



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA**

**EFEITO ANTIOXIDANTE DE COMPONENTES DO LÁTEX DA  
SERINGUEIRA E MANGABEIRA SOBRE A DEGRADAÇÃO  
TERMO-OXIDATIVA DO  
POLI(1,4-*CIS*-ISOPRENO) SINTÉTICO**

**Sara Braga Honorato**

**Fortaleza, 2005**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA**

**EFEITO ANTIOXIDANTE DE COMPONENTES DO LÁTEX DA  
SERINGUEIRA E MANGABEIRA SOBRE A DEGRADAÇÃO  
TERMO-OXIDATIVA DO  
POLI(1,4-*CIS*-ISOPRENO) SINTÉTICO**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de mestre em Química.

**Aluna:** Sara Braga Honorato

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup> Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo

**Fortaleza – Ceará**  
**Fevereiro/2005**

Esta Dissertação foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química Inorgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.

---

**Sara Braga Honorato**

Dissertação aprovada em 02.01.2005

---

Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo  
(Orientadora-UFC)

---

Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa  
(UFC)

---

Dr. Marcos Carlos de Mattos  
(UFC)

## **Dedicatória**

A Deus por ter me dado força e sustentação para alcançar esse tão sonhado objetivo;

Aos meus pais, Honorato e Mazé, que apesar das dificuldades, sempre me apoiaram;

À minha irmã Rita, que sempre acompanhou todos os momentos da minha vida, aconselhando, acreditando em mim e acima de tudo pela amizade;

Aos meus irmãos, Andreza e Noratinho, pelo carinho;

À minha tia Josélia e família, por terem me acolhido tão gentilmente em sua casa e pela constante torcida.

À professora Nágila Ricardo pelo incentivo, compreensão e por ter aceitado me orientar.

## **Agradecimentos**

À professora Nágila Ricardo que desde a época da graduação tem se revelado uma pessoa especial, não só como orientadora, mas também como amiga.

Ao professor Alejandro Ayala, sempre me ajudando no que fosse possível.

À professora Judith Feitosa pelo apoio, principalmente no final deste trabalho, pelas sugestões e esclarecimentos transmitidos.

À professora Sandra Soares e Regina Paula pela disposição em colaborar.

À professora Selma meu sincero agradecimento por ser uma pessoa admirável e pelo meu aprendizado quando aluna de iniciação.

Ao Professor Marcos Mattos por aceitar participar desta banca.

Ao professor Luizinho pela compreensão e boa vontade.

Aos professores Ícaro, Edilberto, Lindomar, Dias, Luizão e as professoras Idalina, Nadja, Conceição, Cristina.

À minha irmã Marília pela amizade, compreensão e ajuda nos momentos mais difíceis.

À Leônia, sempre disposta a se doar pelos outros, agradeço pelas orações, pela amizade e imensa ajuda.

Às amigas Durcilene, Jeanny, Aliny e Pablyana pelas conversas, filmes, momentos de alegria e empréstimos.

Ao Célio pelo auxílio com problemas no computador e pela ajuda com a RMN.

Ao Helder pela colaboração e troca de conhecimentos durante a execução deste trabalho.

À todos da minha família que estiveram sempre ao meu lado.

À todos os colegas do laboratório de polímeros: Ellen, Conceição, Dráulio, Guilherme, Mariana, Hanna, Janaína, Júnior, Sávio, Rafael, Benjamin, Roberto, Expedito, Elenir, Thiago, Gisele, Raquel e Cristina.

Aos colegas do Laboratório de Bioinorgânica: Daniel, Erivaldo, Ordelei, Adilson, Karine, Cleyston, Jean, Eduardo, Ana Lúcia, Jackson, Filipe, Neima e Solange.

Aos colegas dos outros laboratórios: Adonay, Paulo Sérgio, Regina, Demetrius, Socorro, Pierre, Walber, Márcia, Eder, Daniel, Kyria.

Aos funcionários Tereza, Orlando, Dorinha, Sr. Rodrigues e Célia pela atenção.

À FUNCAP e à CAPES, pelas bolsas concedidas e o suporte financeiro.

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b>	<b>I</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>II</b>
<b>1 - INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1. Látex de Borracha Natural	1
1.1.1. Borracha Natural (BN)	3
1.1.2. Breve Histórico da Borracha	5
1.2. Degradação	7
1.2.1. Degradação Oxidativa	8
1.3. Poliisopreno Sintético (PIS)	15
1.4. Antioxidantes	16
1.4.1. Antioxidantes Sintéticos	17
<b>2 - OBJETIVO PRINCIPAL</b>	<b>23</b>
2.1. Objetivo Específico	23
<b>3 - PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>24</b>
3.1. Materiais Utilizados	24
3.1.1. Solventes e Reagentes	24
3.1.2. Origem	25
3.2. Metodologia	25
3.2.1. Obtenção dos MAT's	25
3.2.2. Obtenção dos CENT's	25
3.2.3. Obtenção do Extrato de BN da mangabeira	26
3.3. Preparação dos Filmes	27
3.3.1. Determinação da Espessura dos Filmes	28
3.4. Estudo Espectroscópico	28
3.5. Estudo Termoanalítico	28
3.5.1. Termogravimetria – TG	28
3.6. Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C e <sup>1</sup> H (RMN)	29

<b>4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>30</b>
4.1. Determinação da Espessura dos Filmes	30
4.2. Estudo Espectroscópico na Região do Infravermelho – IV	31
4.3. Estudo Cinético da Degradação Térmica do PIS	32
4.4. Estudo Cinético da Degradação Térmica do PIS com MAT 1	35
4.5. Estudo Cinético da Degradação Térmica do PIS com o Extrato da Mangabeira	39
4.6. Estudo Cinético da Degradação Térmica do PIS com MAT 2	42
4.7. Estudo Cinético da Degradação Térmica do PIS com o CENT 1	46
4.8. Estudo Cinético da Degradação Térmica do PIS com o CENT 2	49
4.9. Estudo Cinético da Degradação Térmica do PIS com o SDS e MAT 2	52
4.11. Infravermelho dos Produtos	53
4.12. Estudo Termogravimétrico (TG)	57
4.13. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	58
<b>5 – CONCLUSÕES</b>	<b>69</b>
<b>ABREVIACÕES</b>	<b>71</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>72</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Centrifugação em alta velocidade de látex de borracha natural. (a) borracha (b) soro (c) lutóides	1
<b>Figura 2.</b> Representação das cargas elétricas na partícula de borracha do látex	3
<b>Figura 3.</b> Estrutura da borracha natural. Valores de $n=320-360$ (girassol), 1000-2000 ( <i>Soligado altíssima</i> ) e $\sim 10.000$ ( <i>Hevea brasiliensis</i> ). $X=H$ ( <i>Soligado altíssima</i> ), COR ( <i>Hevea brasiliensis</i> ). O grupo $\omega$ -isopropilideno não foi detectado na BN da seringueira	4
<b>Figura 4.</b> Diagrama de produção de peróxidos	11
<b>Figura 5.</b> Processo de degradação no poliisopreno <i>via</i> mecanismo de radical livre	14
<b>Figura 6.</b> Antioxidantes derivados da hidrazina e hidrazona. a) EDTA b) oxalil bis (benzilideno-hidrazina) c) diamida de N,N'-di- $\beta$ -naftil- <i>p</i> -fenileno d) 2,2'-metileno de bis(4-metil-6-terc-butil de hidroxibenzeno)	20
<b>Figura 7.</b> Antioxidantes comerciais aminas e fenóis inibidores da propagação. (a) bis-hidroxibenzeno (b) dihidroxidibenzeno (c) aminadibenzeno (d) diamina de <i>p</i> -benzeno (e) dihidroquinona (f) 2,2,4-tri-1,2-dihidro-trimetilquinona polimerizado	21
<b>Figura 8.</b> Fluxograma do processo de obtenção do MAT 1 e do MAT 2	26
<b>Figura 9.</b> Fluxograma das etapas de obtenção do CENT 1 e CENT 2	27
<b>Figura 10.</b> Fluxograma da obtenção do extrato de BN da mangabeira	27
<b>Figura 11.</b> Curva de calibração para determinação da espessura dos filmes de poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno) sintético	30
<b>Figura 12.</b> Espectros de infravermelho do poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno) sintético durante o aquecimento à 140°C. (a) 0 min (b) 30 min (c) 60 min (d) 90 min (e) 120 min (f) 150 min (g) 180 min (h) 210 min	31
<b>Figura 13.</b> Cinética de termo-oxidação a 140°C de filme de poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno)	32

<b>Figura 14.</b> Representação sistemática de cálculo aplicada para determinação dos parâmetros cinéticos da degradação termo-oxidativa do PIS (Banda em 3450 cm <sup>-1</sup> )	34
<b>Figura 15.</b> Representação sistemática de cálculo aplicada para determinação dos parâmetros cinéticos da degradação termo-oxidativa do PIS (banda em 1720 cm <sup>-1</sup> )	34
<b>Figura 16.</b> Representação sistemática de cálculo aplicada para determinação dos parâmetros cinéticos da degradação termo-oxidativa do PIS (banda em 835 cm <sup>-1</sup> )	34
<b>Figura 17.</b> Cinética de termo-oxidação a 140 °C do poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno) sintético na presença de 0,5% do MAT 1	35
<b>Figura 18.</b> Cinética de termo-oxidação a 140 °C do poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno) sintético na presença de 1,0% do MAT 1	35
<b>Figura 19.</b> Cinética de termo-oxidação a 140 °C do poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno) sintético na presença de 2,0% do MAT 1	36
<b>Figura 20.</b> Cinética de termo-oxidação a 140 °C do poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno) sintético na presença de 3,0% do MAT 1	36
<b>Figura 21.</b> Cinética de termo-oxidação a 140 °C do poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno) sintético na presença de 5,0% do MAT 1	36
<b>Figura 22.</b> Cinética de termo-oxidação a 140°C do poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno) sintético na presença de 1,0% do Extrato de BN da mangabeira	39
<b>Figura 23.</b> Cinética de termo-oxidação a 140°C do poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno) sintético na presença de 2,0% do Extrato de BN da mangabeira	40
<b>Figura 24.</b> Cinética de termo-oxidação a 140°C do poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno) sintético na presença de 3,0% do Extrato de BN da mangabeira	40
<b>Figura 25.</b> Cinética de termo-oxidação a 140°C do poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno) sintético na presença de 5,0% do Extrato de BN da mangabeira	40

<b>Figura 26.</b> Cinética de termo-oxidação a 140°C do poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno) sintético na presença de 0,5% do MAT 2	42
<b>Figura 27.</b> Cinética de termo-oxidação a 140°C do poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno) sintético na presença de 1,0% do MAT 2	42
<b>Figura 28.</b> Cinética de termo-oxidação a 140°C do poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno) sintético na presença de 2,0% do MAT 2	43
<b>Figura 29.</b> Cinética de termo-oxidação a 140°C do poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno) na presença de 3,0% do MAT 2	43
<b>Figura 30.</b> Cinética de termo-oxidação a 140°C do poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno) na presença de 5,0% do MAT 2	43
<b>Figura 31.</b> Efeito da concentração do MAT 2 sobre o tempo de indução da degradação termo-oxidativa do PIS	46
<b>Figura 32.</b> Cinética de termo-oxidação a 140°C do poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno) sintético na presença de 1,0% do CENT 1	46
<b>Figura 33.</b> Cinética de termo-oxidação a 140°C do poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno) sintético na presença de 2,0% do CENT 1	47
<b>Figura 34.</b> Cinética de termo-oxidação a 140°C do poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno) sintético na presença de 3,0% do CENT 1	47
<b>Figura 35.</b> Cinética de termo-oxidação a 140°C do poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno) sintético na presença de 5,0% do CENT 1	47
<b>Figura 36.</b> Cinética de termo-oxidação à 140°C do poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno) sintético na presença de 1,0% do CENT 2	49
<b>Figura 37.</b> Cinética de termo-oxidação à 140°C do poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno) sintético na presença de 2,0% do CENT 2	49

<b>Figura 38.</b> Cinética de termo-oxidação à 140°C do poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno) sintético na presença de 3,0% do CENT 2	50
<b>Figura 39.</b> Cinética de termo-oxidação à 140°C do poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno) sintético na presença de 5,0% do CENT 2	50
<b>Figura 40.</b> Cinética de termo-oxidação à 140°C do poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno) sintético na presença de 1,0% do SDS	52
<b>Figura 41.</b> Cinética de termo-oxidação à 140°C do poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno) sintético na presença de 0,1% de MAT 2	53
<b>Figura 42.</b> Espectros de absorção na região do Infravermelho do: (a) Pis Puro (b) MAT2 (c) extrato BN (d) CENT2 (e) CENT1 (f) MAT1 (g) SDS	54
<b>Figura 43.</b> (a) Gráfico de $\ln B$ versus $1/T$ ( $K^{-1}$ ) para o poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno) sintético com MAT 2 durante vários graus de decomposição. (b) Gráfico da energia de ativação da degradação térmica do PIS em ar sintético na ausência e na presença de 2,0% do MAT 2	57
<b>Figura 44.</b> Desenho esquemático ilustrando as partículas de borracha em látex de árvores laticíferas	58
<b>Figura 45.</b> Espectro de RMN $^1H$ do MAT 2 obtido em $CDCl_3$ . As setas indicam as principais atribuições para ácidos graxos e SDS	59
<b>Figura 46.</b> Espectro de RMN $^{13}C$ do MAT 2 obtido em $CDCl_3$	60
<b>Figura 47.</b> Espectro DEPT do MAT 2	60
<b>Figura 48.</b> Espectro BB do MAT 2	61
<b>Figura 49.</b> Espectro COSY do MAT 2	62
<b>Figura 50.</b> Espectro HMQC do MAT 2	63
<b>Figura 51.</b> Espectro de RMN $^1H$ do Extrato de BN da mangabeira obtido em $CDCl_3$	64

<b>Figura 52.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do Extrato de BN da mangabeira	65
<b>Figura 53.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do Extrato de BN da mangabeira obtido em $\text{CDCl}_3$	65
<b>Figura 54.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do Extrato de BN da mangabeira	66
<b>Figura 55.</b> Espectro DEPT do Extrato de BN da mangabeira	66
<b>Figura 56.</b> Espectro DEPT do Extrato de BN da mangabeira	67
<b>Figura 57.</b> Espectro COSY do Extrato de BN da mangabeira	67
<b>Figura 58.</b> Espectro HMQC do Extrato de BN da mangabeira	68

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Autoxidação do poliisopreno. Principais produtos voláteis resultante da cisão da cadeia polimérica	13
<b>Tabela 2.</b> Antioxidantes secundários	20
<b>Tabela 3.</b> Parâmetros cinéticos da degradação termo-oxidativa do poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno) sintético a 140°C na ausência e na presença do MAT 1	38
<b>Tabela 4.</b> Parâmetros cinéticos da degradação termo-oxidativa do poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno) sintético a 140°C na ausência e na presença do Extrato de BN da mangabeira	41
<b>Tabela 5.</b> Parâmetros cinéticos da degradação termo-oxidativa do poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno) sintético a 140°C na ausência e na presença do MAT 2	45
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros cinéticos da degradação termo-oxidativa do poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno) sintético a 140°C na ausência e na presença do CENT 1	48
<b>Tabela 7.</b> Parâmetros cinéticos da degradação termo-oxidativa do poli(1,4- <i>cis</i> -isopreno) sintético a 140°C na ausência e na presença do CENT 2	51
<b>Tabela 8.</b> Principais bandas identificadas nas amostras de PIS puro, SDS, CENT 1 e CENT 2	55
<b>Tabela 9.</b> Principais bandas identificadas nas amostras da seringueira (MAT 1 e MAT 2) e Extrato de BN da mangabeira	56

## RESUMO

O presente trabalho é dividido em duas partes: A primeira está relacionada com o isolamento dos componentes não-isoprênicos do látex da borracha natural (BN) da seringueira (*Hevea brasiliensis*) e mangabeira (*Hancornia speciosa*) por centrifugação. Na primeira centrifugação foi isolada a fase serum (MAT 1). A fase borracha foi tratada com o surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) e isolada após a terceira centrifugação, (MAT 2). Os outros materiais testados à borracha sintética (PIS) foram o CENT 1, CENT 2 e o extrato de BN, os quais foram gentilmente cedidos pelo Prof. Jean Marinho da UNESP. A segunda parte refere-se ao possível efeito antioxidante dos componentes do látex isolados sobre a degradação termo-oxidativa do poli (1,4-*cis*-isopreno) sintético realizada através das técnicas de Infravermelho (FT-IR), Análise Termogravimétrica (TG) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

Foi observado que, das substâncias obtidas da purificação do látex e testadas no PIS sintético, tanto o MAT 1 quanto o CENT 1 têm efeitos pró-oxidantes. Os demais podem ser ordenados na seguinte seqüência quanto ao poder antioxidante:

**PIS + MAT 2 > PIS + EXTRATO DE BN > PIS + CENT 2**

O cálculo da energia de ativação ( $E_a$ ) da degradação térmica do PIS em ar sintético contendo 2,0% do MAT 2 confirma que o acréscimo desse material exerce um efeito estabilizante ao PIS, pois todas as  $E_a$  do polímero puro são inferiores à da amostra dopada.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear para o MAT 2 exibiram, além de sinais característicos do *cis*-1,4-poliisopreno, sinais relativos a ácidos graxos e/ou SDS, enquanto que os espectros do Extrato de BN exibiram sinais característicos de oligossacarídeos e poli (1,4-*cis*-isopreno) como componentes minoritários.

## ABSTRACT

This work is divided into two parts: The first is associated with the isolation of non-isoprenic components from the natural rubber (NR) latex from seringueira (*Hevea brasiliensis*) and mangabeira (*Hancornia speciosa*) by centrifugation. In the first centrifugation the phase serum was isolated (MAT 1). The rubber phase was treated with the surfactant sodium dodecyl sulphate (SDS) and isolated after the third centrifugation (MAT 2). The other materials tested in the synthetic rubber (PIS) were CENT 1, CENT 2 and the NR extract. These were kindly provided by Prof Jean Marinho from UNESP. The second part is associated with the possible antioxidant effect of the isolated latex components on the thermo-oxidative degradation of synthetic poly(1,4-cis-isoprene) carried out via infrared (FT-IR), thermogravimetric analysis (TG) and Nuclear Magnetic Resonance (RMN).

It was observed that, from the substances obtained from the purification of the latex and tested on synthetic PIS, both MAT 1 and CENT 1 have pro-oxidant effects. The remain can be ordered in the following sequence in regards to their antioxidant capabilities:

**PIS + MAT 2 > PIS + NR EXTRACT > PIS + CENT 2**

The calculation of the activation energy of the thermal degradation of PIS in synthetic air containing 2.0% of MAT 2 confirms that the stabilizer effect of PIS increases with the increase of this material, as all  $E_a$  of pure polymer are inferior to that of the doped sample.

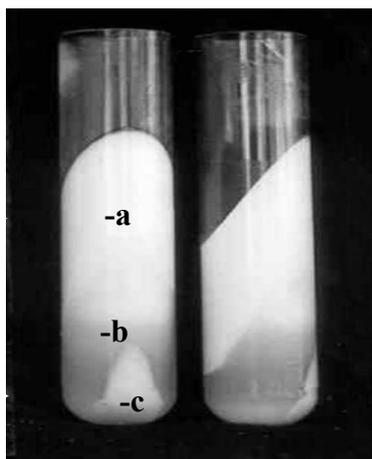
The NMR spectra for MAT 2 showed, in addition to the characteristic bands of cis-1,4-polyisoprene, also bands associated with fatty acids and/or SDS. The spectra of NR extract showed bands that are characteristic of oligosaccharides and minority cis-1,4-polyisoprene.

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Látex de Borracha Natural

O látex ocorre no reino das plantas em mais de 12000 espécies pertencentes a 900 gêneros. Dessas plantas laticíferas aproximadamente 1000 espécies contêm borracha. A borracha natural comercial é derivada de apenas uma planta cultivada: a árvore da borracha, *Hevea brasiliensis*.<sup>1</sup> É originária da selva amazônica e climatizada em 1890 no Sri Lanka (antigo Ceilão) e na Malásia. Hoje em dia a *Hevea brasiliensis* é cultivada nas regiões tropicais da Ásia (Malásia, Indonésia, Tailândia e Sri Lanka), onde 90% da produção mundial é extraída.<sup>2</sup>

O látex da seringueira (*Hevea brasiliensis*) forma um sistema coloidal polifásico e polidisperso. Submetendo-o, logo após a coleta, à ação de uma força centrífuga elevada, separam-se três frações bem distintas (Figura 1). A primeira, de coloração amarela que se deposita, é constituída de componentes não-borracha, os lutóides e as partículas Frey-Wyssling. A segunda, fração intermediária em forma de líquido, é o soro que contém substâncias de natureza protéica e sais minerais em solução. O soro é o meio dispersivo do sistema coloidal látex. Finalmente, a terceira fração, constituída de uma camada superior de densidade menor do que as duas outras, é formada quase que exclusivamente de borracha e apresenta-se com coloração branca.<sup>3</sup>



**Figura 1.** Centrifugação em alta velocidade de látex de borracha natural. (a) borracha (b) soro (c) lutóides.<sup>1</sup>

O látex de seringueira normal pode ser representado esquematicamente como sendo formado dos três componentes fundamentais:<sup>3</sup>

1. Fase borracha (37%) (Hidrocarboneto isoprênico);
2. Soro (48%) (Proteínas e sais dissolvidos em água);
3. Fração de fundo (Depósito) (15%) (Lutóides e partículas Frey-Wyssling).

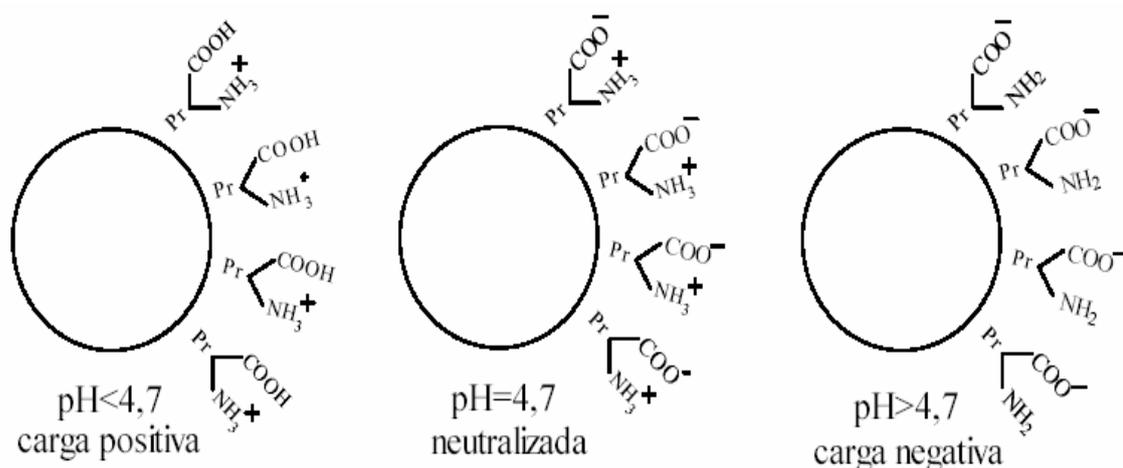
O látex natural da seringueira é, pois, um sistema coloidal polifásico, sendo a parte dispersa constituída de micelas de borracha, lutóides e partículas Frey-Wyssling e o meio dispersivo constituído do soro aquoso.<sup>3</sup>

As partículas Frey-Wyssling, que ocorrem em pequena quantidade (cerca de 1%), são constituídas de carotenóides e lipídios conferindo à borracha, coloração amarela.<sup>3</sup>

Pela composição do soro que contém carboidratos, proteínas, sais minerais e microorganismos, pode-se prever que o látex é um produto perecível. De oito a dez horas após a colheita ele coagula espontaneamente, separando a borracha em forma de coágulo, que com o decorrer do tempo adquire cheiro putrefeito. O látex normal tem um conteúdo de borracha (DRC) em torno de 35%, enquanto o teor de sólidos totais, obviamente mais elevado, satisfaz a relação:

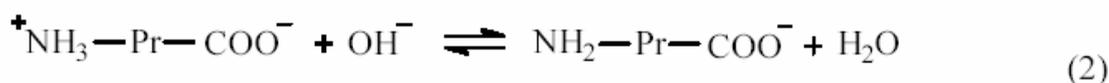
$$\text{(sólidos totais – conteúdo de borracha)} = \text{aproximadamente } 3,5.^3$$

Após a coleta, o látex é levemente alcalino ou neutro (pH 7,0 – 7,2). Se não for estabilizado, o valor do pH diminui até a coacervação espontânea. As partículas de borracha carregam carga negativa na superfície (dupla camada elétrica). A formação das cargas pode ser explicada pela presença de uma camada periférica de proteínas que envolvem a partícula adsorvida na interface borracha-água, formando ligações através de alguns grupos funcionais sendo que outros permanecem livres (Figura 2). A representação genérica de uma molécula protéica é  $\text{NH}_2\text{-Pr-COOH}$ , onde  $\text{NH}_2$  é um grupo funcional básico;  $\text{COOH}$  é um grupo funcional ácido e Pr é a cadeia protéica.<sup>4</sup>



**Figura 2.** Representação das cargas elétricas na partícula de borracha do látex.<sup>4</sup>

A molécula protéica apresenta um ponto isoelétrico em  $\text{pH} = 4,7$  quando está na forma de um íon misto  $\text{NH}_3^+ - \text{Pr} - \text{COO}^-$ , onde as cargas elétricas estão em equilíbrio. Látex positivo (Equação 1) pode ser obtido em um meio acidificado ou um látex negativo em um meio alcalino (Equação 2).<sup>4</sup>



### 1.1.1. Borracha Natural (BN)

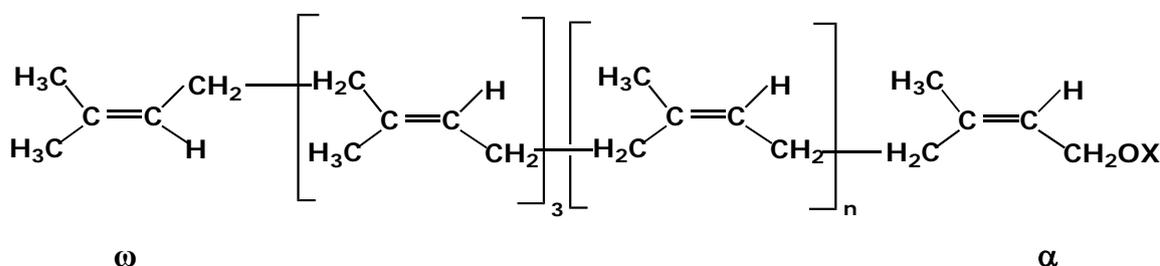
A formação de grandes moléculas a partir de *monômeros* é chamada polimerização, sendo a substância formada um *polímero*. O metano ( $\text{CH}_4$ ), etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) e etileno ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) são exemplos comuns de *monômeros*.<sup>5</sup>

A borracha natural é um polímero que é sintetizado por mais de 1000 espécies de plantas, a maioria delas pertencentes à família das Euforbiáceas e Compositáceas, e por alguns fungos. A BN tem sido comercialmente produzida desde o início do último século pelo cultivo e sangria da *Hevea* chegando a vários milhões de toneladas por ano.<sup>6</sup> O Brasil, berço do gênero *Hevea*, continua sendo um país importador de borracha natural. Para um país que possui, em relação aos demais países produtores, área incomparavelmente maior para o plantio de seringueira, o déficit de produção significa, no

mínimo, descaso com um produto estratégico de tão alto valor econômico-social. Segundo dados oficiais da CONAB, em 2002, para um consumo de 250 mil toneladas, o Brasil importou 145 mil toneladas de borracha natural<sup>7</sup>.

O polímero natural sintetizado pela espécie *Hevea* tem um peso molecular médio próximo a um milhão. É composto de três unidades *trans* isoprênicas seguidas de várias centenas a milhares de unidades *cis* isoprênicas combinadas por ligações 1,4, um grupo  $\omega$  e um grupo  $\alpha$  terminal. Esses grupos terminais  $\omega$  e  $\alpha$  variam com a origem da borracha.<sup>8-10</sup> Dependendo das condições de polimerização, acima de 10% de unidades *trans* isoprênicas 3,4 podem estar presentes.<sup>6</sup>

A Figura 3 mostra a estrutura da borracha natural de várias origens.



**Figura 3.** Estrutura da borracha natural. Valores de  $n = 320-360$  (girassol),  $1000-2000$  (*Soligado altíssima*) e  $\sim 10.000$  (*Hevea brasiliensis*).  $X = \text{H}$  (*Soligado altíssima*),  $\text{COR}$  (*Hevea brasiliensis*). O grupo  $\omega$ -isopropilideno não foi detectado na BN da seringueira.<sup>10</sup>

Devido às propriedades superiores da BN este produto ainda é necessário para produzir materiais como luvas cirúrgicas, tubos, preservativos, próteses, catéteres, etc.<sup>6</sup> A borracha natural bruta contém aproximadamente 6% de componentes não-isoprênicos como proteínas, lipídios e carboidratos. Presume-se que os componentes não-isoprênicos são responsáveis pelas características da BN apesar de não haver informação estrutural definitiva que explique a origem dessas propriedades.<sup>11</sup>

As principais características que fazem da borracha matéria-prima indispensável à fabricação dos diversos itens atualmente conhecidos são a sua elasticidade, resistência à abrasão, flexibilidade, impermeabilidade, resistência à corrosão provocada pela grande maioria dos produtos químicos e facilidade de adesão a tecidos e ao aço. Essas propriedades possibilitam a sua rápida recuperação quando submetida a grandes

deformações. A borracha pode ser reforçada com outros materiais, como, rayon, nailon, poliéster, resultando em materiais de ótima resistência e flexibilidade. Ao ser combinada com metais, gera produtos que aliam a resistência e elasticidade da borracha à rigidez dos metais.<sup>12</sup>

A borracha, sob os seus diversos tipos, pode ser encontrada numa infinidade de produtos, utilizados pela indústria automobilística (pneus, câmaras de ar, batedores, coxins, guarnições, retentores, etc.); hospitais (catéteres, garrotes, luvas cirúrgicas, próteses, etc.); brinquedos (balões, máscaras, bonecos moldados, estilingues, etc.); vestuário (elásticos diversos, tecidos emborrachados, meias, etc.); calçados (solados, adesivos, etc.); serviços (luvas isolantes, luvas domésticas, isolantes diversos, etc.). Pode-se concluir pela sua ampla utilização, a borracha se transformou num item indispensável ao cotidiano do ser humano.<sup>12</sup>

### **1.1.2. Breve Histórico da Borracha**

A borracha era uma substância totalmente desconhecida do Velho Mundo até o descobrimento das Américas. Não existe registro algum de seu conhecimento antes da descoberta de Cristóvão Colombo. Paralelamente, os aborígenes das Américas naquela época já faziam uso, embora primitivo, da borracha. Colombo, na sua segunda viagem à América (1493 – 1496), juntamente com sua tripulação, foi o primeiro europeu a ver um artefato de borracha na forma de bola, que era utilizada para brincar pelos então nativos do Haiti.<sup>13</sup>

Na América tropical havia e ainda há em grande quantidade espécies de árvores cujos troncos, quando intencionalmente ou acidentalmente cortados, expelem um látex branco-leitoso que levou a curiosidade dos nativos. O nome “caoutchouc” é derivado das palavras de índios sul-americanos e significa lágrimas ou gotejar para “caa” e madeira para “ochu”, significando assim madeira que chora. Algumas tribos usavam também a palavra “hheve” da qual se deriva o nome “*Hevea*”, e por final o nome *Hevea brasiliensis* que passou a designar esta árvore tão difundida na Amazônia brasileira. A título de etimologia, a palavra “caucho” é utilizada em espanhol para designar borracha, e em português existe a palavra *recauchutagem* com a mesma origem. Já o termo *borracha* em português e em espanhol designava os antigos odres de vinho que eram feitos de couro. Com o advento do látex da *Hevea*, este passou a ser utilizado na confecção de tais odres, e desta forma o nome borracha passou em português a designar o látex<sup>14</sup>.

Os europeus gradativamente foram descobrindo uma série de utilizações que os aborígenes davam a este extraordinário material. Entre outras, eles espalhavam o látex sobre suas roupas para torná-las impermeáveis, usavam moldes de argila sobre os quais moldavam espécies primitivas de botinas, moldavam também vasilhames flexíveis e seringas para armazenamento de líquidos.<sup>15</sup> O costume indígena de construir seringas na forma de pêra com um canudo no gargalo, pelo qual saía o líquido que nela era inserido, fez com que os portugueses dessem o nome àquela árvore de “pau de seringa” passando depois a “seringueira”, sendo o seringueiro, o extrator do látex nas florestas da região.<sup>16</sup>

Graças aos franceses Charles Marie de La Condamine e François Fresnau um grande impulso na utilização da borracha foi obtido. La Condamine em 1736 foi ao Peru numa expedição para medir o meridiano terrestre. Em relatório dirigido à Academia de Ciências em Paris, o pesquisador referiu-se a uma árvore denominada *heve* pelos indígenas e *cahuchu* pelos mainas que habitavam as margens do Amazonas. Seus relatos informam os vários usos dessa resina que faziam os índios da região: figuras de animais, bolas, sapatos impermeáveis, seringas para depósitos de líquidos e outros. Já François Fresnau (1703-1770), cumprindo com suas atribuições de engenheiro, foi enviado à Guiana Francesa para reconstruir as fortificações de Caiena, e lá descobriu a árvore da borracha, fazendo o sangramento desta. Em 1751 apresentou um trabalho à Academia Real de Ciências sobre a *Hevea*.

O continente Europeu estava enfrentando sérias dificuldades na utilização da borracha, pois o látex não se conservava líquido, coagulando logo após a sangria e conseqüentemente não podia ser utilizado distante do local de extração. Entretanto, ainda no século XVIII Fresnau e os químicos franceses Macquer e Harissant em conjunto, começaram a pesquisar solventes que tornavam a goma coagulada em líquida novamente, o que favorecia a utilização remota. Eles descobriram que terebentina e éter eram eficazes, e então prosseguiram uma série de experiências bem sucedidas na impermeabilização de tecidos empregnando-os com uma solução de borracha. A partir desta técnica, uma série de trabalhos foram desenvolvidos na França, com o objetivo de conseguir materiais elásticos e impermeáveis. Em 1803 a primeira fábrica de artigos de borracha foi construída em Paris, para produzir peças elásticas utilizadas em ligas e suspensórios.

Assim como na França, também outros países da Europa logo perceberam as possibilidades de utilização da borracha. Em 1780 Juliaans, apud em Hills,<sup>13</sup> publicou o primeiro livro exclusivamente dedicado à borracha, em Utrech, Países Baixos, que recebeu o nome de “*Dissertatio Chemica Inauguralis de Resina Elástica Cajennensis*. A

primeira patente de um artigo de borracha é a inglesa BP 1751/1790 e tem como autores W. Roberts e W. Dight.<sup>13</sup> Joseph Priestley em 1770 introduziu o termo inglês “rubber” para designar borracha, ao recomendar a utilização desta para apagar marcas de lápis (anteriormente se utilizava miolo de pão umedecido), numa operação de esfregar que em inglês chama-se “rub out”.

Os produtos de borracha apresentavam principalmente dois problemas que muito prejudicavam seu uso. O primeiro era o fato da borracha ser pegajosa à temperatura ambiente e o segundo, era o comportamento plástico que aumentava sensivelmente com o aumento da temperatura ambiente, ou seja, no verão o material feito de borracha se deformava permanentemente ao receber um esforço mecânico. O processo que levou a superar essas deficiências se deve principalmente à descoberta da vulcanização com o trabalho de três pesquisadores: Nathaniel Hayward, Thomas Hancock e Charles Goodyear.

## **1.2. Degradação**

Degradação em polímeros é qualquer reação química destrutiva, que pode ser causada por agentes físicos e/ou químicos. A degradação causa uma modificação irreversível nas propriedades dos materiais poliméricos, sendo evidenciada pela deterioração destas propriedades, incluindo o aspecto visual dos polímeros. Geralmente as reações de degradação são indesejáveis. Isto é, procura-se alta durabilidade, ou vida útil elevada. As reações de degradação poderão ser benéficas para os casos de rejeitos poliméricos não recicláveis, por contaminação ou por inviabilidade econômica.<sup>17</sup> Também são úteis as reações induzidas de degradação que ocorrem nos processos mecano-químicos de mastigação da borracha natural.<sup>18</sup>

Os tipos de degradação são geralmente analisados pelos seguintes aspectos:

a) Em relação à severidade da degradação pode ser classificado em superficial e estrutural. Na degradação superficial há alteração do aspecto visual do material polimérico e principalmente da sua cor, enquanto que na degradação estrutural há alterações das propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, etc., comprometendo o desempenho estrutural do material polimérico.

b) Em relação aos mecanismos gerais das reações de degradação pode ser classificado em degradação com ou sem cisão da cadeia principal do polímero. Na degradação sem cisão da cadeia principal pode ocorrer a formação excessiva de ligações

cruzadas,<sup>19</sup> a substituição ou a eliminação de grupos laterais e reações entre os próprios grupos laterais, incluindo ciclização, etc. Na degradação com cisão da cadeia principal do polímero, ocorre uma redução drástica da massa molar média das cadeias poliméricas<sup>20</sup>, que acontece de forma aleatória ou de forma inversa ao processo de polimerização, denominado despolimerização.

c) Em relação ao local de atuação dos agentes de degradação considera-se três casos distintos: degradação causada pelo processamento do polímero, pelas condições de serviço e após o uso do material polimérico.

d) Em relação aos tipos de agentes ou fatores causadores da degradação ela pode ser classificada como química, física e biológica. Na degradação física os agentes podem ser a radiação solar e outras radiações, calor e atrito mecânico intenso. Os agentes químicos como a água, os ácidos, as bases, os solventes e outros produtos químicos, como o oxigênio, o ozônio e outros poluentes atmosféricos produzem a degradação química. Os agentes da degradação biológica são os microorganismos, tais como fungos e bactérias, e são de natureza química, sendo que os microorganismos são os agentes destes ataques químicos<sup>17</sup>.

e) Em relação aos processos responsáveis pela degradação dos polímeros a classificação das reações de degradação é separada nos seguintes tipos principais: degradação térmica, degradação mecânica, degradação química (incluindo oxidação), biodegradação, fotodegradação, degradação radiolítica, termoxidação, fotooxidação, degradação termomecânica, degradação mecanoquímica e fotobiodegradação.<sup>21</sup>

A degradação de um material polimérico pode ser causada por um ou mais agentes. Degradações com agentes combinados, normalmente a análise é mais complexa, sendo que estas são freqüentemente muito severas, um destes casos ocorre quando o calor atua como fator de aceleração nos processos fotodegradativos.<sup>21</sup>

A seguir será abordado o processo de degradação que interessa neste trabalho que é a degradação oxidativa.

### **1.2.1. Degradação Oxidativa**

Muitos polímeros são susceptíveis ao ataque do oxigênio durante a sua síntese, armazenamento, processamento e uso como produto final. Isto torna muito importante o processo oxidativo de degradação, que tipicamente ocorre pelas reações em cadeia, via

radicais livres. A importância da reação em cadeia deve-se ao fato de que o número de etapas de propagação iniciada em uma etapa simples de iniciação é frequentemente alta. Nestes processos, que deterioram gradativamente as propriedades dos polímeros, acontecem cisões e/ou ramificações nas cadeias poliméricas.

Algumas das reações mais importantes do processo de oxidação de polímeros são apresentados abaixo, e estas envolvem as etapas de iniciação, propagação e terminação, onde PH representa a molécula polimérica<sup>22</sup>.

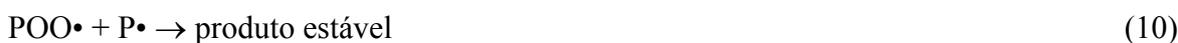
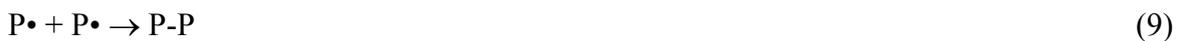
a) Iniciação, formação de radicais livres, P•



b) Propagação:



c) Terminação:



Radicais peroxila são formados a partir da reação entre radicais livres e moléculas de oxigênio (Reação 1). Estes, por sua vez, ao reagirem com as moléculas poliméricas formam hidroperóxidos e radicais nas cadeias poliméricas (Reação 2). Os radicais formados na cadeia polimérica, ao entrar em contato com moléculas de oxigênio, geram radicais peroxila macromoleculares (Reação 3).

Nas reações de propagação, novos radicais peroxila na cadeia polimérica, bem como radicais poliméricos serão gerados (Reações 4 a 8). Para muitos polímeros, as

reações de terminação 10 e 11 são determinantes, devido à presença de alta concentração do radical alquilperoxila ( $\text{POO}\cdot$ ) no sistema. As reações de terminação 9 a 12 são promovidas em baixas pressões de vapor ou em altas taxas de iniciação onde é determinante a difusão do oxigênio dentro do sistema.

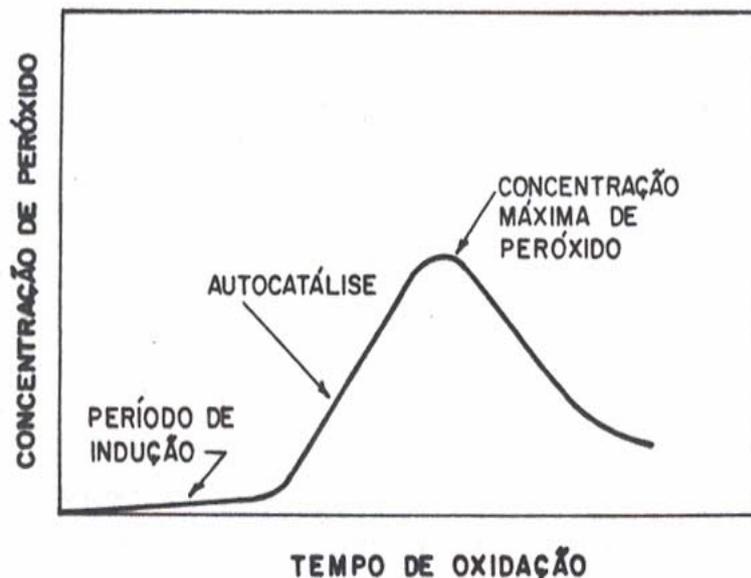
Na termoxidação, as reações 1 e 6 são catalisadas pela ação do calor, pelos resíduos metálicos ou outros contaminantes, e pelo atrito mecânico durante o processamento, mas em geral são muito lentas na ausência destes agentes.

As diferenças entre os comportamentos degradativos dos polímeros devem-se principalmente aos tipos de ligações, aos tipos de grupos químicos e aos tipos de cadeias presentes na estrutura polimérica, além da presença de impurezas. Nos polímeros, a presença de traços de metais, que podem ser provenientes de impurezas, de resíduos de catalisadores ou dos equipamentos empregados no processamento podem acelerar as reações de iniciação (reações 2 e 3) devido as reações de oxi-redução (reações 13-14) dos hidroperóxidos presentes com formação de radicais propagadores da reação de oxidação em cadeia (reações 4-8). As reações de decomposição de hidroperóxidos podem ser induzidas por metais (reações 13 e 14).



A velocidade dos processos oxidativos, além da influência das características estruturais dos polímeros, depende de variáveis externas como o tempo de absorção de oxigênio, da concentração de oxigênio no meio, da pressão e da temperatura. Os processos oxidativos também apresentam períodos de indução, são autocatalisados e podem ser inibidos ou retardados com aditivos.<sup>22</sup>

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 (Figura 4). Deve-se salientar que o aumento de temperatura ocasiona um aumento na velocidade de absorção de oxigênio.<sup>23</sup>



**Figura 4.** Diagrama de produção de peróxidos.<sup>23</sup>

A reação de degradação de polímeros iniciada pelo ataque direto do oxigênio molecular ao polímero é chamada auto-oxidação. Entretanto, como resultado da baixa taxa de geração de radicais livres em algumas condições de trabalho, a velocidade de oxidação dos polímeros pode ser muito baixa. A iniciação do processo de oxidação com a formação de radicais poliméricos, na presença do oxigênio, pode ser principalmente promovida ou acelerada pela ação da luz na região ultravioleta (UV) ou do calor. Nestes casos, ocorrem os mais importantes processos de degradação na presença do oxigênio que são denominados, respectivamente, fotoxidação e termoxidação.<sup>17, 22, 23</sup>

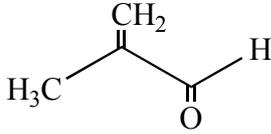
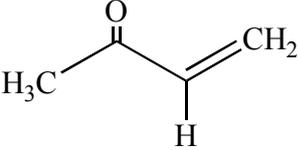
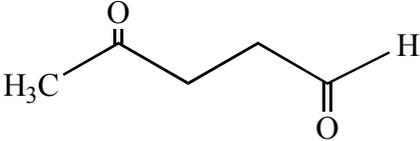
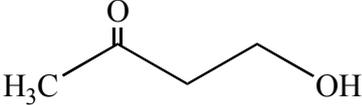
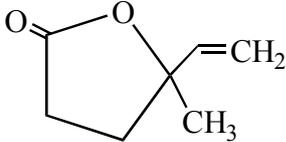
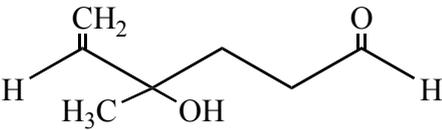
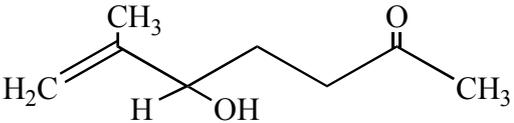
O processo fotoxidativo tem caráter auto-acelerativo mais acentuado em relação ao termoxidativo, uma vez que os grupos cromóforos incorporados no polímero durante a síntese ou o processamento absorvem muito mais a luz UV do que o polímero original. A iniciação do processo de fotoxidação consiste principalmente da decomposição destes grupos cromóforos, principalmente por causa da alta velocidade de iniciação da fotoxidação provocada por este mecanismo, mesmo na temperatura ambiente. O caráter autocatalítico da fotoxidação não é geralmente observado em experimentos.<sup>17, 22</sup> A formação de radicais livres no processo termoxidativo depende exclusivamente da absorção do oxigênio e da reação direta do oxigênio molecular com o polímero, sendo que há uma grande influência da temperatura neste processo. O mecanismo de termoxidação também inclui a reação de conversão dos radicais livres (alquila e arila) em radicais peroxila, que é a principal reação de consumo de oxigênio.<sup>22</sup>

Desde 1912, sabia-se que os grupos mais reativos formados na borracha durante a oxidação eram os grupos peróxidos. No caso do poli (1,4-*cis*-isopreno), a reatividade química e a hidroperoxidação são maiores no grupo metila.

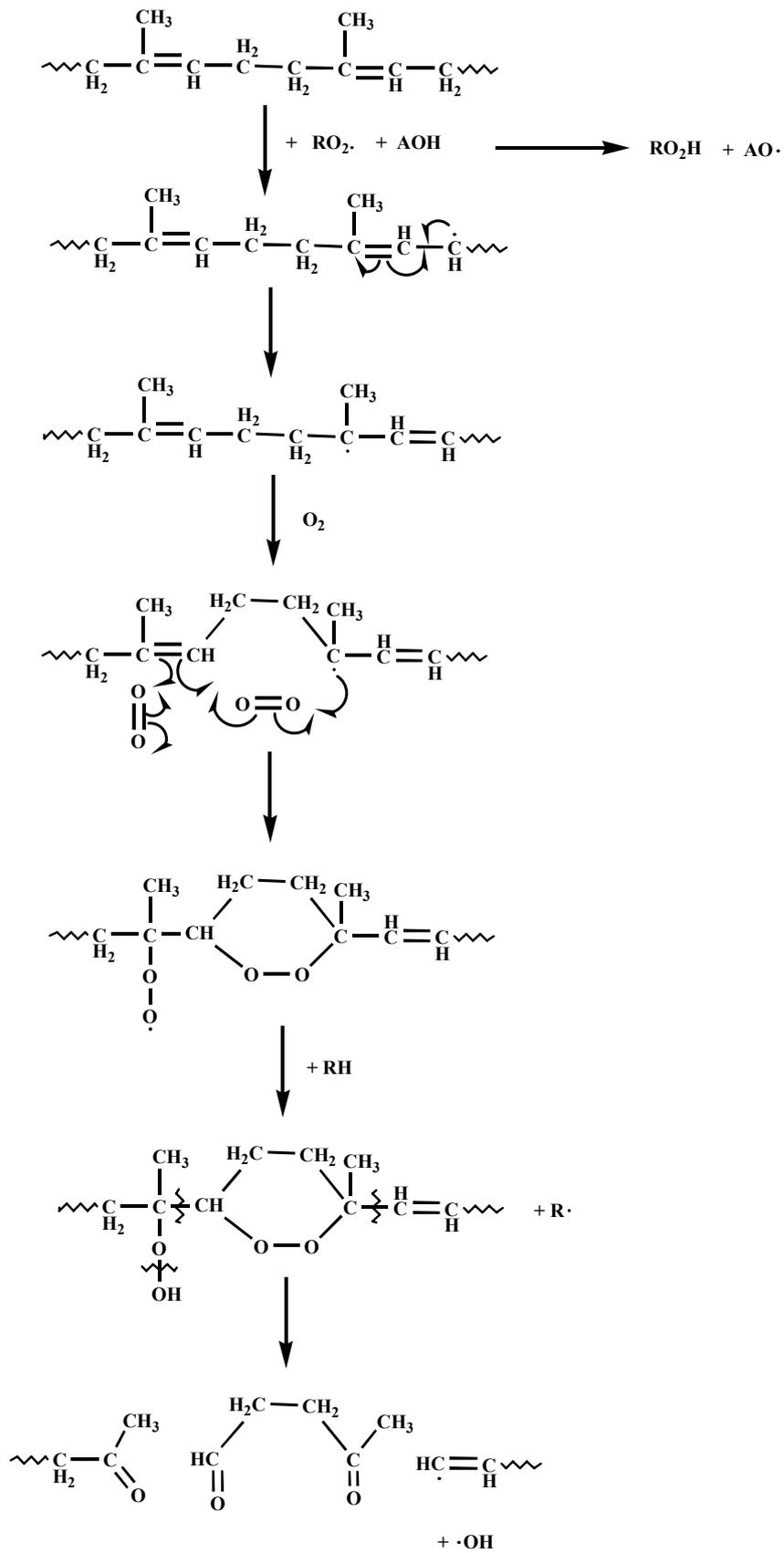
Esses hidroperóxidos são muito instáveis e facilmente dissociam-se em radicais livres, os quais se propagam na borracha pelo mecanismo em cadeia de radical livre chamado de autoxidação.

O comportamento cinético da degradação do poliisopreno é similar ao de olefinas simples, porém com algumas etapas adicionais nas reações de propagação das cadeias, devido à ocorrência de ciclização de radicais peróxidos via adição às ligações duplas vizinhas do poliisopreno. Durante a degradação térmica do poliisopreno ocorre formação de produtos voláteis. Na Tabela 1 estão apresentados os principais produtos liberados durante o aquecimento a 100 °C do poliisopreno sintético.<sup>24,25</sup>

**Tabela 1.** Autoxidação do poliisopreno. Principais produtos voláteis resultante da cisão da cadeia polimérica.<sup>24</sup>

Produtos de Oxidação	Fórmula
<b>Metacroleína</b>	
<b>Metilvinil cetona</b>	
<b>Levulinaldeído</b>	
<b>4-Hidroxi-2-butanona</b>	
<b>4-Metil-4-vinil-butirolactona</b>	
<b>4-Hidroxi-4-metil-5-hexenal</b>	
<b>5-Hidroxi-6-metil-6-hepteno-2-ona</b>	

A figura 5 representa o processo de degradação no poliisopreno. Durante o tempo de utilização de um polímero, a degradação termo-oxidativa ocorre com a polimerização, estocagem, composição e moldagem de artigos plásticos e uso final. A radiação e o calor conduzem a quebra da cadeia do polímero e concomitante formação de dois radicais livres. Esses radicais livres usualmente reagem primeiro com o oxigênio para formar radicais peróxidos e estes abstraem um átomo de hidrogênio de uma segunda cadeia do polímero.<sup>26</sup>



**Figura 5.** Processo de degradação no poliisopreno *via* mecanismo de radical livre.<sup>27</sup>

Conforme representado na Figura 5, um evento ocorre na iniciação com a formação de um grupo peróxido altamente reativo ( $RO_2\bullet$ ) e a regeneração de um radical livre. O peróxido pode então quebrar-se originando dois novos radicais que podem abstrair hidrogênios da cadeia do polímero e causar a degradação. Por outro lado, essas reações da cadeia conduzem à oxidação do polímero e redução de sua massa molar. A degradação é observada através de mudanças na cor e na aparência da superfície bem como a simultânea perda das propriedades físicas.

### 1.3. Poliisopreno Sintético (PIS)

A maioria dos tipos de borrachas sintéticas representam tentativas do homem para reproduzir ou melhorar o comportamento físico da borracha natural.<sup>24</sup> Como a investigação química da composição da borracha natural detectou que esta era constituída de unidades repetidas de isopreno, surgiu a idéia de se produzir sinteticamente uma réplica química do polímero natural. Embora já se houvesse conseguido polimerizar o isopreno desde o final do século passado, o maior problema consistia em fazê-lo de modo regular, o que se tornou viável com a descoberta dos catalisadores Ziegler-Natta ( $CCl_4+Ti$ ). Assim surgiu o poliisopreno, elastômero estereoespecífico, também chamado de borracha sintética.<sup>28</sup>

Somente o poliisopreno sintético (PIS) se aproxima da composição química da borracha natural, pois sua estrutura predominante é poli-1,4-*cis*-isopreno.

O PIS possui propriedades similares às da borracha natural, embora, na prática, existam variações determinadas principalmente pelo teor do isômero *cis*.

Com efeito *cis* existem dois tipos básicos de PIS:<sup>28</sup>

- O de “baixo *cis*”, com 86-92% do isômero, produzido com catalisador tipo álcool-lítio;
- O de “alto *cis*”, com 96-98% do isômero, obtido com catalisador tipo Ziegler-Natta.

O PIS é mais econômico para processar, apresentando cor mais clara, maior uniformidade e maior índice de pureza. Sua síntese foi relatada pela primeira vez em 1954. Na época foram usados catalisadores de coordenação Ziegler-Natta. Outros relatos sobre a

síntese da borracha isoprênica apareceram em 1955. Ambos os poliisoprenos foram polimerizados em solução e tem mais de 90% de estrutura *cis*. As borrachas comerciais atuais são produzidas com sistemas de catalisadores semelhantes.<sup>28</sup>

Devido ao elevado grau de estereoregularidade nas borrachas isoprênicas sintéticas, a cristalinidade é observada nos polímeros sob certas condições. Contudo a velocidade de cristalização nas borrachas sintéticas é muito mais lenta do que no elastômero natural. Em geral a massa molar média do poliisopreno sintético é inferior à da borracha natural, embora devam ser consideradas as diferenças entre árvores, regiões, condições de armazenamento do látex e a presença de gel.<sup>28</sup>

As propriedades do poliisopreno sintético serão tanto mais semelhantes às da borracha natural, quanto mais a proporção do *cis* 1,4 se aproximar do teor deste isômero no produto natural. Nestas circunstâncias, o produto sintético pode substituir a borracha natural em alguns manufaturados, porém, são inferiores para luvas cirúrgicas, preservativos, pneus de automóveis, caminhões, aviões e revestimentos diversos.<sup>29</sup>

#### **1.4. Antioxidantes**

Oxidação de elastômeros é um sério problema. Durante o processo de envelhecimento pequenas quantidades de oxigênio são absorvidas por borracha natural, sintética ou vulcanizada. Isso provoca uma considerável mudança em suas propriedades físico-mecânicas. Conseqüentemente é necessário adicionar antioxidantes para proteger a borracha da degradação oxidativa.<sup>30</sup>

Antioxidantes têm um grande efeito na oxidação da borracha. Antioxidantes eficientes, em uma pequena quantidade de aproximadamente 0,001%, podem proteger a borracha contra a oxidação por um longo período de tempo.<sup>31</sup>

Os antioxidantes classificam-se segundo sua atuação para com os agentes degradantes por meio de um processo físico ou químico:

**Físicos:** São aqueles que têm a propriedade de migrar para a superfície, formando uma barreira física que protege o polímero da ação do oxigênio. Neste grupo estão as ceras microcristalinas, muito efetivas na proteção de artigos de borracha estáticas, isto é, não sujeitos à deformação. Nos artigos sujeitos à deformação dinâmica, esta proteção é falha, pois a película deverá se abrir por falta de elasticidade.

**Químicos:** São agentes de proteção que reagem com o agente agressor, o O<sub>2</sub>, impedindo a ação deste sobre o polímero. São divididos em dois grupos referindo-se à coloração que dão aos artefatos: manchantes e não manchantes. De um modo geral, os antioxidantes manchantes são amins secundárias, sendo estes mais eficientes do que os não manchantes, fenólicos.<sup>32</sup>

Antioxidantes naturais foram isolados da *Hevea brasiliensis* no começo do século e foram temas de alguns estudos.<sup>33</sup> Aminoácidos livres foram isolados do látex bruto de BN, mas a atividade estabilizante deles não foi estudada.<sup>34</sup> Também foram identificados fosfolípidios, aminoácidos, fenóis, tocotrienóis e betaínas como antioxidantes naturais em BN da *Hevea*.<sup>35</sup>

#### **1.4.1. Antioxidantes Sintéticos**

A estabilidade de um material polimérico que forneça proteção contra os agentes potencialmente nocivos à sua estrutura molecular tem como objetivo a manutenção das características previstas para o seu desempenho adequado. Assegura-se desta forma uma maior vida útil ao material polimérico, de acordo com os requisitos de suas aplicações.

A estabilização de um polímero é obtida pela prevenção e controle dos processos responsáveis pela degradação, que podem ocorrer durante a síntese, a composição, o processamento, e o uso final do artefato. Frequentemente, distingui-se a estabilização preventiva da estabilização por aditivação.<sup>36</sup>

Pode-se alcançar a estabilização de um material polimérico por métodos preventivos, também denominados métodos de estabilização interna. As medidas preventivas iniciais devem resultar na produção de um polímero mais estável, envolvendo desde a escolha dos monômeros de alta pureza necessários na síntese, até a utilização de processos especiais de polimerização, onde são minimizados os resíduos e as impurezas no interior do polímero.

Apesar da eficiência dos métodos preventivos de estabilização, o modo mais comum de garantir a estabilidade dos vários sistemas poliméricos, quando sujeitos aos diferentes agentes degradantes, é a estabilização por aditivação convencional ou estabilização externa. Esta consiste em incorporar substâncias que atuam como estabilizantes em sistemas poliméricos.

Dependendo de suas estruturas químicas e de suas condições de aplicação, os aditivos estabilizantes podem atuar de várias formas. De acordo com os mecanismos de atuação, os estabilizantes estão divididos nas seguintes classes:<sup>23</sup>

- a) antioxidantes primários;
- b) antioxidantes secundários (agentes de decomposição de hidroperóxidos) e desativadores de metais;
- c) agentes de ocultação (filtros);
- d) absorvedores de luz UV;
- e) capturadores de energia das moléculas excitadas (*quencher*).

A termoxidação de polímeros envolve reações em cadeia de diferentes radicais livres formados na etapa de iniciação.<sup>23</sup> Uma das maneiras de retardar este processo de degradação oxidativa é adicionar no sistema, estabilizantes adequados que irão reagir com os radicais livres  $\text{POO}\cdot$  e  $\text{PO}\cdot$ . Os estabilizantes que agem desta maneira são classificados como antioxidantes primários ou terminadores de cadeia.<sup>22,37</sup> Os antioxidantes primários podem reagir com os radicais livres por adição ou combinação, por transferência de elétrons, ou mais frequentemente por transferência de hidrogênio. Assim, são classificados respectivamente em capturadores de radicais livres, doadores de elétrons ou doadores de hidrogênio.<sup>22,37</sup> Estão dentro desta classificação os antioxidantes do tipo amina, que são os mais efetivos na borracha além de serem manchantes e colorantes. Exemplo desses antioxidantes são os produtos de condensação cetonas-aminas, como a diaril-diamina e a diaril-amina, os quais são mais baratos e garantem uma boa proteção térmica.

Os antioxidantes do tipo fenólico são menos corantes que as aminas. São do tipo, alquilas de hidroquinonas, fenóis estericamente impedidos, bis-fenóis e fenóis polinucleares. Os antioxidantes doadores de hidrogênio, também denominados de estabilizantes térmicos, assim como os fenóis estericamente impedidos, são os aditivos mais utilizados em vários sistemas poliméricos. Os fenóis polinucleares apresentam melhor desempenho, em altas temperaturas, que os monofenóis devido à sua baixa taxa de sublimação.<sup>37</sup> Um exemplo é a série de antioxidantes Irganox produzida pela CIBA-GEIGY,<sup>38</sup> Irganox 1076 ( $\text{C}_{35}\text{H}_{62}\text{O}_3$ ) e o Irganox 259 ( $\text{C}_{40}\text{H}_{62}\text{O}_6$ ). O mecanismo simplificado de atuação pela transferência de hidrogênio de um antioxidante primário (AH) envolve as Reações 15 e 16.



A inibição envolve a transferência do átomo de hidrogênio do AH para o radical alquilperoxila, porque a sua velocidade de formação é determinante. O radical do antioxidante formado na Equação 15 (A•) desativa o radical POO• (Equação 16).

Uma classe importante de antioxidantes inclui aditivos que decompõem os hidroperóxidos em produtos estáveis, portanto atuam na etapa de iniciação do processo termoxidativo. Estes estabilizantes são conhecidos como antioxidantes secundários ou preventivos,<sup>39</sup> sendo amplamente utilizados como antioxidantes secundários ou agentes de decomposição de hidroperóxidos os seguintes aditivos: compostos orgânicos contendo fósforo (fosfitos e fosfonitos) e tioéteres. O mecanismo simplificado de atuação dos antioxidantes secundários é representado pela Reações 17 e 18, onde Ar representa o anel aromático do fosfito, R<sub>1</sub> representa o substituinte associado ao tioéter e POOH é um polímero com ligação hidroperóxido.

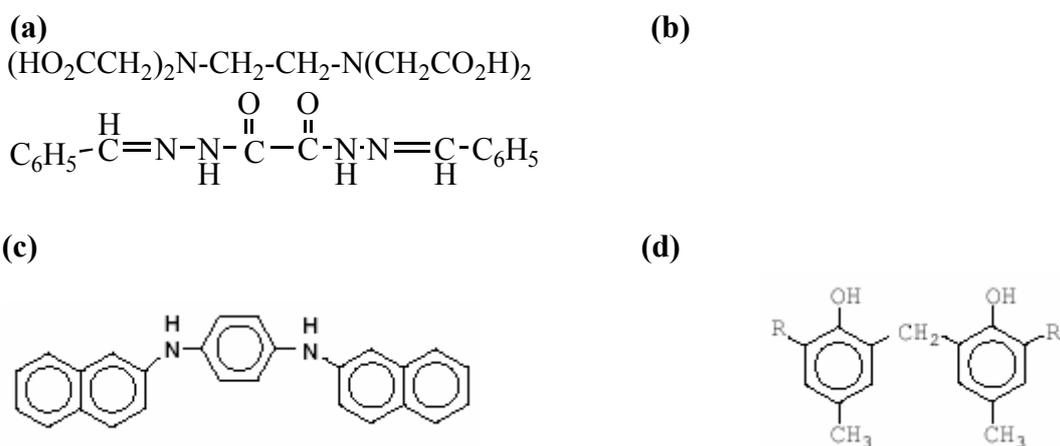


A Tabela 2 mostra as principais classes de antioxidantes secundários que inibem a oxidação na etapa de iniciação da termoxidação.

**Tabela 2.** Antioxidantes secundários.<sup>39</sup>

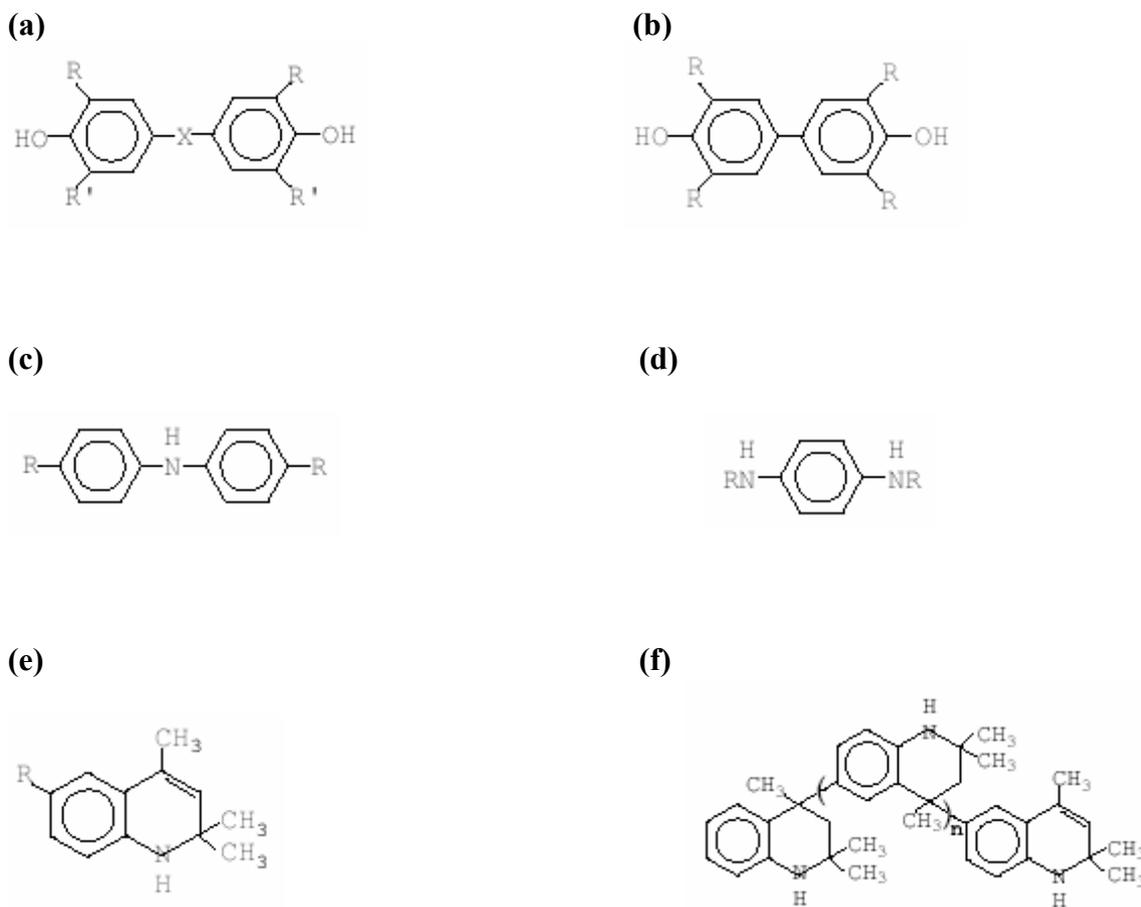
<b>Tipo</b>	<b>Forma de atuação</b>	<b>Compostos</b>
<b>Agentes de decomposição de peróxidos</b>	Inibe a oxidação na etapa de iniciação da oxidação.	Tiopropianatos, fosfitos de arila e alquila, ditiocarbamatos de zinco, xantatos de zinco, ditiofosfatos de zinco.
<b>Desativadores de íons metálicos</b>	Forma quelatos com os íons metálicos que catalizam a oxidação.	EDTA, oxalil bis (benzilideno-hidrazina), diamida de N,N'-di-β-naftil-p-fenileno.
<b>Inibidores de propagação da oxidação</b>	Atuam na etapa de propagação da oxidação.	Bis-hidroxibenzeno, dihidroxidibenzeno, aminadibenzeno.

Os mais efetivos desativadores de íons metálicos são os agentes quelantes e os compostos derivados da hidrazina e da hidrazona, capazes de formar quelatos metálicos muito estáveis ocupando os sítios de coordenação.<sup>22,39</sup> Suas estruturas estão representadas na Figura 6:



**Figura 6.** Antioxidantes derivados da hidrazina e hidrazona. a) EDTA b) oxalil bis (benzilideno-hidrazina) c) diamida de N,N'-di-β-naftil-p-fenileno d) 2,2'-metileno de bis(4-metil-6-terc-butil de hidroxibenzeno).

Os inibidores de propagação (Tabela 2) são agentes que interrompem os passos da propagação e reduzem consideravelmente a taxa de oxidação. A Figura 7 apresenta os antioxidantes comercialmente mais importantes que funcionam como inibidores de propagação.



**Figura 7.** Antioxidantes comerciais aminas e fenóis inibidores da propagação. (a) bis-hidroxi-benzeno (b) dihidroxidibenzeno (c) aminadibenzeno (d) diamina de p-benzeno (e) dihidroquinona (f) 2,2,4-tri-1,2-dihidro-trimetilquinona polimerizado.

Freqüentemente, a combinação sinérgica mais comum é misturas de antioxidantes que funcionam com diferentes mecanismos. Chama-se de sinergismo a ação cooperativa, protetora, e estabilizante de uma mistura de aditivos, de tal forma que o efeito total é maior que a soma dos efeitos independentes.<sup>40</sup> Por outro lado, sinergismo é também definido como um fenômeno em que a ação protetora de uma mistura é maior que a ação do componente mais efetivo, quando em concentração igual à concentração total dos componentes na mistura.<sup>41</sup> Esta última definição é universal e independente de como

ocorrem os processos e suas alterações, por isso será utilizada neste trabalho. Assim, são usadas combinações de agentes quelantes metálicos como inibidores de propagação em alguns elastômeros. Efeitos potencialmente sinérgicos são obtidos entre inibidores de propagação e ditiocarbamatos. Nos plásticos, os antioxidantes tipo sulfito como o ditiopropionato de dilaurila são utilizados com os antioxidantes fenólicos para se obter o efeito sinérgico.<sup>42</sup>

## **2. OBJETIVO PRINCIPAL**

Este trabalho tem por objetivo investigar as frações obtidas do látex durante o tratamento de purificação, quanto ao possível efeito antioxidante no poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético (PIS).

### **2.1. Objetivo Específico**

Determinar a escala de eficiência antioxidante das frações abaixo através de medida do tempo de indução e da velocidade termo-oxidativa:

- i)* material obtido da primeira centrifugação (fase serum) (MAT 1);
- ii)* material obtido após centrifugação com o surfactante (MAT 2);
- iii)* centrifugado do látex da seringueira recém-colhido (CENT 1);
- iv)* centrifugado do látex da mangabeira recém-colhido (CENT 2);
- v)* extrato da mangabeira.

Acompanhar a cinética de degradação termo-oxidativa do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético com o antioxidante natural mais eficiente por termogravimetria.

Utilizar as técnicas de RMN e do Infravermelho para verificar se as diferenças estruturais estão intimamente correlacionadas com a atuação dos antioxidantes naturais da seringueira e da mangabeira.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. Materiais Utilizados

- Poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético (PIS) de massa molar média  $8 \times 10^5$  g/mol, 97% de conformação *cis* e densidade  $0,91 \text{ g/cm}^3$  foi proveniente da Aldrich Chemical Company e conservado em baixa temperatura ( $\sim -10^\circ\text{C}$ );

- Látex Natural (NR) Tipo I fornecido por: Indústria, Comércio e Prestação de Serviços proveniente da INDUCOMPRE em 19/09/2003.

##### 3.1.1. Solventes e Reagentes

- Clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) e tolueno ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ) provenientes da Merck com graus de pureza de aproximadamente 99%;

- Dodecil sulfato de sódio (SDS) [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ], adquirido da Fisher Chemical Company;

- Material obtido da primeira centrifugação (fase serum) (MAT 1);
- Extrato da mangabeira;
- Material obtido da centrifugação com o surfactante (MAT 2);
- Centrifugado do látex da seringueira recém-colhido (CENT 1);
- Centrifugado do látex da mangabeira recém-colhido (CENT 2).

### **3.1.2. Origem**

Os látices que originaram os CENT 1 e CENT 2 foram obtidos por sangrias realizadas em árvores de seringueira clone RRIM 600 e árvores de mangabeira plantadas a partir de sementes coletadas de espécimes locais, cultivadas na Fazenda de Ensino e Pesquisa da Faculdade de Ilha Solteira, localizada no município de Selvíria – Mato Grosso do Sul, nas coordenadas geográficas 22°22' S de latitude e a 51° 22' W de longitude, 335 m de altitude e mesmo tipo de solo.

As seringueiras foram plantadas com espaçamento de 5,0 m entre linhas e de 3,0 m entre plantas e as mangabeiras com 4,0 m entre plantas. Foram sangradas com corte meio espiral com ângulo de aproximadamente 45°. Atualmente, a fazenda dispõe de um plantio de 60 árvores de mangabeira, plantadas em 1987 e 200 árvores de seringueira, com aproximadamente 15 anos de idade. Na região predomina o clima de tipo Aw (tropical chuvoso), apresentando uma temperatura média anual de 25°C e uma precipitação total anual de 1232 mm e umidade relativa média de 64,8%.

## **3.2. Metodologia**

### **3.2.1. Obtenção dos MAT's**

Foi utilizado o método descrito por Tangboriboonrat e col.<sup>43</sup> com algumas modificações. Centrifugou-se 120 mL de látex natural da borracha da seringueira durante 1 h com velocidade de 9000 rpm/min e refrigeração a (~ -4°C). Após esta centrifugação extraiu-se o soro (material da primeira centrifugação (MAT 1)). O soro foi em seguida substituído pelo mesmo volume de surfactante (solução de dodecil sulfato de sódio 1% m/v) nas mesmas condições anteriores, tendo-se o cuidado de, a cada centrifugação, substituí-lo pelo mesmo volume de SDS. Foram realizadas três centrifugações de 1 h a 9000 rpm/min. O material (MAT 2) utilizado neste trabalho foi o obtido da terceira centrifugação com o surfactante (Figura 8).

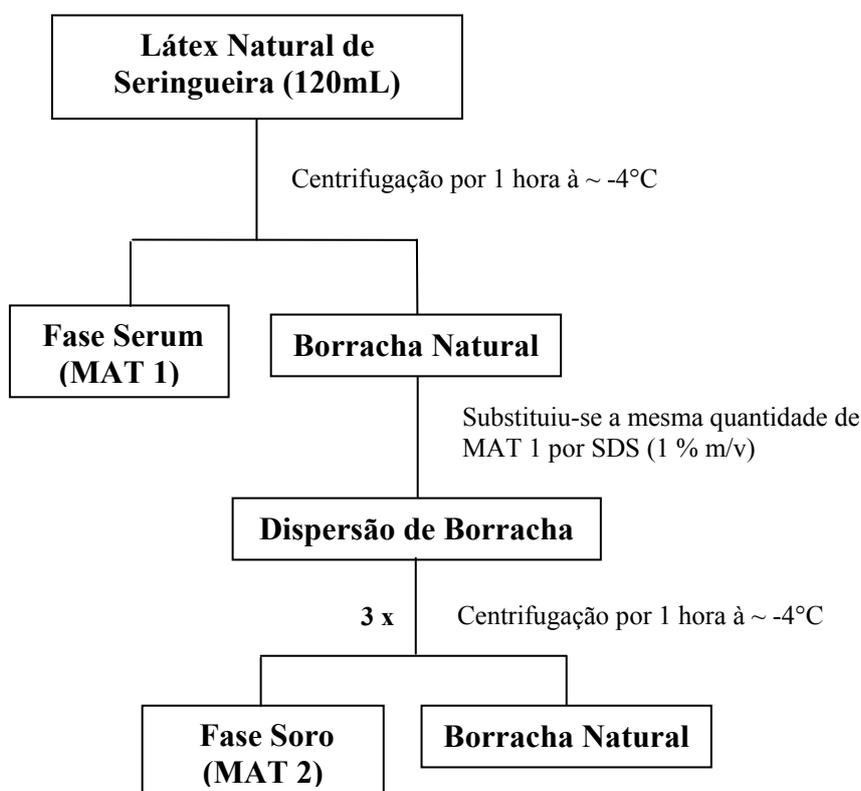
### **3.2.2. Obtenção dos CENT's**

Os centrifugados da seringueira e mangabeira cedidos por Marinho foram resultados da adição de mesma quantidade de SDS ao látex recém-colhido das respectivas

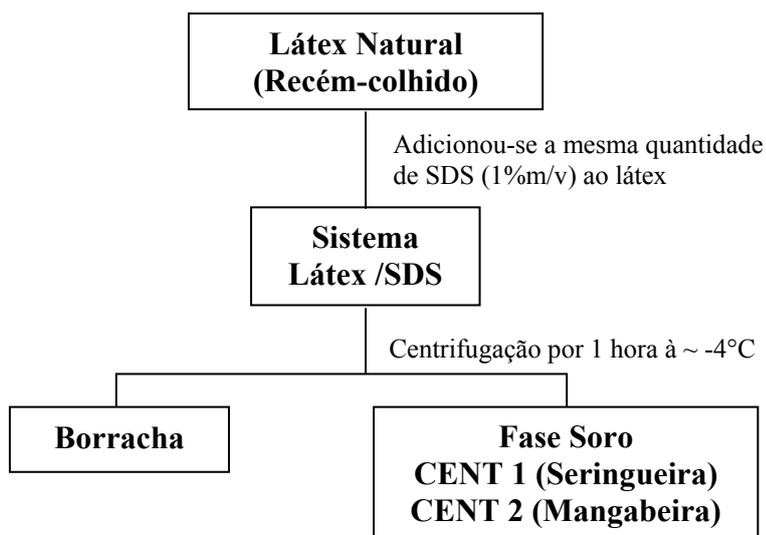
árvores. Foram submetidos à centrifugação nas condições descritas no item 3.2.1. O material-borracha foi descartado, ficando-se com o líquido (Figura 9).

### 3.2.3. Obtenção do Extrato de BN da mangabeira

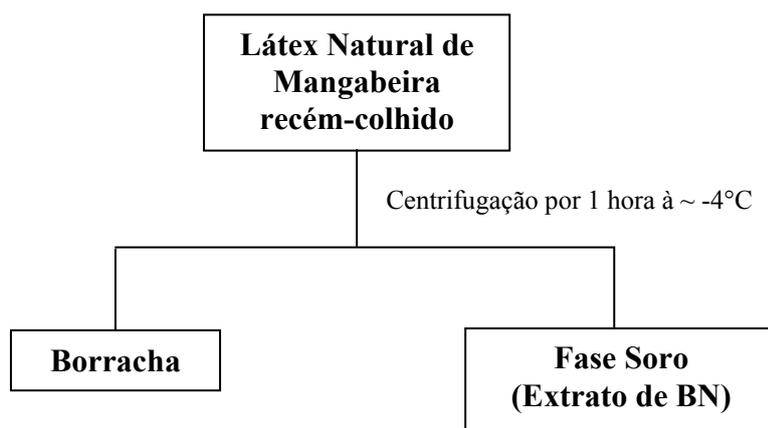
Centrifugou-se o látex recém-colhido da mangabeira durante 1 h à velocidade de 9000 rpm/min e refrigerado a ( $\sim -4^{\circ}\text{C}$ ). Descartou-se novamente a fase borracha, pois o material a ser estudado era o serum (Figura 10). Este material também foi cedido por Marinho.



**Figura 8.** Fluxograma do processo de obtenção do MAT 1 e do MAT 2.



**Figura 9.** Fluxograma das etapas de obtenção do CENT 1 e CENT 2.



**Figura 10.** Fluxograma da obtenção do extrato de BN da mangabeira.<sup>44</sup>

### 3.3. Preparação dos Filmes

Foram preparados filmes de PIS com espessuras  $60 \pm 8 \mu\text{m}$ , e dimensão 2,5 cm x 10,0 cm, na ausência e na presença dos seguintes materiais: MAT 1, MAT 2, CENT 1, CENT 2 e extrato de BN em concentrações variadas (1,0%, 2,0%, 3,0% e 5,0% m/m). Os materiais foram pesados e adicionados às soluções de borracha sintética em clorofórmio (2g/dL). As soluções foram homogeneizadas sob agitação constante por aproximadamente 8 horas e depositadas sobre filme de Teflon ajustado em suporte adequado. Durante todo o processo de obtenção, tanto as soluções utilizadas quanto os filmes foram protegidos da

luz. Os filmes foram secados à temperatura ambiente por aproximadamente 24 h para garantir a completa evaporação do solvente ( $\text{CHCl}_3$ ).

### **3.3.1. Determinação da Espessura dos Filmes**

A espessura dos filmes foi determinada através de um micrômetro da Mitutoyo com precisão de 0,01 mm e confirmada por absorção na região do infravermelho pelo acompanhamento da banda de absorção em  $1448\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao grupamento  $\text{CH}_2$ , usada como padrão interno.<sup>45,46</sup>

## **3.4. Estudo Espectroscópico**

Os filmes de PIS na ausência e na presença dos antioxidantes foram sujeitos a tratamento térmico numa estufa Model-19 da Thelco, à temperatura constante de  $140 \pm 1^\circ\text{C}$  em ar atmosférico. A degradação foi monitorada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho utilizando o equipamento FTIR-8300 da Shimadzu, aplicando-se a sistemática de aquecimentos sucessivos dos filmes por tempos variados. Acompanhou-se a evolução da banda de formação de hidroxila em  $3450\text{ cm}^{-1}$ , de formação de carbonila em  $1720\text{ cm}^{-1}$  e do consumo da ligação dupla através da banda de  $=\text{CH}$ , em  $835\text{ cm}^{-1}$ . A partir dos espectros obtidos foi feito o estudo cinético para possibilitar a comparação dos dados através do tempo de indução da reação de degradação e das constantes de velocidade de formação dos produtos ou do consumo da ligação dupla. Usou-se como padrão interno à banda de absorção em  $1448\text{ cm}^{-1}$ <sup>44,45</sup> para calcular os valores das absorbâncias relativas. O tempo de indução e os valores das constantes de velocidade apresentados são tomados como uma média da triplicata dos resultados calculados em cada experimento.

## **3.5. Estudo Termoanalítico**

### **3.5.1. Termogravimetria - TG**

Foram utilizados filmes de poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético na ausência e na presença de 2% de MAT 2. As curvas termogravimétricas dos filmes foram obtidas em equipamento da Shimadzu Corporation TGA-50. A energia de ativação durante a decomposição térmica dos filmes foi realizada utilizando cadinho de platina em atmosfera de ar sintético, fluxo de 50 mL/min nas taxas de aquecimento 8; 10; 15; 20; 25 e  $30^\circ\text{C}/\text{min}$

e velocidade de varredura de 10°C/min. A massa das amostras analisadas foi de 10 ± 0,5 mg. Para o cálculo das energias de ativação ( $E_a$ ) foi utilizado o método de Ozawa.<sup>47</sup>

### **3.6. Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ e $^1\text{H}$ (RMN)**

Os espectros de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  foram obtidos em equipamento Bruker Avance 500 MHz, com transformada de Fourier, funcionando a 125,7 MHz para  $^{13}\text{C}$  e 500 MHz para H. Para análise, as amostras foram solubilizadas em clorofórmio deuterado. O padrão utilizado foi TMS.

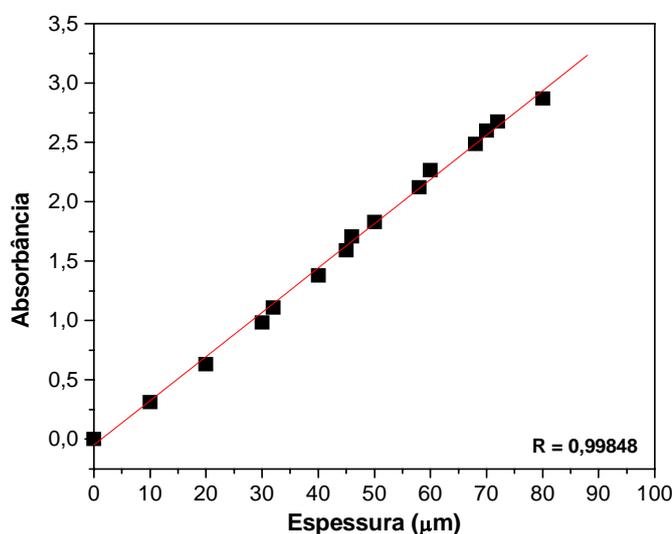
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Determinação da Espessura dos Filmes<sup>48</sup>

A espessura dos filmes é fator preponderante no que diz respeito à determinação do tempo de indução e das constantes de velocidade da reação térmica. Uma curva de calibração foi obtida a partir da absorbância dos filmes de PIS puro, por espectroscopia de infravermelho, mostrada na Figura 11. Filmes de diversas espessuras foram preparados e verificado o correspondente valor da absorbância da banda representativa do grupamento CH<sub>2</sub>. O autor observou que para os filmes de PIS com espessura entre 10 e 80 μm, a absorbância em 1448 cm<sup>-1</sup> segue um comportamento linear. O método não é sensível para uma espessura abaixo de 10 μm, nem acima de 80 μm. A equação obtida foi:

$$Y = 0,03729\xi, \text{ onde } \xi \text{ é a espessura do filme de PIS.}$$

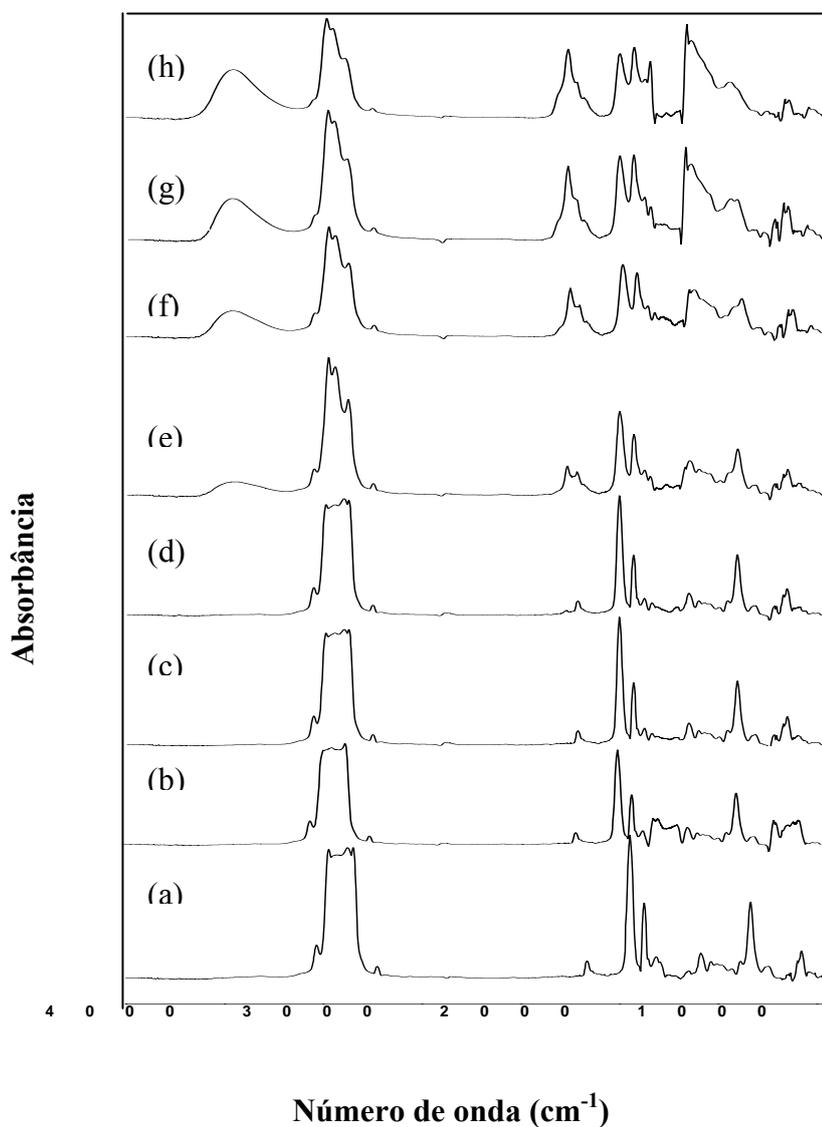
Nesse trabalho foi usado um valor da absorbância do referido pico (1448 cm<sup>-1</sup>) entre 2,0 até 2,5, o que corresponde a uma espessura do filme de 60 ± 8 μm.



**Figura 11.** Curva de calibração para determinação da espessura dos filmes de poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético.<sup>48</sup>

## 4.2. Estudo Espectroscópico na Região do Infravermelho – IV

O alto grau de insaturação do PIS favorece a ocorrência de inúmeras reações, sendo a mais significativa, a degradação oxidativa, por acarretar modificações drásticas nas propriedades físico-químicas do polímero. A degradação de elastômeros é observada mesmo em condições ambientais de luz e temperatura.<sup>49</sup> A Figura 12 mostra a evolução da degradação termo-oxidativa do PIS à 140°C, notando-se um aumento da banda em 3450  $\text{cm}^{-1}$ , referente à formação de hidroxila ( $\nu_{\text{OOH}}$ ),  $\nu_{\text{C=O}}$  e  $\nu_{\text{C-H}}$ .

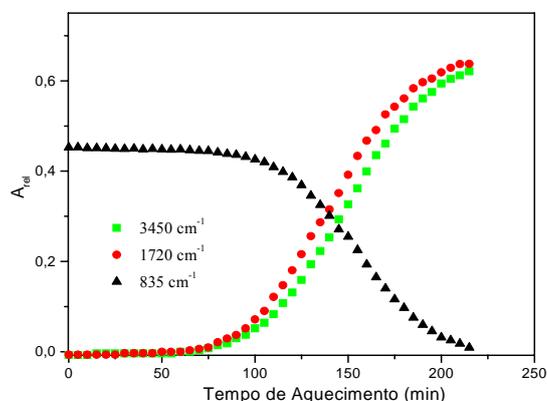


**Figura 12.** Espectros de infravermelho do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético durante o aquecimento à 140°C. (a) 0 min (b) 30 min (c) 60 min (d) 90 min (e) 120 min (f) 150 min (g) 180 min (h) 210 min.

Observa-se um aumento nas intensidades de bandas carbonilas ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ) e grupos hidroxilas ( $3450\text{ cm}^{-1}$ ) acompanhados pela redução na intensidade da banda da dupla ligação  $=\text{C-H}$  da cadeia do polímero ( $835\text{ cm}^{-1}$ )<sup>50</sup>. A banda em  $1720\text{ cm}^{-1}$  é característica de grupos carbonilados ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) e atribuída à formação de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Esta região parece ser mais apropriada ao estudo degradativo por apresentar picos mais intensos<sup>51</sup>.

### 4.3. Estudo Cinético da Degradação Térmica do PIS

O comportamento cinético da degradação térmica do PIS é apresentado na Figura 13.



**Figura 13.** Cinética de termo-oxidação a  $140^{\circ}\text{C}$  de filme de poli(1,4-*cis*-isopreno).

Durante a degradação térmica, podem-se observar três regiões distintas:

1) Uma região inicial onde a absorbância relativa da banda de  $835\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{C-H}}$ ) permanece constante, indicando a não ocorrência de quebra desta ligação, ou seja, não ocorrência de reação. Conclusão semelhante pode ser obtida pelo não aparecimento de produtos contendo OH e C=O ( $3450\text{ cm}^{-1}$  e  $1720\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente). A absorbância relativa destas duas bandas também permanece constante, no caso, em zero.

2) Uma segunda região, onde se observa diminuição da absorbância em  $835\text{ cm}^{-1}$  e um concomitante aumento nas intensidades das bandas em  $1720\text{ cm}^{-1}$  e  $3450\text{ cm}^{-1}$ . Esta etapa corresponde à quebra de cadeia e à conseqüente formação de produtos oxigenados.

3) Uma última região, onde a banda em  $835\text{ cm}^{-1}$  desaparece, indicando que não existe mais unidade isoprênica intacta. Ao mesmo tempo observa-se um patamar nas absorbâncias relativas em  $3450\text{ cm}^{-1}$  e  $1720\text{ cm}^{-1}$ , confirmando que a formação dos produtos oxigenados chegou ao seu limite<sup>52</sup>.

Em se tratando de uma reação de primeira ordem<sup>53</sup> para as cinéticas de consumo de =C-H (835 cm<sup>-1</sup>) e formação de OH (3450 cm<sup>-1</sup>) pode-se calcular a constante aparente de velocidade (k) e o tempo de indução (τ<sub>i</sub>) da reação, através do gráfico de ln (A<sub>∞</sub>-A<sub>t</sub>), quando o que está sendo monitorado é o produto da reação ou ln A<sub>t</sub>, quando se monitora a substância que está sendo consumida *versus* tempo de aquecimento. Para a formação de produtos contendo C=O (banda em 1720 cm<sup>-1</sup>) eleva-se o tempo ao quadrado monitorando-o com o valor da absorbância relativa da banda<sup>53</sup>. O valor da absorbância máxima, considerando a reação completa, e A<sub>t</sub> é a absorbância referente a cada tempo de aquecimento.

Aplicando-se o tratamento matemático aos dados da Figura 13 obtém-se a constante de velocidade aparente (k), que pode ser determinada diretamente pela inclinação das retas. O tempo de indução (τ<sub>i</sub>) pode ser calculado através das equações das retas<sup>55</sup>:

Para a banda de 3450 cm<sup>-1</sup>: 
$$\ln(A_{\infty} - A_t) = a - kt \quad (19)$$

$$\tau_i = \frac{a - \ln A_{\infty}}{k}$$

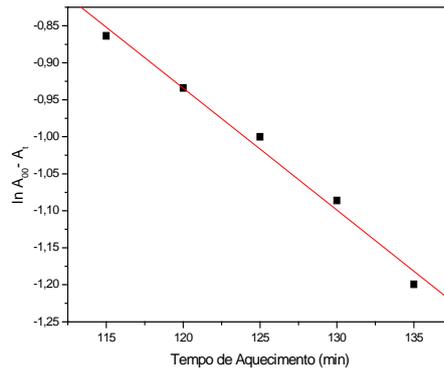
Para a banda de 1720 cm<sup>-1</sup>: 
$$A_t = a + kt^2 \quad (20)$$

$$\tau_i = (-a/k)^{1/2}$$

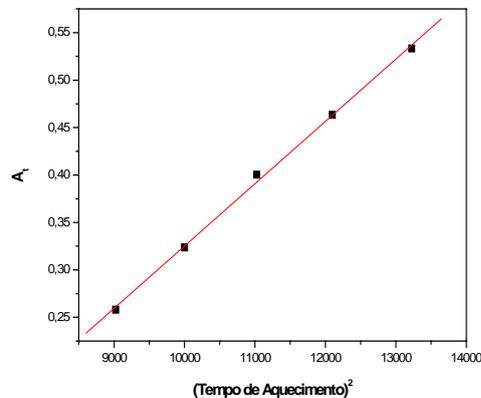
Para a banda de 835 cm<sup>-1</sup>: 
$$\ln A_{\infty} = a - kt \quad (21)$$

$$\tau_i = \frac{a - \ln A_0}{k}$$

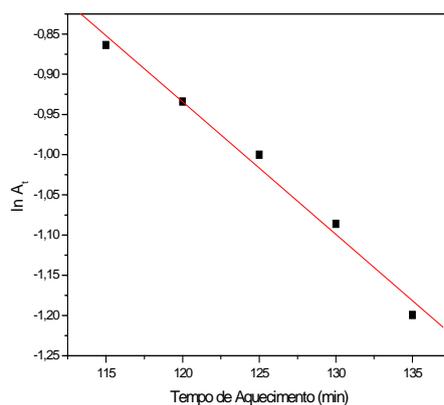
As Figuras 14-16 apresentam o exemplo da sistemática adotada para os cálculos de k e τ<sub>i</sub>, no caso de poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético.



**Figura 14.** Representação sistemática de cálculo aplicada para determinação dos parâmetros cinéticos da degradação termo-oxidativa do PIS (Banda em  $3450\text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura 15.** Representação sistemática de cálculo aplicada para determinação dos parâmetros cinéticos da degradação termo-oxidativa do PIS (banda em  $1720\text{ cm}^{-1}$ ).

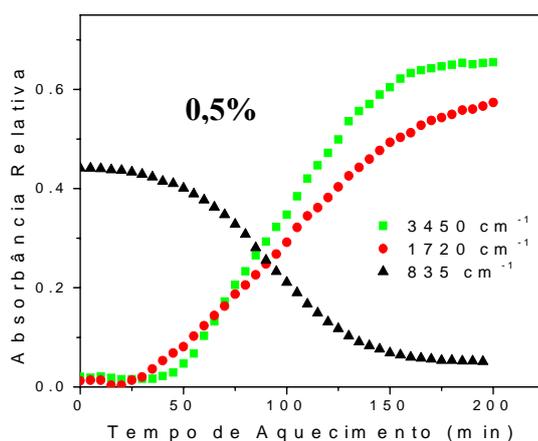


**Figura 16.** Representação sistemática de cálculo aplicada para determinação dos parâmetros cinéticos da degradação termo-oxidativa do PIS (banda em  $835\text{ cm}^{-1}$ ).

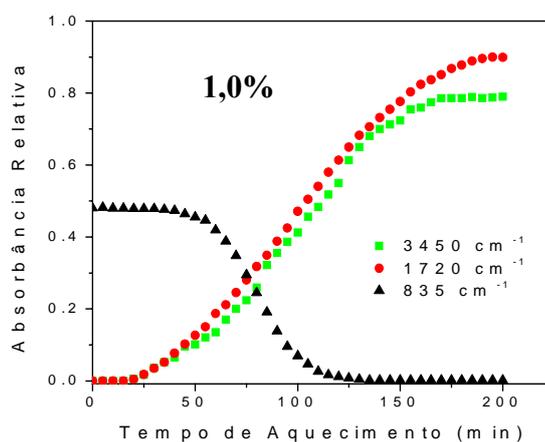
O tempo de indução obtido para a degradação do filme de poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético, calculado a partir das equações 19, 20 e 21 foi de 87 min.

#### 4.4. Estudo Cinético da Degradação Térmica do PIS com MAT 1

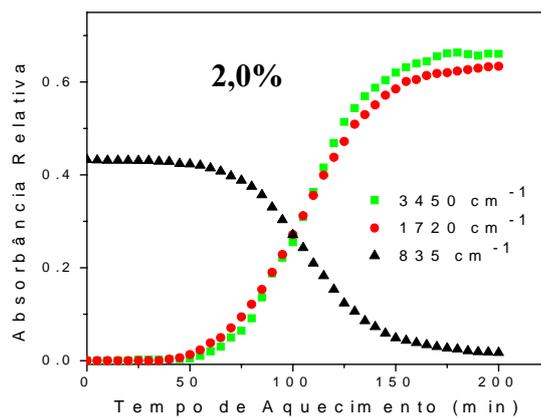
As Figuras 17-21 apresentam a evolução das bandas de formação de hidroxilas, carbonilas e consumo da ligação dupla do PIS na presença de 0,5%, 1,0 %, 2,0 %, 3,0 % e 5,0 % do MAT 1. Observa-se que as curvas são deslocadas para tempos de reação menores, o que indica uma degradação térmica mais rápida comparada com o comportamento apresentado pela degradação do PIS.



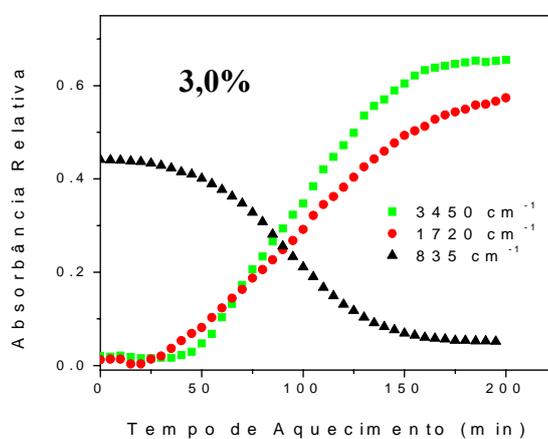
**Figura 17.** Cinética de termo-oxidação a 140 °C do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético na presença de 0,5% do MAT 1.



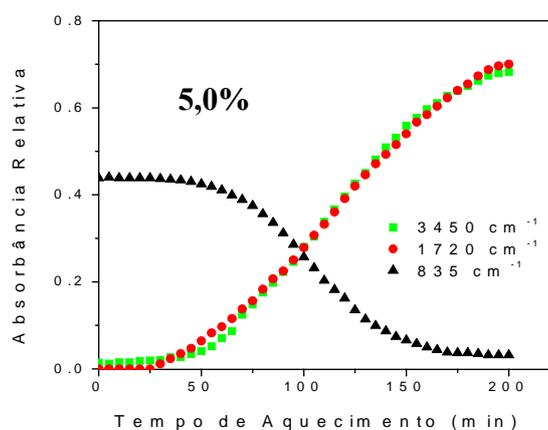
**Figura 18.** Cinética de termo-oxidação a 140 °C do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético na presença de 1,0% do MAT 1.



**Figura 19.** Cinética de termo-oxidação a 140 °C do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético na presença de 2,0% do MAT 1.



**Figura 20.** Cinética de termo-oxidação a 140 °C do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético na presença de 3,0% do MAT 1.



**Figura 21.** Cinética de termo-oxidação a 140 °C do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético na presença de 5,0% do MAT 1.

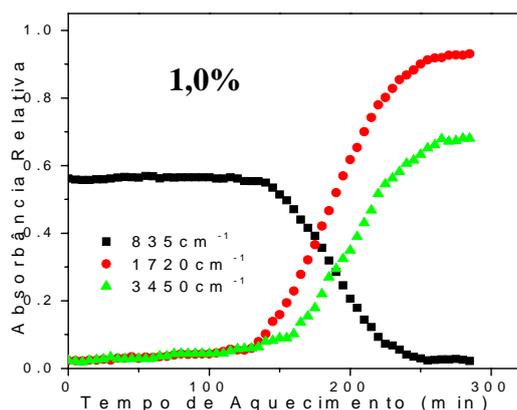
Os dados da Tabela 3 revelam que a presença do MAT 1 no PIS fez decrescer o tempo de indução, indicando uma possível ação pró-oxidante. As constantes de velocidade de formação de hidroxila e de consumo da ligação dupla permanecem praticamente na mesma ordem. A taxa de formação da carbonila não pode ser comparada com os outros, por ter cinética diferente.

**Tabela 3.** Parâmetros cinéticos da degradação termo-oxidativa do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético a 140°C na ausência e na presença do MAT 1.

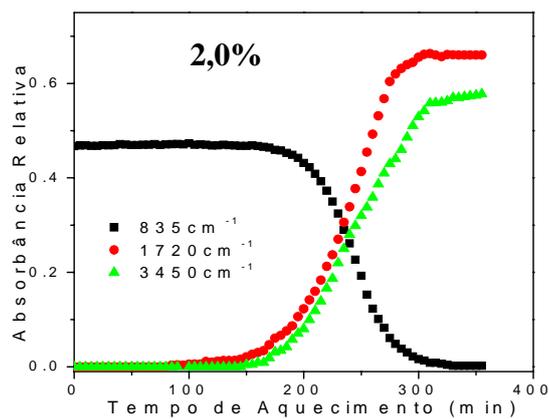
Amostras	Período de indução ( $\tau_i$ (min))				Constante Aparente de Velocidade (k)		
	3460 $\text{cm}^{-1}$	1720 $\text{cm}^{-1}$	835 $\text{cm}^{-1}$	$\tau_{\text{médio}}$	$k_{\text{OOH}} \times 10^2$ (min)	$k_{\text{C=O}} \times 10^5$ (min)	$k_{\text{C=C}} \times 10^2$ (min)
<b>PIS</b>	87,7	71,1	103,4	87 ± 8	1,7 ± 0,1	6,6 ± 0,3	1,7 ± 0,1
<b>PIS + 0,5%</b>	48,5	41,5	55,5	49 ± 5	1,9 ± 0,2	5,8 ± 0,4	1,9 ± 0,1
<b>PIS + 1,0%</b>	54,7	37,0	52,7	48 ± 6	2,0 ± 0,2	5,6 ± 0,3	2,0 ± 0,1
<b>PIS + 2,0%</b>	46,8	32,3	59,5	46 ± 3	2,3 ± 0,5	6,0 ± 0,6	1,8 ± 0,3
<b>PIS + 3,0%</b>	51,8	38,0	43,3	44 ± 1	2,5 ± 0,2	5,1 ± 0,3	2,1 ± 0,3
<b>PIS + 5,0%</b>	46,6	29,1	49,0	42 ± 9	2,2 ± 0,2	5,4 ± 0,1	2,0 ± 0,1

#### 4.5. ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO PIS COM O EXTRATO DA MANGABEIRA

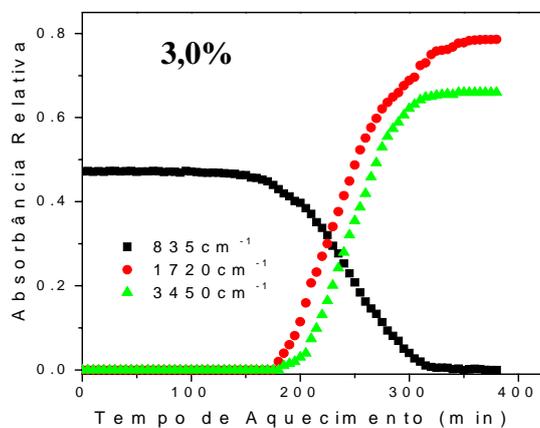
As Figuras 22-25 apresentam a evolução das bandas de formação de hidroperóxidos, carbonilas e consumo da lição dupla do PIS na presença 1,0 %, 2,0 %, 3,0 % e 5,0 % do extrato de BN (mangabeira). Observa-se que as curvas são deslocadas para tempos de indução consideravelmente maiores em comparação com o comportamento apresentado pela degradação com o MAT 1 (seringueira), podendo-se atribuir a este extrato a ação antioxidante. Esse resultado é devido à presença de proteínas e grupamentos lipídicos da mangabeira que favorecem uma maior estabilidade térmica ao PIS quando comparado ao material extraído da seringueira. Os grupamentos hidroxila formados durante a degradação termo-oxidativa provavelmente são estabilizados por essas espécies não isoprênicas. Antioxidantes naturais têm sido isolados da borracha natural desde o início do século passado e têm sido objeto de alguns estudos.<sup>54</sup> Feitosa e col.<sup>55</sup> comprovaram a ação antioxidante de materiais não isoprênicos sobre a degradação térmica da BN da maniçoba a 140°C. Um dos prováveis fatores para o melhor desempenho da mangabeira em relação à seringueira, está possivelmente relacionado com o solo onde aquela é cultivada (diferentes nutrientes). A seringueira que não foi plantada em solo previamente preparado.



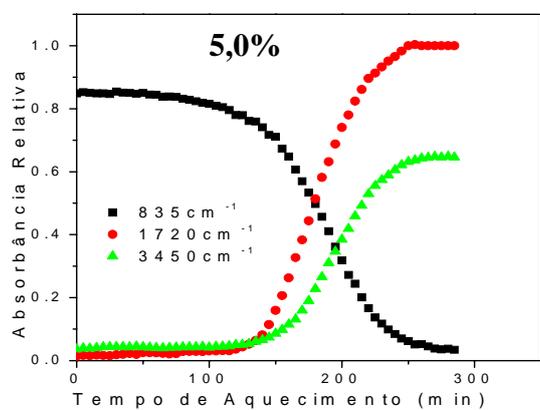
**Figura 22.** Cinética de termo-oxidação a 140°C do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético na presença de 1,0% do Extrato de BN da mangabeira.



**Figura 23.** Cinética de termo-oxidação a 140°C do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético na presença de 2,0% do Extrato de BN da mangabeira.



**Figura 24.** Cinética de termo-oxidação a 140°C do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético na presença de 3,0% do Extrato de BN da mangabeira.



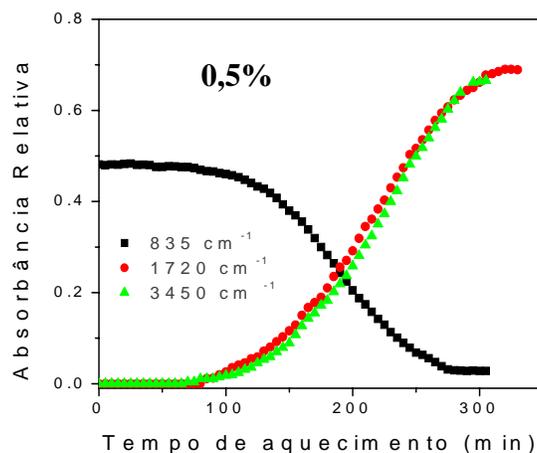
**Figura 25.** Cinética de termo-oxidação a 140°C do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético na presença de 5,0% do Extrato de BN da mangabeira.

**Tabela 4.** Parâmetros cinéticos da degradação termo-oxidativa do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético a 140°C na ausência e na presença do Extrato de BN da mangabeira.

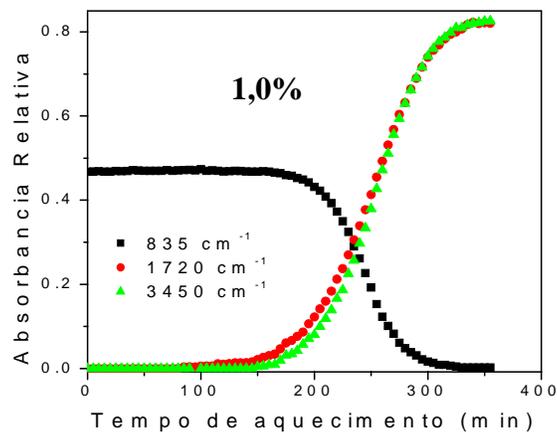
Amostras	Período de indução ( $\tau_i$ (min))				Constante Aparente de Velocidade (k)		
	3460 $\text{cm}^{-1}$	1720 $\text{cm}^{-1}$	835 $\text{cm}^{-1}$	$\tau_{\text{médio}}$	$k_{\text{OOH}} \times 10^2$ (min)	$k_{\text{C=O}} \times 10^5$ (min)	$k_{\text{C=C}} \times 10^2$ (min)
<b>PIS</b>	87,7	71,1	103,4	87 ± 8	$1,7 \times 10^{-2} \pm 0,1$	$6,6 \times 10^{-5} \pm 0,3$	$1,7 \times 10^{-2} \pm 0,1$
<b>PIS + 1,0%</b>	155,5	133,1	145,8	145 ± 7	$4,3 \times 10^{-3} \pm 0,1$	$1,2 \times 10^{-6} \pm 0,6$	$4,0 \times 10^{-3} \pm 0,2$
<b>PIS + 2,0%</b>	169,8	170,0	200,1	180 ± 5	$4,1 \times 10^{-3} \pm 0,2$	$1,1 \times 10^{-6} \pm 0,4$	$3,9 \times 10^{-3} \pm 0,1$
<b>PIS + 3,0%</b>	200,0	174,8	199,7	191 ± 10	$4,1 \times 10^{-3} \pm 0,2$	$1,0 \times 10^{-6} \pm 0,3$	$4,1 \times 10^{-3} \pm 0,1$
<b>PIS + 5,0%</b>	150,2	129,6	150,0	143 ± 12	$4,3 \times 10^{-3} \pm 0,2$	$1,1 \times 10^{-6} \pm 0,2$	$4,2 \times 10^{-3} \pm 0,6$

#### 4.6. ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO PIS COM MAT 2

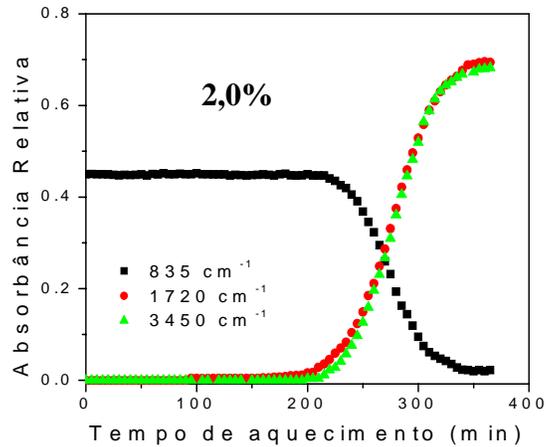
A partir das curvas das Figuras 26-30 e fazendo-se uso das equações 19-21, os parâmetros cinéticos ( $\tau_i$  e  $k$ ) foram determinados.



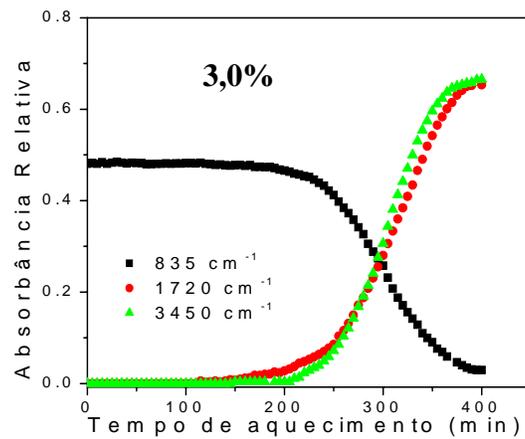
**Figura 26.** Cinética de termo-oxidação a 140°C do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético na presença de 0,5% do MAT 2.



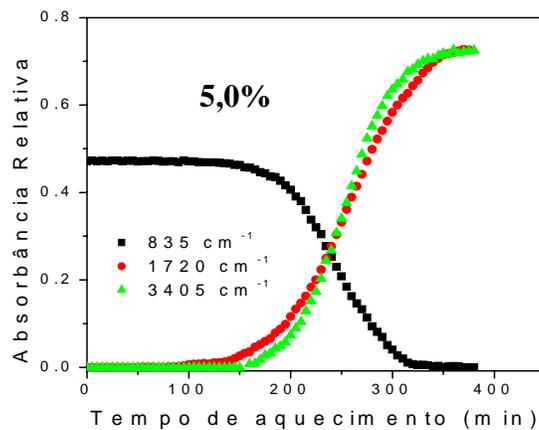
**Figura 27.** Cinética de termo-oxidação a 140°C do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético na presença de 1,0% do MAT 2.



**Figura 28.** Cinética de termo-oxidação a 140°C do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético na presença de 2,0% do MAT 2.



**Figura 29.** Cinética de termo-oxidação a 140°C do poli(1,4-*cis*-isopreno) na presença de 3,0% do MAT 2.



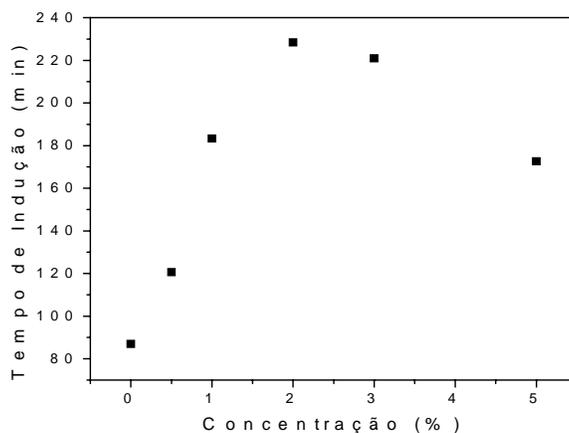
**Figura 30.** Cinética de termo-oxidação a 140°C do poli(1,4-*cis*-isopreno) na presença de 5,0% do MAT 2.

Constata-se, por meio dos valores apresentados na Tabela 5, que o PIS dopado com 0,5 % e 1,0 % do MAT 2 apresentou diminuição das constantes de velocidade para formação de hidroxila e de carbonila e para o consumo da ligação dupla. Parece que na concentração de 3,0% ocorre uma saturação do sistema, observando-se após esta concentração um efeito contrário quando comparados àqueles anteriores, pois o efeito estabilizante do MAT 2 tende a diminuir. Na concentração a 5,0 % o MAT 2 se mostra menos eficaz do que na concentração de 3,0%, que neste caso, seria a de efeito mais pronunciado. Pode-se concluir que a concentração do MAT 2 exerce efeito significativo sobre a degradação termo-oxidativa do PIS, uma vez que o tempo de indução da reação sofre um aumento para todas as percentagens. Proteínas presentes na borracha natural são removidas por deproteinização com enzimas proteolíticas e surfactantes.<sup>56</sup> A utilização do surfactante SDS no processo de obtenção do MAT 2 deve ter promovido uma retirada mais eficiente de componentes não isoprênicos contidos originalmente no látex, como por exemplo, proteínas, retardando conseqüentemente o início da termo-oxidação.

**Tabela 5.** Parâmetros cinéticos da degradação termo-oxidativa do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético a 140°C na ausência e na presença do MAT 2.

Amostras	Período de indução ( $\tau_i$ (min))				Constante Aparente de Velocidade (k)		
	3460 $\text{cm}^{-1}$	1720 $\text{cm}^{-1}$	835 $\text{cm}^{-1}$	$\tau_{\text{médio}}$	$k_{\text{OOH}}$ (min)	$k_{\text{C=O}}$ (min)	$k_{\text{C=C}}$ (min)
<b>PIS</b>	87,7	71,1	103,4	87 ± 8	$1,7 \times 10^{-2} \pm 0,1$	$6,6 \times 10^{-5} \pm 0,3$	$1,7 \times 10^{-2} \pm 0,1$
<b>PIS + 0,5%</b>	145,9	106,0	127,0	126 ± 7	$7,6 \times 10^{-3} \pm 0,2$	$1,3 \times 10^{-5} \pm 0,1$	$7,2 \times 10^{-3} \pm 0,4$
<b>PIS + 1,0%</b>	199,0	167,0	204,3	190 ± 11	$7,4 \times 10^{-3} \pm 0,1$	$1,0 \times 10^{-5} \pm 0,3$	$6,6 \times 10^{-3} \pm 0,2$
<b>PIS + 2,0%</b>	232,0	218,0	236,0	229 ± 7	$6,9 \times 10^{-3} \pm 0,2$	$1,2 \times 10^{-5} \pm 0,2$	$6,3 \times 10^{-3} \pm 0,2$
<b>PIS + 3,0%</b>	247,7	224,2	250,8	241 ± 9	$6,8 \times 10^{-3} \pm 0,3$	$1,1 \times 10^{-5} \pm 0,4$	$6,1 \times 10^{-3} \pm 0,2$
<b>PIS + 5,0%</b>	196,0	156,8	195,0	183 ± 8	$7,4 \times 10^{-3} \pm 0,6$	$1,0 \times 10^{-5} \pm 0,8$	$6,8 \times 10^{-3} \pm 0,2$

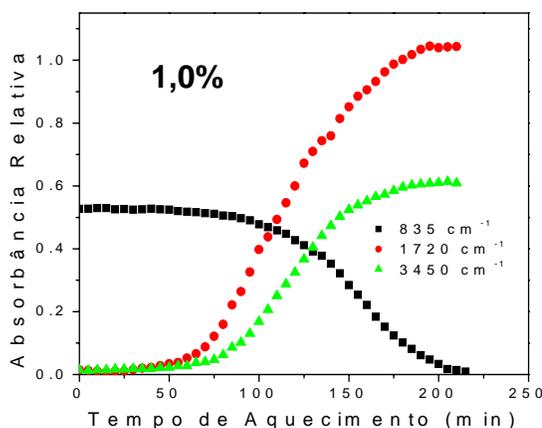
Verificou-se que a adição do MAT 2 provocou um retardamento do início da reação, aumentando o  $\tau_i$  de 87,4 para 240 min, quando o PIS puro é comparado com o PIS na presença de 2% do MAT 2. No intervalo de 2,0-3,0% acontece a inversão desse efeito (Figura 31). Esse resultado é um indicativo de que o efeito estabilizante da degradação depende da concentração do MAT 2.



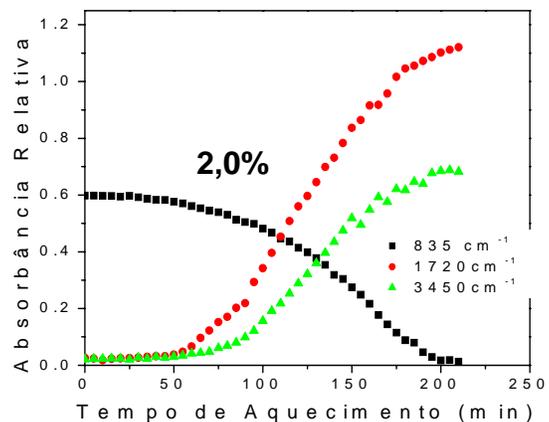
**Figura 31.** Efeito da concentração do MAT 2 sobre o tempo de indução da degradação termo-oxidativa do PIS.

#### 4.7. ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO PIS COM O CENT 1

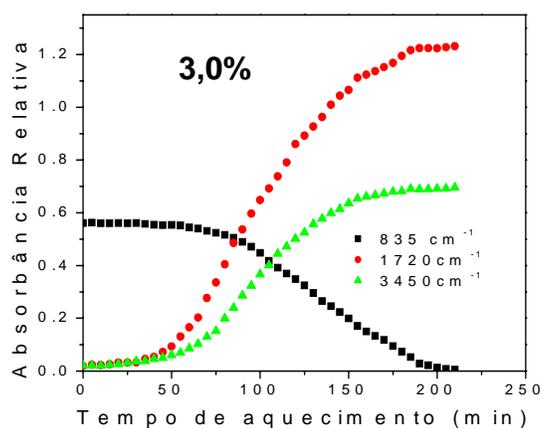
Os parâmetros cinéticos das Figuras 32-35 a 140°C conduzem a uma indicação da ação pró-oxidante do CENT 1 sobre o PIS. A Tabela 6 mostra uma diminuição progressiva do tempo de indução com o acréscimo do CENT 1, bem como um aumento da constante de velocidade referente à formação de hidroxila, caracterizando assim este material como um agente acelerador da degradação do polímero.



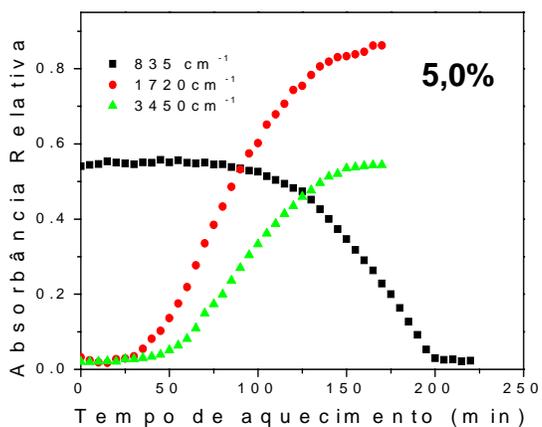
**Figura 32.** Cinética de termo-oxidação a 140°C do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético na presença de 1,0% do CENT 1.



**Figura 33.** Cinética de termo-oxidação a 140°C do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético na presença de 2,0% do CENT 1.



**Figura 34.** Cinética de termo-oxidação a 140°C do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético na presença de 3,0% do CENT 1.



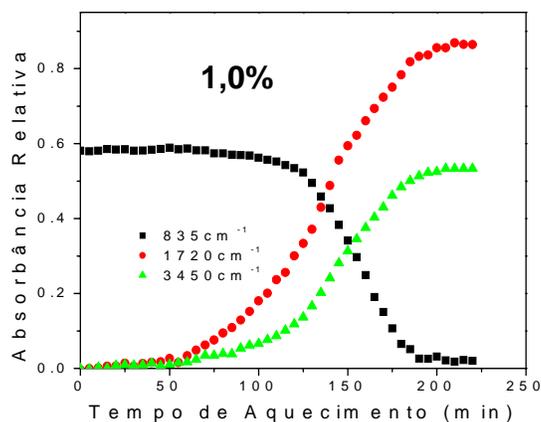
**Figura 35.** Cinética de termo-oxidação a 140°C do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético na presença de 5,0% do CENT 1.

**Tabela 6.** Parâmetros cinéticos da degradação termo-oxidativa do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético a 140°C na ausência e na presença do CENT 1.

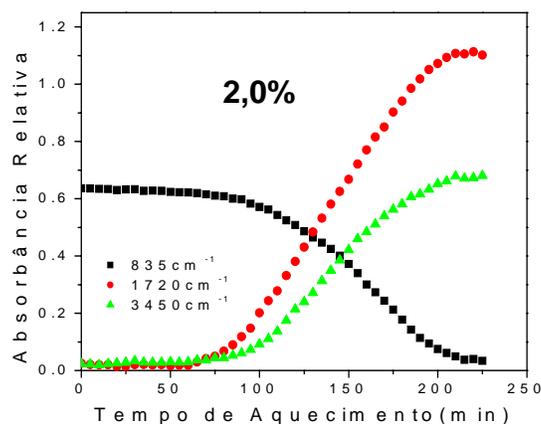
Amostras	Período de indução ( $\tau_i$ (min))				Constante Aparente de Velocidade (k)		
	3460 $\text{cm}^{-1}$	1720 $\text{cm}^{-1}$	835 $\text{cm}^{-1}$	$\tau_{\text{médio}}$	$k_{\text{OOH}}$ (min)	$k_{\text{C=O}}$ (min)	$k_{\text{C=C}}$ (min)
<b>PIS</b>	87,7	71,1	103,4	87 ± 8	$1,70 \times 10^{-2} \pm 0,1$	$6,60 \times 10^{-5} \pm 0,3$	$1,70 \times 10^{-2} \pm 0,1$
<b>PIS + 1,0%</b>	79,7	57,51	110,0	82 ± 4	$3,64 \times 10^{-2} \pm 0,3$	$5,70 \times 10^{-5} \pm 0,2$	$3,44 \times 10^{-2} \pm 0,7$
<b>PIS + 2,0%</b>	83,9	69,59	71,3	75 ± 5	$3,14 \times 10^{-2} \pm 0,2$	$4,99 \times 10^{-5} \pm 0,1$	$3,02 \times 10^{-2} \pm 0,1$
<b>PIS + 3,0%</b>	50,4	41,04	79,01	57 ± 10	$3,71 \times 10^{-2} \pm 0,1$	$5,50 \times 10^{-5} \pm 0,3$	$3,38 \times 10^{-2} \pm 0,1$
<b>PIS + 5,0%</b>	50,0	40,0	92,1	61 ± 7	$3,63 \times 10^{-2} \pm 0,2$	$6,85 \times 10^{-5} \pm 0,5$	$3,33 \times 10^{-2} \pm 0,1$

#### 4.8. ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO PIS COM O CENT 2

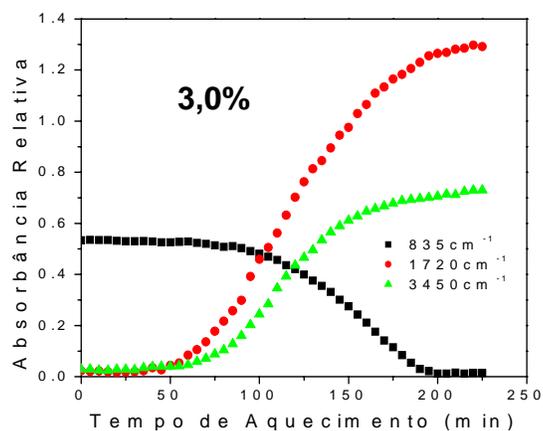
As Figuras 36-39 apresentam a evolução das bandas de 3450, 1720 e 835  $\text{cm}^{-1}$  com o tempo de exposição ao aquecimento do PIS contendo CENT 2. A adição desse material nas concentrações 1,0 - 5,0% (m/v) levam a uma pequena ação protetora sobre o PIS, mesmo que não tão significativa, pois os tempos de indução não decrescem bruscamente de uma concentração para outra, e as constantes de velocidade para a formação de hidroxila possuem valores bem próximos. A Tabela 7 mostra os parâmetros cinéticos da degradação termo-oxidativa do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético a 140°C na ausência e na presença do CENT 2.



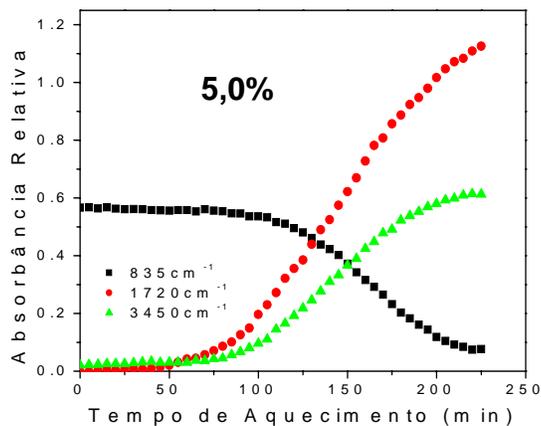
**Figura 36.** Cinética de termo-oxidação a 140°C do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético na presença de 1,0% do CENT 2.



**Figura 37.** Cinética de termo-oxidação a 140°C do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético na presença de 2,0% do CENT 2.



**Figura 38.** Cinética de termo-oxidação a 140°C do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético na presença de 3,0% do CENT 2.



**Figura 39.** Cinética de termo-oxidação a 140°C do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético na presença de 5,0% do CENT 2.

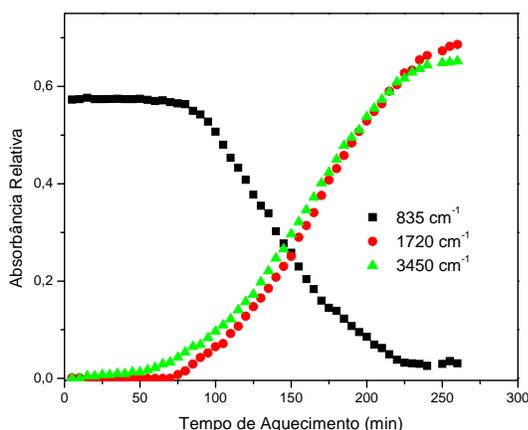
Neste trabalho foram utilizados três produtos com o surfactante SDS. O que retarda a degradação termo-oxidativa do PIS é o MAT 2, provavelmente devido ao seu processo de extração, haja vista que foi utilizado somente o serum, enquanto que no CENT 1, que também é produto da seringueira, o SDS foi misturado ao látex. O CENT 2, por sua vez, não causa mudanças significativas no  $\tau_i$ .

**Tabela 7.** Parâmetros cinéticos da degradação termo-oxidativa do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético a 140°C na ausência e na presença do CENT 2.

Amostras	Período de indução ( $\tau_i$ (min))				Constante de Velocidade (k)		
	3460 $\text{cm}^{-1}$	1720 $\text{cm}^{-1}$	835 $\text{cm}^{-1}$	$\tau_{\text{médio}}$	$k_{\text{OOH}}$ (min)	$k_{\text{C=O}}$ (min)	$k_{\text{C=C}}$ (min)
<b>PIS</b>	87,7	71,1	103,4	87 ± 8	1,70 x 10 <sup>-2</sup> ± 0,1	6,60 x 10 <sup>-5</sup> ± 0,3	1,70 x 10 <sup>-2</sup> ± 0,1
<b>PIS + 1,0%</b>	111,6	79,9	125,2	106 ± 4	2,21 x 10 <sup>-2</sup> ± 0,1	3,64 x 10 <sup>-5</sup> ± 0,3	2,61 x 10 <sup>-3</sup> ± 0,2
<b>PIS + 2,0%</b>	80,3	75,4	98,5	85 ± 7	2,61 x 10 <sup>-2</sup> ± 0,1	4,03 x 10 <sup>-5</sup> ± 0,2	2,45 x 10 <sup>-3</sup> ± 0,6
<b>PIS + 3,0%</b>	70,0	60,5	110,6	80 ± 5	2,59 x 10 <sup>-2</sup> ± 0,1	4,55 x 10 <sup>-5</sup> ± 0,1	2,59 x 10 <sup>-2</sup> ± 0,1
<b>PIS + 5,0%</b>	90,0	71,9	120,0	94 ± 3	2,42 x 10 <sup>-2</sup> ± 0,1	3,44 x 10 <sup>-5</sup> ± 0,3	2,48 x 10 <sup>-2</sup> ± 0,1

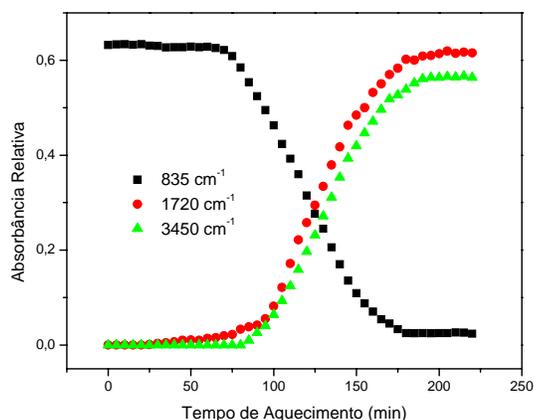
#### 4.9. ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO PIS COM O SDS e MAT 2.

Com base nos resultados do MAT 2 atuando como um possível antioxidante natural, fez-se a degradação termo-oxidativa do PIS com SDS a uma concentração 1,0% m/v (Figura 40). O resultado da média dos tempos de indução feitos em triplicata foi de 88,28 min, esclarecendo, assim, que o SDS não é o constituinte do MAT 2 que causa proteção ao PIS.



**Figura 40.** Cinética de termo-oxidação a 140°C do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético na presença de 1,0% do SDS.

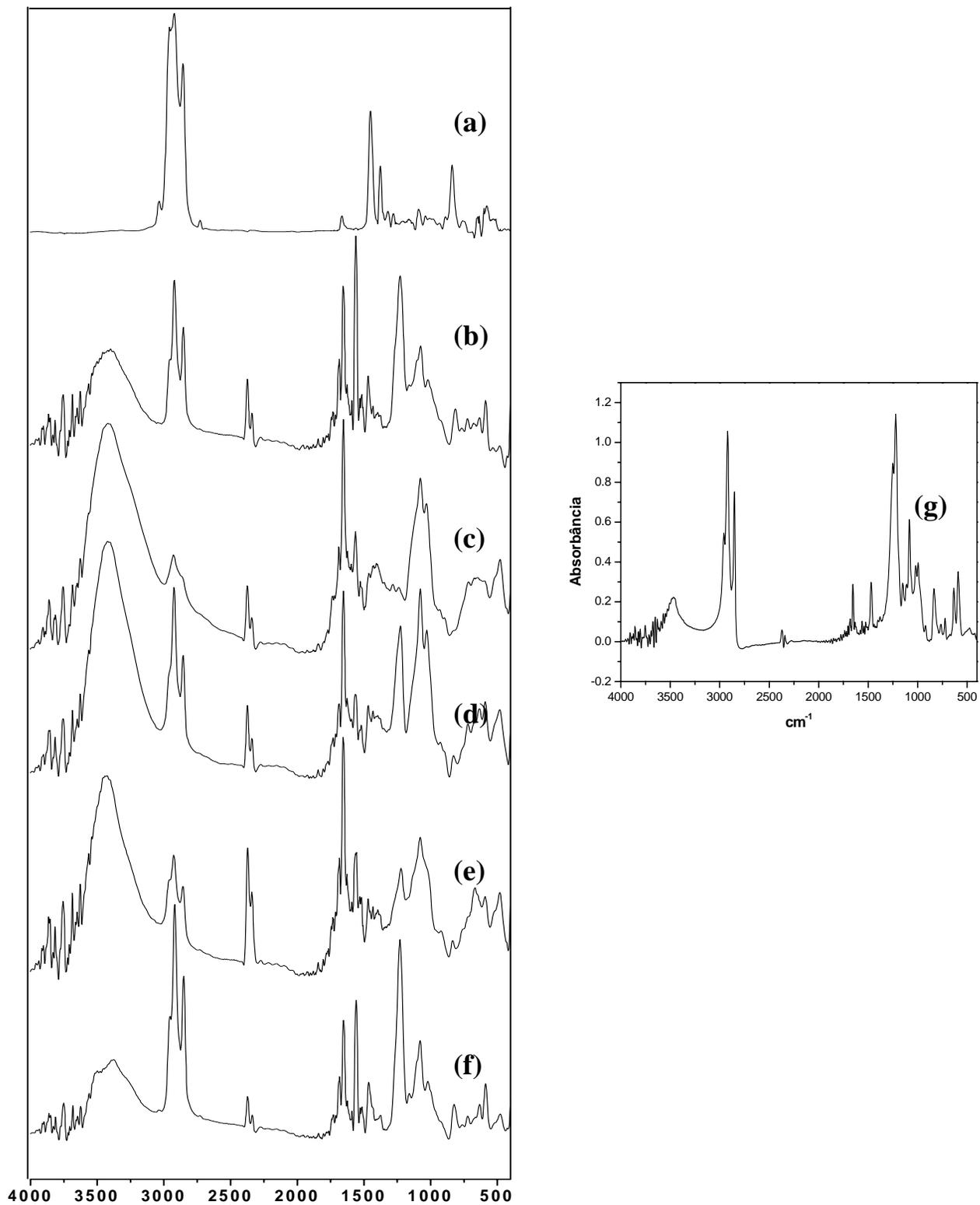
Estudos anteriores realizados nos laboratório de polímeros da UFC, por Feitosa e col<sup>55</sup>, observou-se a presença de um material antioxidante bruto denominado de MAB, na solução clorofórmio/metanol da parte não isoprênica remanescente da coagulação da BN da maniçoba, originando um material oleoso e amarelado. Sua ação antioxidante foi testada na degradação termo-oxidativa do PIS e o tempo de indução ( $\tau_i$ ) a uma concentração de 0,1% desse material foi de 171 minutos. De posse dessas informações, como o MAT 2 possui uma possível ação antioxidante e os seus constituintes são também de componentes não-isoprênicos, testou-se 0,1% do MAT 2 no PIS (Figura 41). O resultado entretanto não foi o esperado, pois o MAT 2 tem uma eficácia dependendo da concentração. O  $\tau_i$  em triplicata foi de 91,36 min, enquanto que o  $\tau_i$  do PIS puro é de 87,4 min e uma margem de erro de  $\pm 8$ .



**Figura 41.** Cinética de termo-oxidação a 140°C do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético na presença de 0,1% de MAT 2.

#### 4.11. INFRAVERMELHO DOS PRODUTOS

A espectrometria infravermelha moderna é uma ferramenta versátil aplicada à determinação qualitativa e quantitativa de espécies moleculares de todos os tipos.<sup>57</sup> A Figura 42a relativa ao PIS, exibe os principais picos correspondentes aos grupos funcionais do isopreno. Em todos os espectros relativos às fases soro dos látices estudados observaram-se bandas características de proteínas (amida I, 1686-1656 cm<sup>-1</sup>, amida II, 1560-1515 cm<sup>-1</sup>, amida III, 1380-1230 cm<sup>-1</sup> e amida A, 3500-3035 cm<sup>-1</sup>), fosfolipídeos (1000-1100 cm<sup>-1</sup>) e açúcares neutros (1000-1100 cm<sup>-1</sup>, 970-820 cm<sup>-1</sup>) (Tabelas 8 e 9). Nas Figuras 42b, 42d e 42e observa-se um aumento da banda de absorção associada ao estiramento CH (2980 e 2850 cm<sup>-1</sup>) devido a cadeia dodecil do SDS. Nestes espectros a banda em aproximadamente 1730 cm<sup>-1</sup> (C=O), evidencia mudanças estruturais na estrutura supra molecular das proteínas promovidas pelo SDS. De acordo com Schmidt e col.<sup>58</sup>, a presença de uma banda forte em 1630 e 1637 cm<sup>-1</sup> e uma banda fraca em 1680 e 1685 cm<sup>-1</sup> é atribuída a uma estrutura dobrada de cadeias antiparalelas (regiões cristalinas), ao passo que as regiões amorfas da estrutura protéica exibem vibrações de amida I em aproximadamente 1660 cm<sup>-1</sup>. A proteína solúvel exibe um máximo em 1650 cm<sup>-1</sup>, o que é consistente com uma estrutura em espiral aleatória, ao passo que um pico em 1630 cm<sup>-1</sup> também indica claramente um aumento na estrutura cristalina ( $\beta$  camada). Como nas três frações acima referidas observaram-se bandas de absorção forte em aproximadamente 1650 cm<sup>-1</sup>, isto indica uma estrutura amorfa das proteínas, provavelmente devido à interação com o SDS.



**Figura 42.** Espectros de absorção na região do Infravermelho do: (a) Pis Puro, (b) MAT2, (c) extrato BN, (d) CENT2, (e) CENT1, (f) MAT1, (g) SDS

**Tabela 8.** Principais bandas identificadas nas amostras de PIS puro, SDS, CENT 1 e CENT 2.

<i>cis</i> -1,4-poliisopreno		SDS		CENT 1		CENT 2	
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
3035	$\nu$ (=CH)	3471	2 $\nu$ (C=O)	3428	OH e NH livres ou associados	3409	OH e NH livres ou associados
2956	vas (CH <sub>3</sub> )	2964	vas (CH <sub>3</sub> )	2955	vas (CH <sub>3</sub> )	2918	vas (CH <sub>2</sub> )
2919	vas (CH <sub>2</sub> )	2923	vas (CH <sub>2</sub> )	2922	vas (CH <sub>2</sub> )	2851	vs (CH <sub>2</sub> )
2850	vs (CH <sub>2</sub> )	2854	vs (CH <sub>2</sub> ), vs (R <sub>3</sub> CH)	2855	vs (CH <sub>2</sub> )	1736	—
2726	vs (CH <sub>2</sub> )	1661	—	1731	Interação SDS/Proteína	1684	C=O (amida I)
1661	$\nu$ (C=C)	1472	$\delta$ <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )	1684	C=O (amida I)	1651	C=O (amida I)
1450	$\delta$ (CH <sub>2</sub> )	1380	$\delta$ <sub>s</sub> C(CH <sub>3</sub> )	1651	C=O (amida I)	1530	$\nu$ (CN), $\beta$ (NH) (amida II)
1373	$\delta$ <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )	1256	vas SO (SO <sub>4</sub> )	1561	$\nu$ (CN), $\beta$ (NH) (amida II)	1619	—
1316	$\omega$ (CH <sub>2</sub> )	1227	vas SO (SO <sub>4</sub> )	1530	$\nu$ (CN), $\beta$ (NH) (amida II)	1556	$\nu$ (CN), $\beta$ (NH) (amida II)
1275	$\tau$ (CH <sub>2</sub> )	1150	—	1519	—	1519	—
1210	$\beta$ (=CH)	1083	vs SO (SO <sub>4</sub> )	1468	$\delta$ (CH)	1457	$\delta$ (CH)
1086	$\nu$ (CC)	1022	—	1429	—	1429	—
836	$\gamma$ (=CH)	995	—	1396	$\nu$ (CN), $\beta$ (NH) amida III	1221	$\nu$ (CN), $\beta$ (NH) amida III
753	$\rho$ (CH <sub>2</sub> )	920	—	1221	$\nu$ (CN), $\beta$ (NH) amida III	1074	$\nu$ (CO) proteína/fosfolípídeo, carboidratos
—	—	841	$\nu$ (SOC)	1079	$\nu$ (CO) proteína/fosfolípídeo	1027	$\nu$ (CO) proteína/fosfolípídeo, carboidratos
—	—	765	—	919	carboidratos neutros	923	carboidratos neutros
—	—	723	— (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> — (n > 3)	834	carboidratos neutros	823	carboidratos neutros
—	—	640	$\delta$ (SO <sub>4</sub> )	664	—	720	—
—	—	590	—	588	—	627	—
—	—	—	—	488	—	592	—
—	—	—	—	—	—	480	—

**Tabela 9.** Principais bandas identificadas nas amostras da seringueira (MAT 1 e MAT 2) e Extrato de BN da mangabeira.

MAT 1		MAT 2		EXTRATO DE BN	
v (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	v (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	v (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
3504	OH e NH livres ou associados	3398	OH e NH livres ou associados	3409	OH e NH livres ou associados
3385	OH e NH livres ou associados	2922	vas (CH <sub>2</sub> )	2956	vas (CH <sub>2</sub> )
2957	vas (CH <sub>3</sub> )	2855	vs (CH <sub>2</sub> )	2859	vs (CH <sub>2</sub> )
2918	vas (CH <sub>2</sub> )	1733	Interação SDS/Proteína	1733	Interação SDS/Proteína
2851	vs (CH <sub>2</sub> )	1682	C=O (amida I)	1684	C=O (amida I)
1733	Proteína	1656	C=O (amida I)	1658	—
1686	C=O (amida I)	1628	—	1628	—
1656	C=O (amida I)	1563	v (CN), β (NH) (amida II)	1558	v (CN), β (NH) (amida II)
1628	—	1517	v (CN), β (NH) (amida II)	1530	v (CN), β (NH) (amida II)
1558	v (CN), β (NH) (amida II)	1465	—	1461	—
1517	v (CN), β (NH) (amida II)	1424	—	1433	—
1465	—	1398	—	1403	—
1377	v (CN), β (NH) amida III	1375	v (CN), β (NH) amida III	1342	v (CN), β (NH) amida III
1228	v (CN), β (NH) amida III	1228	v (CN), β (NH) amida III	1284	v (CN), β (NH) amida III
1156	—	1160	—	1241	v (NN)
1081	v (CO) proteína/fosfolípideo, carboidratos	1076	v (CO) proteína/fosfolípideo, carboidratos	1076	v (CO) proteína/fosfolípideo, carboidratos
1020	v (CO) proteína/fosfolípideo, carboidratos	1018	v (CO) proteína/fosfolípideo, carboidratos	1029	v (CO) proteína/fosfolípideo, carboidratos
970	carboidratos neutros	970	carboidratos neutros	932	carboidratos neutros
923	carboidratos neutros	923	carboidratos neutros	895	carboidratos neutros
826	carboidratos neutros	813	carboidratos neutros	715	—
767	—	763	—	653	—
724	—	724	—	594	—
635	—	679	—	480	—

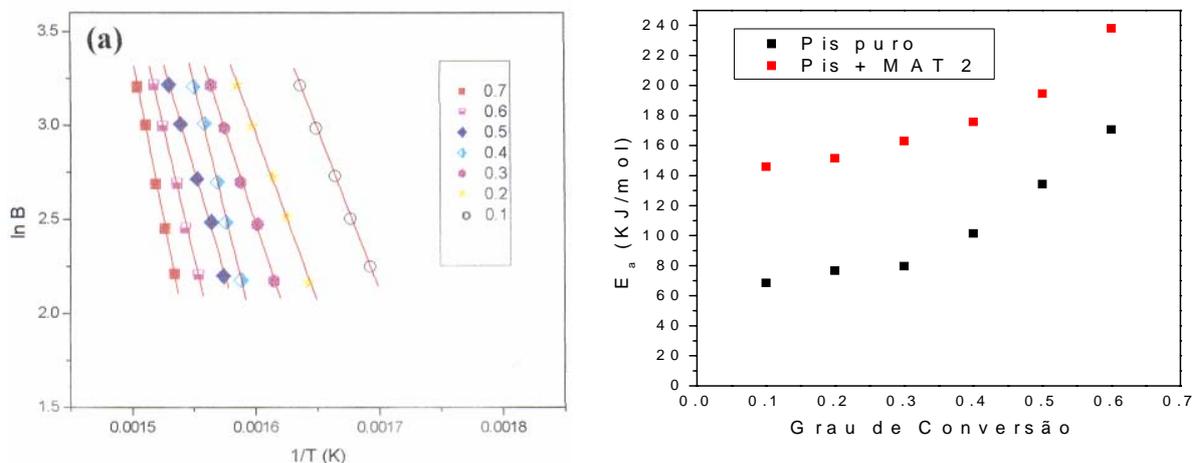
#### 4.12. Estudo Termogravimétrico (TG)

Como o acréscimo de 2,0% (m/v) do MAT 2 ao PIS teve melhor resultado, escolheu-se esta concentração para acompanhar a cinética de degradação termo-oxidativa em ar sintético pelo cálculo da energia de ativação aplicando-se o método de Ozawa,<sup>47</sup> o qual consiste em plotar o gráfico  $\log \beta \times 1/T$  e daí usar a equação  $E_a = 2,3 \times B \times R$ . Onde  $\beta$  é a taxa de aquecimento,  $T$  a temperatura absoluta,  $B$  é o coeficiente angular da reta obtida e  $R$  a constante universal dos gases.

A Figura 43a mostra a sistemática de cálculo aplicada para se determinar a energia de ativação, para cada taxa de decomposição do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético com MAT 2 e em atmosfera de ar sintético durante várias taxas de aquecimento.

Observa-se na Figura 43b que as energias de ativação do PIS em ar sintético são inferiores à do polímero com o MAT 2, vindo a confirmar que o acréscimo do MAT 2 exerce um efeito estabilizante ao PIS.

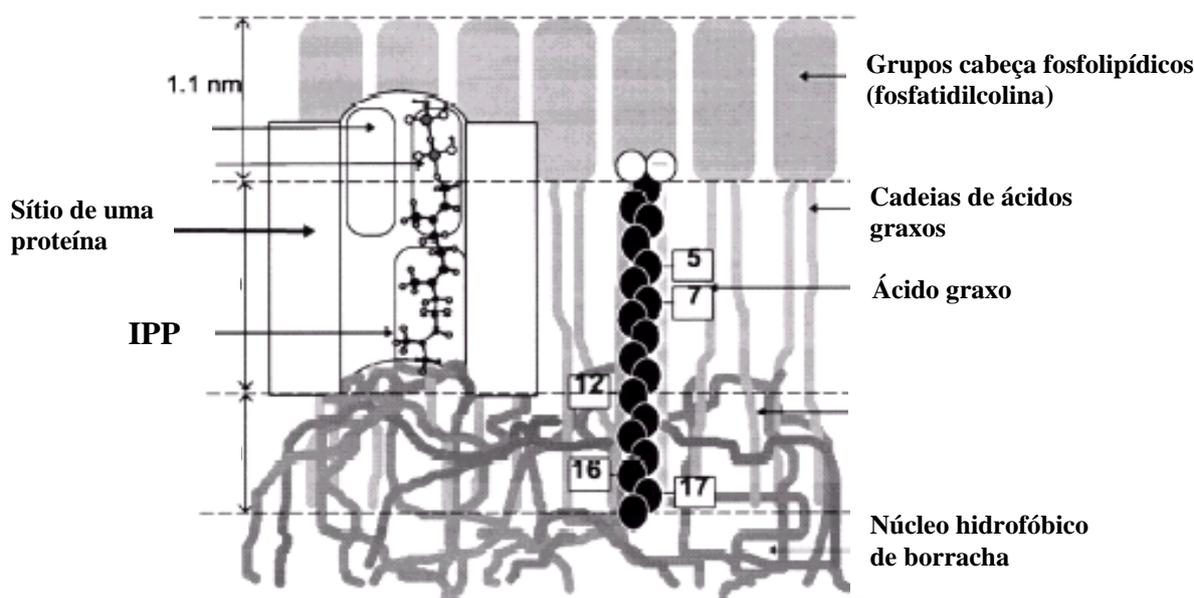
Kanis e col.<sup>59</sup> relacionaram a ocorrência da variação de  $E_a$  versus grau de conversão com as mudanças no mecanismo de degradação.



**Figura 43.** (a) Gráfico de  $\ln B$  versus  $1/T$  ( $K^{-1}$ ) para o poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético com MAT 2 durante vários graus de decomposição. (b) Gráfico da energia de ativação da degradação térmica do PIS em ar sintético na ausência e na presença de 2,0% do MAT 2.

#### 4.13. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

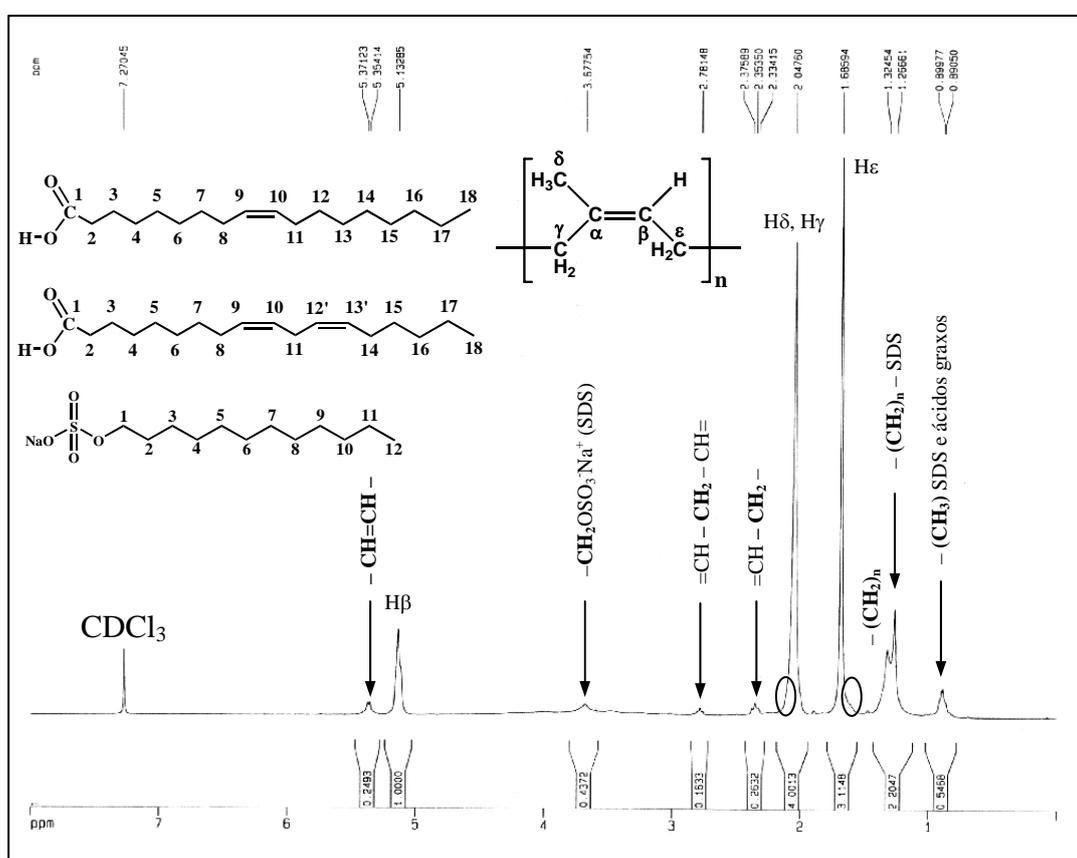
A ressonância magnética nuclear tem-se mostrado como ferramenta útil na determinação estrutural de vários produtos naturais tais como: elastômeros, polissacarídeos entre muitos outros.<sup>60</sup> A estrutura para as partículas de borracha para várias espécies de árvores laticíferas tem sido propostas na literatura. O modelo mais aceito considera as partículas como tendo um núcleo hidrofóbico formado por borracha poli(1,4-*cis*-isopreno), envolvido por uma membrana protéica constituída por proteínas glicosiladas, fosfatidil colina e ácidos graxos tais como: oléico, palmítico, linoléico e linolênico (Figura 44).<sup>61</sup>



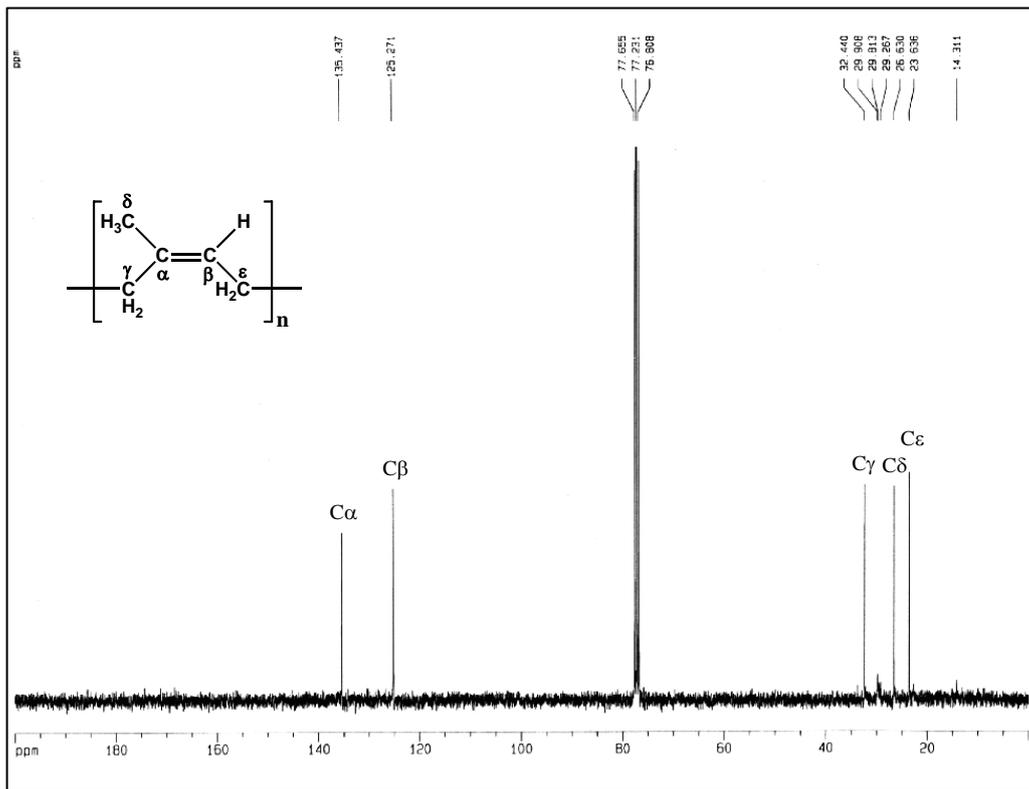
**Figura 44.** Desenho esquemático ilustrando as partículas de borracha em látex de árvores laticíferas.

Segundo Smith *et al.*<sup>62</sup> os principais componentes, neutros, solúveis em água de látex de borrachas com alto teor de amônia, são principalmente: 1-O-metil-L-inositol (quebracitol), L-inositol, mio-inositol, 1-O- $\alpha$ -D-galactopiranosil-D-mio-inositol (galactinol), O- $\alpha$ -D-galactopiranosil-(1 – 6)-O- $\beta$ -D-galactopiranosil-(1 –1)-D-gliceritol (digalactosilgliceritol) e rafinose. Os materiais obtidos a partir da terceira centrifugação com SDS, de acordo com a metodologia proposta por Tangboriboonrat *et al.*<sup>43</sup>, foram analisados por RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Os espectros para o soro denominado de MAT 2 exibiram, além de sinais característicos do poli (1,4-*cis*-isopreno)<sup>63</sup>, sinais relativos a ácidos graxos e/ou SDS como componentes minoritários (Figuras 45, 49 e 50), enquanto que os espectros para o soro, denominado Extrato de BN exibiram sinais característicos de oligossacarídeos

e poli(1,4-*cis*-isopreno) como componentes minoritários (Figuras 51 - 58). Os sinais em 5,13 ppm, 2,05 ppm e 1,69 ppm correspondem aos hidrogênios do poli(1,4-*cis*-isopreno)  $H_\beta$ ,  $H_\delta$ - $H_\gamma$  e  $H_\epsilon$  respectivamente (Figura 45). Enquanto que os sinais em 135,43 ppm, 125,25 ppm, 32,42 ppm, 26,61 ppm e 23,65 ppm correspondem aos carbonos  $C_\alpha$ ,  $C_\beta$ ,  $C_\gamma$ ,  $C_\delta$  e  $C_\epsilon$  respectivamente (Figura 46). Os sinais de absorção em 5,36 ppm ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ; H9, H10, H12' e H13'), 3,68 ppm ( $-\text{CH}_2\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$ , H1), 2,78 ppm ( $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$ ; H11), 2,36 ppm ( $=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ; H8 e H14), 1,32 ppm ( $-(\text{CH}_2)_n-$ ; H15-H17 e H4-H7), 1,27 ppm ( $-(\text{CH}_2)_n-$ ; H2-H11, SDS) e 0,89 ppm ( $\text{CH}_3$ , H12 - SDS, e H18) foram atribuídos a presença de ácidos graxos e/ou SDS.<sup>64,65,66</sup>

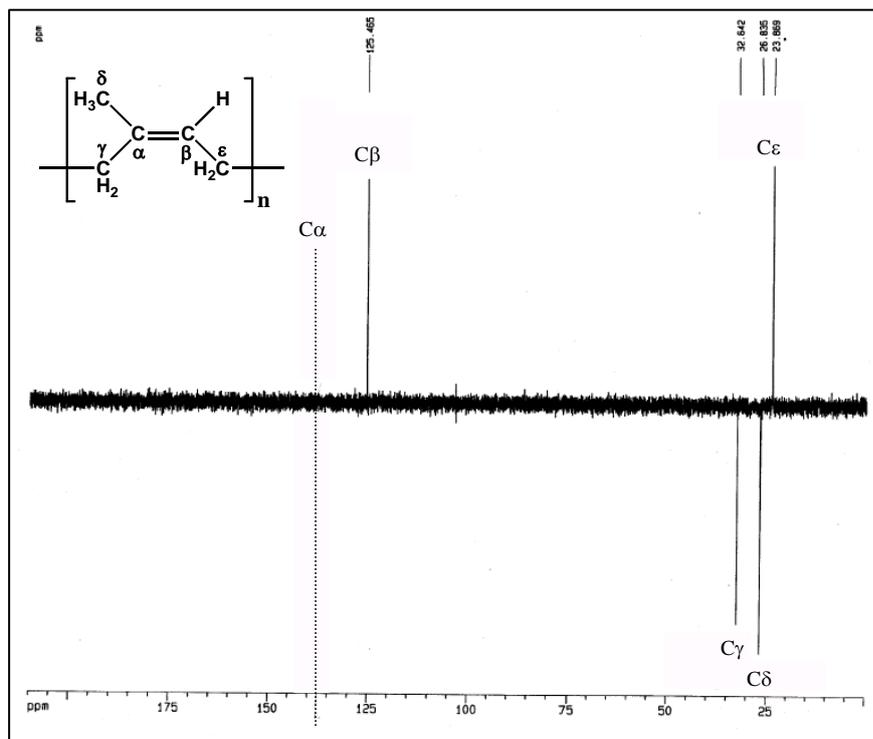


**Figura 45.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do MAT 2 obtido em  $\text{CDCl}_3$ . As setas indicam as principais atribuições para ácidos graxos e SDS.

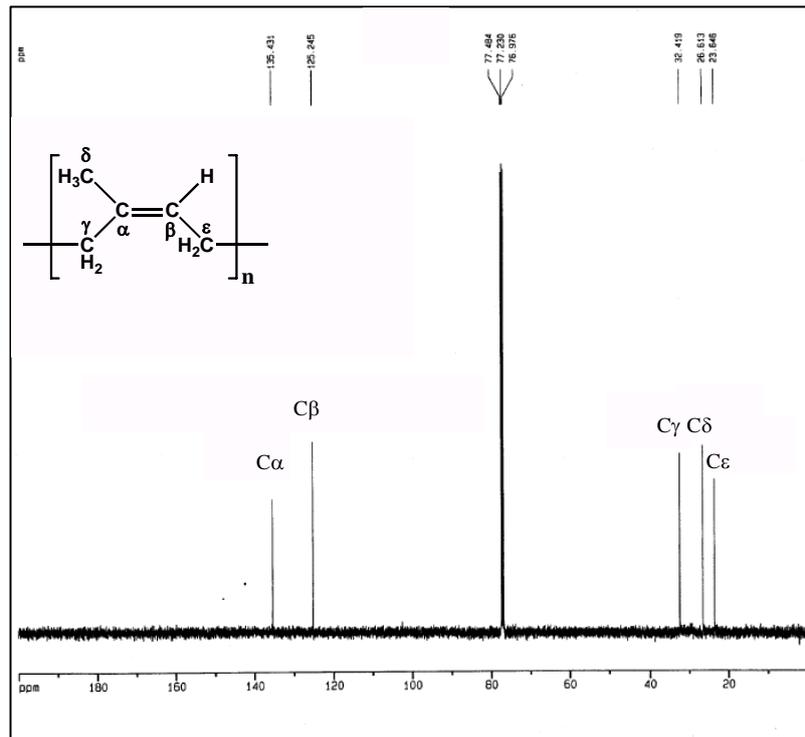


**Figura 46.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do MAT 2 obtido em  $\text{CDCl}_3$ .

O DEPT da Figura 47 mostra o padrão de hidrogenação do poli(1,4-*cis*-isopreno).

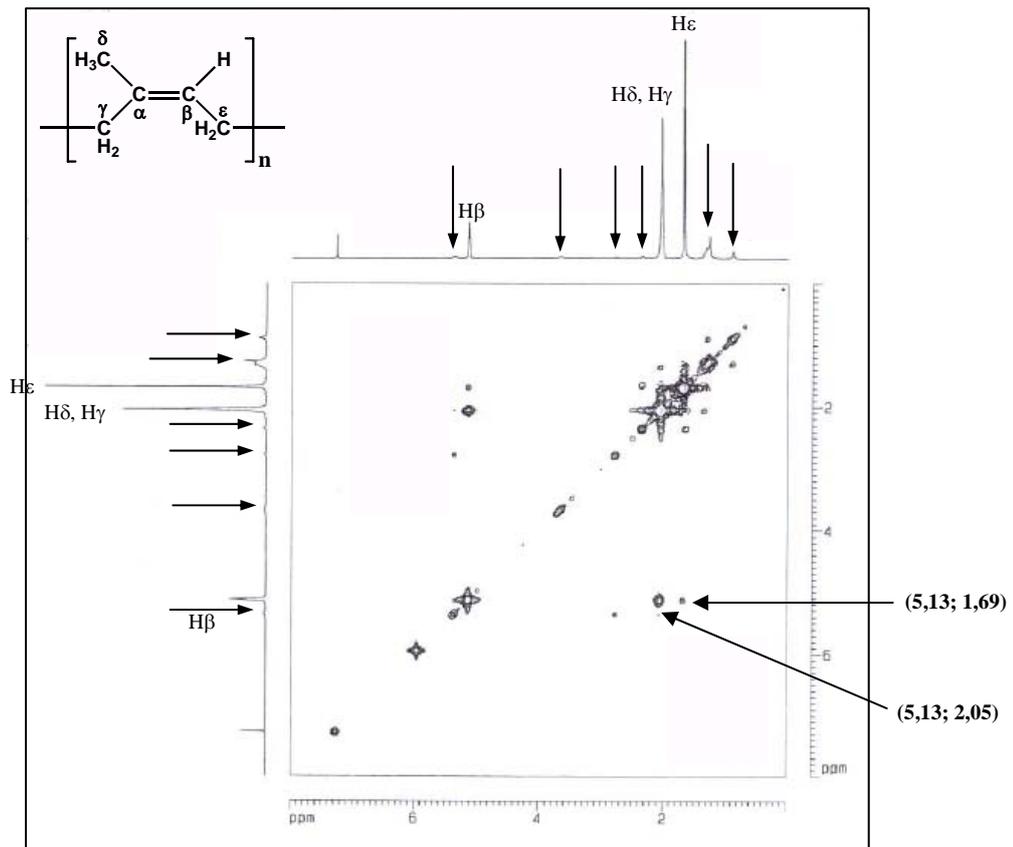


**Figura 47.** Espectro DEPT do MAT 2.



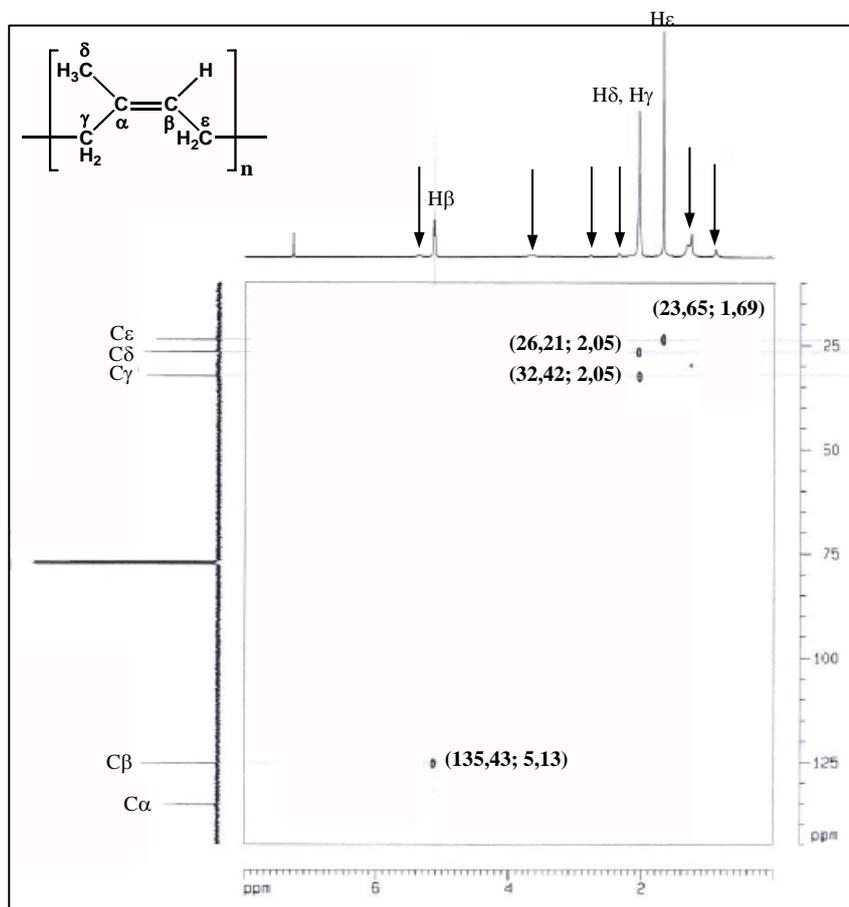
**Figura 48.** Espectro BB do MAT 2.

O espectro COSY da Figura 49 mostra as correlações para o poli(1,4-*cis*-isopreno) (5,13; 2,05 -  $H_{\beta}$  com  $H_{\delta}$ - $H_{\gamma}$ , 5,13; 1,69 -  $H_{\beta}$  com  $H_{\epsilon}$ ) e aquelas para os ácidos graxos e/ou SDS presentes como componentes minoritários na mistura (5,36; 2,78 -  $H_{9,10,12,13}$  com  $H_{11}$ , 2,36; 1,69 -  $H_{8,14}$  com  $H_2$ , 2,05; 1,36 -  $H_3$  com  $H_{15-17; 4-7}$ , 1,27; 0,89 -  $H_{3-11}$  com  $H_{12, 18}$ ).



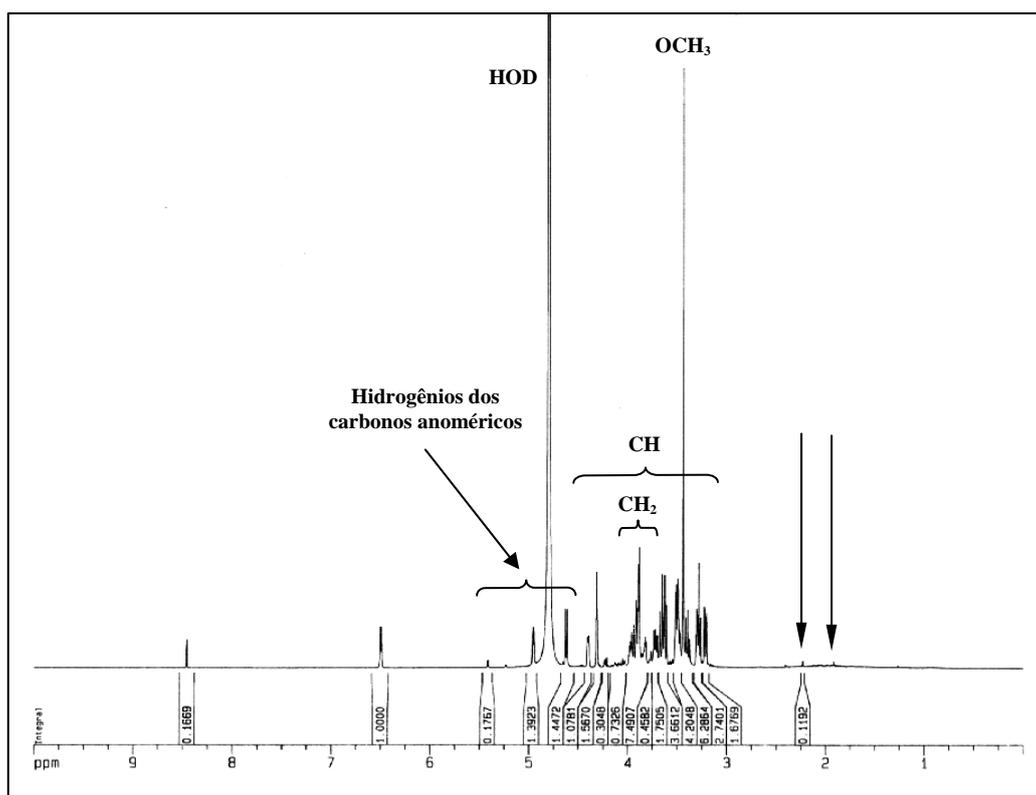
**Figura 49.** Espectro COSY do MAT 2.

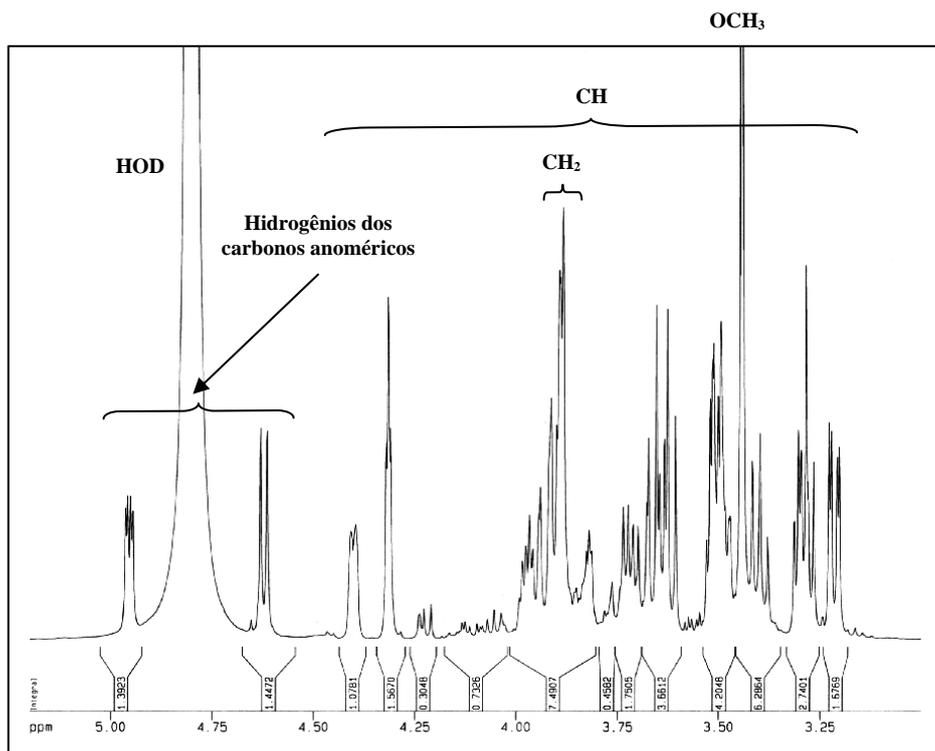
O HMQC da Figura 50 mostra as correlações  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  correspondentes ao poli(1,4-*cis*-isopreno) (135,43; 5,13 -  $\text{C}_\beta$ ,  $\text{H}_\beta$ , 32,42; 2,05 -  $\text{C}_\gamma$ ,  $\text{H}_\gamma$ , 26,61; 2,05 -  $\text{C}_\delta$ ,  $\text{H}_\delta$ , 23,65; 1,69 -  $\text{C}_\varepsilon$ ,  $\text{H}_\varepsilon$ ).



**Figura 50.** Espectro HMQC do MAT 2.

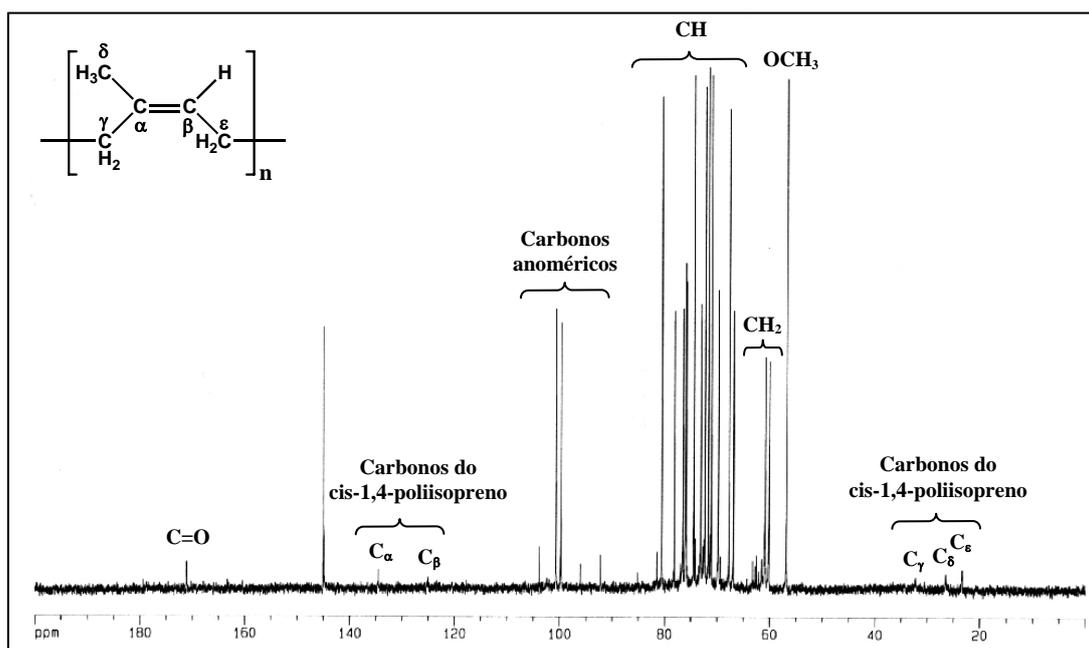
A Figura 51 exibe o espectro RMN  $^1\text{H}$  para o extrato de BN da mangabeira. No espectro observa-se dois hidrogênios bastantes desprotegidos em 8,46 ppm e 6,50 ppm respectivamente, sendo o hidrogênio em 8,46 ppm não ligado a carbono e aquele em 6,50 ppm está ligado ao carbono em 145,24 ppm. Observa-se também um grupo de quatro hidrogênios na região anomérica em 5,40 ppm, 5,23 ppm, 4,95 ppm e 4,62 ppm. A posição dos prótons metilênicos (3,91 ppm – H6'; 3,89 ppm – H6; 3,72 ppm – H6'') foi determinada pela análise do espectro HMQC (Figura 58). Os prótons do resíduo de glicose (GlcI) tendo carbono anomérico em 4,95 ppm, foram atribuídos através das correlações observadas no espectro COSY da Figura 57. Os valores dos deslocamentos químicos para os hidrogênios da unidade GlcI foram: 4,40 ppm – H2; 3,88 ppm – H3; 3,95 ppm – H4; 3,82 ppm – H5; 3,91 ppm – H6'; 3,72 ppm – H6''. A Figura 52 exibe a ampliação da região entre 3,19 ppm e 5,00 ppm (região anomérica e região dos anéis).



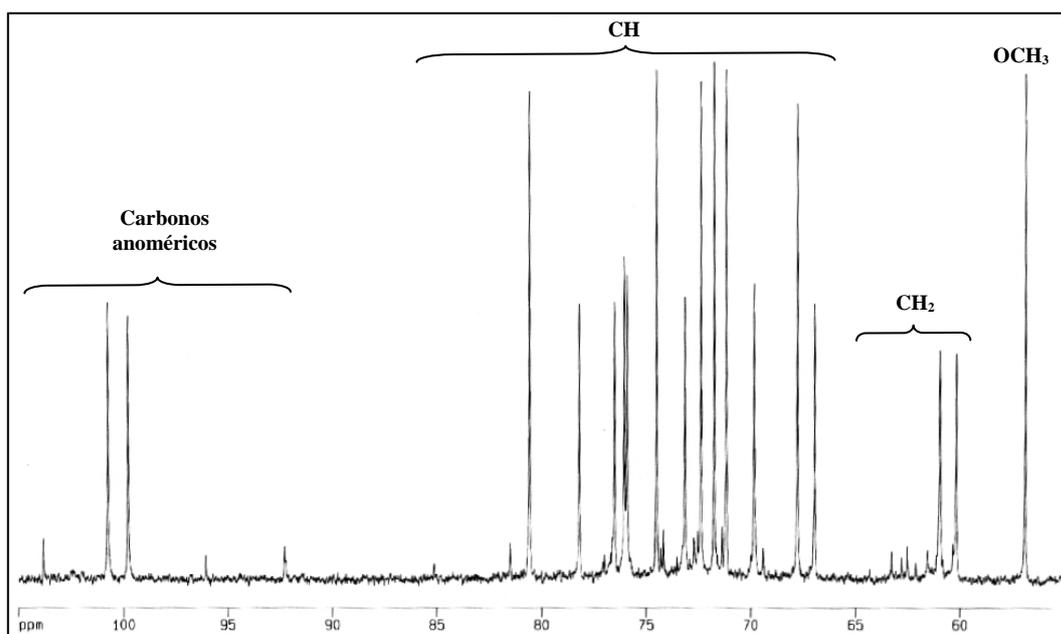


**Figura 52.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do Extrato de BN da mangabeira.

A Figura 53 exibe a região anomérica, a região dos anéis glicosídicos e a região alifática, com as principais atribuições dos sinais de absorção de RMN  $^{13}\text{C}$ . Pode-se observar os carbonos relativos ao poli(1,4-*cis*-isopreno) em 23,40 ppm, 26,36 ppm, 32,27 ppm, 124,91 ppm e 134,45 ppm e o carbono de carbonila em 171,13 ppm.

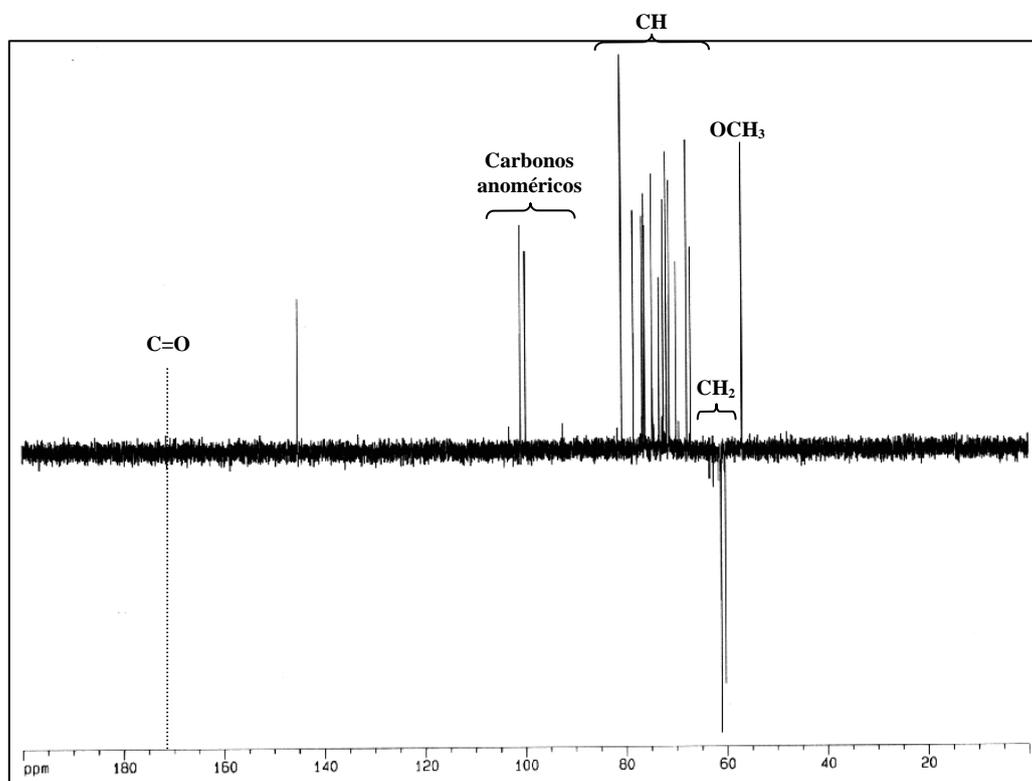


**Figura 53.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do Extrato de BN da mangabeira obtido em  $\text{CDCl}_3$ .



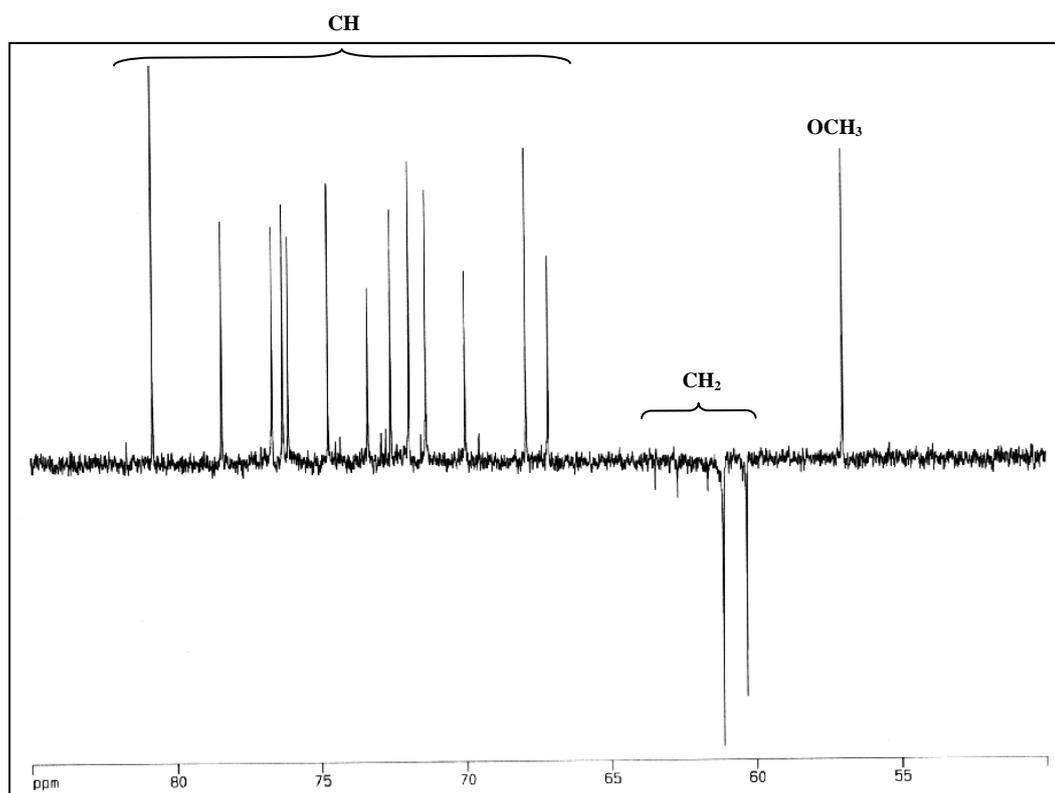
**Figura 54.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do Extrato de BN da mangabeira.

O DEPT da Figura 55 mostra o padrão de hidrogenação do oligossacarídeo: C=O em 171,13 ppm, CH em 145,01 ppm, carbonos anoméricos entre 103,83 – 92,30 ppm, CH dos anéis glicosídicos entre 85,1 – 67,00 ppm, CH<sub>2</sub> entre 63,30 – 60,22 ppm e OMe em 56,93 ppm.

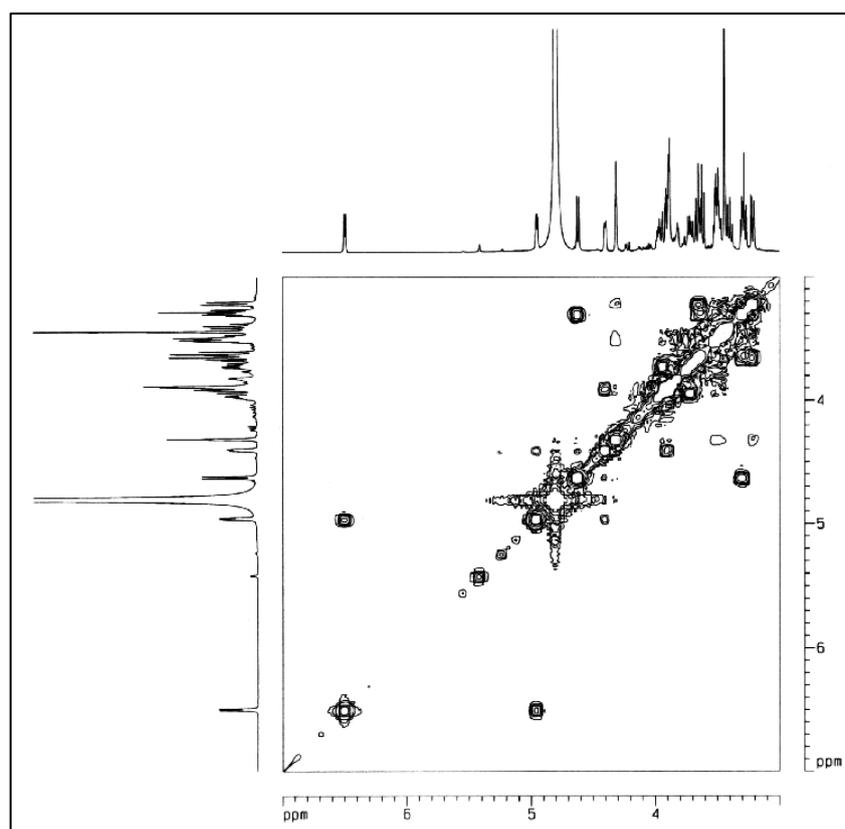


**Figura 55.** Espectro DEPT do Extrato de BN da mangabeira.

A Figura 56 exibe a expansão do DEPT para o extrato de BN na região entre 85,1 – 55 ppm.

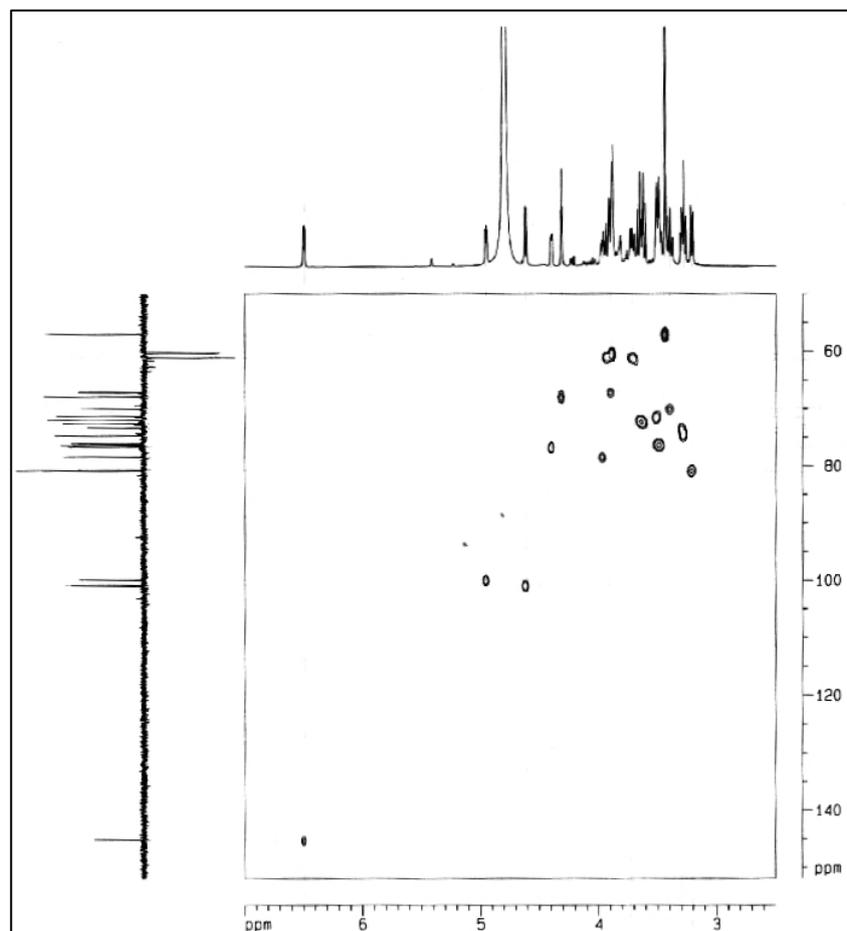


**Figura 56.** Espectro DEPT do Extrato de BN da mangabeira.



**Figura 57.** Espectro COSY do Extrato de BN da mangabeira.

O espectro HMQC da Figura 58 mostra um total de 20 diferentes carbonos hidrogenados no extrato de BN, sendo dois destes de grupos metilênicos. Estes dados juntamente com as informações do DEPT e RMN  $^1\text{H}$  (valores das integrais) fornece uma fórmula  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_2$  (sem contabilizar grupos hidroxilas ligados a CH).



**Figura 58.** Espectro HMQC do Extrato de BN da mangabeira.

## 5. CONCLUSÕES

- O método de purificação baseado na centrifugação do látex (MAT 2) com surfactante mostrou ser o mais eficiente na remoção de partículas anormais;

- O estudo cinético por IV do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético forneceu tempo de indução de 87 min;

- O extrato de BN da mangabeira foi submetido à mesma extração em comparação com o MAT 1. O primeiro entretanto, teve uma ação antioxidante, devido ao diferente cultivo da árvore originária. Como a mangabeira foi cultivada em solo preparado, o extrato proveniente desse meio possui proteínas e grupamentos lipídicos favorecendo uma maior estabilidade térmica ao PIS quando comparado ao material extraído da seringueira;

- Das substâncias obtidas na purificação dos látices e testadas no PIS sintético, pode-se concluir que tanto o MAT 1 quanto o CENT 1 têm efeitos pró-oxidantes. Os demais podem ser ordenados na seguinte seqüência em relação ao poder antioxidante:

**MAT 2 > EXTRATO DE BN > CENT 2**

- O PIS sintético dopado com MAT 2 tem sua degradação inibida melhor na concentração a 3,0%;

- A presença de 0,1% de MAT 2 no PIS que foi feita para comparar com a ação do MAB, não alterou significamente o tempo de indução, ficando no intervalo do erro experimental. Entretanto, reduziu a velocidade de formação dos produtos contendo OH e C=O e a velocidade de quebra de C=C;

- Comprovou-se que a presença de 1,0 % de SDS não é o fator determinante para justificar a eficácia do MAT 2;

- O cálculo da energia de ativação da degradação térmica do PIS em ar sintético na presença de 2,0% do MAT 2, veio a confirmar que o acréscimo desse material exerce

um efeito estabilizante ao PIS, pois todas as  $E_a$  do polímero puro são inferiores à da amostra dopada;

- Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear para o MAT 2 exibiram além de sinais característicos do poli(1,4-*cis*-isopreno), sinais relativos a ácidos graxos e/ou SDS, enquanto que os espectros o Extrato de BN da mangabeira exibiram sinais característicos de oligossacarídeos e poli(1,4-*cis*-isopreno) como componentes minoritários.

## **ABREVIATÓES**

BN - Borracha natural

PIS - Poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético

MAT 1 - Material obtido da primeira centrifugação (fase serum)

MAT 2 - Material obtido após centrifugação com o surfactante

CENT 1 - Centrifugado do látex da seringueira recém-colhido

CENT 2 - Centrifugado do látex da mangabeira recém-colhido

SDS - Dodecil sulfato de sódio

## BIBLIOGRAFIA

1. Yeang, H. Y., Arif, S. A. M., Yusof, F. e Sunderasan, E., *Methods*, **27**, 32 (2002).
2. Adiwilaga, K.; Kush, A. Cloning and characterization of cdna encoding farnesly diphosphate synthase from rubber tree *Hevea brasiliensis*. *Plant. Mol. Biol.*, **30**, 935 (1996).
3. Wisniewski, A., *Látex e Borracha*, 1<sup>a</sup> ed., 171p., FCAP. SDI, Belém, 1983.
4. Verhaar, G. The structure and viscosity of hevea latex I. *Rubber Chem. Tech.*, **29**, 1474, (1956).
5. Doyle, L. E., *Manufacturing Processes and Materials for Engineers*. Prentice-Hall, Inc, Nova Jersey (1992).
6. Bode, H. B., Kerkhoff, K. e Jendrossek, D., *Biomacromolecules*, **2**, 295 (2001).
7. Consultado em: <http://www.iac.sp.gov.br/centros/centrocafe/seringueira.htm>
8. Tanaka, Y., Kawahara, S., Tangpakdee, J., *J. Kautsch Gummi Kunst.*, **50**, 6 (1997).
9. Tanaka, Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1 (1989).
10. Tanaka, Y., *Proc. Int. Rubb.*, Conf. Kuala Lumpur, **2**, 73 (1985).
11. Marinho, J. R. D. e Tanaka, Y., *J. Rubb. Res.*, **3**, 193 (2000).
12. Consultado em: <http://www.interlatex.com.br/borrachanatural.php>
13. Hills, D. A. *Heat Transfer and Vulcanisation of Rubber*, Applied Science Publishers Ltd., Londres, (1971).
14. Tong, J., Yan, X., *J. Reinf. Plast. Comp.*, **22**, 983, (2003)
15. Richards, Y. P., *Borracha Natural – Compêndio Pirelli de Tecnologia*, (1997).
16. Grande Enciclopédia Delta Larousse, Abril Cultural, Rio de Janeiro, (1972).
17. Reich, L., Stiva, S. S., *Elements of polymer degradation*. New York, N.Y.: McGraw-Hill, 26, (1971).
18. Ashby, M.F., *Materials selection in mechanical design*. Oxford: Pergamom Press Ltd., (1995).

19. O'Donnell, J. H., Sangster, D. F., *Principles of radiation chemistry*. London, Edward Arnold, (1970).
20. Pearson, W. R. Effects of high energy radiation on rubbers. *Trans. Inst. Rubb. Ind.*, v. 38, n. 1, T1-T15, (1962).
21. Rosa, D. S. e Filho, R. P., *Biodegradação um ensaio com polímeros*, 1<sup>a</sup> ed., Moara, São Paulo, (2003).
22. Kelen, T. *Polymer degradation*. New York, N.Y.: Van Nostrand Reinhold Company, (1983).
23. Ranby, B. G., Rabek, J. F., *Photodegradation, Photo-Oxidation and Photostabilization of Polymers*, John Wiley & Sons, Ltd., New York, (1975).
24. Schnabel, W., *Polym. Degrad.*, Macmillan Publishing Co., Inc., New York, (1981).
25. Consultado em: <http://www.iac.sp.gov.br/>
26. Vulic, I., Vitarelli, G., Zenner, J. M., *Polym. Degrad. and Stab.*, **78**, 27, (2002).
27. Keen, F. E. e Lehrle, R. S., *Polym. Degrad. and Stab.*, **38**, 219, (1991).
28. Consultado em: [http://www.vulcanizar.com.br/asso/mp/poli/t\\_ir.html](http://www.vulcanizar.com.br/asso/mp/poli/t_ir.html).
29. Consultado em: [http://www.iac.sp.gov.br/Centros/centro\\_cafe/seringueira/importcul.htm](http://www.iac.sp.gov.br/Centros/centro_cafe/seringueira/importcul.htm).
30. El-Ghaffar, M. A. A., El-Nashar, D. E. e Youssef, E. A. M., *Polym. Degrad. and Stab.*, **82**, 47 (2003).
31. Morton, M., *Introduction to Rubber Technology*, 5<sup>a</sup>ed., Reinhold Publishing Corporation, New York, (1964).
32. Consultado em: <http://www.borracha.atual.com.br/materiatecnica/antioxidante>.

33. Ng, T. S., *Proc. Nat. Rubber. Res. Conf.*, Kuala Lumpur, 809 (1960).
34. Nadarajah, M., Tirimane, A. S. L., Coomarasamy A, Kasinathan S, *Quart J.*, **48**, 202, (1971).
35. Hasma, H., Othman, A. B., *J. Nat. Rubb. Res.*, **5**, 1, (1990).
36. Klein, P., *Making Rubber Goods of Latex by Electro-Deposition*. Rubber Industry. **4**, 343 (1928).
37. Henninger, F.; Gugumus, F.; Pedrazzetti. *Processing, Heat And Light Stabilization Of Polyolefins*. In: Seminário Técnico Sobre Polímeros, Salvador-Bahia, **56**, 132, (1984).
38. Ciba-Geigy. *Degradação de Polímeros e Princípios de Estabilização*. Brasília, (1988).
39. Gachter, R., Muller, H., *Plastics additives handbook*. Munich, Hanser Publishers, (1985).
40. Emanuel, N. M., Buchachenko, A. L., *Chemical physics of polymers degradation and sterelization*. VNU Science Press, Utrecht, (1987).
41. Neiman, M.B., *Ageing and stabilization of polymers*. Nauka, Moscow, (1964).
42. Hawkins, W. L., *Polymer Stabilization*. New York, N.Y.: Jhon Wiley and Sons, (1972).
43. Tangboriboonrat, P., Suchiva, K. e Techinda, P., *J. Nat. Rubb. Res.*, **11**, 26 (1995).
44. Marinho, J. R. D., Monteiro, E. E. C., *Pol. Test.*, **19**, 429 (2000).

45. Golub M. A., Rosenberg M. L. E Gemmer R. V., *Application of Polymer Spectroscopy*, Brame AG Jr ed., Academic Press Inc, New York, chapter 7, (1978).
46. Bikiaris D., Prinos, J. e Panayiotou, C., *Polym. Degrad. and Stab.*, **56**, 1, (1997).
47. Ozawa, T., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **38**, 1881, (1965).
48. Oliveira, F. C., Tese de Doutorado: “Efeito de Ácidos Graxos sobre a Degradação Termo-oxidativa do Poli(1,4-*cis*-isopreno) Sintético”, UFC, Fortaleza, (2004).
49. Ricardo, N. M. P. S., Dissertação de Mestrado: “Efeito de Antioxidantes e de Metais de Transição sobre a Degradação Térmica da Borracha Natural de *Manihot glaziovii*”, UFC, Fortaleza, (1989).
50. Nor, H. M. e Ebdon, J. R., *Polymer*, **41**, 2359 (2000).
51. Rodrigues, F. H. A., Efeito da Espessura de Filme Não-Tensionado sobre a Ozonólise da Borracha Natural (BN) de Seringueira (*Hevea brasiliensis*), UFC, Fortaleza, (2002).
52. Neto, M. P. A., Isolamento e Caracterização dos Antioxidantes Naturais da Borracha da Maniçoba (*Manihot glaziovii*), UFC, Fortaleza, (2003).
53. Lemayev; N. V., Kurbatov; V. A., Liakumovich, A. G., *Polym. Sci.*, **23**, 419 (1981).
54. Rodrigues, M. A. e De Paoli, M. A., *J. Eur. Polym.*, **21**, 15 (1985).
55. Feitosa, J. P. A., Ricardo, N. M. P. S., Silveira, E. R., Almeida Neto, M., *Polym. Bull.*, **46**, 107 (2001).

56. Kawahara, S., Kakubo, T., Sakdapipanich, J. T., Isono, Y. e Tanaka, Y., *Polymer*, **41**, 7483 (2000).
57. Skoog, D. A., Holler, F. J. e Nieman, T. A., *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª ed., Bookman, Porto Alegre, (2002).
58. Schmidt, V., Giacomelli, C. e Soldi, V., *Polym. Degrad. and Stab.*, **87**, 25 (2004).
59. Kanis, L. A., Viel, F. C., Crespo, J. S., Bertolino, J. R., Pires, A. T. N. e Soldi, V., *Polymer*, **41**, 3303 (2000).
60. Silverstein, R. M., Bassler, G. C., Morrill, T. C., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 5ª ed., Guanabara Koogan S. A., (1994).
61. Cornish, K., *Phytochemistry*, **57**, 1123 (2001).
62. Smith, F., Hullar, T. L., *Archives of Biochemistry and Biophysics*, **115**, 505 (2004).
63. Kang, H., Kim, Y. S., Chung, G. C., *Plant. Physiol. Biochem.*, **38**, 979 (2000).
64. Williams, M. T. G., Geiger, C. L., Pidala, J. A., Martin, D. F., *Phytochemistry*, **59**, 305 (2002).
65. Bonzom, P. M. A., Mirezloh, A. N., Baldeo, W., Gibbons, W. A., *Phytochemistry*, **50**, 1311 (1999).
66. Wang, T. Z., Mao, S. Z., Miao, X. J., Zhao, S., Yu, J. Y., Du, Y. R., *J. of Col. and Interf. Sci.*, **241**, 465 (2001).