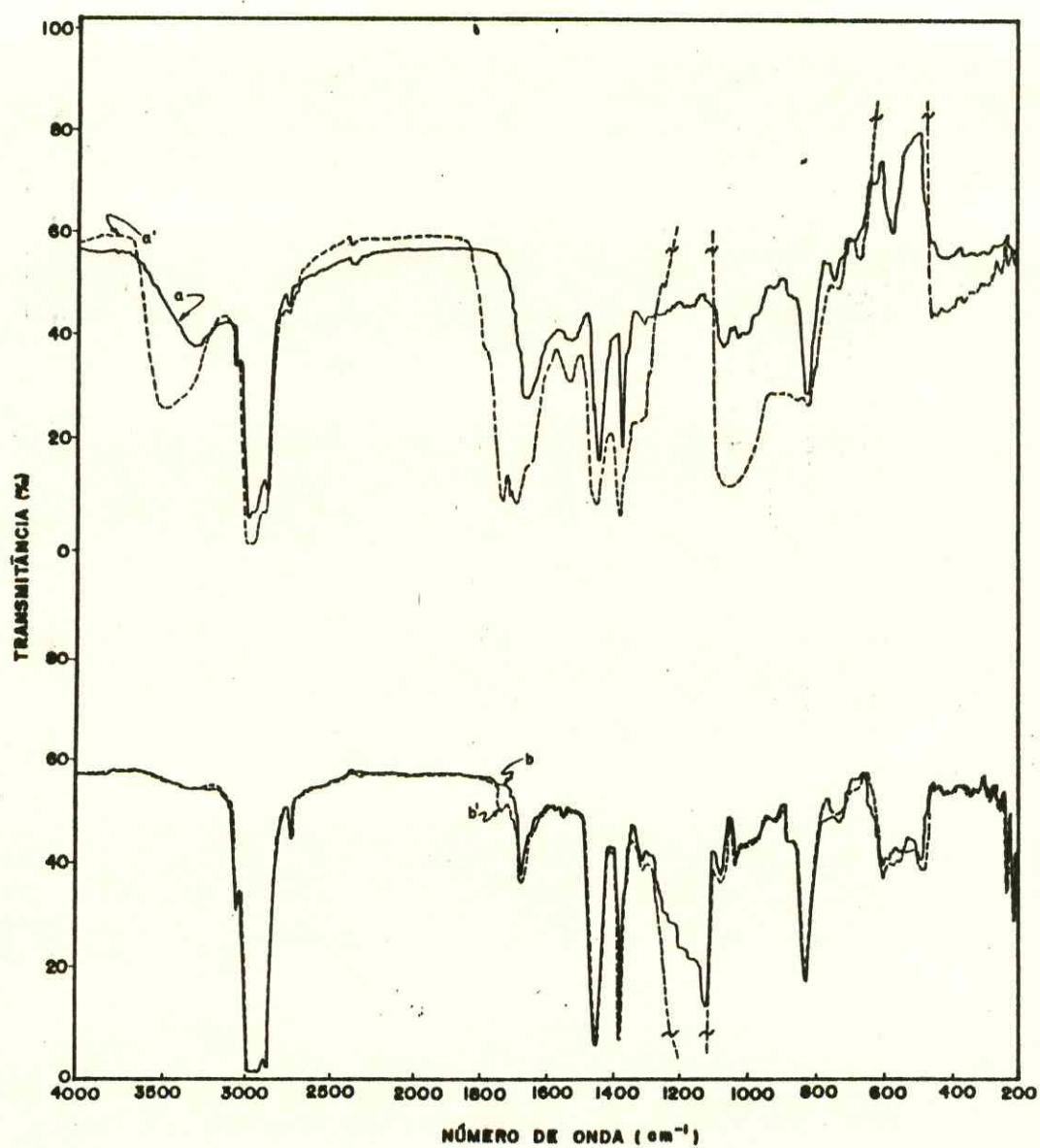


Figura 4.1 Espectros no IV de Filmes de BNA e BNN
a, b sem aquecimento, (—);
a', b' após aquecimento (200°C, 5min), (---).

Filme de BNN preparado de forma idêntica a anterior apresentou espectro com os mesmos picos característicos discutidos anteriormente para o filme de BNA (Figs. 4.1a e 4.1b). Entretanto, observou-se ausência da banda na região 3300cm^{-1} característica de estiramento de hidroxila ligada e atribuída a hidroperóxido (Fig.4.1b). Observou-se também ausência de grupos carboxilatos ($\text{v}_{\text{coo-}}, 1510-1550\text{cm}^{-1}$). O mesmo filme quando submetido a tratamento térmico (200°C , 5min) apresentou banda em 1720cm^{-1} , porém de fraca intensidade, indicando a presença de produtos oxidados em menor extensão (Fig. 4.1b'). quando comparada à obtida no filme de BNA sob idêntico tratamento (Fig. 4.1a').

A identificação dos picos obtidos nos espectros da Fig. 4.1 encontra-se na Tab. 4.1.

Portanto, a BNA quando submetida a drásticas condições climáticas (30°C , luz), já apresenta no seu processo de envelhecimento presença de hidroperóxidos. Quando submetida à temperatura elevada, até mesmo por períodos curtos, esta sofre degradação oxidativa havendo produção de produtos tipo cetonas, ácidos carboxílicos, aldeídos, álcoois, éteres, etc. Por outro lado, a BNN nas condições de colheita recente não apresenta na sua estrutura hidroperóxidos. Entretanto, quando submetida ao mesmo tratamento térmico, pelo mesmo período, também já apresenta produto de oxidação, porém em menor quantidade.

Tabela 4.1 Atribuições principais dos picos obtidos na região do infravermelho para filmes de BN.

Amostra	Nº de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Referência
BNA	3300	νOH, ligado	77
	3040	νC-H	78
	2980-2860	νC-H(-CH ₂ e -CH ₃)	36, 37, 78, 80
	1670-1650	νC=C	77, 78
	1550-1510	νCOO-	76
	1450	δC-H(-CH ₂)	76, 77, 78
	1380	δC-H(-CH ₃)	77, 78, 81
	840	δC=C, cis	77, 78, 79, 82
BNA após tratamento térmico	3500-3400	νOH, livre	17
	3040	νC-H	78
	1730-1720	νC=O	17
	1550-1500	νCOO-	76
	1450	δC-H(-CH ₂)	76, 77, 78
	1380	δC-H(-CH ₃)	39, 78, 81
	840	δC=C, cis	73, 77, 78, 82
BNN	3060	νOH	75
	2880	νC-H(-CH ₃)	78, 80
	1670	νC=C	75
	1450	δC-H(-CH ₂)	76, 77, 78
	1380	δC-H(-CH ₃)	78, 81
	840	δC=C, cis	77, 78, 79, 82
BNN após tratamento térmico (200°C, 5min)	3060	νO-H	17
	2870	νC-H(-CH ₃)	78, 89
	1730	νC=O	17
	1670	νC=C	76
	1450	δC-H(-CH ₂)	76, 77, 78
	1380	δC-H(-CH ₃)	78, 81
	840	δC=C, cis	77, 78, 79

4.2.2 Degradção térmica da BN, contendo hidroquinona monometil éter(HMME) à 200°C. Estudos por espectroscopia no IV.

Filme de BNA contendo 1% de HMME foi preparado conforme metodologia descrita no item 3.

O espectro no IV do filme (Fig. 4.2a) apresentou-se semelhante ao obtido para o filme de BNA isento de antioxidante antes do tratamento térmico (Fig. 4.1a). Após tratamento térmico o espectro no IV não apresentou pico em 1720cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), (Fig. 4.2a'), anteriormente observado no espectro do filme de BNA isento de HMME e submetido a idêntico tratamento térmico (Fig. 4.1a').

Nestas condições é evidente a eficiência da HMME como inibidor de produtos oxigenados durante a degradação da BNA, inibindo a produção de carbonilas e hidroxilas livres.

O espectro no IV do filme de BNN contendo 1% de HMME (Fig. 4.2b) também foi semelhante ao obtido para BNN após aquecimento (200°C, 5min) (Fig. 4.2b'). Não foi observado modificação significativa na região de $3300-3500\text{cm}^{-1}$ e de 1720cm^{-1} , o que indica inibição da formação de produtos oxigenados na BNN pela adição de HMME na concentração indicada.

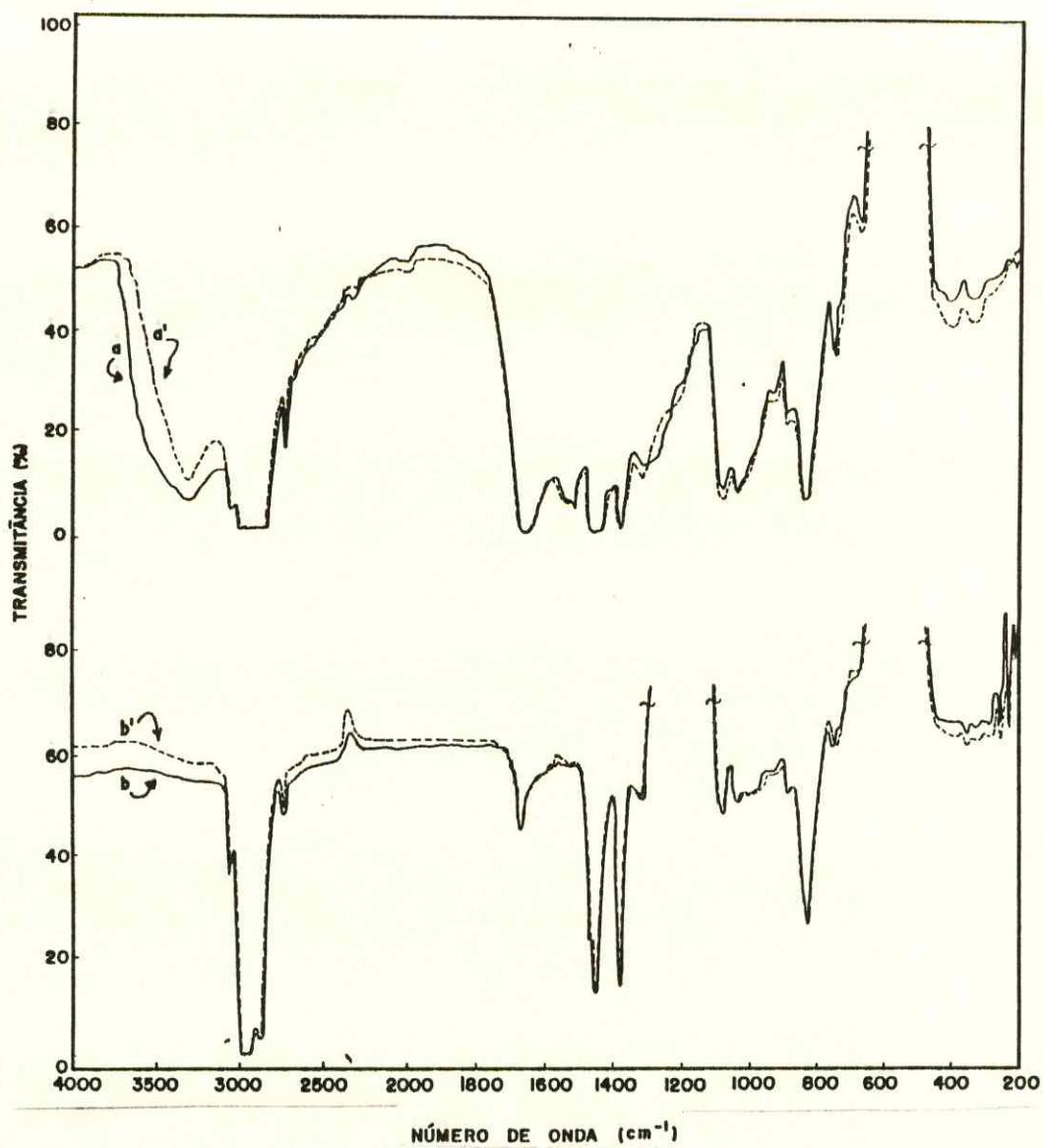


Figura 4.2 Espectros no IV de filmes de BNA e BNN contendo 1% de HMME.
 a, b sem aquecimento (—);
 a', b' após aquecimento (200°C, 5min), (---).

4.2.3 Degradação térmica da BN, contendo p-aminodifenilamina (PADA) à 200°C. Estudos por espectroscopia no IV.

Filme de BNA contendo 1% de PADA foi preparado de acordo com a metodologia.

O espectro no IV do filme de BNA (Fig. 4.3a) mostrou ser semelhante ao obtido para o filme de BNA isenta de antioxidante, antes de ser submetido ao tratamento térmico (Fig. 4.1a). Após tratamento térmico do filme (200°C, 5min) o espectro obtido apresentou um ombro em 3400cm^{-1} característico de grupos hidroxílicos livres, banda em 3300cm^{-1} (vOH, ligado) e a ausência de pico na região de 1720cm^{-1} (vC=O), (Fig. 4.3a').

O espectro no IV do filme de BNN contendo 1% de PADA (Fig. 4.3b), mostrou-se semelhante ao do filme de BNN (Fig. 4.1b), com picos característicos em 1670cm^{-1} (vC=C) e 830cm^{-1} ($\delta\text{C=C}$). Após aquecimento do filme (200°C, 5min), não foi observada banda correspondente a 1720cm^{-1} , indicativa da presença de grupos carbonilas (Fig. 4.3b').

Desta forma, o uso de PADA na concentração estudada protege a BNN impedindo a formação de produtos oxigenados. Entretanto, o mesmo antioxidante quando usado na BNA na mesma concentração exibe uma ação protetora limitada, impedindo a formação de carbonila, porém não inibindo totalmente a formação de hidroxilas livres, na temperatura e tempo de aquecimento especificados.

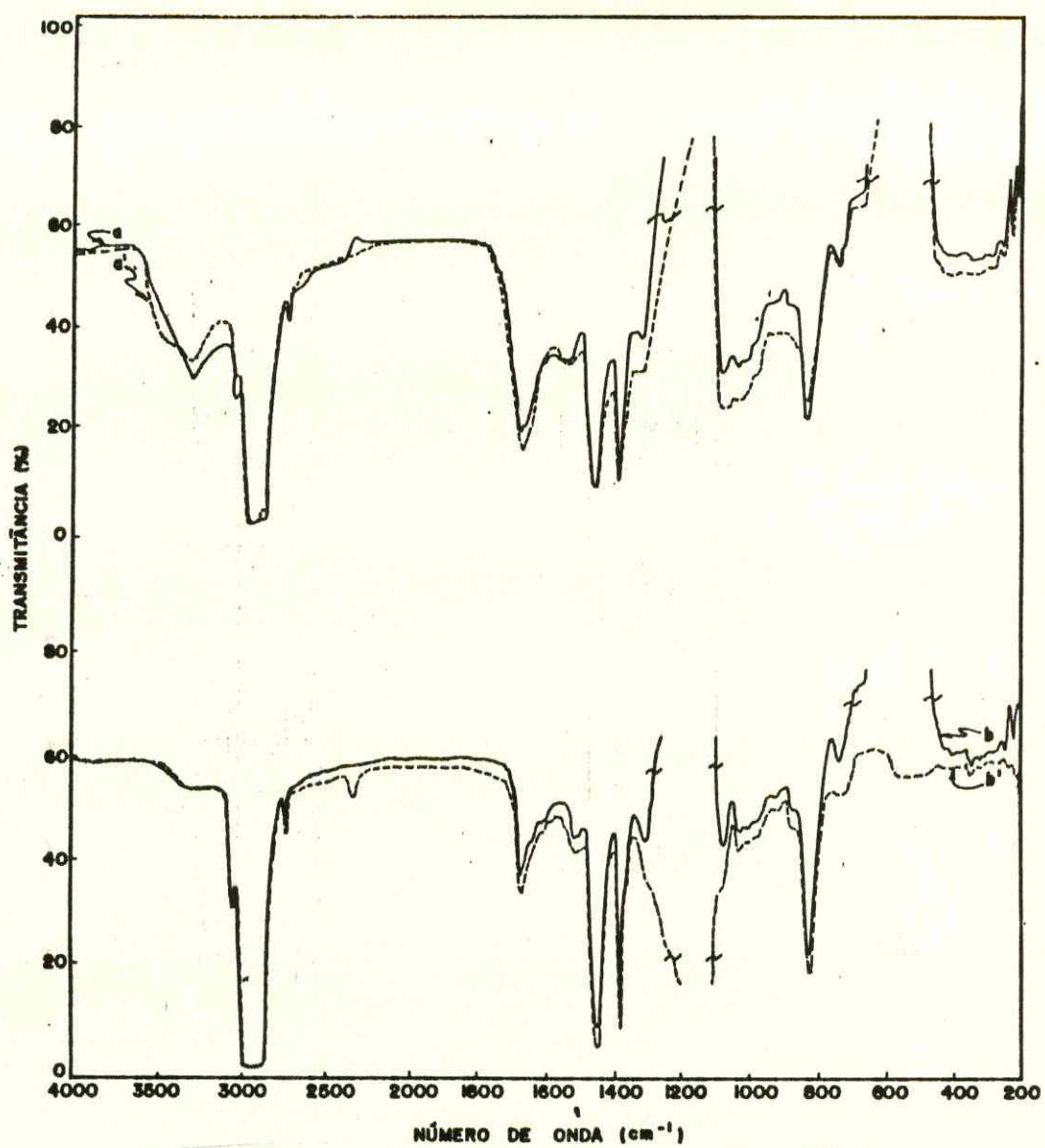


Figura 4.3 Espectros no IV de filmes de BNA e BNN contendo 1% de PADA.

a, b sem aquecimento (—);
 a', b' após aquecimento (200°C, 5min), (---).

4.2.4 Degradção térmica da BN, contendo 1,10-fenantrolina (PHEN) à 200°C. Estudos por Espectroscopia no Infravermelho.

Filme de BNA contendo 1% de PHEN foi preparado de forma idêntica aos filmes anteriores.

O espectro no IV do filme (Fig. 4.4a) mostrou ser semelhante ao obtido para o filme de BNA antes do tratamento térmico (Fig. 4.1a). Nenhuma mudança no espectro foi observada no nosso filme.

Após tratamento térmico (200°C, 5min) (Fig. 4.4a') observou-se banda de $3400-3500\text{cm}^{-1}$ e pico em 1720cm^{-1} anteriormente observados no espectro do filme de BNA isento de PHEN e submetido à idêntico tratamento térmico (Fig. 4.1a'). Também nestas condições observou-se a inibição de produtos oxigenados.

Utilizando-se filme de BNN com PHEN 1% e conforme as informações obtidas através dos espectros do filme antes e após aquecimento nas mesmas condições de tratamento dos filmes anteriores, também não foram identificados produtos de oxidação após aquecimento da amostra. A inibição da autoxidação térmica da BNN também é efetiva utilizando-se PHEN como antioxidante.

Em experimentos paralelos utilizando-se concentrações superiores de antioxidantes (5, 10 e 20%) e realizados sob mesmas condições de tratamento térmico observou-se a mesma performance inibitória.

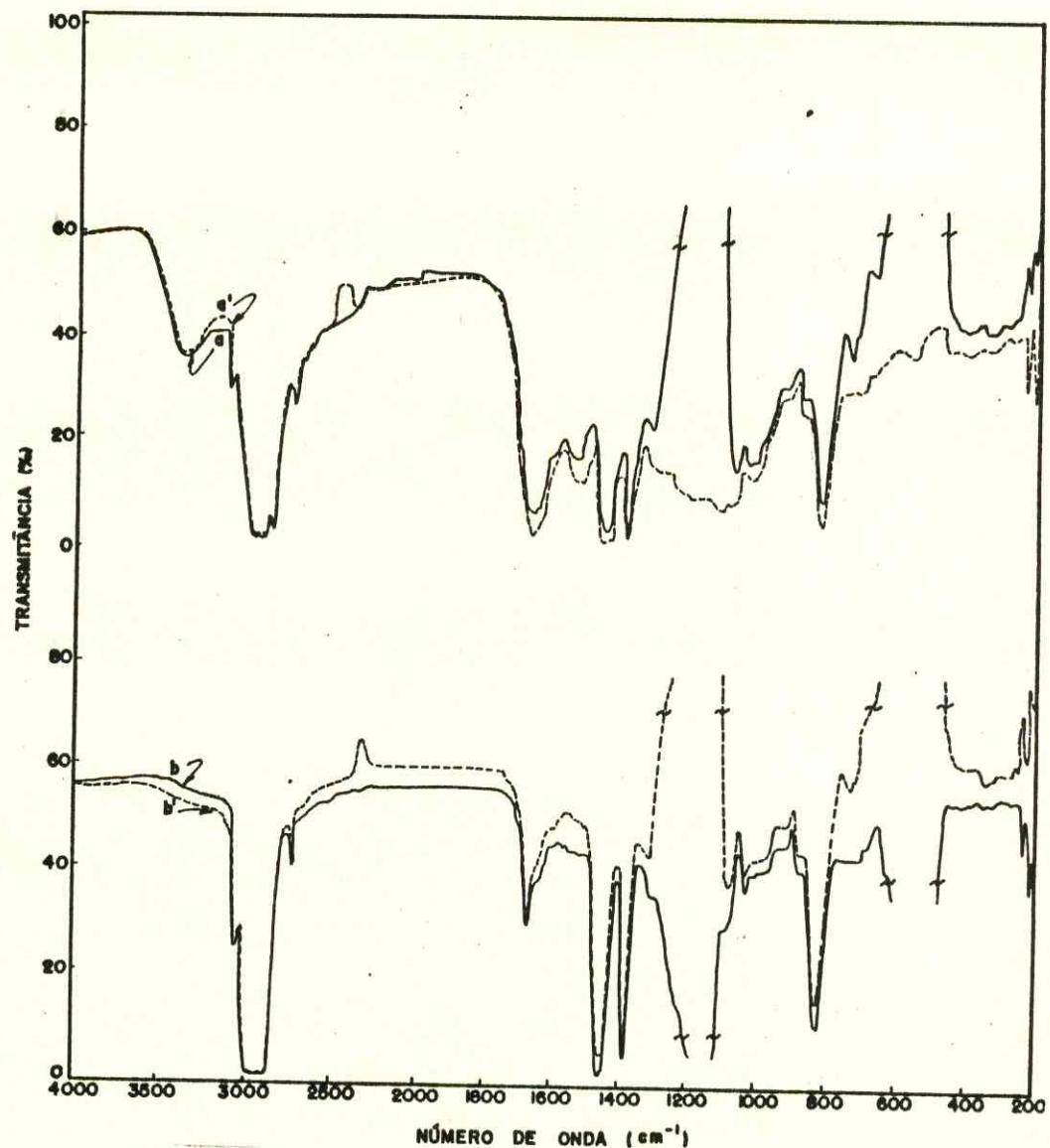


Figura 4.4 Espectros no IV de filmes de BNA e BNN contendo 1% de PHEN.

— a sem aquecimento (—);

— b' após aquecimento (200°C, 5min), (---).

4.2.5 Degradção térmica da BN à 200°C. Estudos por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.

As BN são em grande parte analisadas por espectroscopia no IV²²⁻²⁵. Entretanto a espectroscopia no IV é uma técnica inviável para o acompanhamento da perda de insaturação associada à degradação principalmente devido à dificuldade de análise de bandas na região de 1300-1700cm⁻¹ (δ_{CH_3} , δ_{CH_2} , $\delta_{C=C}$) ou de produtos de oxidação com ligações tipo epóxido ($\text{C}^{\text{O}}\text{-C}$), peróxido (- O - O -) e éter (- O -) com picos perceptíveis na região entre 900-1100cm⁻¹ (região próxima à de forte absorção do PTFE, 1300-1100cm⁻¹, usado para suporte do filme de BN).

Até 1972 não existia na literatura trabalhos sobre a análise da degradação de poli(isopreno) por espectroscopia de RMN¹H. Golub e Hsu²³ foram os primeiros a realizar estudos sobre a degradação térmica de poli(isopreno) utilizando RMN¹H, seguindo-se um estudo sobre a borracha epoxidada através de espectroscopia RMN¹³C²⁴.

Desta forma, para que se pudesse obter maiores informações sobre a possibilidade de isomerização cis-trans e produção de grupos epóxidos, a degradação autocatalítica foi investigada mais detalhadamente, através de espectroscopia de RMN¹H. Ao mesmo tempo, foi também investigado o efeito de antioxidantes sobre a formação de epóxidos na BN de Manihot glaziovii quando submetida a tratamento térmico à 200°C. Neste

caso, só foram utilizados os dois antioxidantes que apresentaram melhor performance nos experimentos anteriores item (4.1).

4.2.5.1 Filmes de BNA contendo HMME ou PADA.

Filmes de BNA suportados em filme de PTFE foram preparados sob idênticas condições.

O espectro de RMN¹H do filme de BNA solubilizado em CDCl₃ está apresentado na Fig. 4.5a. Observa-se sinais de ressonância em 1,68 (cis,-CH₃Č =), 2,02 e 2,06 (-CH₂Č =) e em 5,13ppm (-Č = CH-) correspondente à ressonância dos prótons na estrutura cis-1,4-polí(isopreno) conforme dados já analisados na literatura^(23,29).

A presença de um sinal de baixa intensidade em 2,68-2,70ppm indica a presença de prótons -Č-CH- e outro em torno de 0,9 ppm (CH₃Č-) já observado previamente por Golub⁽²³⁾. Portanto, o processo de envelhecimento da BN (7 anos, 30°C em presença de luz) é acompanhado pela produção de epóxidos e perda de insaturação o que sugere que a iniciação da oxidação, neste caso, ocorre através de radicais peróxidos, RO[·] e também de radicais alquilas R[·]. A existência de hidroperóxidos observada frequentemente nos filmes de BNA, por espectroscopia no IV, torna-se de difícil detecção através da espectroscopia de RMN¹H. O sinal de ressonância

característico dos prótons destas espécies, 3,3-3,6 ppm (-C-OOH) não apresentou reproduutibilidade nos experimentos realizados, sendo observado somente em alguns casos.

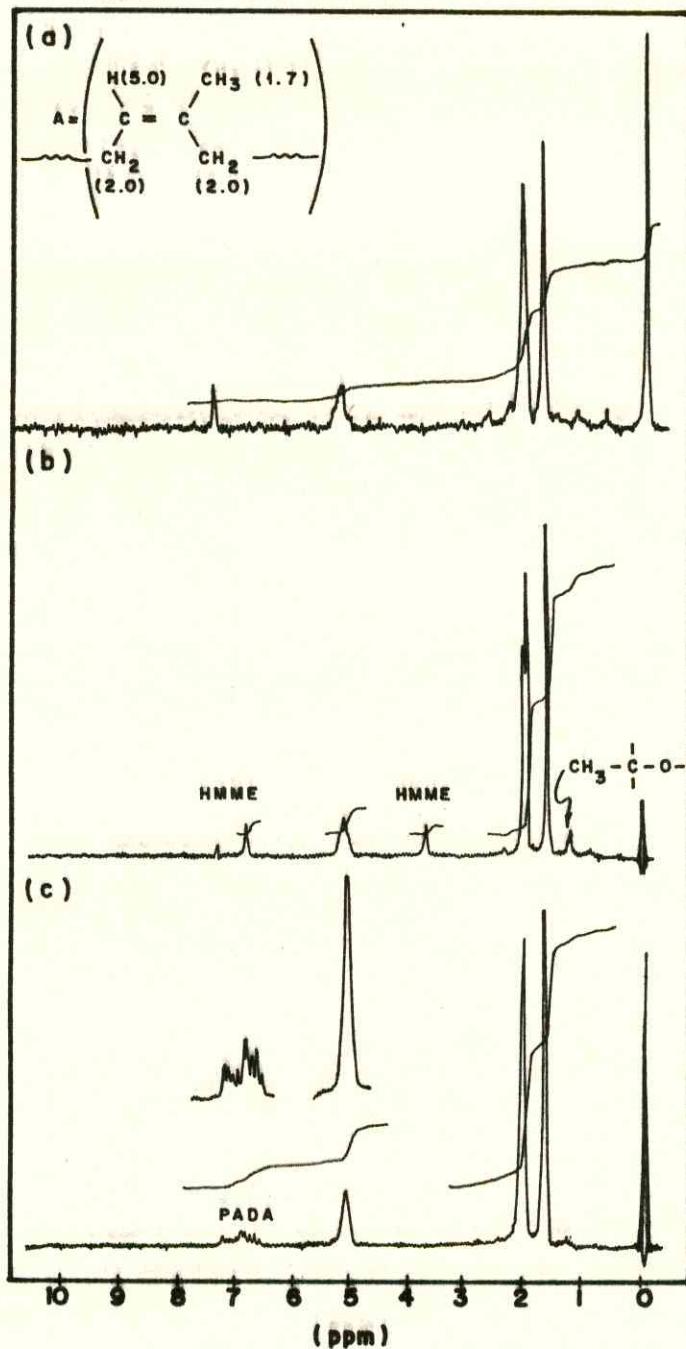


Figura 4.5 Espectros de RMN^1H
 (a) BNA (b) BNA + HMME (c) BNA + PADA
 Concentração de inibidor na BN: 20% em peso

O espectro de ressonância do filme de BNA aquecido (200°C, 5min) e em seguida solubilizado, não apresentou variação significativa nos sinais de ressonância (Fig. 4.6a) em comparação com o obtido para a BNA isenta de tratamento térmico (Fig. 4.5a). Ou seja, no processo de envelhecimento e na degradação térmica da BNA (200°C, 5min) já se observa produção de epóxidos e perda de insaturação na estrutura.

Filmes de BNA contendo 20% de HMME apresentam antes e após aquecimento espectros semelhantes ao da BNA (Fig. 4.5a) exceto pela inexistência do sinal de baixa intensidade em 0,9ppm ($\text{CH}_3-\text{C}-$) (Figs. 4.5b e 4.6b).

Assim, não ficou evidente a eficiência da HMME sobre a inibição de produção de grupos epóxidos após tratamento térmico ou mesmo na etapa anterior ao aquecimento, quando já é observado epóxido na estrutura de borracha provavelmente devido à exposição do filme ao ar durante o manuseio experimental na sua preparação.

Utilizando-se como antioxidante PADA (20%) os filmes de BNA apresentaram nos espectros de ressonância, antes e após aquecimento (Figs. 4.5c e 4.6c) os mesmos sinais de ressonância observados para BNA (Fig. 4.5a) excetuando-se os sinais de ressonância dos prótons devido a grupos epóxidos e grupos $\text{CH}_3\text{C}-$ que são imperceptíveis. Neste caso, é evidente a inibição da epoxidação pelo antioxidante utilizado(PADA).

Supõe-se que a produção de epóxido ocorra durante a preparação do filme de BNA que é feita na presença de O_2 ,

fator essencial para produção de radicais alquilperóxidos, iniciadores da epoxidação. Neste período deve ocorrer também formação de radicais R^* .

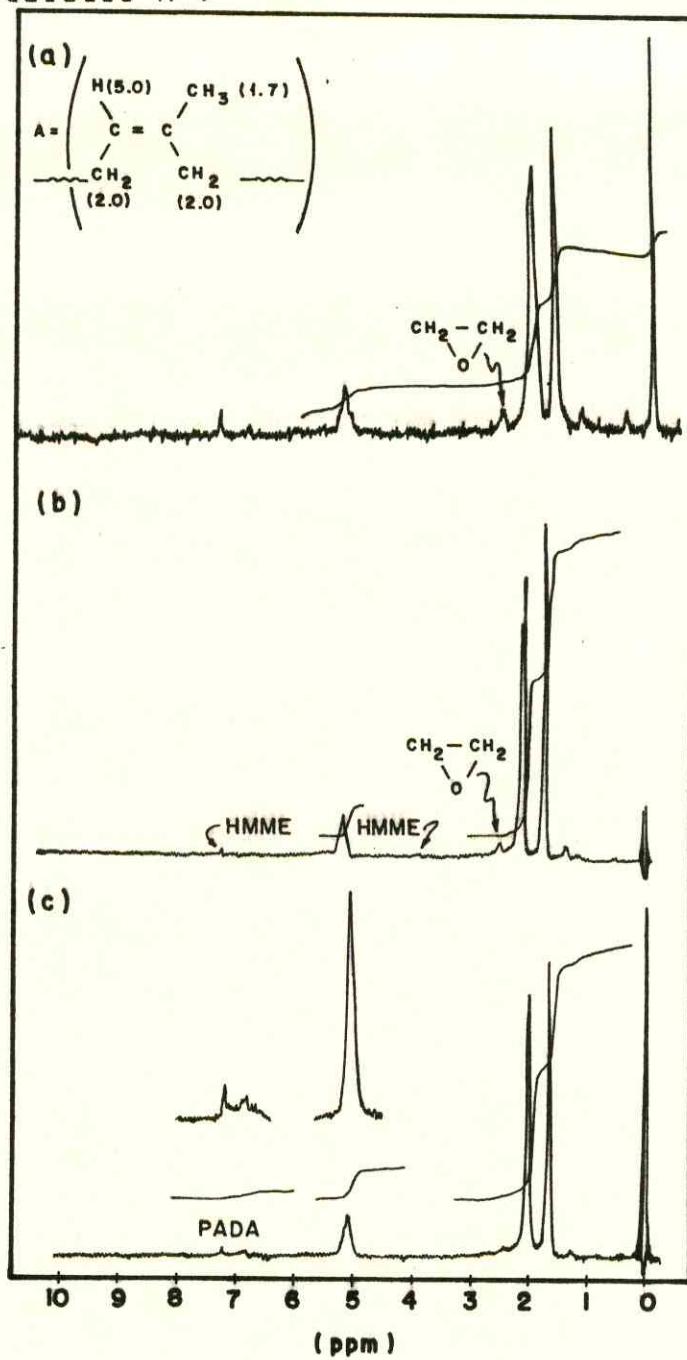


Figura 4.6 Espectros de RMN^1H
 (a) BNA (b) BNA + HMME (c) BNA + PADA
 Concentração de inibidor na BN: 20% em peso.
 Temperatura de aquecimento: (200°C, 5min).

A HMME não mostrou eficiência na inibição da epoxidação, porém parece ter algum efeito sobre perda de insaturação e formação de radicais alquilas R[•]. Entretanto, PADA mostrou um efeito de inibição na BNA diferenciado, apresentando eficiência na inibição de formação de grupos epóxidos e na inibição de perda de insaturação produzindo grupos tipo CH₃C[•]- na BNA antes e mesmo após o aquecimento.

A hipótese de que a borracha natural no seu processo de envelhecimento (BNA) já apresenta epoxidação e perda de insaturação na sua estrutura foi descartada principalmente pelos dados dos espectros de BNA contendo PADA (Figs. 4.5c e 4.6c) nos quais não se observa a presença de epóxidos ou espécies tipo CH₃C[•]- característica de perda de insaturação na estrutura. Fica, portanto evidente a alta performance exercida pelo PADA como inibidor de autoxidação da BNA nos processos de envelhecimento ou termo-induzido.

4.2.5.2 Filmes de BNN contendo HMME ou PADA.

Filmes de BNN foram preparados de forma idêntica aos filmes de BNA e submetidos ao mesmo tratamento térmico. As principais diferenças apresentadas nos espectros de ressonância foram a inexistência de sinais referentes a prótons de grupos epóxidos (2,68-2,70ppm) e da espécie CH₃C[•]- (0,9ppm) referente à perda de insaturação na estrutura (Fig.

4.7a). Após tratamento térmico (200°C, 5min) do filme de BNN o espectro de ressonância apresenta sinal de fraca intensidade atribuído à ressonância de prótons característicos de estrutura de epóxidos (Fig. 4.8a).

O espectro de BNN contendo 20% de HMME antes do aquecimento apresentou pico de ressonância característico de epóxidos (Fig. 4.7b) e permanece inalterado após o tratamento térmico da amostra (Fig. 4.8b). Entretanto, o espectro obtido para BNN contendo 20% de PADA não apresentou sinal de ressonância referente a prótons de grupos epóxidos mostrando-se semelhante após aquecimento (Figs. 4.7c e 4.8c).

Da mesma forma que na BNA o tempo despendido na preparação do filme de BNN, na presença de O_2 , torna-se um fator de dependência importante para produção de epóxidos nas amostras contendo ou não antioxidante e isentas de aquecimento. Por outro lado, a presença de hidroperóxidos na estrutura de BNA parece contribuir para acelerar o processo de epoxidação que apresenta-se mais lento na BNN sob idêntica condição de tratamento.

A observação de formação de epóxidos na BNN contendo HMME (antes e após aquecimento do filme) e sua ausência quando a BNN contém PADA, mais uma vez confirma a alta performance inibitória da PADA comparada com o uso da HMME no processo de antioxidação da BNN de *Manihot glaziovii*.

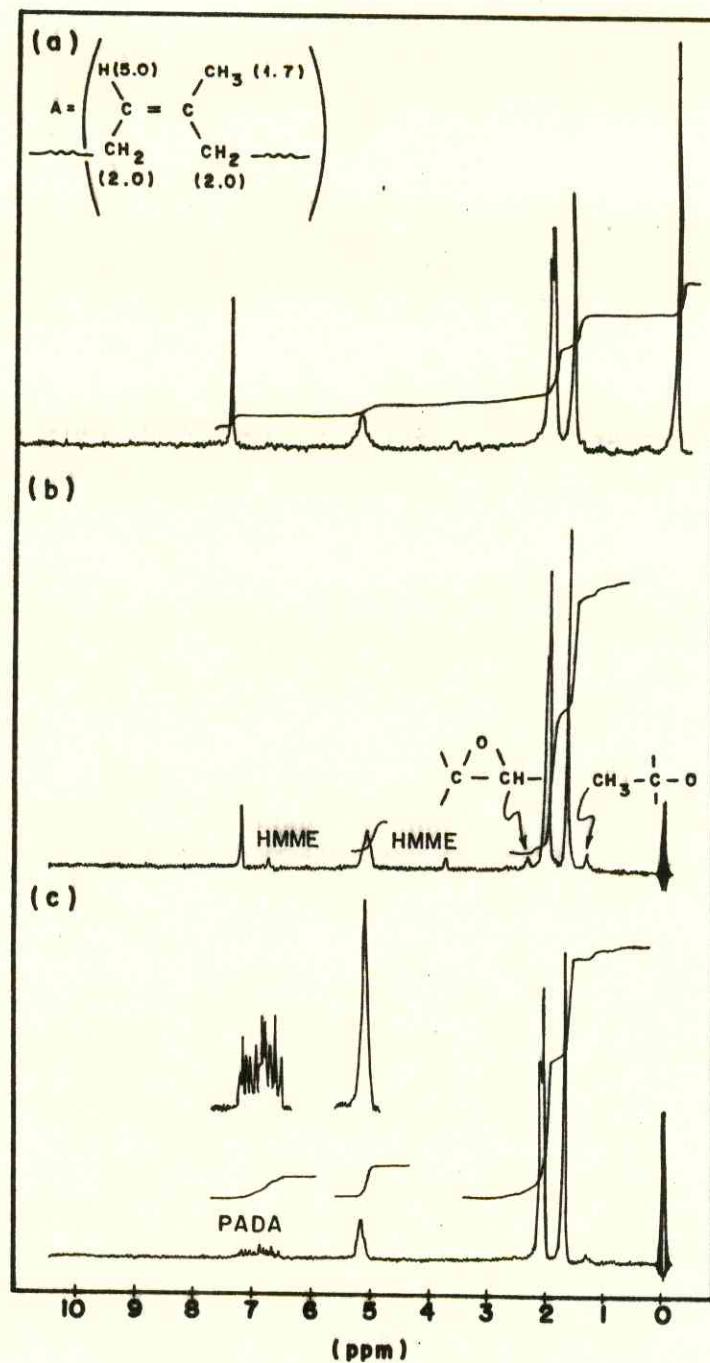


Figura 4.7 Espectros de RMN¹H
 (a) BNN (b) BNN + HMME (c) BNN + PADA
 Concentração de inibidor na BN: 20% em peso.

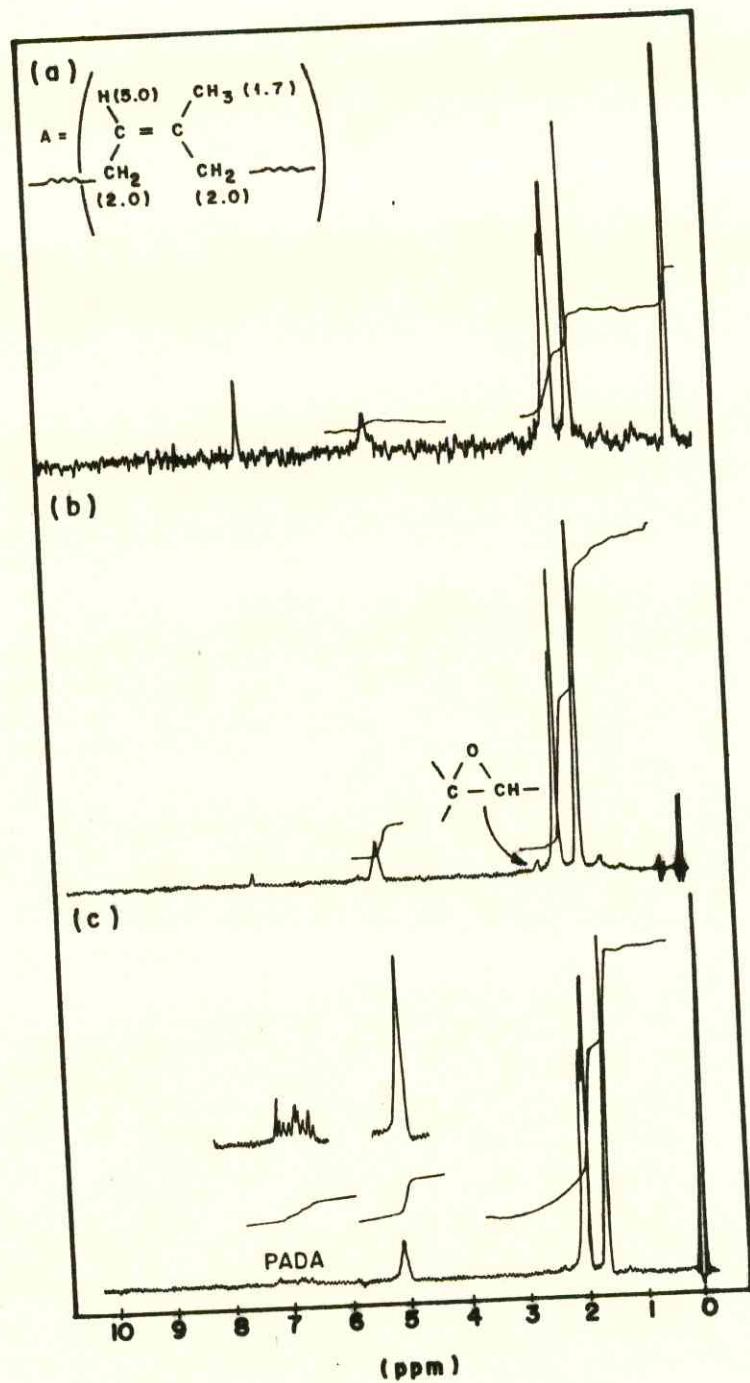


Figura 4.8 Espectros de RMN¹H
 (a) BNN (b) BNN + HMME (c) BNN + PADA
 Concentração de inibidor na BN: 20% em peso.
 Aquecimento: (200°C, 5min).

Em todos os espectros obtidos para BNA e BNN antes e após aquecimento contendo ou não antioxidante não se observa sinal de ressonância a 1,62ppm (trans, $\text{CH}_3\text{C}-$) não sendo, portanto, detectada isomerização cis-trans durante a autoxidação térmica.

4.2.6 Degradação Térmica da BN à 150°C. Estudos Cinéticos.

Períodos de indução geralmente são objetos de estudo quando se investiga aspectos de oxidação de polímeros com o objetivo de se encontrar as bases fundamentais para a retardação, aceleração ou oxidação controladas da degradação polimérica.

Antioxidantes, geralmente alongam o período de indução dependendo do tipo e concentração do antioxidante utilizado. Durante este período o antioxidante é consumido seguindo-se a oxidação autoacelerada.

Kolawole e Ebi³⁵ estudaram a foto-estabilidade da borracha natural da Nigéria (Hevea) modificada com o antioxidante DBHBT e encontraram períodos de indução de 16 horas utilizando concentração de 4,8% em peso de DBHBT. O mesmo antioxidante mostrou ser um excelente estabilizador térmico da BN submetida a 80°C. Um longo período de indução foi encontrado (300 horas) na concentração de 6,4% de inibidor.

Estudos de cinética de fotodegradação da BN (Hevea) mostram período de indução mais longo (~400min) que o encontrado para o poli(isopreno) sintético (~100min)¹²². Os autores sugerem a existência de estabilizador natural da BN, já proposta em trabalho anterior⁶⁶.

Neste trabalho, estudos cinéticos de termodegradação da BN de Manihot glaziovii foram realizados com o

objetivo de observar o efeito da concentração e do tipo de antioxidante sobre os períodos de indução para reação de degradação da BNA e BNN comparativamente.

4.2.6.1 Degradação oxidativa de filmes de BN.

A degradação oxidativa de filmes de BNA e BNN foi investigada em intervalos de aquecimento entre 0 e 120 minutos à 150°C, com o objetivo de obter-se informações sobre o comportamento cinético de formação de produtos oxigenados durante a degradação. Utilizou-se, para tal, a temperatura inferior à 200°C, ou seja 150°C, para que fosse possível viabilizar os experimentos diminuindo assim perda por volatilização de produtos de baixo peso molecular formados durante a degradação²².

Inicialmente foi investigado o comportamento de filmes de BNA e BNN suportados em PTFE e submetidos a períodos de aquecimento de 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos. Espectros no IV foram obtidos após cada intervalo de aquecimento. A Fig. 4.9 apresenta os espectros de BNA e BNN após cada intervalo de aquecimento. Observa-se no filme de BNA (Fig. 4.9a) que a banda de 3300cm⁻¹ (νOH, ligado) atribuída a hidroperóxidos decorrentes do envelhecimento da borracha, é deslocada para 3500cm⁻¹ (νOH, livre) após 30 minutos de

aquecimento. Do mesmo modo observa-se a formação de grupos carbonílicos após 30 minutos de aquecimento (pico em 1720cm^{-1}).

O filme de BNN mostrou comportamento levemente diferenciado do anterior quando submetido ao mesmo tratamento térmico (Fig. 4.9b). O espectro no IV do filme sem aquecimento prévio, não apresenta banda característica de hidroperóxidos que só é perceptível a partir de 15 minutos de aquecimento (3300cm^{-1} , $\nu\text{OH, ligado}$). Em sequida, o aparecimento de banda em 3500cm^{-1} ($\nu\text{OH, livre}$) atribuída à formação de produtos contendo grupos hidroxílicos livres foi observado após 30 minutos de aquecimento do filme. Da mesma forma, uma pequena produção de grupos carbonílicos (1720cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$) já é observada após 10 minutos de aquecimento.

A Fig. 4.10 apresenta a razão da intensidade $I_{\text{C=O}}/\delta_{\text{C=C}}$ obtida a partir dos espectros no IV de BNA e BNN para vários períodos de aquecimentos dos filmes observou-se período de indução mais longo na BNA (15min) comparado com o encontrado para a BNN (5min).

Como explicação pode-se esperar que a etapa de iniciação da reação de degradação na BNN é realizada principalmente por radicais alquilperóxidos, $\text{RO}_2\cdot$, induzindo a propagação da degradação através da rota B (Fig. 1.1) havendo a produção de cetonas e álcoois. Entretanto, na BNA que já contém uma certa concentração de hidroperóxidos na sua estrutura, a iniciação, provavelmente mais lenta, é feita por

radicais tipo alcóxidos, RO^\cdot (rota A), produzidos pela decomposição dos hidroperóxidos presentes.

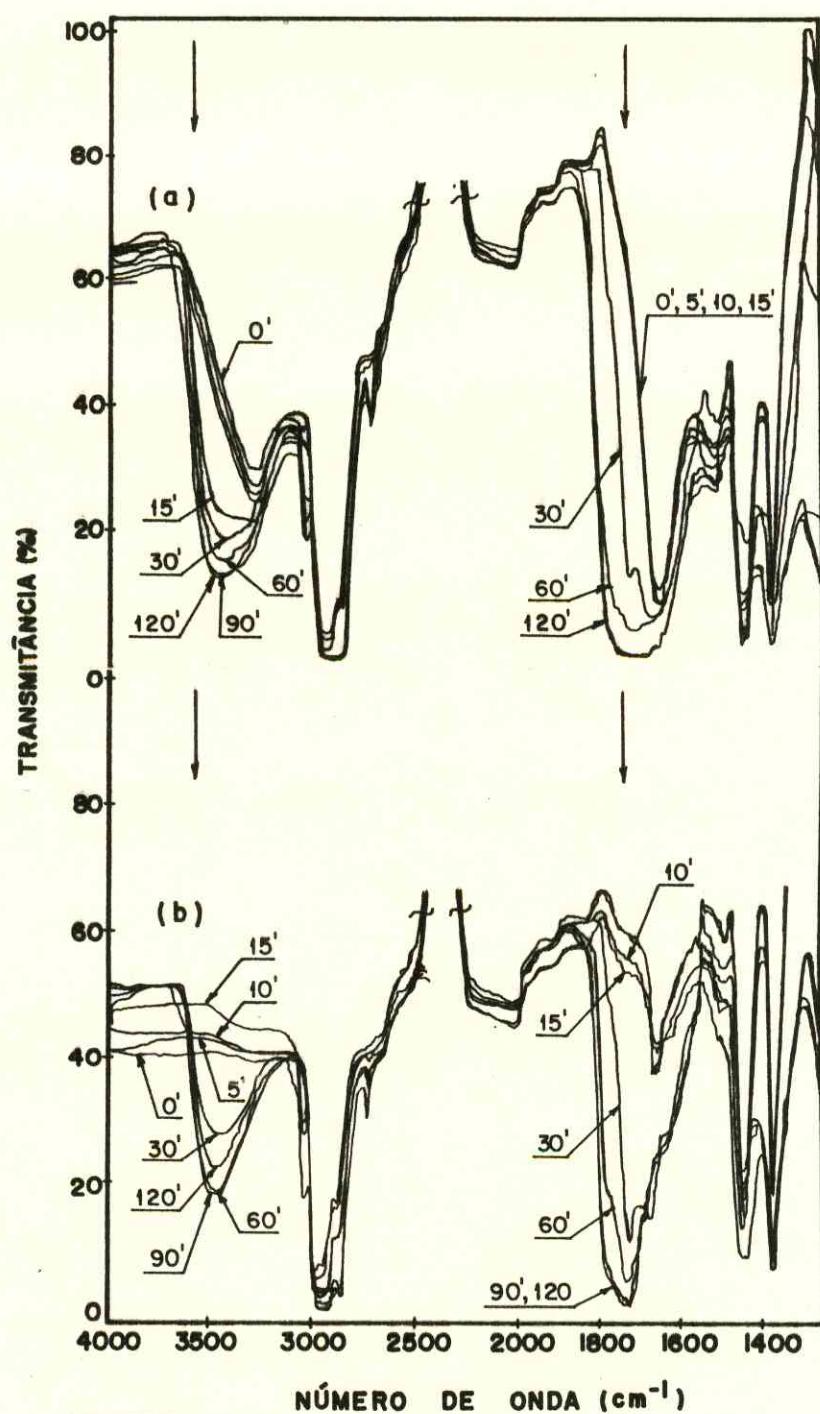


Figura 4.9 Espectros no IV de Filmes de BNA (a) e BNN (b)
 Temperatura de aquecimento: 150°C
 Intervalo de aquecimento: 0, 5, 10, 15, 30, 60,
 90 e 120 minutos.

4.2.6.2 Degradção oxidativa de filme de BN contendo antioxidantes.

A degradação de filme de BNA e BNN contendo os antioxidantes HMME, PADA e PHEN nas concentrações de 1% e 5% foi estudada com o objetivo ~~de~~ se analisar a dependência dos períodos de indução sobre a concentração e espécie de antioxidante.

Filmes de BNA contendo 1% e 5% de HMME foram aquecidos periodicamente em intervalos idênticos aos descritos nos ítems 4.5.1, à 150°C. O experimento foi controlado através de espectroscopia no IV. A Tab. 4.2 apresenta os resultados obtidos após cada intervalo de aquecimento. Observa-se a presença de grupos carbonílicos (1720cm^{-1}) e hidroxilos livres (3500cm^{-1}) após aquecimento dos filmes por 30 minutos.

Filme de BNN contendo 5% de HMME quando submetidos a idêntico tratamento térmico monitorado através de espectroscopia no IV apresentaram espectros com picos em 1720cm^{-1} ($\text{v}_\text{C=O}$) e banda em 3500cm^{-1} ($\text{v}_\text{OH,livre}$) após 60 minutos de aquecimento (Tab. 4.2). Neste caso observa-se uma maior eficiência da HMME sobre a BNN comparada com a BNA quando submetida às mesmas condições experimentais.

Filmes de BNA contendo 5% de PADA e BNN contendo 5% de PADA foram submetidos às mesmas condições experimentais. Os espectros no IV após os vários tempos de aquecimento mostraram picos nas regiões de 1720cm^{-1} ($\text{v}_\text{C=O}$) e 3500cm^{-1} ($\text{v}_\text{OH,livre}$)

indicando a formação de produtos oxigenados após 90 minutos de aquecimento do filme de BNN e 60 minutos de aquecimento dos filme de BNN contendo 1% e 5% de inibidor (Tab. 4.2). Desta forma foi observada uma inibição mais efetiva da degradação da BNA comparativamente com a da BNN utilizando-se PADA como inibidor.

O mesmo experimento foi realizado adicionando-se 1% e 5% de PHEN nos filmes de BNA e BNN. Observou-se através de análise de picos no IV em 1720cm^{-1} em 3500cm^{-1} que a degradação da BNA contendo 1% do inibidor é observada em 15 minutos de aquecimento e em 30 minutos quando ele contém 5% do inibidor (Tab. 4.2). Entretanto o filme de BNN contendo 1% do inibidor apresentou produtos de oxidação após aquecimento mais longo (30 min.), (Fig. 4.10).

A Fig. 4.10 e Tab. 4.2 apresentam os resultados da razão ($\delta c=0 / \delta c=c$) dos espectros no IV de BNA e BNN contendo os antioxidantes HMME, PADA e PHEN a 1% e 5% em peso sempre que possível.

Dificuldades experimentais inviabilizaram a obtenção de espectro no IV das amostras de BNN contendo 5% da PHEN para períodos iguais ou superiores a 30 minutos de tratamento térmico.

É conhecida, através da literatura, a função do antioxidante na etapa de terminação da cinética da cadeia durante a degradação oxidativa de um polímero. Reagindo com radicais peróxidos, ROO^\bullet , ou decompondo hidroperóxido, porém

anulando a possibilidade de desenvolvimento da cadeia, sua função no processo consiste em alongar o período durante o qual esta reação acontece antes do início do processo de aceleração autocatalítica. Com o início deste processo o antioxidante é consumido e o processo da oxidação do polímero se desenvolve com autoaceleração. O período de indução da oxidação coincide com o início da aceleração autocatalítica da reação, dependendo da concentração e espécie do inibidor utilizado.

A razão na intensidade dos picos obtidos nos espectros no IV ($\lambda c=0/\delta c=c$, cis) foi calculada em cada experimento para possibilitar a observação sobre o período de indução de cada reação. A Tab. 4.2 apresenta os dados obtidos. O período de indução mais longo foi observado para a BNA contendo 5% de PADA (60 min.), enquanto que para a mesma concentração de HMME e PHEN o período de indução apresentou-se aproximadamente o mesmo (15 min.). Utilizando-se 1% de inibidor não foi observada variação significativa nos períodos de indução (Fig. 4.10).

Períodos de indução de 30 minutos foram observados para a BNN contendo 1% e 5% de PADA ou 5% de HMME enquanto um período de indução mais curto foi observado com a PHEN (1% e 5% em peso, (15 min.) (Fig. 4.11).

Nestes casos, observa-se uma maior inibição da degradação com o aumento da concentração do inibidor e sua dependência com o tipo de inibidor utilizado. Melhores

performances foram obtidas com o uso de PADA sendo de maior eficiência na BNA que já contém hidroperóxidos em sua estrutura. Entretanto, HMME parece ser mais eficiente na BNN.

De uma forma geral, sugere-se a seguinte ordem crescente de eficiência de inibidores sobre a autoxidação da BN de Manihot glaziovii:

PADA > HMME > PHEN

TABELA 4.2 - Razão de Intensidade. ($\sqrt{C=O} / \delta C=C$)

Antioxidante	HMME										PADA					PHEN					
	Matriz		BNA		BNN		BNA		BNN		BNA		BNN		BNA		BNN		BNA		BNN
0	•	0	0	1	5	1	5	1	5	1	5	1	5	1	5	1	5	1	5	1	5
0		0	0	0	0	-	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5		0	1,7	0	0	-	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10		0	1,9	0	0	-	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15		0	0	0	0	-	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0,6	0	0	0	0	0
30		2,0	2,7	2,3	0,8	-	0	-	0	0	0	0	0	0	1,2	1,3	0,2	-			
60		1,8	2,8	2,4	>1,2	-	0,3	-	0	0,2	0,5	1,3	>1,3	0,3	-						
90		1,5	4,2	2,8	>1,2	-	0,5	-	0,1	-	0,6	>1,3	1,4	0,9	-						
120		1,5	4,2	-	>1,3	-	-	-	0,2	-	0,6	>1,4	1,6	1,3	-						

• concentração do antioxidante;
(% em peso)

o Tempo de aquecimento
(min.)

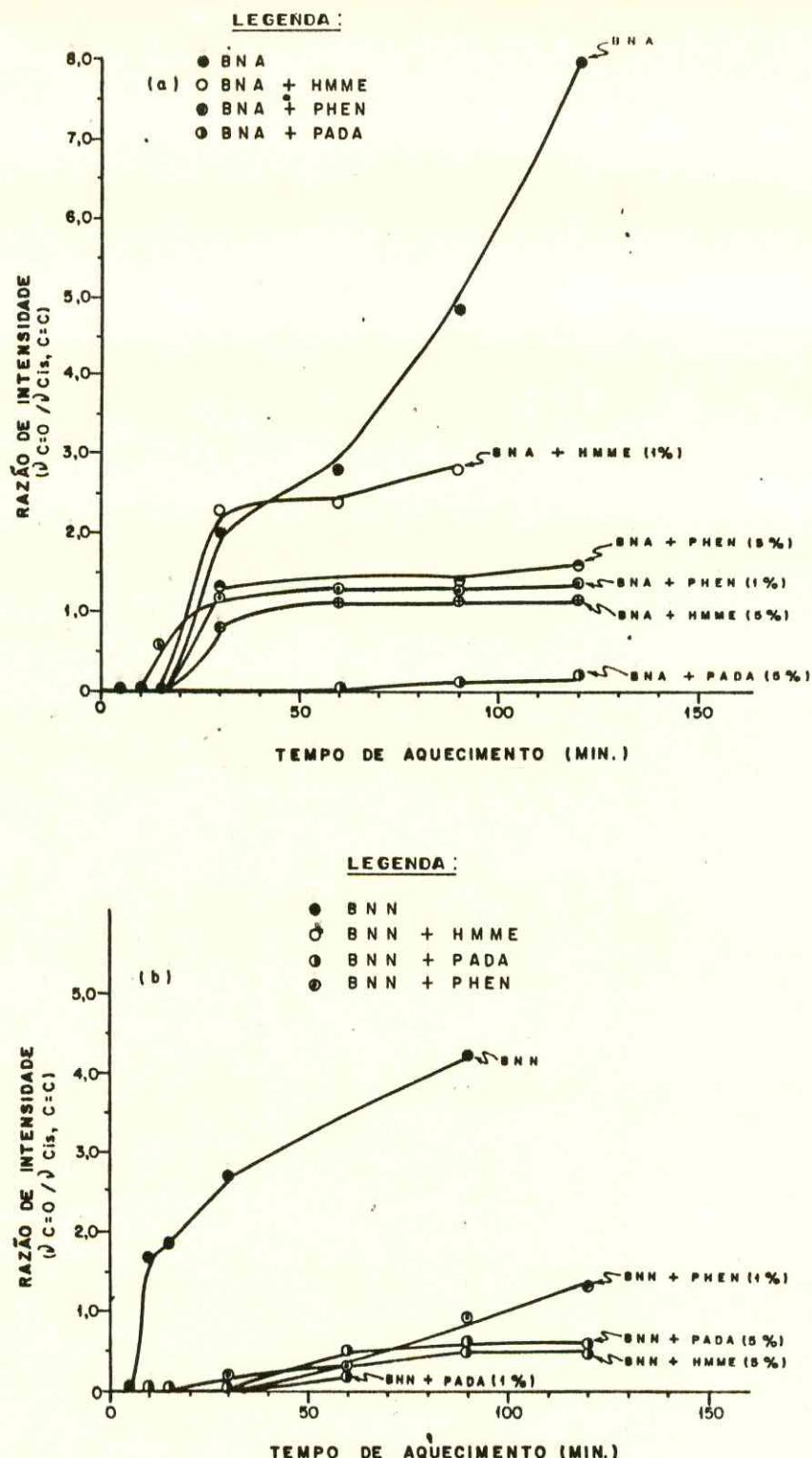


Figura 4.10 Razão de intensidade ($\delta C=O / \delta C=C$) x tempo
 BNA (a) e BNN (b), com e sem antioxidante.
 Tempo de aquecimento: 150°C.
 Intervalo de aquecimento: 0, 5, 10, 15, 30 e 60
 minutos.

4.3 Discussão.

O envelhecimento de borracha é uma reação de degradação lenta ocasionando como produto primário de oxidação a formação de hidroperóxidos.

Numerosos fatores ambientais podem exercer diferentes efeitos nos vários estágios de degradação tornando assim o mecanismo de sua oxidação ainda mais complexo.

Nos resultados apresentados sobre um estudo comparativo da degradação térmica da BNA que já contém hidroperóxidos na sua estrutura, produzidos pelo envelhecimento nas condições ambientais (luz, 30°C) e da BNN (borracha de colheita recente e protegida da luz e calor) isenta de hidroperóxidos, observou-se um comportamento diferenciado na autoxidação à 200°C.

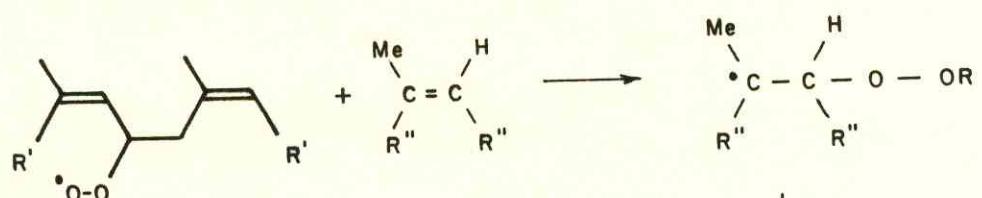
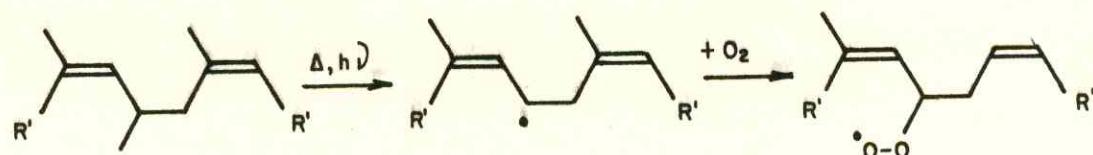
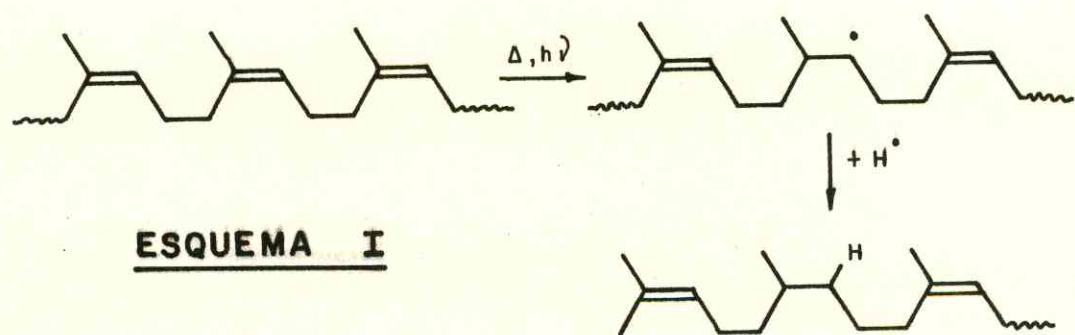
Primeiramente observou-se a produção de hidroxilas livres na BNA após aquecimento e sua inexistência na BNN quando submetida a idêntico tratamento.

Segundo, parece que nesta temperatura de aquecimento das amostras, a velocidade de oxidação da BNN levando a produção de carbonilas como produto final é mais lenta que a observada para a BNA.

Ao mesmo tempo observa-se através de espectroscopia RMN¹H a existência de epóxidos e perda de insaturação na BNA mesmo antes desta ser submetida a tratamento térmico enquanto que a presença de epóxidos na BNN somente é perceptível após o

tratamento térmico, não sendo confirmada a observação da perda insaturação na estrutura.

Conforme os resultados obtidos pode-se sugerir os esquemas I e II para representar a perda de insaturação na estrutura do poli(isopreno) e formação de grupos epóxidos:

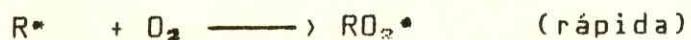
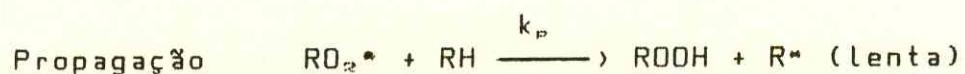


A formação de significante amostra de epóxidos durante a autoxidação da BNN induzida termicamente indica que a reação apresentada no esquema II é uma reação competitiva para radicais peróxidos, RO_2^* . Neste caso o consumo de radicais peróxidos para formar epóxidos pode diminuir a velocidade inicial da reação de degradação ocasionando uma menor velocidade específica da reação, comparada com a velocidade de oxidação da BNA, dada por (item 2):

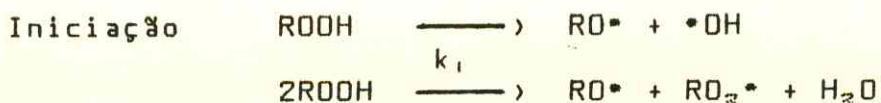
$$v_{ox} = k_p (v_i/2k_t)^{1/2} [RH]$$

Observando-se assim, picos mais intensos característicos de grupos carbonilas e presença de hidroxilas no espectro do filme de BNA comparado com o da BNN após tratamentos térmicos idênticos (200°C, 5min).

A etapa determinante da autoxidação é a etapa de propagação lenta (produção de hidroperóxidos), ou seja:

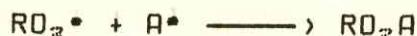


Como a BNA já contém hidroperóxidos em sua estrutura, a velocidade de iniciação será, consequentemente, mais rápida que a de iniciação na BNN devido a decomposição dos hidroperóxidos já existentes:



A observação de produtos oxigenados na BNA após 30 minutos de aquecimento em temperatura inferior a 200°C, ou seja, 150°C, evidencia o efeito da temperatura na decomposição de hidroperóxidos, etapa proposta como fundamental para iniciação da reação de degradação na BNA. Diferentemente, na BNN o efeito da temperatura não altera significativamente o tempo para seu início de autoxidação quando aquecida à 200°C e 150°C apresentando produto oxigenado em 5 minutos (200°C) e 10 minutos (150°C).

Os hidroperóxidos são as principais fontes de produção de radicais livres na etapa de iniciação da autoxidação térmica²⁸. Sendo o mecanismo de autoxidação em cadeia via radical livre a interrupção da propagação retarda o processo de oxidação. Dos três tipos de antioxidantes de interrupção de cadeia (capturadores de radicais livres, doadores de elétrons e doadores de hidrogênio) utilizou-se neste trabalho antioxidantes tipo capturador de radical livre, duas aminas (PADA e PHEN) e um fenol (HMME). Segundo a literatura²⁸ estes antioxidantes têm a função de bloquear radicais peróxidos na etapa de propagação produzindo hidroperóxidos por mecanismo de transferência de cadeia e agir na terminação da cadeia:



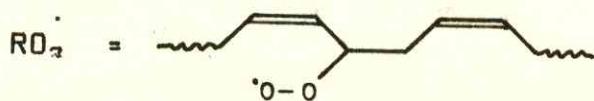
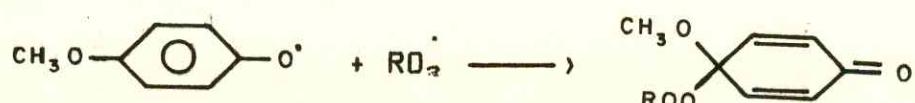
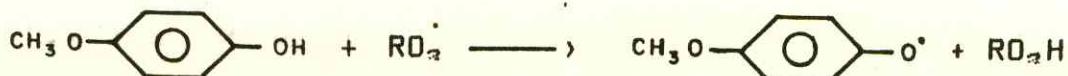
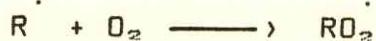
A estequiometria de reação dos radicais peróxidos com os antioxidantes fenólicos foi determinada como 1 grupo fenólico para 2 radicais peróxidos⁽⁸⁷⁾.

Dos antioxidantes utilizados o PADA apresentou melhor performance como retardador da autoxidação tanto na BNA como na BNN embora também tenha sido observado uma boa eficiência da HMME na BNN. Neste caso, a maior especificidade da HMME como bloqueadora de radicais peróxidos, RO_2^{\cdot} ficou evidente na BNN.

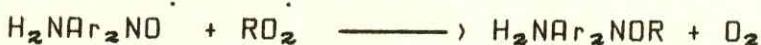
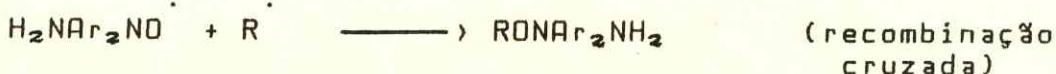
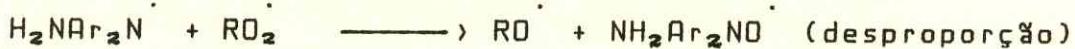
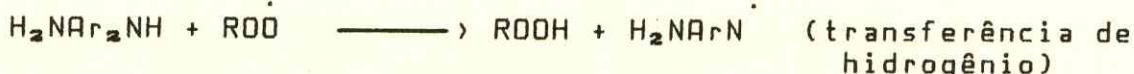
Entretanto, na BNA parece que a iniciação é principalmente feita por radicais alcóxidos, RO^{\cdot} , provenientes da decomposição dos hidroperóxidos existentes em sua estrutura ($RO - OH$, $E_D = 40\text{ kcal/mol}$). Acredita-se que a maior eficiência observada para o antioxidante PADA deve-se a sua ação bloqueadora também de radicais alcóxidos, RO^{\cdot} .

Assim, as bases dos mecanismos de ação dos antioxidantes PADA e HMME sobre os radicais RO_2^{\cdot} e RO^{\cdot} produzidos na BNN e BNA por ação de calor estão propostos nos esquemas:

i) HMME



ii) PADA



São encontrados exemplos na literatura onde se discute a melhor eficiência de aminas aromáticas como antioxidantes de borracha natural^(33,34), justificadas pelo bloqueio de mais de duas cadeias poliméricas oxidadas por uma molécula de antioxidante.

5. EFEITO DE ÓXIDOS E IONS DE METAIS DE TRANSIÇÃO SOBRE A DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA BN DE Manihot glaziovii.

5.1 Introdução

Substâncias inorgânicas, entre elas íons e óxidos metálicos, podem agir como catalisadores ou inibidores da degradação de sistemas poliméricos^{45,47}. O efeito de íons metálicos sobre a autoxidação de vários tipos de borracha foi discutido na literatura^{47,48}. Neste trabalho investigou-se o comportamento de algumas destas substâncias sobre a degradação oxidativa de BNA e BNN submetidas a tratamento térmico e analisadas comparativamente.

5.2 Resultados

5.2.1 Degradação térmica da BN à 200°C contendo α -Fe₂O₃.

5.2.1.1 Estudos por espectroscopia no IV.

Filmes de BNA foram preparados contendo 2% de α -Fe₂O₃, conforme metodologia descrita no ítem 3. O espectro no IV está apresentado na Fig. 5.1a. Dificuldades foram sentidas para obtenção de um espectro onde fosse possível uma total compensação relativa às regiões de absorção do filme PTFE, suporte usado para o filme de borracha. Estas dificuldades, entretanto, não impossibilitaram a análise do espectro na região correspondente à absorção de grupos

carbonilas (1720cm^{-1}), hidroxilas ($3300-3500\text{cm}^{-1}$), região de insaturação (1665cm^{-1})* e região de absorção da BN. Assim, observa-se no espectro do filme de BNA contendo óxido após aquecimento (200°C , 5min), ausência de picos correspondentes à absorção de grupos carbonila e banda arredondada característica de OH, ligado, normalmente observada na BNA original devido à presença de hidroperóxidos na sua estrutura, (Fig. 5.1a'). Desta forma, a presença de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ inibe ou retarda o processo de autoxidação da BNA.

Os espectros no IV obtidos para o filme de BNN contendo $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ antes e após aquecimento estão contidos nas Figs. 5.1b e 5.1b'. Neste caso, observa-se que após aquecimento do filme (200°C , 5min) a presença de novos picos em 1720cm^{-1} e em 3500cm^{-1} , inexistentes na BNN contendo $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e isenta de tratamento térmico, indicativos da presença de grupos carbonilas e hidroxilas livres. Diferentemente da BNA, a presença de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na BNN pode ativar o processo de autoxidação previamente observado na BNN isenta de óxido sob idênticas condições de tratamento térmico (Figs. 4.1b e 4.1b').

A presença de pico em $1530-1550\text{cm}^{-1}$ característico de estiramento anti-simétrico de grupos carboxilatos foi observada em todos os espectros de BNA e BNN contendo $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, atribuída à interações ainda não explicadas satisfatoriamente.

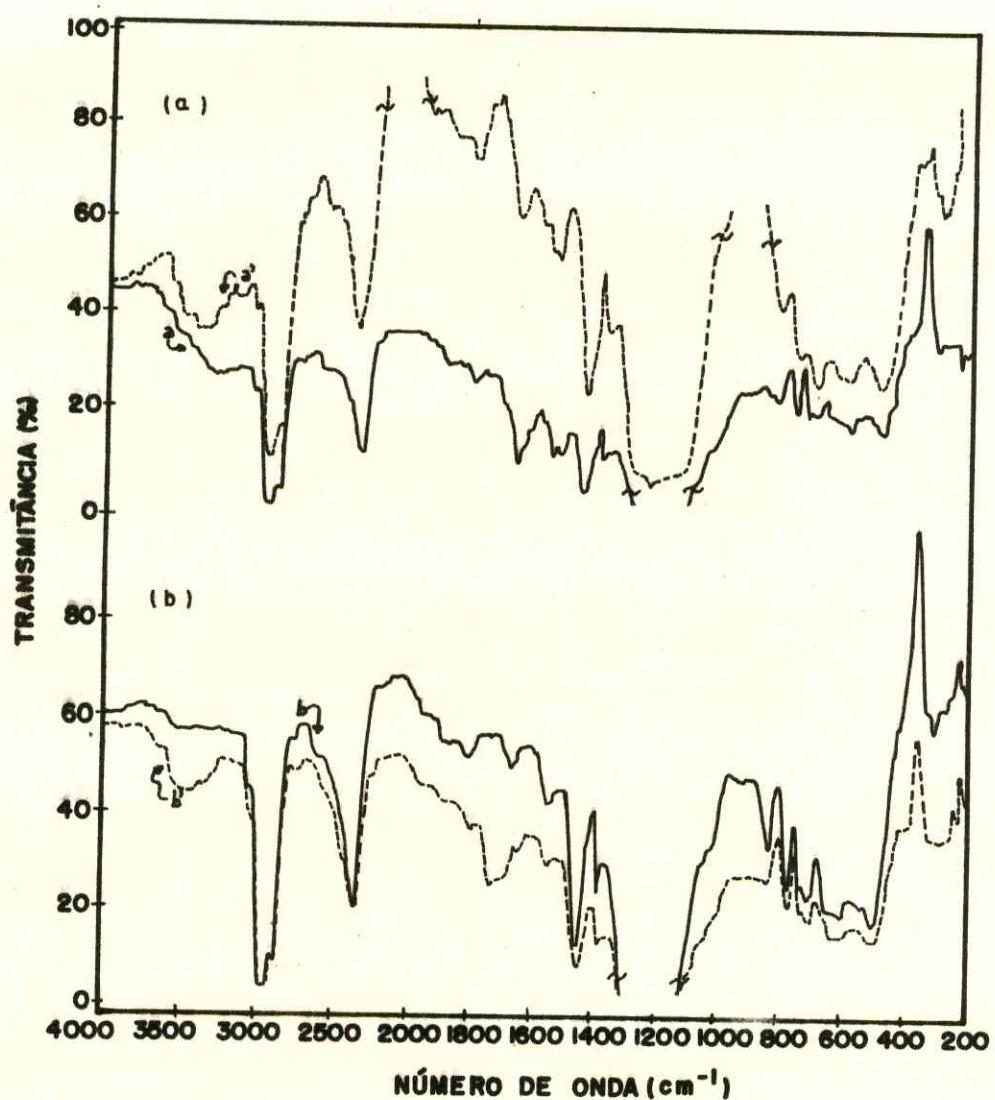


Figura 5.1 Espectros no IV de Filmes de BNA e BNN contendo 2% de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

(a) BNA (b) BNN.

---: sem aquecimento, (—);

---: após aquecimento (200°C, 5min), (---).

5.2.1.2 Estudos por espectroscopia Mössbauer.

Espectros Mössbauer foram obtidos das amostras de BNA e BNN contendo 2% de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ antes e após aquecimento. Os espectros mostrados nas Figs. 5.2 e 5.3 foram ajustados como um sexteto e não apresentaram modificações significativas relativas aos parâmetros encontrados com desdobramento isomérico (IS) variando entre 0,27-0,21mm/s e deslocamento quadrupolar (ΔE_Q) variando entre 0,23-0,21mm/s (Tab. 5.1). Os valores encontrados são característicos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Portanto, a estrutura do óxido mantém-se inalterada após o aquecimento da matriz. Observa-se que a razão das intensidade entre a primeira e segunda linhas do sexteto diminui ligeiramente quando as partículas estão associadas à matriz polimérica comparativamente com as intensidades de linhas do espectro do óxido isolado. Esta evidência caracteriza o ordenamento superficial das partículas do óxido ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) na matriz.

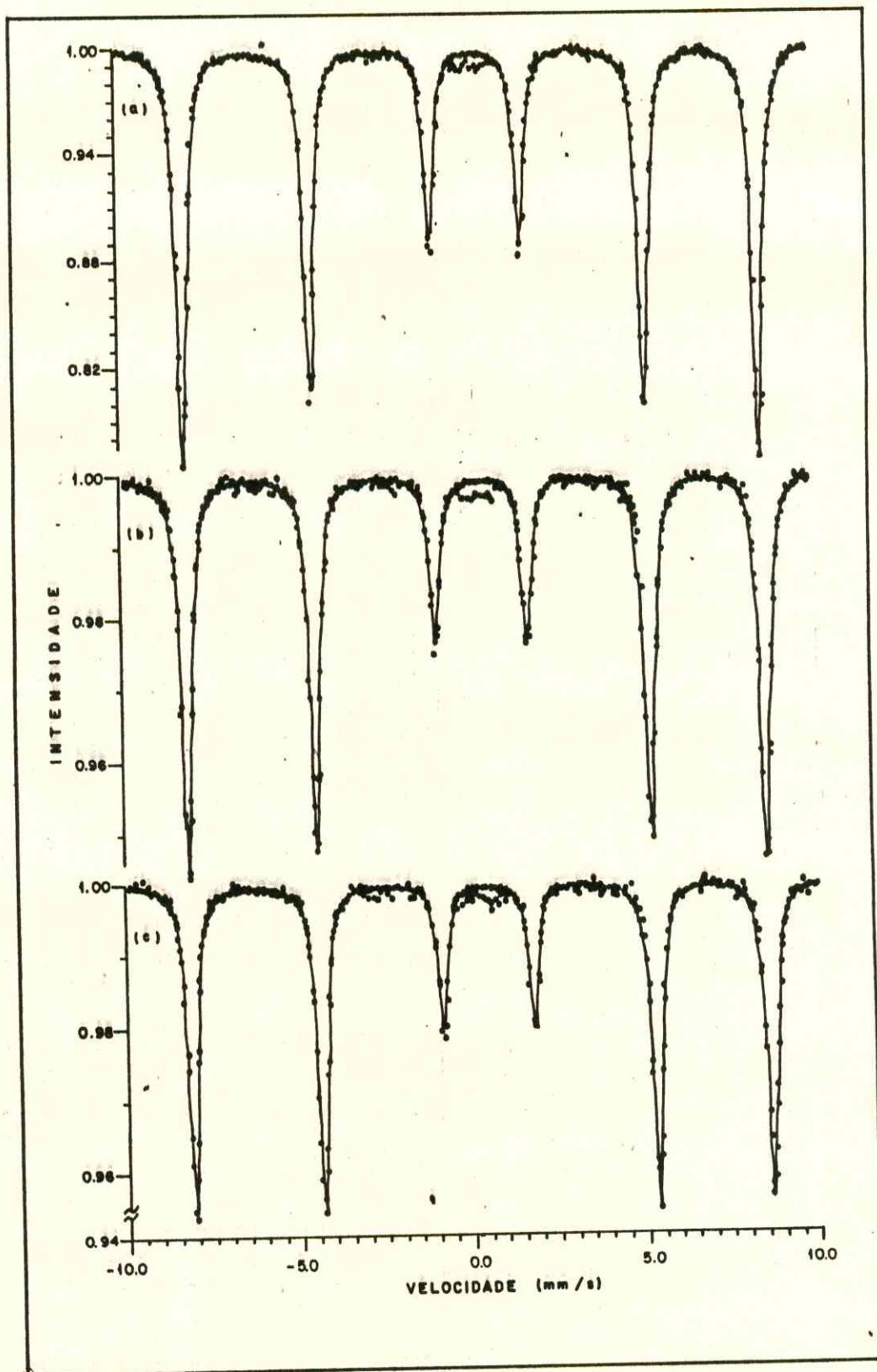


Figura 5.2 Espectro Mössbauer
 (a) α -Fe₂O₃; (b) BNA + α -Fe₂O₃; (c) BNN + α -Fe₂O₃

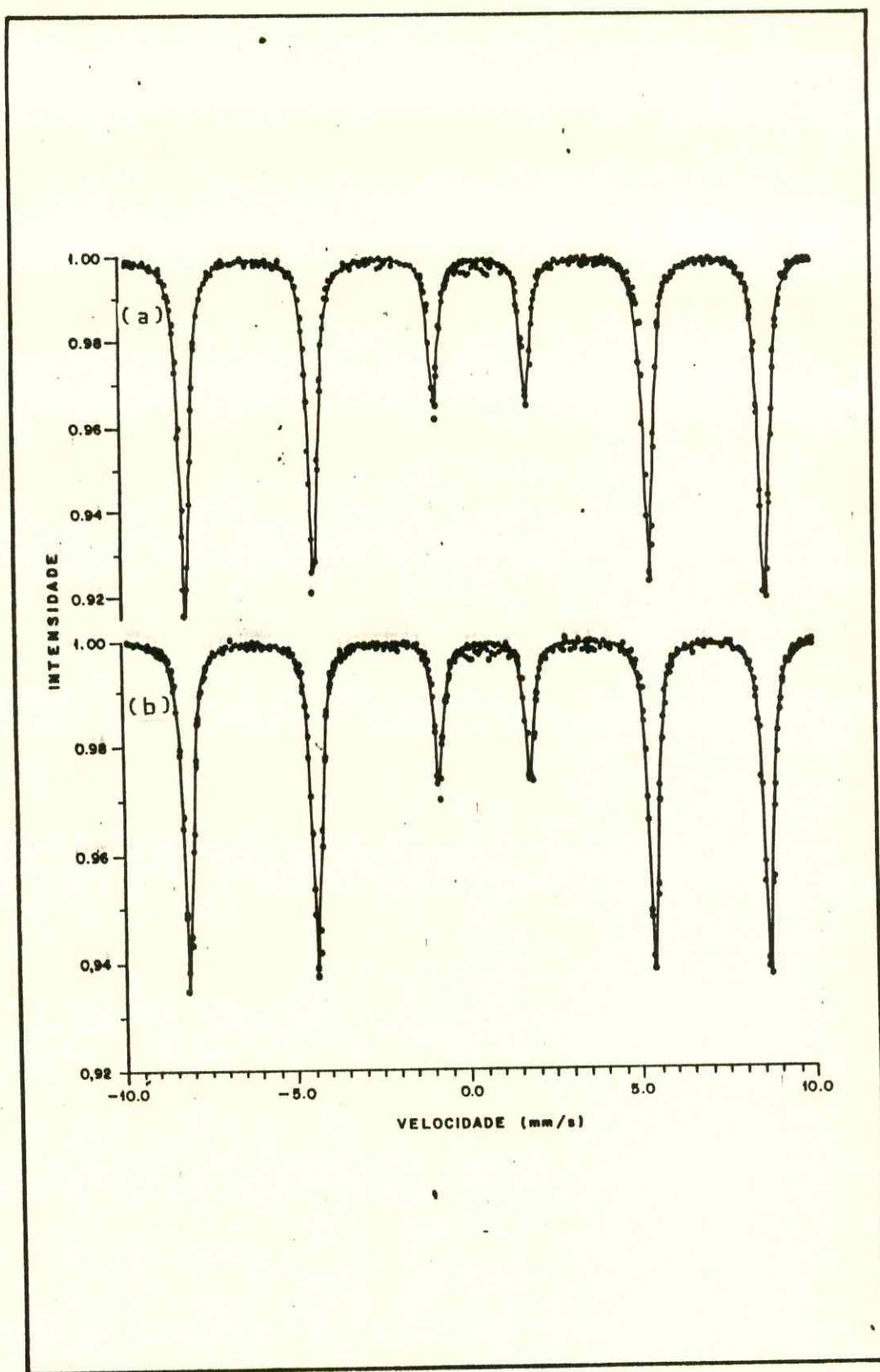


Figura 5.3 Espectros Mössbauer
(a) BNA + α -Fe₂O₃; (b) BNN + α -Fe₂O₃
Tempo de aquecimento: 5 min
Temperatura de aquecimento: 200°C.

Tabela 5.1 Parâmetros Mössbauer

Amostra	Espectro (ajuste)	IS (mm/s)	ΔE_a (mm/s)	H (KG)
BNA + α -Fe ₂ O ₃	6 picos largos	0,26 ± 0,01	0,20 ± 0,01	520 ± 3
BNA + α -Fe ₂ O ₃ após aquecimento (200°C, 5min)	6 picos largos	0,26 ± 0,01	0,23 ± 0,01	521 ± 3
BNN + α -Fe ₂ O ₃	6 picos largos	0,25 ± 0,01	0,22 ± 0,01	522 ± 3
BNN + α -Fe ₂ O ₃ após aquecimento (200°C, 5min)	6 picos largos	0,27 ± 0,01	0,21 ± 0,01	522 ± 3
α -Fe ₂ O ₃	6 picos largos	0,24 ± 0,01	0,22 ± 0,01	517 ± 3

5.2.2 Degradacão térmica de BN à 200°C contendo Óxido de ferro (III).

5.2.2.1 Estudos por espectroscopia no IV.

Filmes de BNA foram preparados contendo 2% em peso de óxido de ferro (III) conforme descrito no ítem 3. Os espectros no IV do filme de BNA contendo óxido de ferro (III) estão apresentados nas Figs. 5.4a e 5.4b. Dificuldades experimentais também foram sentidas para a compensação destes espectros utilizando no feixe de referência filme de PTFE, ocasionando assim o aparecimento de bandas intensas na região de absorção do PTFE ($2500-2200\text{cm}^{-1}$, $1300-1100\text{cm}^{-1}$ e $800-500\text{cm}^{-1}$) conforme espectro da Fig. 3.1. Estas bandas, entretanto, não afetaram a análise dos espectros com respeito à região de absorção da BN. Observa-se na figura 5.4a a presença de insaturação, picos em 1665cm^{-1} , ($\text{J}_{\text{C}=\text{C}}$) e em 840cm^{-1} , ($\delta_{\text{C}=\text{C}}$) e banda em 3300cm^{-1} (J_{OH} ligado). O espectro do filme de BNA contendo 2% de Óxido de ferro (III) mostrou-se inalterado após aquecimento da amostra (200°C, 5min) (Fig. 5.4a'). As ausências de pico em 1720cm^{-1} e banda em 3500cm^{-1} após o tratamento térmico são evidências do efeito retardador ou inibidor do óxido de ferro (III) sobre a autoxidação da BNA.

Filme de BNN também foi preparado de forma idêntica ao anterior.

O espectro do filme da BNN contendo 2% de óxido de ferro (III) está apresentado na Fig. 5.4b. Neste caso, também observa-se ausência de picos de absorção no espectro indicativos de oxidação da BNN contendo óxido após aquecimento (200°C , 5min). Os espectros apresentaram-se semelhantes aos observados para BNA antes e após aquecimento, Figs. 5.4a e 5.4a'.

A banda arredondada na região 3300cm^{-1} (v_OH , ligado) observada no espectro da BNN contendo óxido de ferro (III) persiste após tratamento térmico, Figs. 5.4b e 5.4b'. Esta banda inexistente no espectro original da BNN, Figs. 4.1b e 4.1b', foi atribuída a estiramento de grupos OH da estrutura do óxido adicionado.

Observa-se também na BN contendo óxido de ferro (III) como anteriormente em todos os espectros antes e após aquecimento da BN contendo $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Fig. 5.1), a presença de picos em $1530\text{-}1550\text{cm}^{-1}$ característicos de estiramento anti-simétrico de grupos carboxilatos (Fig. 5.4).

O mesmo efeito retardador ou inibidor do óxido de ferro (III) sobre a autoxidação da BNA foi observado na BNN sob idênticas condições experimentais.

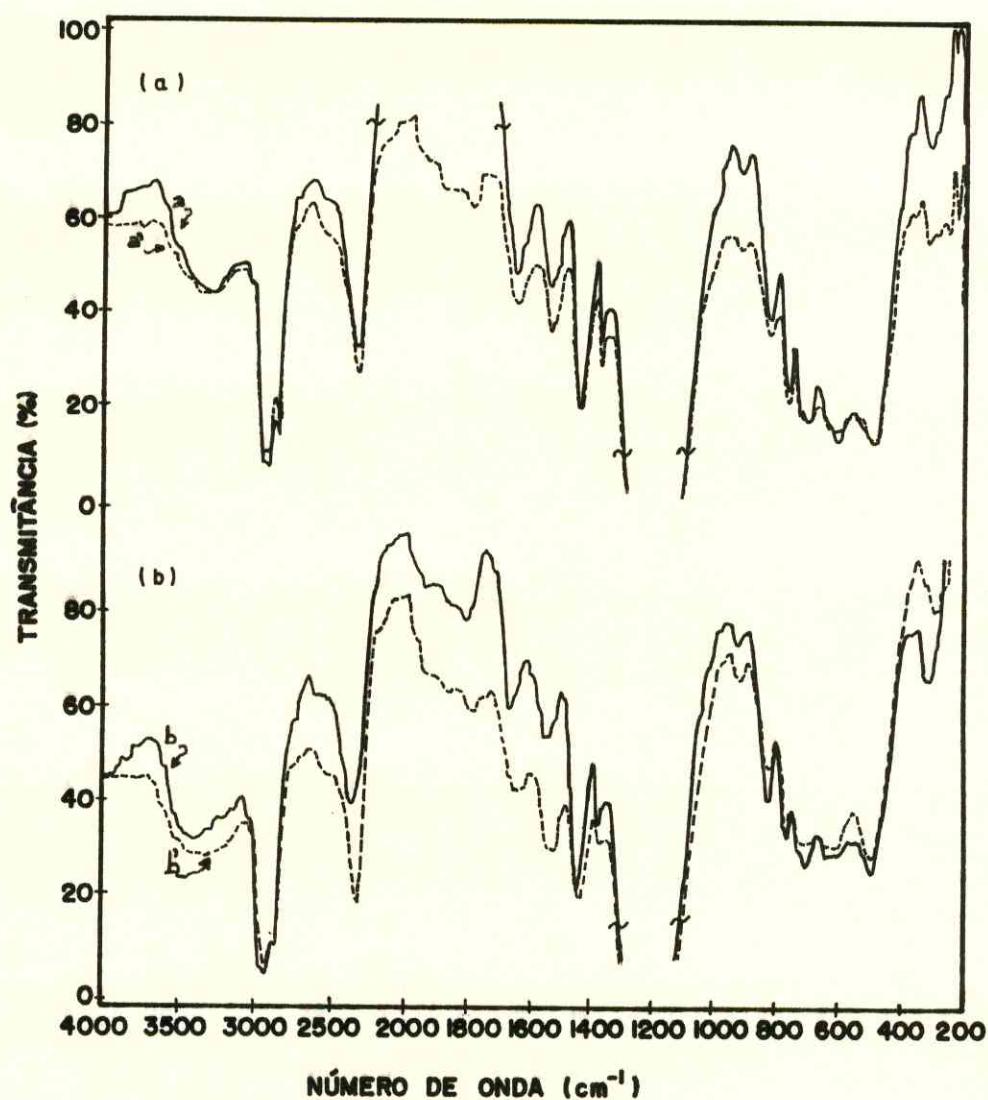


Figura 5.4 Espectros no IV de filmes de BNA e BNN contendo 2% em peso de óxido de ferro (III).
 (a) BNA; (b) BNN
 -- b sem aquecimento, (—)
 --- b' após aquecimento (200°C, 5min), (---)

5.2.2.2 Estudos por espectroscopia Mössbauer.

Espectro Mössbauer foi obtido da amostra de BNA contendo 2% de óxido de ferro (III) preparado segundo descrição na metodologia. O espectro pode ser ajustado com um sexteto e dois picos levemente assimétricos (Fig. 5.5). Os parâmetros Mossbauer apresentaram valores de $IS = (0,26 \pm 0,01) \text{ mm/s}$ e $\Delta E_0 = (0,19 \pm 0,01) \text{ mm/s}$ referente ao sexteto; e de $IS = (0,35 \pm 0,01) \text{ mm/s}$ e $\Delta E_0 = (0,86 \pm 0,01) \text{ mm/s}$ referente ao dubleto. Todos os valores de IS são característicos de Fe(III). O dubleto pode ser atribuído à partículas super paramagnéticas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Levando-se em consideração a síntese do material, o seu espectro no IV e o magnetismo apresentado é possível propor o sexteto como característico de óxido de ferro(III) hidratado com estrutura tipo δFeOOH . O espectro Mössbauer após aquecimento da amostra (BNA + óxido de ferro(III)) por 5 minutos à 200°C não apresentou alteração (Fig. 5.5c) indicativo de inexistência de modificações em torno do núcleo de ferro por interações entre metal-matriz.

Espectros Mössbauer obtidos de amostra de BNN contendo óxido de ferro (III) preparada sob condição idêntica ao anterior não apresentaram variações significativas referentes a parâmetros e forma dos espectros antes ou após o tratamento térmico da amostra.

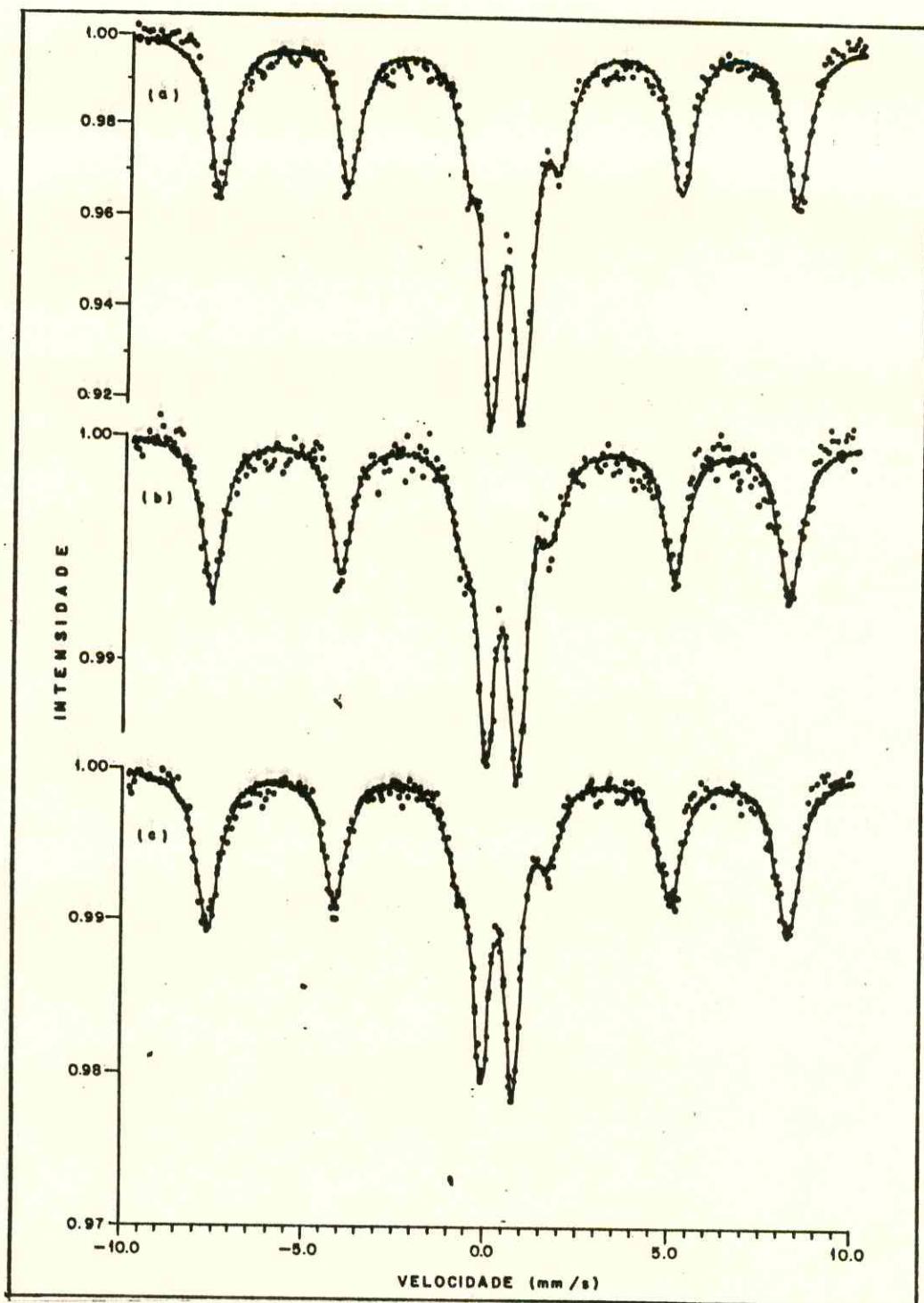


Figura 5.5 Espectros Mössbauer
 (a) óxido de ferro (III);
 (b) BNA + óxido de ferro (III);
 (c) BNA + óxido de ferro (III) após aquecimento (200°C, 5min).

A Tabela 5.2 apresenta os dados dos parâmetros encontrados nos espectros Mössbauer.

Tabela 5.2 Parâmetros Mössbauer

Amostra	Espectro (ajuste)	IS (mm/s)	ΔE_{α} (mm/s)	H (KG)
BNA + óxido de ferro(III)	2 picos assimétricos	$0,35 \pm 0,01$	$0,86 \pm 0,01$	--
após aquecimento (200°C, 5min)	6 picos largos	$0,26 \pm 0,01$	$0,19 \pm 0,01$	490 ± 3
BNA + óxido de ferro(III)	2 picos assimétricos	$0,34 \pm 0,01$	$0,85 \pm 0,01$	--
após aquecimento (200°C, 5min)	6 picos largos	$0,29 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,01$	492 ± 3

5.2.3 Degradação térmica da BN à 200°C contendo íons metálicos.

Estão contidos exemplos na literatura de metais como Mn, Cu e Fe que apresentam efeito catalítico sobre a degradação oxidativa⁽³¹⁾. Em certos casos, porém, metais de baixo estado de oxidação são descritos como inibidores da autoxidação⁽⁴⁸⁾.

Pd e Co nos seus estados de oxidação mais baixos (+2) foram utilizados neste estudo.

5.2.3.1 Filmes de BNA e BNN contendo $PdCl_2$ ou $CoCl_2 \cdot 6H_2O$

Filmes de BNA e BNN foram preparados contendo 2% de Pd^{2+} . Os espectros no IV estão apresentados na Fig. 5.6. Nas duas amostras após aquecimento (200°C, 5 min), observa-se a ausência de picos de absorção correspondentes a grupos carbonilas e hidroxilas livres evidenciando, desta forma, o efeito inibitório deste íon sobre a autoxidação da BNA e BNN.

Os estudos de degradação térmica à 200°C de filmes de BNA e BNN contendo $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ não foram viabilizados experimentalmente devido a alta higroscopичidade do sal e consequente baixa homogeneidade dos filmes obtidos.

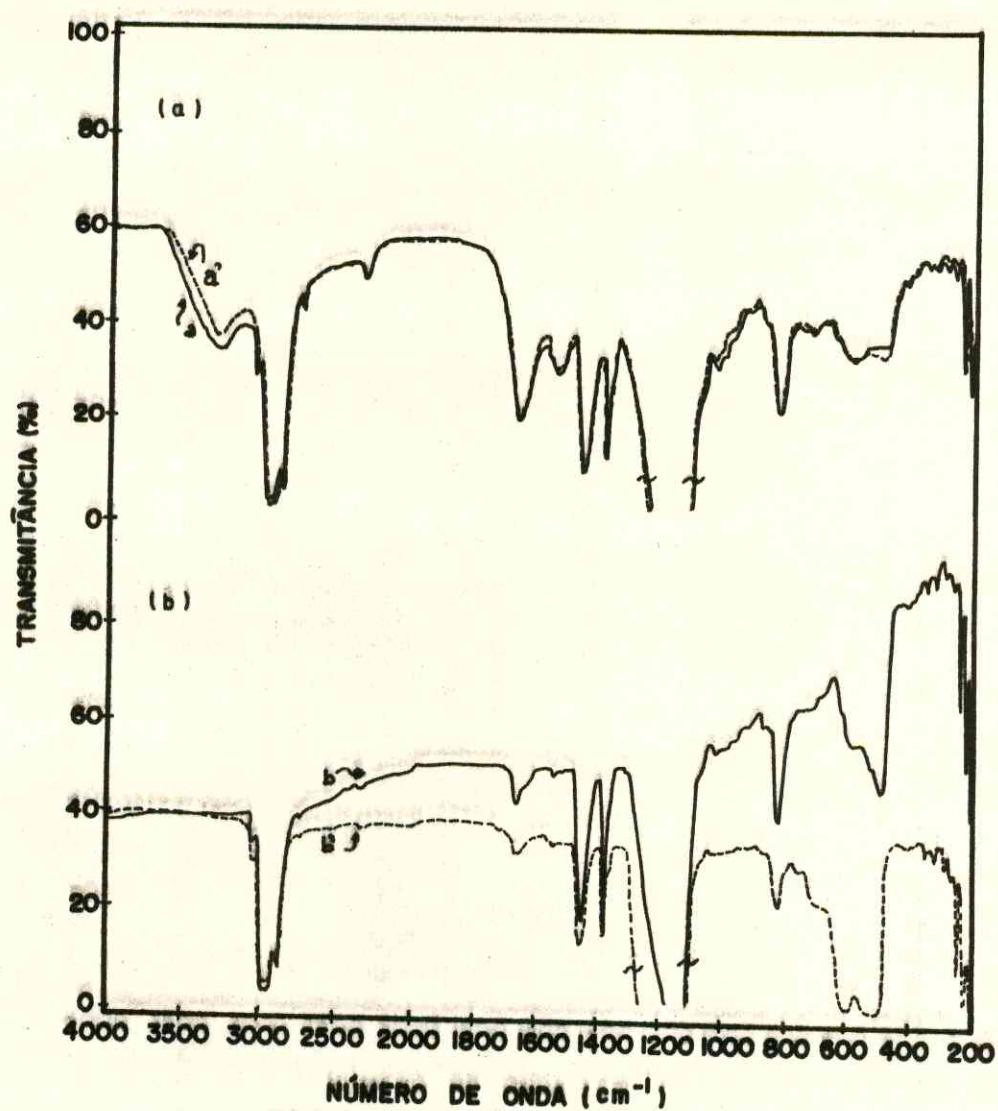


Figura 5.6 Espectros no IV de filmes de BNA e BNN contendo 2% de PdCl_2 .
 (a) BNA (b) BNN
 ---: sem aquecimento (—)
 ---: com aquecimento (200°C, 5min) (---).

5.2.4 Degradção térmica da BN à 150°C contendo óxidos e ions de metais de transição. Estudos cinéticos.

A BN de Manihot glaziovii apresentou períodos de indução de autoxidação discutido anteriormente (Fig. 4.9) de 15 minutos (BNA) e 5 minutos (BNN).

Foi observado o efeito de óxidos e ions metálicos sobre o período de indução da BN envelhecida naturalmente (BNA) e recentemente colhida (BNN) quando submetida à tratamento térmico (150°C).

5.2.4.1 Filmes de BNA e BNN contendo α -Fe₂O₃.

A Fig. 5.7a mostra os espectros no IV de filme de BNA contendo 2% de α -Fe₂O₃ submetidos à temperatura de 150°C por 0, 5, 10, 15, 30 e 60 minutos. Os espectros no IV apresentaram-se diferenciados após 60 minutos de aquecimento com picos em 1730 (ν C=O) e um deslocamento da banda em 3300cm⁻¹ para 3500cm⁻¹ (ν OH, livre) o que indica a formação de produtos oxigenados. Observou-se também no espectro do filme após 60 minutos de aquecimento a existência de um ombro em 1780cm⁻¹ (ν C=O, éster).

A Tab. 5.3 apresenta a razão das intensidades dos picos obtidos nos espectros no IV relativos a ν C=O e δ cis,cis. O período de indução de 30 minutos foi mais longo que

o observado para a BNA isenta de óxido (15 minutos) quando submetida a aquecimento (150°C), (Tab. 5.3 e Fig. 5.8).

O espectro do filme de BNN contendo 2% de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e tratado nas mesmas condições da amostra anterior (BNA- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) apresentou pico em 1730cm⁻¹ e desvio de banda de 3300cm⁻¹ para 3500cm⁻¹ após 30 minutos de aquecimento (Fig. 5.7b), indicando período de indução superior (15 minutos) ao observado na BNN isenta de óxido sob mesmas condições de tratamento (5 minutos), (Tab. 5.3 e Fig. 5.8).

Em ambos os casos fica evidente o efeito de inibição ou retardamento de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sobre a autoxidação da BNA e BNN.

5.2.4.2 Filmes de BNA e BNN contendo óxido de ferro (III).

Filme de BNA contendo 2% de óxido de ferro (III) foi submetido a aquecimento à 150°C por períodos de 5, 10, 15, 30 e 60 minutos. Os espectros no IV não apresentaram modificações significativas em até 30 minutos de aquecimento nas regiões características de formação de produtos oxigenados (1710cm⁻¹ e 3500cm⁻¹) (Fig. 5.9a). Entretanto, a partir de 60 minutos de aquecimento observa-se pico em 1730cm⁻¹ (C=O) e deslocamento da banda originalmente em 3300cm⁻¹ (OH , ligado) para 3400-3500cm⁻¹ (OH , livre). O espectro de filme de BNA sem aditivo e sem prévio tratamento térmico está apresentado na Fig. 4.9 como referência. Observa-se um período de indução

mais longo para a autoxidação da BNA contendo óxido de ferro (III) (30 minutos) comparado com o da BNA isenta de óxido (15 minutos) (Tab. 5.3 e Fig. 5.8). Isto sugere um efeito inibitório ou retardador deste óxido sobre a degradação oxidativa nestas condições.

Filme de BNN contendo 2% de óxido de ferro (III) foi também submetido a aquecimento (150°C) em intervalos de 0, 5, 10 e 15 minutos. Os espectros no IV após cada intervalo de aquecimento estão mostrados na Fig. 5.9b. Observa-se que a formação de produtos oxigenados não foi evidenciada em até 15 minutos de aquecimento do filme. Tal comportamento difere do observado no filme de BNN isenta de óxido no qual após 10 minutos de tratamento térmico já é detectado picos no IV referentes à presença de produtos oxigenados (Fig. 4.9b). Portanto, um período de indução mais longo é observado na BNN contendo óxido de ferro (III) comparado com o observado para BNN isenta de óxido (Tab. 5.3 e Fig. 5.8).

5.2.4.3 BNA e BNN contendo Fe_3O_4

Espectros no IV de filmes de BNA e BNN contendo 2% de Fe_3O_4 foram obtidos após períodos de aquecimento (150°C) de 0, 5, 10, 15, 30 e 60 minutos. Após 30 minutos de aquecimento do filme de BNA já se observa bandas de 1730cm^{-1} e 1440cm^{-1} característicos de grupos carbonilas e hidroxilas livres (Fig.

5.10a). Entretanto, após 15 minutos de aquecimento do filme de BNN já se observa bandas em 1730cm^{-1} e 3500cm^{-1} (Fig. 5.10b). Estas evidências mostram que a magnetita exerce pequeno efeito retardador ou inibidor na autoxidação de BNA e BNN, apresentando períodos de indução semelhantes aos encontrados para a BNA e BNN isenta de óxido, ou seja, 15 minutos para a BNA e 5 minutos para a BNN (Tab. 5.3 e Fig. 5.8).

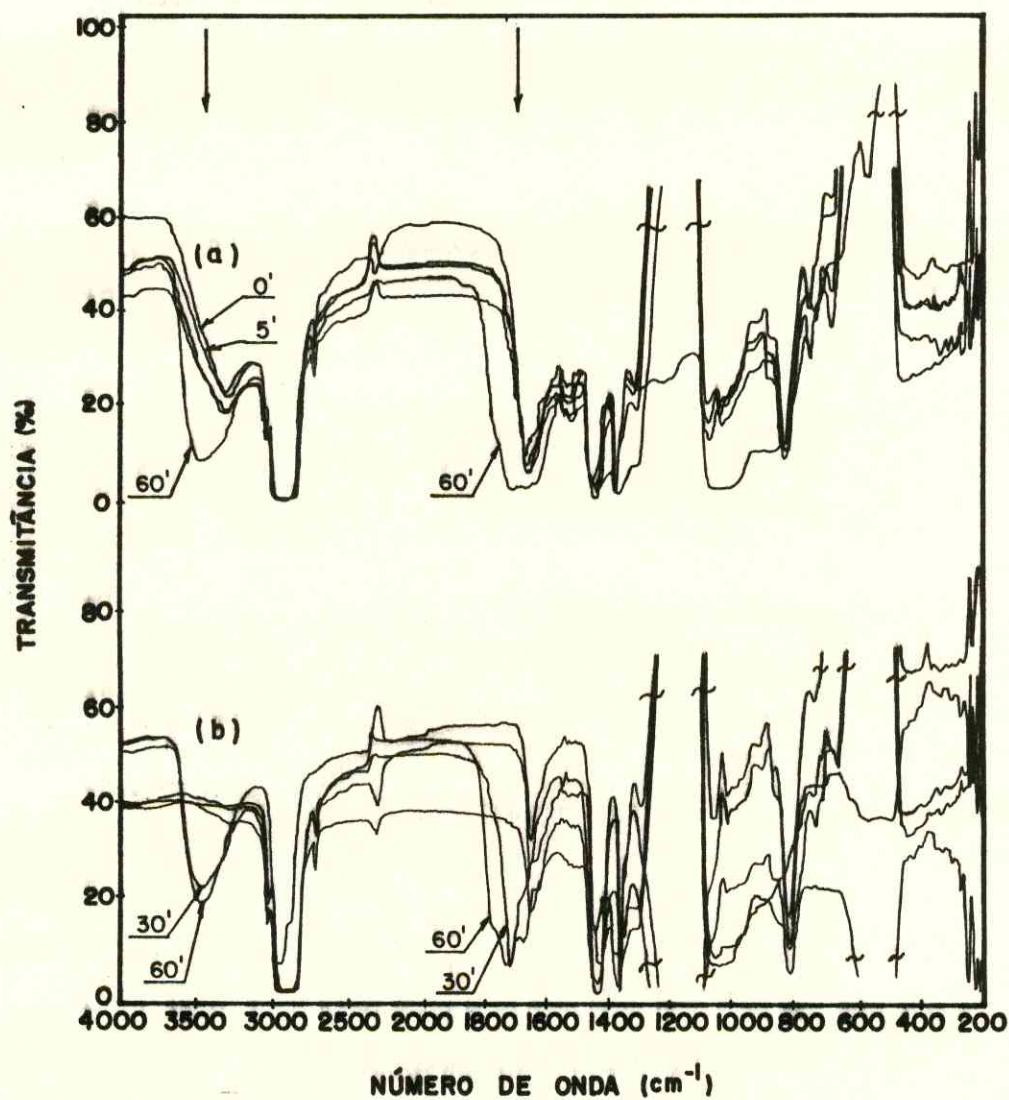


Figura 5.7 Espectros no IV de filmes de BNA e BNN
 contendo 2% de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
 (a) BNA (b) BNN
 Temperatura de aquecimento: 150°C.
 Intervalo de aquecimento: 0, 5, 10, 15, 30 e 60
 minutos.

TABELA 5.3 - Razão de Intensidade ($\sqrt{c=0} / \delta c=c$)

óxido adicionado	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$		óxido de ferro(III)		Fe_3O_4		---	
	BNA	BNN	BNA	BNN	BNA	BNN	BNA	BNN
0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0	1,75
15	0	0	0	0	0	0,4	0	1,88
30	0	1,1	0	-	0,8	1,2	2,0	2,7
60	1,24	1,8	1,6	-	2,4	-	2,8	2,8
90	-	-	-	-	-	-	4,9	4,2
120	-	-	-	-	-	-	8,06	4,2

óxido adicionado: concentração 2% em peso
temperatura: 150°C.

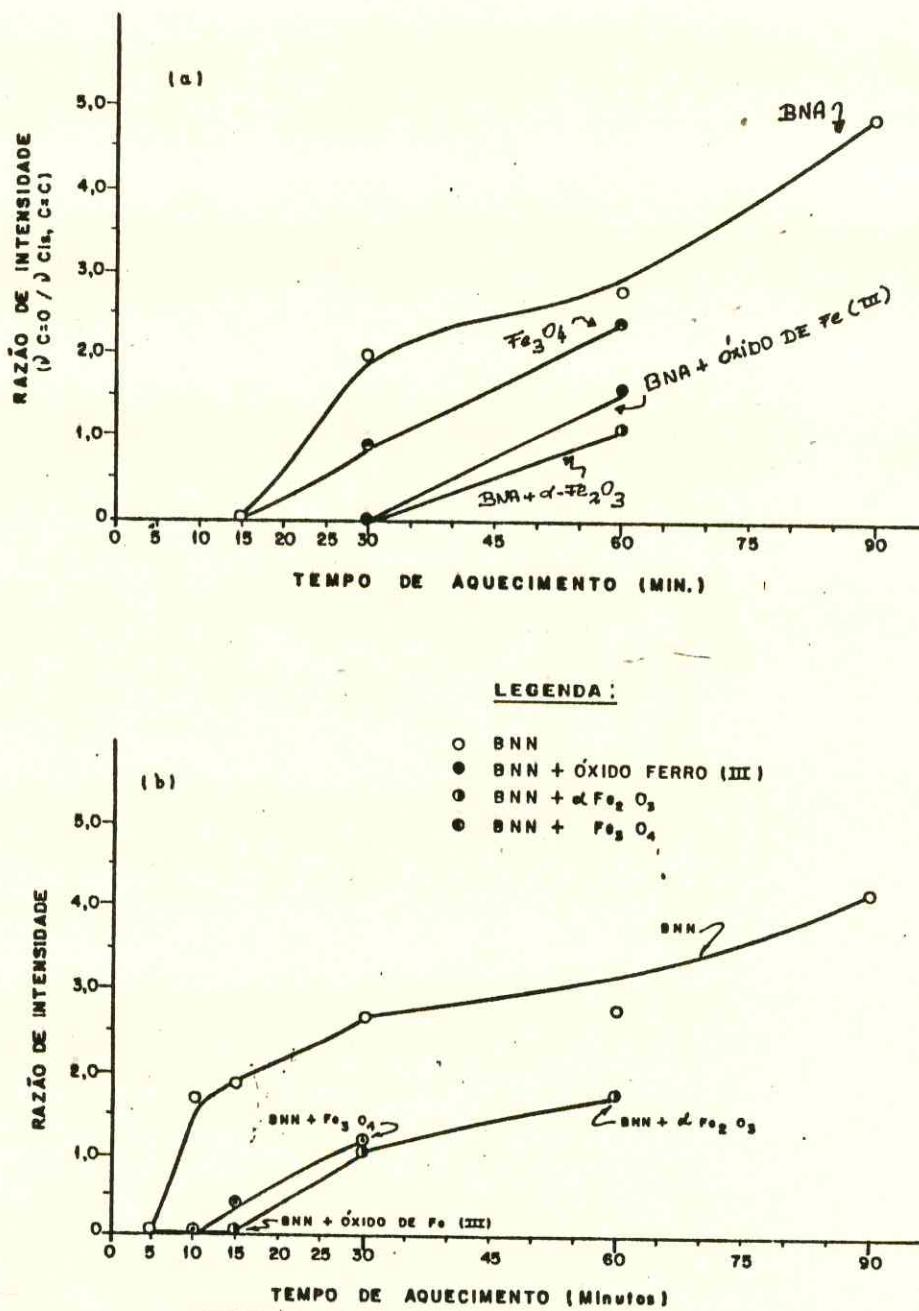


Figura 5.8 Razão de intensidade ($J_{c=0} / J_{c=c}$) x tempo BNA(a) e BNN(b), contendo Fe_3O_4 , óxido de ferro (III) e Fe_3O_4 . Temperatura de aquecimento: 150°C. Intervalos de aquecimento: 0, 5, 10, 15, 30, 60 e 90 minutos.

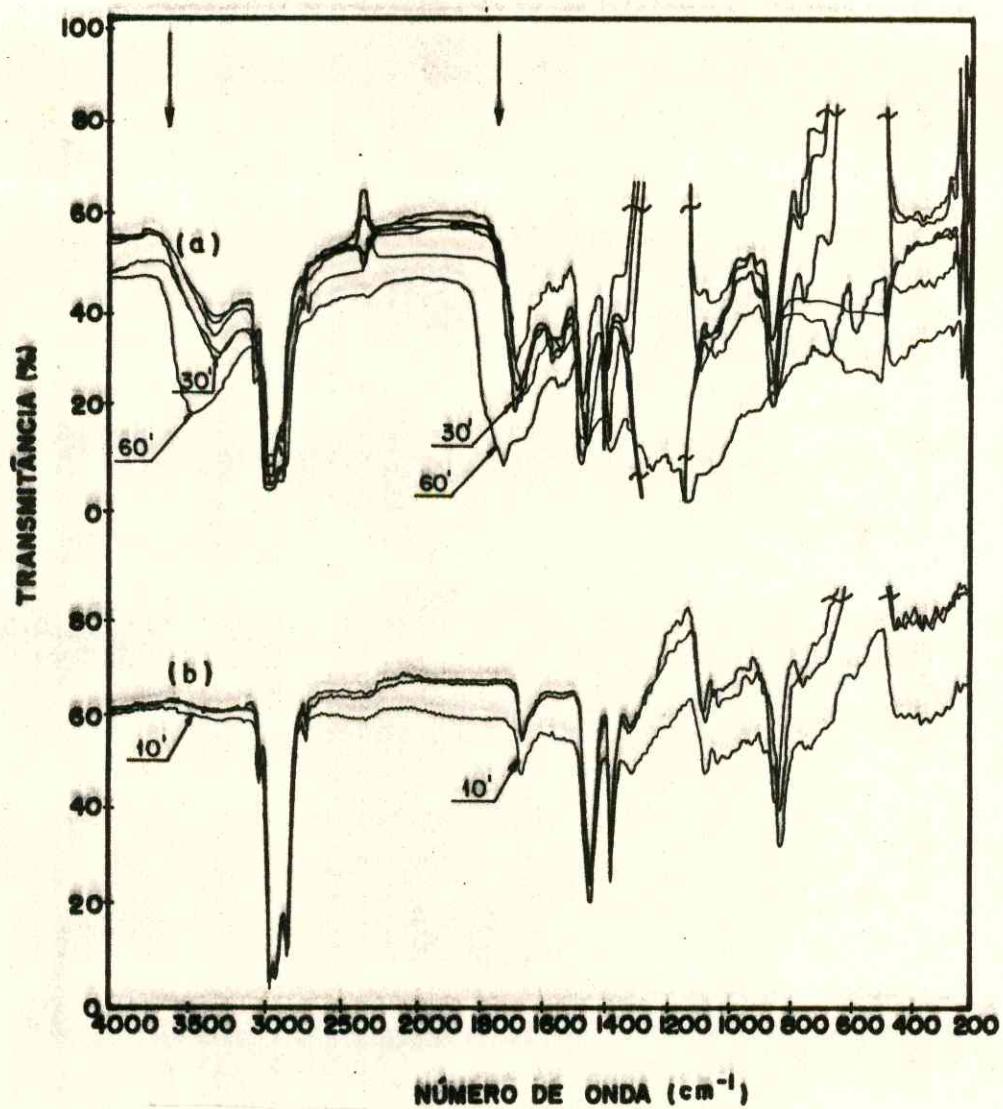


Figura 5.9 Espectros no IV de filmes de BNA e BNN contendo 2% de óxido de ferro (III).
 (a) BNA (b) BNN
 Temperatura de aquecimento: 150°C
 Intervalo de aquecimento: 0, 5, 10, 15, 30 e 60 minutos.

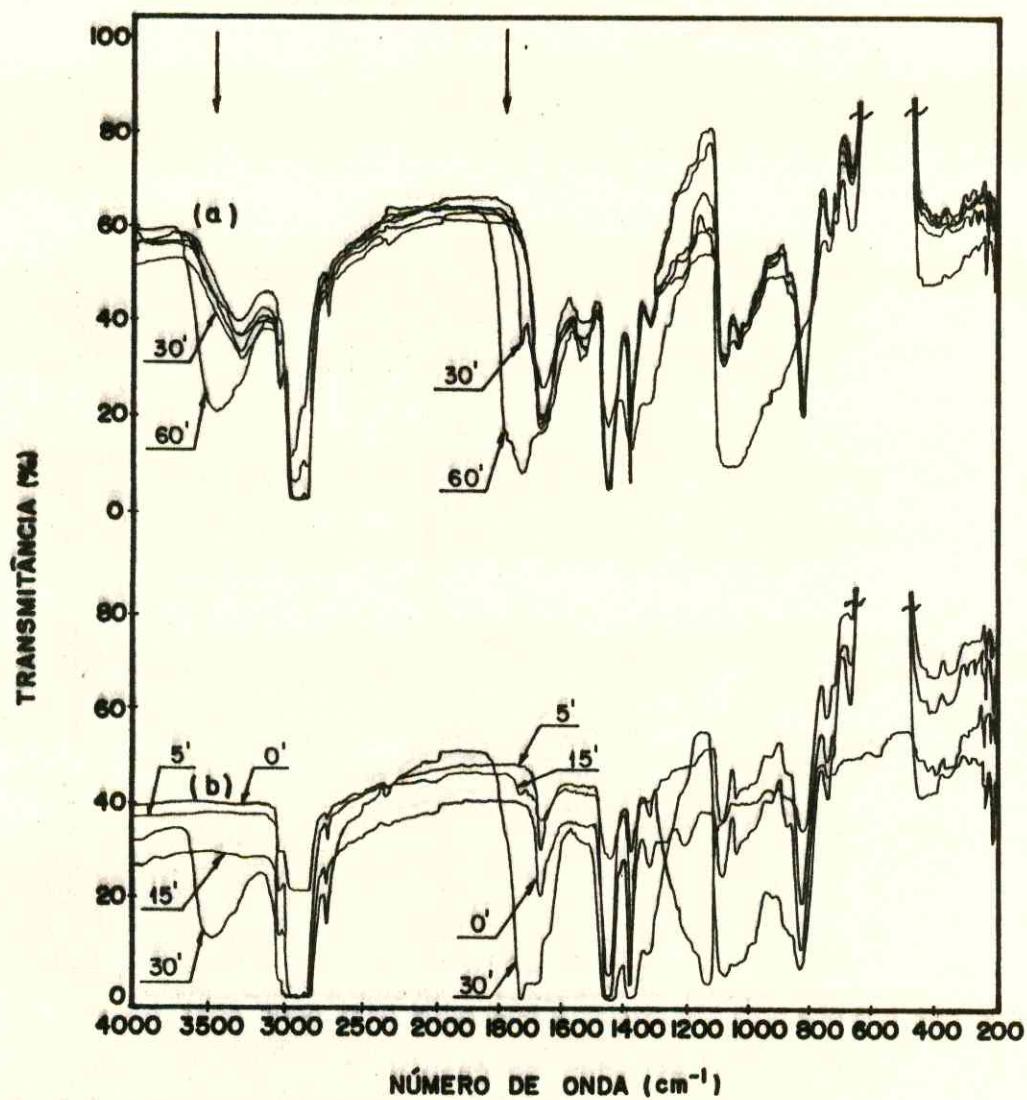


Figura 5.10 Espectros no IV de filmes de BNA e BNN contendo 2% de Fe_3O_4 .
 (a) BNA (b) BNN
 Temperatura de aquecimento: 150°C.
 Intervalo de aquecimento: 0, 5, 10, 15, 30 e 60 minutos.

5.2.4.4 BNA e BNN contendo $PdCl_2$ ou $CoCl_2 \cdot 6H_2O$.

Filme de BNA e BNN contendo 2% em peso de $PdCl_2$ foi aquecido à 150°C por períodos de 0, 5, 10, 15, 30 e 60 minutos. Os espectros no IV após cada intervalo de aquecimento estão apresentados na Fig. 5.11. Observa-se a produção de produtos oxigenados após 15 minutos de aquecimento da BNA e após 30 minutos de aquecimento da BNN. Assim, Pd^{2+} catalisa a autoxidação da BNA (Fig. 5.11a.) Entretanto, tal efeito não é observado na BNN contendo o mesmo sal que neste caso apresenta período de indução mais longo (15 min Fig. 5.11b), comparado com o observado para BNN isenta do íon (5min, Fig. 4.9).

Os estudos de degradação térmica de BNA e BNN contendo $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ não foram viabilizados pelo mesmo motivo apresentado no ítem 5.2.3.1.

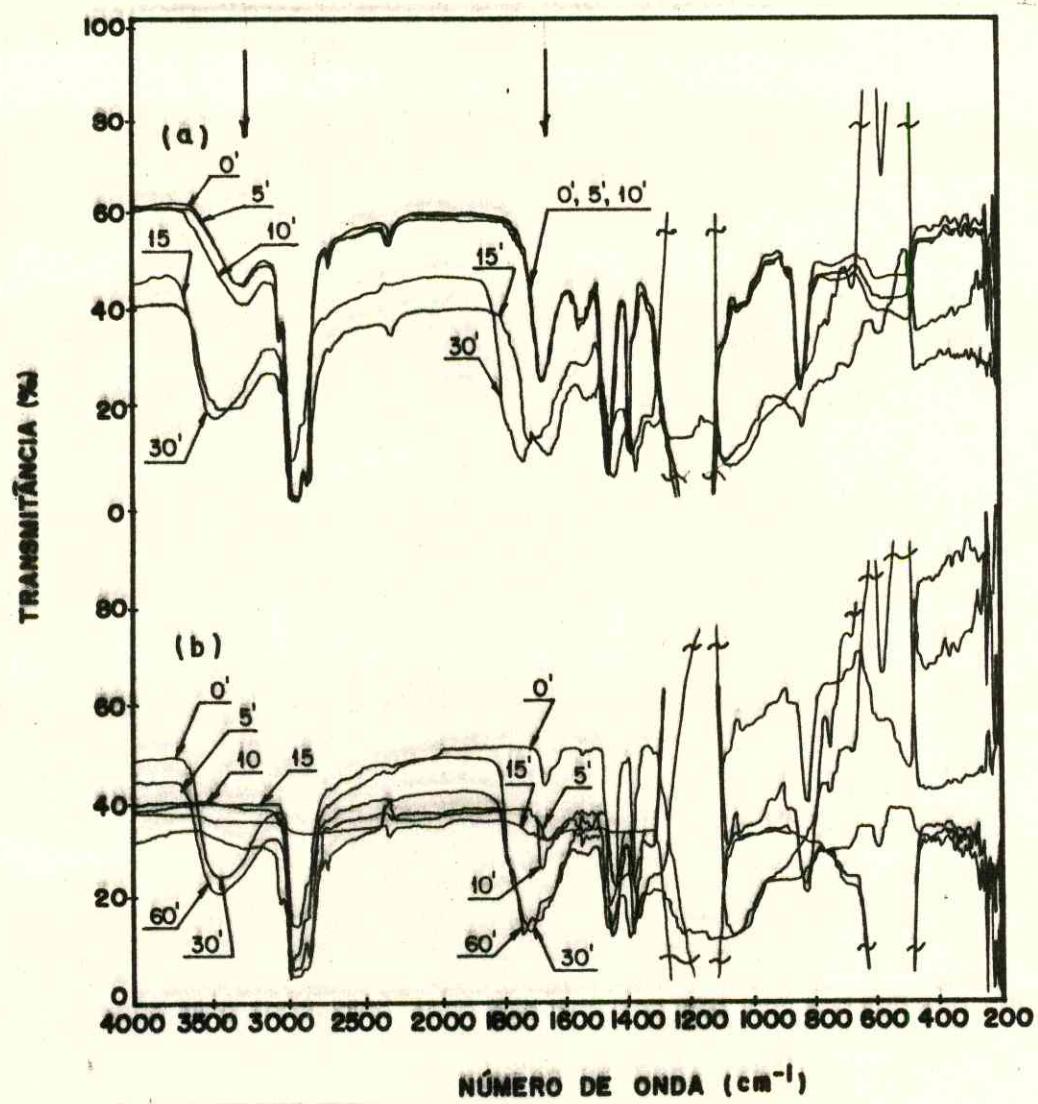


Figura 5.11 Espectros no IV de filmes de BNA e BNN contendo 2% de PdCl_2 .
 Temperatura de aquecimento: 150°C
 Intervalo de aquecimento: 0, 5, 10, 15, 30 e 60 minutos.

5.2.5 Aspectos dos filmes de BNA e BNN contendo óxidos e íons de metais de transição antes e após aquecimento.

Partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ preparadas conforme método descrito no item 3.1 foram adicionadas por mistura mecânica na solução de BN produzindo-se a partir daí filmes que apresentaram-se homogêneos e de cor marrom e que após aquecimento exibiam brilho metálico.

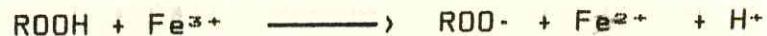
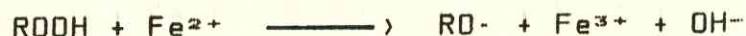
Partículas de óxido de ferro (III) produzidas por oxidação de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ foram introduzidas por mistura mecânica entre o óxido e borracha em solução. Os filmes preparados a partir das soluções de BNA e BNN mostraram-se visivelmente homogêneos e de cor castanha não havendo modificação na aparência do material após aquecimento. O material apresentou forte atração na presença de campo magnético externo, porém não exibe esta característica após sua inserção na matriz.

Os filmes de BNA e BNN contendo magnetita preparada por metodologia descrita⁴⁴ apresentavam-se marrom. Dificuldades, entretanto, foram sentidas durante a preparação do filme com respeito à disposição das partículas no material inviabilizando os experimentos, por exemplo, realizados à 200°C. Vários foram os casos de experimentos em que as partículas de óxidos, durante a evaporação do solvente da mistura BN contendo óxido na preparação do filme aglutinavam-se impossibilitando a homogeneidade do material. A aglutinação

pode ser decorrente do tamanho das partículas tornando o sistema altamente não compatível.

5.3 Discussão

O ferro em complexos metálicos é reversivelmente oxidado e reduzido por hidroperóxidos para produzir radicais livres agindo, assim, como catalisador de degradação em sistemas poliméricos⁽⁴⁵⁾:



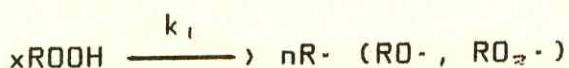
O efeito total no processo é a redução da energia da ativação da etapa normal responsável pela iniciação da autoxidação da cadeia polimérica sem necessariamente afetar a velocidade de oxidação.



Entretanto, neste trabalho foi observado que o ferro como óxido exerce um efeito inibitório sobre a autoxidação da borracha de Manihot glaziovii seja ela recentemente colhida (BNN) ou envelhecida naturalmente (BNA). Nestes casos alongamento de períodos de indução foram observados (Fig. 5.8).

Os espectros Mössbauer obtidos não mostraram alteração na geometria ou densidade eletrônica em torno do núcleo do ferro dos dois tipos de óxidos adicionados à borracha antes e após o tratamento térmico das amostras.

Estas indicações levam a propor uma interação dos grupos hidroxilas dos hidroperóxidos existentes na BNA com a superfície do óxido inibindo o processo de autoxidação na etapa de iniciação que ocorre principalmente por decomposição de hidroperóxidos⁶¹.



O modelo postulado estão apresentados na Fig. 5.12.

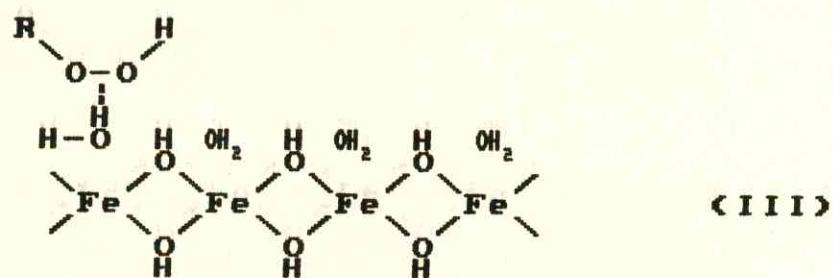
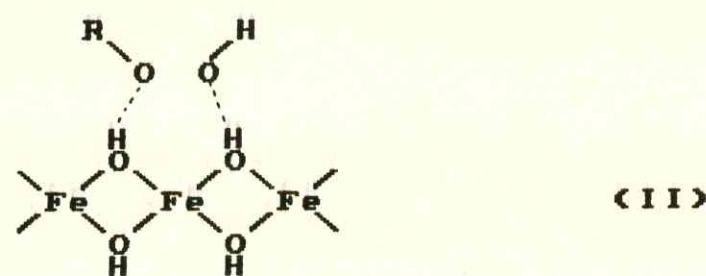
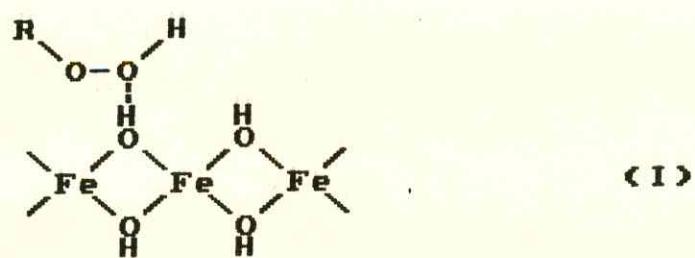
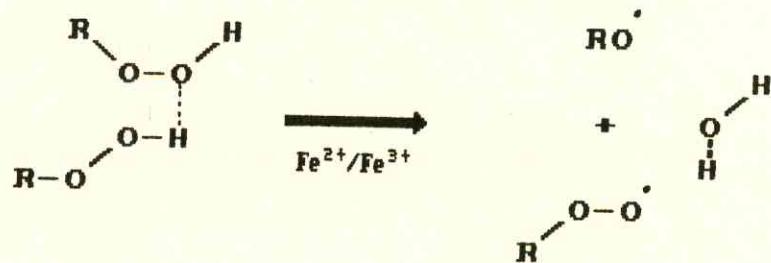


Fig 5.12 Modelos de interação de óxidos de ferro(III) hidratado com BN

Assim, os períodos de indução maiores que os observados na BNN foram observados para BNA ambas contendo (α -Fe₂O₃ ou óxido de ferro (III)). A inibição da autoxidação deve ser através de interação de superfície dos óxidos com grupos hidroxilas dos hidroperóxidos existentes na BNA fazendo com que neste caso os períodos de indução sejam maiores que os observados para a BNN.

O efeito de inibição sobre a autoxidação da BNA e BNN contendo Fe_3O_4 não foi significativo talvez por um efeito compensador entre inibição e catálise. Assim, a interação de superfície formando pontes de hidrogênio existiria estabilizando o hidroperóxido, como também a transferência de elétrons ocasionando a decomposição de hidroperóxido conforme a reação⁽⁴⁵⁾:



6. CONCLUSÃO

Com relação ao trabalho desenvolvido, pode-se concluir que:

Foi observada uma modificação nos espectros da BN após tratamento térmico à 150°C e 200°C, evidenciando a formação de produtos de oxidação.

A adição dos antioxidantes HMME, PADA ou PHEN na BNA e BNN inibe a formação de grupos carbonila, na BNA e BNN quando submetidas a tratamento térmico (200°C, 5min).

A BNA isenta de antioxidante apresenta grupos epóxidos mesmo antes de ser submetida a tratamento térmico.

Dos antioxidantes utilizados a p-aminodifenilamina apresentou boa performance como inibidor de estruturas epóxidas durante o processo de degradação termo-induzida de BNA e BNN.

Os resultados cinéticos para os filmes de BNA e BNN contendo α -Fe₂O₃, óxido de ferro (III) e Fe₃O₄ revelam que o α -Fe₂O₃ e óxido de ferro (III) exercem um efeito de inibição sobre a degradação. Porém, o Fe₃O₄ não apresenta um efeito de inibição marcante.

O íon Pd²⁺ mostrou uma boa performance como antioxidante para a borracha quando submetido a tratamento térmico à 200°C.

A inibição da degradação térmica da BN por óxidos de ferro ocorre devido a interações entre hidroperóxidos

existentes na estrutura da borracha e a superfície das partículas de óxido e através de mecanismo de transferência de elétrons quando utiliza-se como aditivo na borracha o íon Pd^{2+} e, neste caso, é dependente da temperatura.

ABREVIACÕES

BN	- Borracha natural
BNN	- Borracha recentemente colhida
BNA	- Borracha envelhecida pelo tempo
PTFE	- Polietrafluoroetileno
HMME	- Hidroquinona-monometil éter
PADA	- p-aminodifenilamina
PHEN	- 1,10-fenantrolina
IV	- Infravermelho
RMN	- Ressonância Magnética Nuclear
TMS	- Tetrametilsilano
IR	- Poli(isopreno)
BR	- Poli(butadieno)
CR	- Cloropreno
SBR	- Estireno Butadieno
SL	- Silicone
NBR	- Nitrila
ACM	- Acrílicas
CSM	- Poli(etileno)clorosulfonado
CFM	- Fluorados
IIR	- Butílica(isobutileno-isopreno)
EPDM	- Etileno-propileno
EVAC	- Etileno-acetato de vinila
PU	- Poliuretano
TR	- Termoplásticos

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. Serier, J. B., Caoutchoucs et Plastiques 677:117, 1988.
2. Projeto Maniçoba, Proposição apresentada à SUDHEVEA, pelo Centro Ciências Agrárias, UFC (1980)
3. Martin, G., Rubber Chemistry Technology 17:541, 1944.
4. Le Bras, J., Rubber - Fundamentals of its science and technology, Chemical Publishing CO., Inc., N.Y., 1957.
5. Santos, J. M. P., Tese de doutorado. Determinação da Microestrutura de Poli-isoprenos de Látices Naturais, UFRJ, Rio de Janeiro, 1988.
6. Clark, G. L., Gross, S. T. e Smith, W. H., Rubber Chem. Tech. 13:42, 1940.
7. Clark, G. L., Gross, S. T. e Smith, W. H., J. Research Natl. Bur. Standards 23:2, 1939.
8. Rodrigues, A. S., Rodrigues, J. F., Maia, G. A., Bastos, T. S. e Martins, C. B., Ciênc. Cult. (Supl.) 33:417, 1981.
9. Rodrigues, J. F., Timbó, A. M. P. e Barros, G. G., Ciênc. Cult. (Supl.) 37:455, 1985.
10. Bevilacqua, E. M., J. Am. Chem. Soc. 77:5394, 1955.
11. Bevilacqua, E. M., J. Am. Chem. Soc. 79:2915, 1957.
12. Bevilacqua, E. M., J. Appl. Polym. Sci. 4:364, 1960.
13. Bateman, L., Trans. Inst. Rubber Ind. 21:118, 1945: Idem, J. Polym. Sci., 2:1, 1947.
14. Golub, M. A. e Stephens, C. L., Polym. Sci. A-1 6:763, 1968.
15. Golub, M. A. e Stephens, C. L., Rev. Gen. Caut. Plast. 45:749, 1968.
16. Golub, M. A., Pure Appl. Chem. 20:105, 1972.
17. Rodrigues, M. A. e De Paoli, M. A., Eur. Polym. J. 21: 15, 1985.
18. Golub, M. A., Rosenberg, M. L. e Gemmer, R. V., Applications of Polymer Spectroscopy, E.G.Brame Jr. (editor) Academic Press, 1978.

19. Gemmer, R. V. e Golub, M. A., Applications of Polymer Spectroscopy, E.G.Brame Jr. (editor), Academic Press, N.Y., 1978.
20. Bevilacqua, E. M., Rubber Age 80:271, 1956.
21. Bevilacqua, E. M., English, E. S., J. Polym. Sci. 49:495, 1961.
22. Morand, J. L., Rubber Chem. Technol. 50:373, 1977.
23. Golub, M. A., Hsu, M. S., Rubber Chem. Technol. 48:953, 1975.
24. Gemmer, R. V., Golub, M. A., J. Polym. Chem. 16:2985, 1978.
25. Pinheiro, S. R., Rodrigues, J. F. e Barros, G. G. de, Ciênc. Cult. (Supl.) 37:455, 1985.
26. Pinheiro, S. R., Barros, G. G. de, Ciênc. Cult. (Supl.) 38:566, 1986.
27. Barros, G. G. de, Pinheiro, S. R., Proc. V Sempol Brasil-Chile, p. 183, 1986.
28. Shelton, J. R., Rubber Chem. Techn. 45:359, 1972.
29. Ingold, K. U., Inhibition of Autoxidation, em Oxidation of Organic Compounds, Adv. Chem. Ser. 75-1, American Chem. Soc., R.F.Gould (editor), Washington D.C., p.296, 1968.
30. Denisov, E. T., Russ. Chem. Rev. 42:157, 1973.
31. Dunn, J. R., The Stereo Rubbers, M. Saltman (editor), Wiley Interscience Publication, N. Y., 1977.
32. Howard, J. A., Rubber Chem. Techn. 47:976, 1974.
33. Bravar, M., Rolich, J. e Biga, N., Eur. Polym. J. 16: 637, 1980.
34. De Paoli, M. A., Shultz, G. W. e Furlan, L. T., Journal of Appl. Polym. Sci. 29:2493, 1984.
35. Kolawole, E. G. e Ebi, G., J. Appl. Polym. Sci. 30:571, 1985.

36. Spacht, R. B., Rubber Chem. Technol., 37:210, 1964; 38:134, 1965.
37. Carlsson, D. J. e Wiles, D. M., Macromol. Chem. c14:65, 1976.
38. Allen, N. S., Fatinikun, K. O. e Herman, T. J., Eur. Polym. J. 19:551, 1983.
39. Chirinos-Padrón, A., Hernández, H. P., Chávez, E., Allen, N. S., Vasilon e De Poortere, M., Eur. Polym. J. 23:935, 1987.
40. Barnard, D., Bateman, L., Cunneen, J. I., Smith, J. F., Chemistry and Physic's of Rubber-like Substances, L. Bateman, (ed.), MacLaren, London, 1963.
41. Scott, G., Atmospheric Oxidation and Antioxidants, Elsevier, Amsterdam, 1965.
42. Uri, N., Antioxidation and Antioxidants, W.O Lindberg (ed.), vol. I, Wiley-Interscience, New York, 1961.
43. Emanuel, N. M., Angew. Chem., 8:97, 1969.
44. Robertson, A. e Walter, W. A., Trans. Faraday Soc. 42:201, 1946.
45. Scott, G., British Polym. J. 3:24, 1971.
46. Copping, C. e Uri, N., Discuss Faraday Soc. 42:302, 1968.
47. Lee, L. H., Engel, J., J. Appl. Polym. Sci. 10:1699, 1966.
48. Mayo, F. R. Egger, K., Irwin, C.K., Rubber Chem. Techn. 41:271, 1968.
49. Fisher, L. H., Chemistry of Natural and Synthetics, Chapman & Hall Ltd, London, Reinhold Publishing Corporation, 1957.
50. Allen, P. W., Bristow, G. M., Rubber Chem. Techn. 36:1024, 1963
51. Allen, P. W., Natural Rubber and Synthetics, Crosby Lockwood, London.
52. Institute of Synthetic Rubber Producers, Reedição BNB Borracha Sintética - A História de uma Indústria

Internacional, BNB, 1973.

53. Mano, E. B., Introdução a Polímeros, Editora Edgard Blucher Ltda, 1985.
54. Mac Gregor, E. A., Greenwood, C. T., Polymers in Nature, John Wiley & Sons Ltd, 1980.
55. Odion, G., Principles of Polymerization, Mc Grow Hill, Inc., New York, 1970
56. Blow, E. M., Rubber Technology and Manufacture, Cap.2 An Outline of Rubber Technology, Blow, C. M. e Hepburn, C (ed), Butterworths, London, 1982.
57. Schnabel, W., Polymer Degradation: Principles and Practice Applications, New York, 1981.
58. Ranby, B. G. e Rabek, J. F., Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers, John Wiley & Sons, Ltd., New York, 1975.
59. Bolland, J. L., Rev. Chem. Soc., 3:1, 1947.
60. Bateman, L., Quant. Revs., 8:147, 1954.
61. Shelton, J. R., Cox, W. L., Ind. Eng. Chem., 46:816, 1954.
62. Barlow, F. W., Rubber Compounding - Principles, Materials and Techniques, Marcel Dekker Inc., New York, 1988.
63. Ranney, W., Antioxidantes: Recent Developments, Notes Data Corporation, New Jersey, USA, 1979.
64. Jellinek, G. H. H., Aspects of Degradation and Stabilization, Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1978.
65. Billmeyer Jr, F. W., Textbook of Polymer Science, Wiley-Interscience, 1962.
66. Reich, L. e Stivala, S. S., Elements of Polymer Degradation, Mc Grow Hill, New York, 1971.
67. Kochi, J. K. e Rust, F. F., J. Am. Chem. Soc., 83:2017, 1961.
68. Sales, M. J. A., comunicação pessoal, 1987.
69. Brauer, G., Química Inorg. Prep., Ed. Reverté S.A, 1958.

70. The Merck Index, 9th Ed. U.S.A Merck & Co., Inc., 1976.
71. Barros, G. G. de, Tese de Doutorado: Comportamento de óxido de ferro (III) em Matrizes Poliméricas, S.Paulo U.S.P., 1982.
72. Hauffman, K. J. e Hagel, F., J. Inorg. Nucl. Chem., 37:1139 1975.
73. De Chirico, A La Chimica e L'Industria 46:N-1,53, 1964
74. Resende, E., comunicação pessoal, 1989.
75. Pouchert, C. J., The Aldrich Library of Infrared Spectra, 2^o Ed, 1975.
76. Salomon, G. e Schee, A. C. von der, J. Polym. Sci 14:, 1953.
77. Malhotra, S. L., Baillet, C. e Blanchard, L. P., J. Macromolec. Sci. Chem., 12(10), 1427, 1978.
78. Saunders, R. A. e Smith, D. C., J. AppliedPhys., 20:953, 1949.
79. Tanaka, Y e Takeuchi, Y., J. Polym. Sci. A-2, 9:43, 1971.
80. Binder, J. L., J. Polym. Sci. 1:37, 1963.
81. Sutherland, G. B. e Jones, A. V., Rubber Chem. Technol. 25: 480, 1952.
82. Richardson, W. S., e Sacher, A., J. Polym. Sci. 10:353, 1953.
83. Binder, J. L. e Ransaw, H. C., Analytical Chemistry 29(4):503, 1957.
84. Kautschuk und Gummi, 11(7): 185, 1958.
85. Blokh, G. A. e Mal'Nev, A'. F., Rubber Chemistry and Technology 4: 38, 1956.
86. Bruson, H. A., Sebrell, L. B. e Vogt, W. W., Ind. Eng. Chem. 19:1187, 1927.
87. Neiman, W., Aging and Stabilization of Polymers, 1965.