



UFC

**EFEITO DE ÍONS METÁLICOS SOBRE A VISCOSIDADE
INTRÍNSECA E SOBRE A DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA
BORRACHA NATURAL DA MANIÇOBA (*Manihot glaziovii*)**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
BIBLIOTECA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

FRANCISCO CARLOS DE OLIVEIRA

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

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

FORTALEZA 1997.

C-368970
DISPONIVEL

T
546
0.47e
1997
ex. 2

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

O47e Oliveira, Francisco Carlos de.

Efeito de íons metálicos sobre a viscosidade intrínseca e sobre a degradação térmica da borracha natural da maniçoba (*Manihot glaziovii*) / Francisco Carlos de Oliveira. – 1997.
91 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 1997.

Orientação: Profa. Dra. Judith Feitosa Rodrigues.

1. Química Inorgânica. I. Título.

CDD 540

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

Francisco Carlos de Oliveira

Dissertação aprovada em: 01.08.97

Profa. Dra. Judith Feitosa Rodrigues
Orientadora

Prof.Dr. Lindomar Roberto Damasceno da Silva

Profa.Dra. Regina Célia Monteiro de Paula

UFC/BU/BCT 01/10/1997



R647080 Efeito de íons metálicos sobre a
C368970 viscosi
T546 O47e

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
BIBLIOTECA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

O presente trabalho se desenvolveu sob orientação da Profa. Dra. Judith Feitosa Rodrigues, do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.

*Agradecimento maior à Profa. Judith
Feitosa Rodrigues pela orientação na
realização deste trabalho.*

Aos meus pais Pedro e Maria pela formação que me ofereceram e pelo encanto que sempre demonstraram pelo saber.

Aos meus irmãos que sempre apostaram na minha capacidade.

Especialmente à minha mãe (em memória) pelo amor, compreensão, confiança e lealdade que depositava em mim.

À Anelita pela compreensão de tantas horas que me distanciei para desenvolver este trabalho.

À minha irmã Francisca que soube traçar o melhor caminho para o meu êxito.

Ao Eudes pela grande amizade.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Miguel Petrarca do Departamento de Geociências-FAFIDAM-UECE, pelo apoio à realização deste trabalho.

Ao amigo Rivelino pela contribuição no aperfeiçoamento das gravuras contidas nesta dissertação.

Ao amigo Eudes pelas horas de dedicação na confecção dos desenhos.

Ao amigo Willame pela assistência e eficiência na impressão desta dissertação.

À profa. Regina M. Paula, pela cooperação em parte deste trabalho.

Aos colegas do grupo de polímeros Rivelino, Audisio Filho, Willame, Sirlane, Zé Berto, Edison, Expedito, Celiana, Gerson, Vicente, Sávio, Diniz, Helder e Cristina, pela amizade e companherismo.

À Celiana pela cooperação na determinação de viscosidade da BN dopada com íons K^+ e Al^{3+} .

*À Universidade Estadual do Ceará
pela liberação e incentivo para realização
deste curso.*

À CAPES pela bolsa concedida.

*Ao Departamento de Química
Orgânica e Inorgânica da UFC.*

*Ao Carlos César pela boa vontade e
apoio em parte deste trabalho.*

*Ao professor Fernando Galembeck
pelas análises de Fluorescência de raios-
X.*

*À amiga Argentina pelas traduções de
textos.*

RESUMO

ABSTRACT

| | |
|---|-----------|
| 1- INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 2.1 - PROPRIEDADES GERAIS DA BORRACHIA NATURAL | 4 |
| 2.1.1 - <i>Histórico</i> | 4 |
| 2.1.2 - <i>Espécies de Plantas Produtoras de Borracha Natural</i> | 6 |
| 2.1.3 - <i>O Látex</i> | 8 |
| 2.1.4 - <i>Propriedades e Utilização da Borracha Natural</i> | 9 |
| 2.1.5 - <i>Purificação do Látex</i> | 12 |
| 2.1.6 - <i>Estrutura do Poli(isopreno)</i> | 14 |
| 2.2 - DEGRADAÇÃO DA BORRACHA NATURAL | 16 |
| 2.2.1 - <i>A Degradação</i> | 16 |
| 2.2.2 - <i>Tipos de Borracha Degradada</i> | 20 |
| 2.2.3 - <i>Agentes Inibidores da Degradação</i> | 22 |
| 2.2.4 - <i>Cinética e Mecanismo da Degradação Térmica da BN</i> | 26 |
| 2.3 - EFEITO DE METAIS SOBRE A AUTOXIDAÇÃO DE POLÍMEROS..... | 39 |
| 2.4 - REOLOGIA DE POLÍMEROS | 44 |
| 2.4.1 - <i>Definição de Fluido</i> | 44 |
| 2.4.2 - <i>Escoamento de Fluidos</i> | 46 |
| 2.4.3 - <i>Viscosidade dos Fluidos</i> | 51 |
| 3 - PARTE EXPERIMENTAL | 56 |
| 3.1 - MATERIAIS UTILIZADOS | 56 |
| 3.1.1 - <i>Borracha Natural da Maniçoba</i> | 56 |
| 3.1.2 - <i>Borracha Natural da Seringueira</i> | 57 |
| 3.1.3 - <i>Poli(isopreno) Sintético</i> | 58 |
| 3.1.4 - <i>Reagentes e Solventes</i> | 58 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2 - METODOLOGIA | 59 |
| 3.2.1 - <i>Preparação dos Filmes de BN</i> | 59 |
| 3.2.2 - <i>Tratamento Térmico dos Filmes de BN</i> | 60 |
| 3.2.3 - <i>Determinação do Teor de Metais na BN purificada</i> | 60 |
| 3.2.4 - <i>Estudo Viscosimétrico</i> | 61 |
| 3.2.5 - <i>Determinação da Temperatura de Transição Vítrea da BN</i> | 62 |
| 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO | 63 |
| 4.1 - CARACTERIZAÇÃO DA BN DA MANIÇOBA | 63 |
| 4.2 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS SOBRE A VISCOSIDADE INTRÍNSECA DA BN DA MANIÇOBA | 67 |
| 4.3 - EFEITO DE ÍONS METÁLICOS SOBRE A VISCOSIDADE INTRÍNSECA DO POLI(ISOPRENO) SINTÉTICO | 75 |
| 4.4 - EFEITO DE ÍONS METÁLICOS SOBRE A DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA BN DA MANIÇOBA | 77 |
| 4.4.1 - <i>Degradação Térmica da BN Pura</i> | 77 |
| 4.4.2 - <i>Degradação Térmica da BN na Presença de Metais</i> | 79 |
| 5 - CONCLUSÕES | 85 |
| 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 87 |

RESUMO

A verificação do efeito de íons metálicos sobre a viscosidade intrínseca e sobre a degradação térmica da borracha natural (BN) da maniçoba (*Manihot glaziovii*), tem sido o objetivo essencial da elaboração deste trabalho.

A inclusão dos íons metálicos na BN foi efetuada através da mistura de soluções aquosas dos cloretos metálicos com solução da BN em clorofórmio. Os filmes finos de BN com metal foram preparados por evaporação dos solventes em película de teflon.

Viscosidades intrínsecas de soluções toluênicas preparadas a partir dos filmes foram determinadas a 30°C.

Observou-se que os íons metálicos provocam 4 tipos de efeitos sobre a viscosidade intrínseca da BN:

- 1) invariância com a concentração: íon K^+ ;
- 2) aumento com a concentração: íons Ca^{2+} e Sr^{2+} ;
- 3) diminuição com o aumento da concentração: íons Zn^{2+} , Mg^{2+} e Cu^{2+} .
- 4) inicial diminuição e posterior aumento com a concentração: íon Al^{3+} .

Analisando os vários tipos de comportamento da viscosidade intrínseca $[\eta]$ e os raios iônicos dos metais constatou-se:

- a) íon monovalente não é capaz de produzir alteração de $[\eta]$, ou seja, não interage significativamente com a BN.

- b) íons divalentes grandes causam aumento de $[\eta]$, provavelmente devido à formação de ligações cruzadas.
- c) íons divalentes pequenos causam diminuição de $[\eta]$ provavelmente devido a ocorrência de ligações intracadeia.
- d) íon trivalente pequeno apresenta os dois comportamentos relatados em b e c. Em pequenas concentrações causam diminuição de $[\eta]$ pelo efeito de interação intracadeia. Com o aumento da concentração predomina o efeito da carga multivalente, com a formação de ligações cruzadas.

Os filmes de BN dopados com K^+ , Ca^{2+} e Cu^{2+} foram submetidos a um tratamento térmico em presença de ar atmosférico durante intervalos de tempo variando entre 15 e 120 minutos numa temperatura constante de $90^\circ C$. A determinação da $[\eta]$ destes filmes permitiu a constatação de que os resultados obtidos foram insuficientes para comprovar o efeito dos íons K^+ e Ca^{2+} sobre a degradação térmica do polímero. Por outro lado, o íon Cu^{2+} agiu como elemento oxidante na degradação.

ABSTRACT

The examination of the effect of metallic ions over the intrinsic viscosity and thermic degradation of maniçoba's (*Manihot glaziovii*) natural rubber (NR) has been the main aim of this work.

The inclusion of the metallic ions to the NR was carried out by mixing-up aqueous solutions of the metallic chlorides with chloroformic solution of the NR. The metal slender films of NR were prepared by evaporation of the solvent over a teflon thin layer.

Intrinsic viscosity of the toluenic solutions prepared from the films were determined at 30°C.

It was observed that the metallic ions cause four different effects over the intrinsic viscosity of the natural rubber:

- 1) Invariability with the concentration: K^+ ion;
- 2) Increasing with the concentration: Ca^{2+} and Sr^{2+} ions;
- 3) Decreasing with the increasing of the concentration: Zn^{2+} , Mg^{2+} and Cu^{2+} ions;
- 4) Initial decreasing followed by increasing with the concentration: Al^{3+} ion.

The analysis of the different behaviors of intrinsic viscosity $[\eta]$ and ionic rays allows us to establish:

- a) Univalent ion can not promote alteration of $[\eta]$, in other words, it doesn't interact with the NR significantly;

- b) Big divalent ions cause increasing of $[\eta]$, probably due to the formation of crossed links;
- c) Small divalent ions cause decreasing of $[\eta]$ probably due to the intrachain links;
- d) Small trivalent ions shows the two different behaviors mentioned on b and c. At short concentration, it promotes decreasing of $[\eta]$ by the effect of intrachain interaction. With the increasing of concentration, the effect of the multivalent charge predominates, with the formation of cross linking.

Films of NR doped with K^+ , Ca^{2+} and Cu^{2+} were exposed to a thermic treatment in the presence of atmospheric air during time intervals ranging from 15 to 120 minutes, at constant temperature of $90^\circ C$. From the determination of $[\eta]$ of these films we found that the data obtained for the film dopped with K^+ and Ca^{2+} ions were not conclusive to prouve the effect of these ions on the polymer thermal degradation. On the other hand, Cu^{2+} acted like an oxidant agent of the degradation.

1 - INTRODUÇÃO

Apesar da borracha natural ter importância industrial desde o século passado, as pesquisas científicas tiveram um avanço somente na década de 1930, mas inteiramente voltada para aspectos agronômicos. Alguns destes aspectos relativos à agricultura tropical foram pesquisados com sucesso, tais como: aumento da produtividade das árvores importadas originalmente do Brasil, controle de pragas, adequação do solo, técnicas de extração do látex a partir da árvore, etc. Nesta época, o desenvolvimento da área de polímeros ainda era muito incipiente, pois tinha-se dúvida, até se as moléculas poliméricas eram realmente formadas de uma macroestrutura ligada covalentemente ou se eram apenas uma associação coloidal de moléculas de pequena massa molar.

A partir daí, houve um crescimento avançado na química de polímeros e, especialmente, no estudo da borracha natural. Um fato chave para o desenvolvimento da química da BN foi a proposição de Armstrong e col.(1944)¹ de que o papel do enxofre na vulcanização era o de introduzir ligações cruzadas entre as moléculas de borracha.

A razão da Borracha Natural despertar interesse, não só tecnológico como acadêmico, até hoje, pode ser extraída de uma citação de Allen e Jones (1988)²:

“Apesar do advento de um gama de excelentes alternativas sintéticas, a borracha natural tem mantido o seu lugar.

principalmente porque - por mais surpresas que apresente - o balanço geral nas propriedades fornecidas pela Natureza à borracha natural ainda não foi suplantado”.

A borracha natural, é um produto resultante do processo de coagulação do látex, substância extraída de algumas árvores tropicais e semitropicais. Após a coagulação forma-se um material elástico impermeável. Das árvores produtoras de látex contam-se, do ponto de vista econômico, a seringueira, ou *Hevea brasiliensis*, o caucho (ambos da Amazônia), a maniçoba (do Ceará, do Piauí, da Bahia e do São Francisco) e outras. A mais importante delas é a seringueira, pertencente, como a maniçoba, à família das *Euforbiáceas*.

Manihot glaziovii é uma das espécies de maniçoba encontrada na região central do Nordeste Brasileiro. É uma planta produtora de borracha natural, de fácil manutenção e frutificação precoce. Floresce em solos pobres e pode resistir a um período extenso de seca. Além disso, cresce em condições não apropriadas para a *Hevea brasiliensis*. Até 1920, era a espécie mais cultivada em todo o Brasil.³

A composição química do látex da maniçoba foi inicialmente determinada por Anon (1912-1914)⁴⁻⁶, Jacobs (1942)⁷ e Bennett (1944-1945).^{8,9} Em 1991, Rodrigues e col.¹⁰ determinaram a microestrutura e a massa molar média desta borracha natural.

A estrutura da borracha natural é basicamente constituída de poli-1,4-cis-isopreno, muito embora, estudos comprovem a ocorrência de unidades trans.²⁸ Esses desvios na estrutura da BN ocorrem em

baixas concentrações, mas são extremamente importantes na determinação das propriedades e comportamento do polímero.²⁷⁻²⁹

A Borracha Natural contém vários tipos de substâncias não isoprênicas, como lipídios neutros, glicosídeos, fosfolipídios, proteínas, aminoácidos e constituintes inorgânicos. Algumas destas substâncias podem fazer parte da estrutura da própria borracha. Tanaka¹¹ propõe ramificações e formação de gel pela presença de proteínas e complexos lipídicos. Os constituintes inorgânicos ou sais adicionados podem exercer considerável influência no endurecimento por estocagem da BN (Gan e Ting)¹², na estabilidade mecânica do látex (Davies e Pendle)¹³ e na degradação da BN.¹⁴⁻¹⁶ Alguns íons metálicos atuam como pro-oxidantes (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+}) e outros como retardantes da oxidação (Co^{2+} , Pd^{2+} , Fe^{2+}).

O objetivo do presente trabalho é verificar o efeito de íons metálicos (K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Al^{3+}) sobre a viscosidade intrínseca e sobre a degradação térmica (K^+ , Ca^{2+} e Cu^{2+}) da borracha natural da maniçoba (*Manihot glaziovii*) e sua associação com a estrutura proposta por Tanaka.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Propriedades Gerais da Borracha Natural

2.1.1 - Histórico¹⁷

A borracha natural, mesmo antes de avançar no campo industrial, já exercia sua importância. Há muito tempo entre os indígenas americanos, ela era conhecida como caucho, que significa borracha em espanhol e equivalente à palavra cachuchu em tupi. Muitos historiadores afirmam que Cristóvão Colombo foi o primeiro europeu a conhecer a árvore da borracha, o que causa um paradoxo, já que nas terras descobertas por Colombo não se encontrava tal árvore.

Há muitos anos atrás, os mexicanos praticavam uma espécie de jogo no qual utilizavam uma bola feita com o produto extraído de uma árvore chamada amate. Tempos depois, em 1736, La Condamine introduziu tal substância na Europa e começou a fazer observações importantes em plantas que a produziam. Em 1816, foi descoberta a solubilidade da borracha em benzina e assim começou seu emprego industrial na impermeabilização de tecidos. Em 1832, Lüdersdorf publicou os resultados obtidos da mistura de borracha com enxofre. Logo depois, entre 1839 e 1842, Charles Goodyear, nos E.U.A., e Hancock, no Reino Unido, simultaneamente, descobriram o processo de vulcanização da borracha, consistindo na mistura de borracha com

o enxofre, que conforme o tempo e grau de aquecimento, lhe dá flexibilidade ou endurecimento e a torna inalterável nas variações de temperatura. Passou o produto a ser matéria-prima empregada em vários ramos da indústria. Por volta de 1850, já era utilizada em instrumentos de laboratório e na cirurgia, em rodas de bicicleta e artigos para outros usos. Em 1851, Morey obteve a borracha endurecida ou ebonite.

A utilização da borracha é bem recente, pois embora fosse já conhecida quando Colombo descobriu o “Novo Mundo”, sua aplicação intensiva e diversificada data de meados do século passado.

2.1.2 - Espécies de Plantas Produtoras de Borracha Natural

A borracha natural pode ser extraída de um grande número de diferentes vegetais, árvores, arbustos e ervas. Quase toda a borracha utilizada para fins comerciais é procedente de regiões tropicais: Brasil, México, Madagascar, Zanzibar, Índia, Malásia, etc. No Brasil a borracha natural é produzida especialmente pela seringueira encontrada na região amazônica e cultivada em outras zonas de clima quente. Outras espécies importantes são também encontradas no Brasil, como a maniçoba, a mangabeira e a murupita; no México a borracha natural é extraída do amate e do guayule; nos países que formavam a antiga União Soviética, do koksays, e nos países do oriente sua extração é procedente do *Ficus elástica*.¹⁷

A borracha natural pode ser extraída de aproximadamente 2000 espécies de diferentes famílias. Destas, somente 500 produzem borracha suficiente para merecer um estudo científico. Estas espécies pertencem às seguintes famílias: *Moraceae*, *Euphorbiaceae*, *Asclepiadaceae*, *Compositae*, *Anacardiaceae*, *Sapotaceae* e *Apocynaceae*.¹⁸ As espécies botânicas *Hevea brasiliensis*, *Hevea guianensis*, *Manihot glaziovii*, *Manihot dichotoma* e *Euphorbia tirucalii*, pertencentes à família *Euphorbiaceae*, são encontradas no Brasil.¹⁹ A tabela-1 apresenta as principais espécies de plantas produtoras de borracha e suas respectivas ocorrências geográficas.

Tabela 1 - Principais Espécies da Família Euforbiaceae Produtoras de Borracha^{18,19}

| Gênero | Espécie | Nome Vulgar | Área Geográfica |
|----------------|---------------------|---|--|
| <i>Hevea</i> | <i>brasiliensis</i> | <i>Seringueira</i> | <i>Amazônia e Sudeste Asiático</i> |
| <i>Hevea</i> | <i>benthamiana</i> | <i>Seringueira Chicote</i> | <i>Amazônia</i> |
| <i>Hevea</i> | <i>guianensis</i> | <i>Seringueira itaúba</i> <i>Seringueira fraca</i> | <i>Amazônia</i> |
| <i>Hevea</i> | <i>spruceana</i> | <i>Seringueira barriguda</i> | <i>Amazônia</i> |
| <i>Hevea</i> | <i>pauciflora</i> | <i>Seringueira da Caatinga</i> | <i>Amazônia</i> |
| <i>Hevea</i> | <i>microphyla</i> | | <i>Amazônia</i> |
| <i>Hevea</i> | <i>paludosa</i> | <i>Seringueira</i> | <i>Amazônia</i> |
| <i>Hevea</i> | <i>rigidifolia</i> | <i>Seringueira</i> | <i>Amazônia</i> |
| <i>Hevea</i> | <i>camporum</i> | <i>Seringueira</i> | <i>Amazônia</i> |
| <i>Hevea</i> | <i>nitida</i> | <i>Seringueira</i> | <i>Amazônia</i> |
| <i>Manihot</i> | <i>glaziovii</i> | <i>Maniçoba do Ceará</i> | <i>Ceará, Paraíba e R. G. do Norte</i> |
| <i>Manihot</i> | <i>piauhiensis</i> | <i>Maniçoba do Remanso</i> | <i>Piauí, Bahia e Pernambuco</i> |

2.1.3 - O Látex

A borracha é a parte gomosa de um suco leitoso exsudado de certas plantas, chamado látex que se encontra entre a casca e a parte lenhosa do tronco das árvores produtoras da borracha, em caules, folhas e raízes de certos arbustos e em algumas ervas.

O látex é um líquido espesso, inteiramente distinto da seiva que percorre a parte interna do vegetal. Contém numerosos núcleos e é rico em amido, alcalóides e hidrocarbonetos. As espessas partículas gomosas estão misturadas com um fluido aquoso que as mantém em suspensão, mas com uma tendência a subir e formar uma camada similar à das partículas gordurosas do leite depois de fervido. Essa substância gomosa torna-se mais espessa quando o látex é aquecido ou misturado com alguns ácidos. Dessa maneira o látex se converte em uma massa esponjosa, e a partir daí, o primeiro cuidado é realizar a retirada da água nele contida e submetê-lo a outros tratamentos, como por exemplo, sua combinação com o enxofre.¹⁷

As análises químicas mostram que a quantidade de borracha pura existente no látex oscila entre 20 e 40 por cento. O percentual restante é representado por água e outras substâncias como: resinas, proteínas, açúcares e substâncias minerais. A tabela 2 mostra a percentagem dos constituintes do látex.

Tabela 2 - Composição Química do Látex da Seringueira^{20,21}

| CONSTITUÍNTES QUÍMICOS | % |
|-------------------------------------|------|
| <i>Hidrocarbonetos da Borracha</i> | 35,0 |
| <i>Água</i> | 55,0 |
| <i>Proteínas</i> | 4,5 |
| <i>Subst. Extraídas com Acetona</i> | 3,9 |
| <i>Lipídios e Aminoácidos</i> | 0,2 |
| <i>Quebracitol</i> | 1,0 |
| <i>Sais Inorgânicos</i> | 0,4 |

2.1.4 - Propriedades e Utilização da Borracha Natural

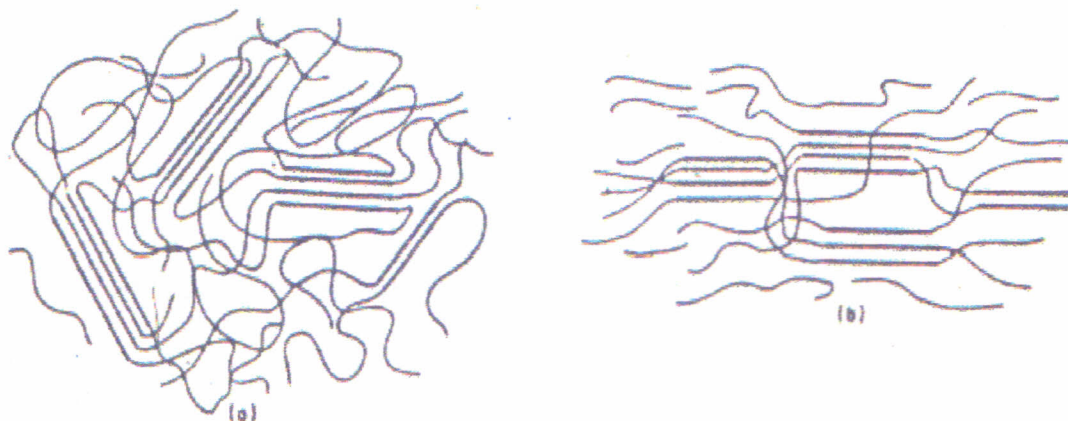
A borracha natural apresenta propriedades que lhe conferem importantes utilizações industriais. Dentre elas vale destacar as seguintes:¹⁷

- Adapta-se facilmente às superfícies sobre as quais é estendida ou comprimida;
- É completamente impermeável e não é atacada nem por ácidos nem por sais;
- Não se dissolve em álcool;

- É solúvel em terebentina, óleos vegetais, benzina, sulfato de carbono, clorofórmio, tolueno e outros líquidos voláteis que, ao se evaporarem, lhe devolvem o estado primitivo;
- No estado plástico pode ser moldada e depois endurecida;
- Quando tratada com enxofre, pode alcançar grande dureza, solidez e perda de elasticidade, como no caso da ebonite e vulcanita;
- Perde sua elasticidade somente em temperaturas extremas assumindo uma consistência pastosa (graxa);
- Apresenta tempo de vida longo, desde que esteja livre das intempéries. O talco é passivo conservador de suas qualidades e durabilidade;
- Não conduz o calor nem a eletricidade.

A propriedade principal da borracha é a elasticidade. Ela pode distender-se cerca de 1000% e retornar a sua posição inicial, quando cessada a tensão aplicada sobre ela. A borracha no seu estado natural apresenta cadeias poliméricas desordenadas que tendem a se alinhar paralelamente umas as outras quando a mesma é tensionada. A região de cadeias alinhadas é denominada de cristalitos e já existe na borracha natural no seu estado não distendido e a temperatura ambiente.²⁰ Essas regiões não apresentam difração de raios-X, mostrando que o estado normal da borracha é o amorfo. A figura 1 mostra o arranjo estrutural das cadeias de BN nos dois estados: distendido e não distendido.²²

Fig. 1 - Arranjo Estrutural da Borracha²²



a) Estado não distendido

b) Estado distendido

O grau de desordem existente no arranjo macromolecular é o fator determinante no alongamento da borracha natural.

A borracha natural é rica em carbonos insaturados, que facilitam o ataque do oxigênio atmosférico. Quando o oxigênio liga-se aos átomos de carbono, resulta quebra de ligação no polímero, tornando a borracha pouco elástica, rígida e quebradiça. O uso de antioxidantes é adequado para impedir que tal fenômeno venha acontecer.²³

Suas aplicações têm se alastrado de forma acelerada na vida da humanidade, e se espera a cada ano um maior avanço de sua utilização. Suas aplicações são tão vastas que sua enumeração exigiria uma lista interminável. Suas propriedades fornecem-lhe qualidades que a faz tomar lugar na indústria automobilística; equipamentos hospitalares; equipamentos escolares; aparelhos e acessórios elétricos e eletrônicos; brinquedos; utensílios domésticos; acessórios de

materiais de construção civil; peças de maquinários agrícolas; aplicações na indústria têxtil; calçados e outros artefatos.

2.1.5 - Purificação do Látex

Em 1826, M. Faraday descobriu que a borracha é um hidrocarboneto. Em 1860, G. Williams aqueceu a borracha e obteve um líquido incolor que chamou de isopreno (C_5H_8).²³ Na borracha natural, milhares de moléculas de isopreno se ligam e formam uma cadeia polimérica.

A purificação dos poli(isoprenos) existentes nos látices das plantas tropicais é realizada inicialmente com a coagulação do látex. A figura 2 representa o processo esquemático da coagulação do látex e sua extração por solvente.²⁴

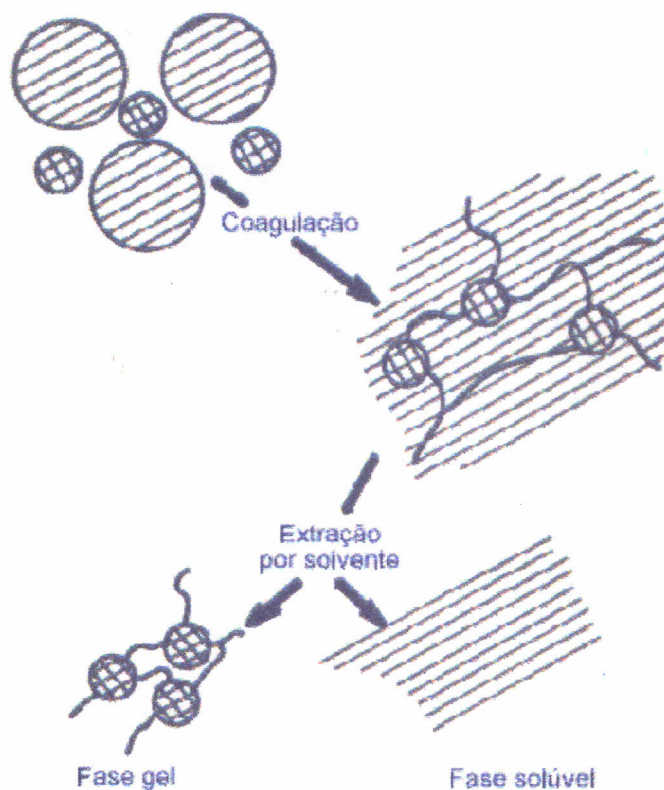


Fig. 2 - Processo de coagulação do látex e extração por solvente²⁴

Para cada espécie vegetal produtora de borracha, deve-se utilizar um coagulante adequado.¹⁹ O metanol e o etanol são coagulantes poderosos do látex obtido da maniçoba; e no caso da *Hevea* o sistema mais apropriado é o ácido fórmico ou o ácido acético. Partindo desse conhecimento, pode-se obter um melhor rendimento no processo de purificação da borracha.

2.1.6 - Estrutura do Poli(isopreno)

O poli(isopreno) pode assumir as mais variadas formas na sua estrutura molecular. Uma publicação de Rodrigues col.¹⁰, mostra que a borracha natural da maniçoba é constituída principalmente de Poli-1,4-cis-isopreno. Outras formas como trans-1,4; estruturas atáticas, isotáticas e sindiotáticas da adição 1,2 ou 3,4 e uma espécie desordenada, que pode apresentar todas as estruturas associadas²⁵, pode vir a ocorrer. A figura 3 mostra a estrutura do poli-1,4-cis-isopreno presente na BN de seringueira e maniçoba.

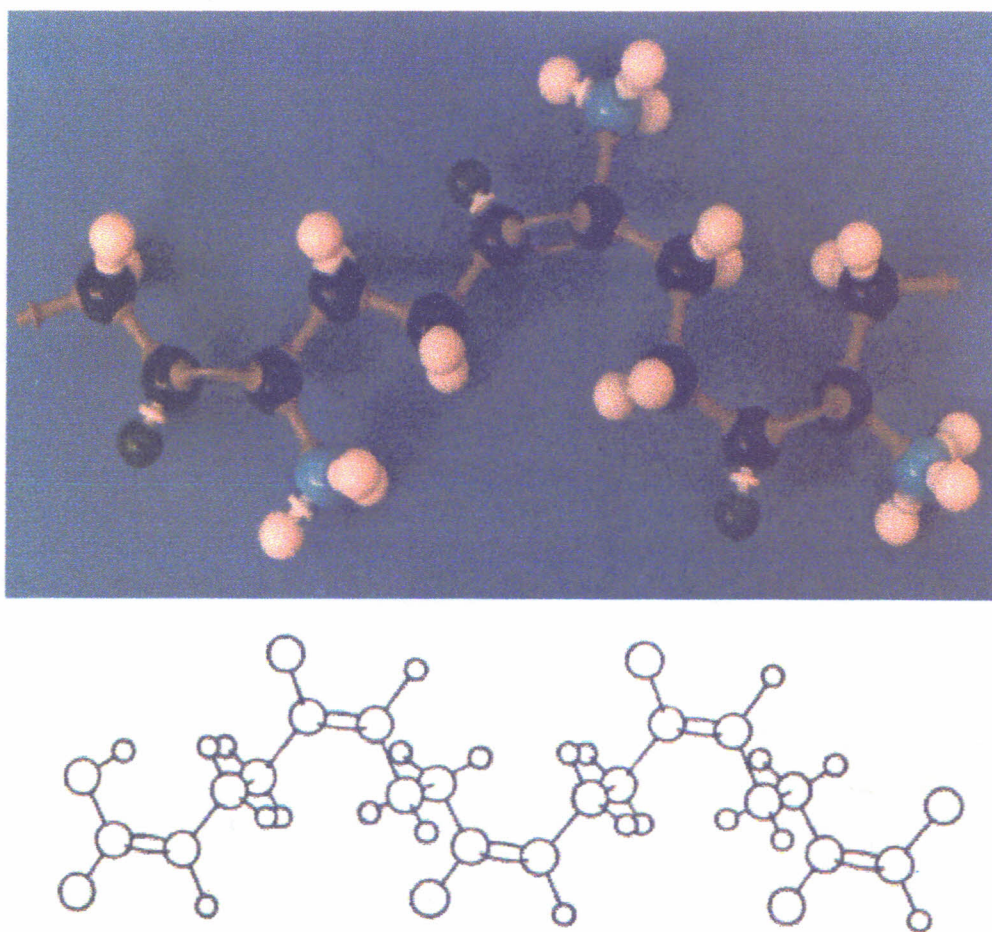


Fig. 3 - Estrutura do Poli-1,4-cis-isopreno^{14,20}

O poli(isopreno) da borracha natural da seringueira assume forma semelhante ao da borracha da maniçoba, embora apresentem massas molares diferentes. Os valores de M_v , para a BN de *Manihot*¹⁰, se situam na faixa de $1,1 \times 10^6$ a $1,5 \times 10^6$, com o valor médio de $1,2 \times 10^6$. Rodrigues e col.¹⁰, determinaram, também, que M_n e M_w eram, respectivamente, $1,1 \times 10^6$ e $2,0 \times 10^6$, com a polidispersão de 1,3. O valor de M_w se situa na faixa de valores típicos da BN da seringueira ($1,6 \times 10^6$ a $2,3 \times 10^6$). O valor de M_n , no entanto, é superior. A BN da *Hevea* apresenta valores de M_n na faixa de $2,0 \times 10^5$ a $5,0 \times 10^5$, com uma polidispersão variando entre 2,8 e 10, de acordo com Tanaka.²⁶ Estudos de RMN-¹³C realizados por Tanaka²⁷⁻²⁹, têm mostrado que a estrutura dos hidrocarbonetos da borracha natural não consiste apenas de poli-1,4-cis-isopreno puro. Esses estudos indicam que aproximadamente três unidades trans por cadeia podem estar presentes.²⁸ O polímero contém um elevado grau de ramificações de cadeia longa^{30,31}, que provavelmente estariam associadas à presença de um pequeno número de grupos não-hidrocarbonetos distribuídos ao longo da cadeia.³¹ Os grupos terminais ω e α variam com a origem da borracha. No caso da BN das folhas da *Solidago altissima*²⁷, da *Ficus elastica* e da sunflower³¹ foi identificado o grupo isopropilideno como ω terminal. Na BN da seringueira ele não foi detectado. Nesta borracha o grupo α contém um carbono hidroxilado secundário ou terciário esterificado com ácidos graxos ou com lactona.³¹ A figura 4 apresenta a estrutura da borracha natural de várias origens.

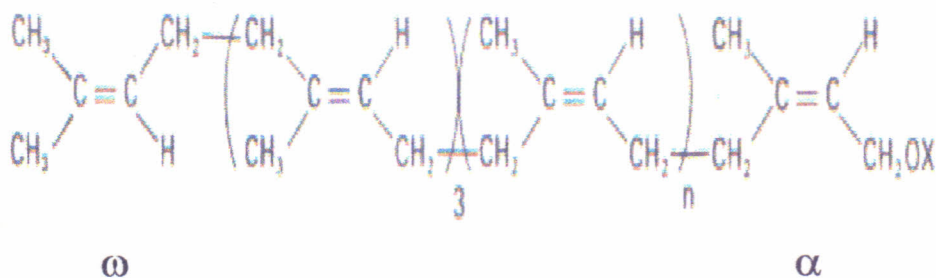


Fig. 4 - Estrutura da BN. Valores de N=320-360(Sunflower), 1000-2000(*Solidago altissima*) e ~ 10000(*Hevea brasiliensis*). X= H(*Solidago altissima*)COR(*Hevea brasiliensis*). O grupo ω -isopropilideno da figura não foi detectado na BN da seringueira²⁷

2.2 - Degradação da Borracha Natural

2.2.1 - A Degradação

Degradação é qualquer reação destrutiva que ocorre em determinados materiais, provocando modificações nas suas propriedades físicas e/ou químicas. Essa reação pode ser ativada por agentes físicos e/ou químicos. Nos polímeros a degradação é caracterizada por quebras nas cadeias macromoleculares ocasionando, geralmente, uma redução na massa molar.³² A degradação causa uma modificação irreversível nas propriedades dos materiais poliméricos, sendo evidenciada pela deterioração progressiva destas propriedades, incluindo o aspecto visual dos polímeros.³³

As reações de degradação poderão ser benéficas para os casos de rejeitos poliméricos que apresentam dificuldades de reciclagem, quer por contaminação, quer por inviabilidade econômica. Também

são úteis as reações induzidas de degradação que ocorrem nos processos mecanoquímicos de mastigação da borracha natural.³³

Uma série de agentes físicos, químicos e biológicos podem induzir a degradação de materiais poliméricos. Em relação aos agentes ou fatores causadores da degradação podemos identificar os seguintes:³³

a) Agentes Físicos:

- Radiação solar e outras radiações;
- Temperatura;
- Atrito mecânico.

b) Agentes Químicos:

- Água;
- Ozônio e outros poluentes atmosféricos;
- Ácidos;
- Bases;
- Solventes;
- Oxigênio;
- Outros.

c) Agentes Biológicos:

- Fungos e bactérias.

As degradações biológicas são de natureza química, sendo que os microorganismos são os agentes destes ataques químicos. A degradação de um material polimérico pode ser causada por um ou

mais agentes. Nas degradações com agentes combinados, ela é mais complexa. Um destes casos ocorre quando a temperatura atua como fator de aceleração nos processos fotodegradativos.³³

De acordo com os agentes responsáveis pela degradação, podemos classificar os tipos de degradação decorrentes desses processos em:³³

- Degradação Térmica;
- Degradação Mecânica;
- Degradação Química (oxidação);
- Biodegradação;
- Fotodegradação;
- Degradação por Radiações Ionizantes;
- Degradação Termomecânica;
- Degradação Mecanoquímica;
- Fotobiodegradação.

No caso da degradação da BN, o alto grau de insaturação do poli-1,4-cis-isopreno favorece a ocorrência de inúmeras reações, sendo a mais significativa a degradação oxidativa, por provocar modificações drásticas nas propriedades físico-químicas do polímero.³⁴⁻³⁶ Ela pode ser induzida pela presença de luz, calor, oxigênio, ozônio, etc. Felizmente, existem eficientes antioxidantes e antiozonantes que protegem ou retardam esta degradação. O entendimento da natureza do oxigênio atmosférico é essencial para a

compreensão da oxidação da borracha natural. A molécula de oxigênio (O_2) é paramagnética, ou seja, possui dois elétrons desemparelhados. Estes elétrons desemparelhados podem, para a compreensão do ataque do oxigênio à borracha, serem considerados como espécies radicalares livres. A degradação de elastômeros é observada mesmo sob condições ambientais de luz e calor. A foto e a termodegradação são processos degradativos mais estudados com o objetivo de se obter melhores informações sobre as reações químicas que ocorrem e os seus mecanismos.

Neste trabalho, a degradação térmica é objeto de estudo. Portanto, maiores detalhes serão abordados no que diz respeito a esse processo.

A degradação térmica promove quebras nas cadeias poliméricas com a formação de produtos voláteis e de baixa massa molar. Durante a degradação é muito comum a ocorrência de reações entre as moléculas do polímero, chamadas de reações intermoleculares e as reações na própria molécula, denominadas de reações intramoleculares. No caso de reações intramoleculares são conhecidas as ciclizações e as eliminações. Das reações intermoleculares, as ligações cruzadas são de extrema importância na degradação. Em polímeros lineares a formação de ligações cruzadas, quando vêm a ocorrer, são reconhecidas pelo ligeiro aumento de massa molar do polímero, muito embora os polímeros desse tipo estejam mais

susceptíveis ao rompimento de suas cadeias com a formação de monômeros em grande escala.³²

A degradação térmica não é direcionada a um determinado ponto da cadeia, pois as cisões desse tipo de degradação ocorrem aleatoriamente ao longo de toda a estrutura do polímero.

2.2.2 - Tipos de Borracha Degradada³⁷

Quando uma degradação vem a ocorrer na borracha, ela é facilmente identificada pela variação de massa molar e, em caso extremo, até mesmo pelo seu aspecto visual. O grau de depolimerização está intimamente relacionado com a degradação do polímero. Sendo assim, podemos classificar quatro tipos de borracha degradada de acordo com a variação de massa molar.

a) Degradação Extremamente Limitada

A borracha, após essa degradação, apresenta uma variação de massa molar compreendida na faixa de 400.000 a 1.000.000. A finalidade primordial desse tipo de degradação é eliminar a presença de géis e facilitar, desse modo, o processamento de coagulação do látex. Para a viscosidade da borracha permanecer constante é necessário remover os reagentes e estocar a borracha sob condições de muita proteção.

b) Degradação Moderada

A variação de massa molar da borracha após esse tipo de degradação fica compreendida entre 150.000 e 400.000. A propriedade da borracha que mais se sobressai nessa faixa de massa molar é o seu poder adesivo, sendo portanto, muito adequada à indústria de adesivos. O látex oxidado nesse estágio já apresenta uma estabilidade à degradação natural, sendo portanto, dispensado o uso de reagentes estabilizantes.

c) Degradação Extensa

Numa degradação extensivamente acentuada a borracha se apresenta como um líquido muito viscoso com uma massa molar abaixo de 150.000. A utilização da borracha com esse aspecto apresenta emprego muito reduzido, merecendo um maior estudo.

d) Hidrocarbonetos Degradados Completamente

São obtidos somente por métodos de pirólise e apresentam massa molar abaixo de 500. Os produtos obtidos não apresentam uso comercial.

2.2.3 - Agentes Inibidores da Degradação

Chamamos de agentes inibidores da degradação de polímeros uma espécie química, física ou biológica que pode agir sobre a macromolécula retardando o processo oxidativo, promovendo uma estabilização de sua estrutura molecular e das suas propriedades físico-químicas.

Segundo Shelton e Cox³⁸ os antioxidantes podem ser classificados segundo seu mecanismo de ação, em:

- a) Antioxidantes preventivos - são aqueles que retardam a formação de radicais livres na etapa de iniciação sem alterar o mecanismo de oxidação. Como por exemplo, a inibição por radicais peróxidos através de decomposição de peróxidos produzindo produtos mais estáveis que radicais livres.
- b) Antioxidantes de interrupção de cadeia (chain-breaking) - são aqueles que agem na etapa de propagação reagindo com os radicais RO_2 ou R . Essas reações são competitivas, o que retarda o mecanismo de autooxidação.

Shelton³⁹ propôs a existência de pelo menos quatro diferentes classes de inibidores de oxidação baseado nas diferenças entre seus mecanismos de ação de inibição ou retardamento da oxidação:

- a) prevenção através de decomposição de peróxidos em produtos mais estáveis que os radicais livres (antioxidante preventivo).

- b) iniciação por ataque direto do oxigênio molecular ao antioxidante produzindo radicais iniciadores de cadeia.
- c) transferência de cadeia com o antioxidante na qual o radical obtido do antioxidante reage de alguma forma com o polímero produzindo radical livre.
- d) terminação por doação de hidrogênio para $RO_2\cdot$ como na primeira etapa de transferência de cadeia seguida pela reação do radical do antioxidante com um outro radical $RO_2\cdot$ terminando duas cadeias por cada molécula de antioxidante consumida.

A sequência de reações seguintes representa as etapas de autooxidação térmica retardada pela ação do antioxidante.^{39,40}

1) Destruição de Peróxido (antioxidante preventivo):



2) Iniciação:

(Decomposição de Peróxido)



(Ataque de O_2 ao antioxidante)



3) Propagação:

(Sem inibidor)



Transferência de cadeia (com antioxidante)

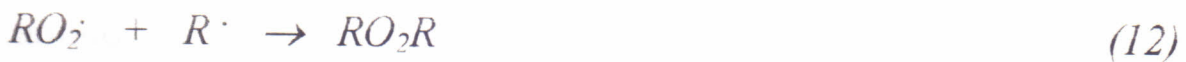
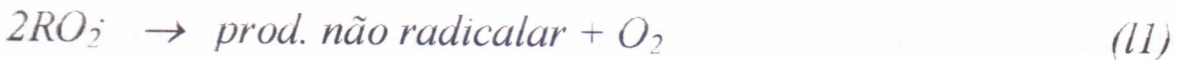


4) Terminação

(Com antioxidante)



(Autoxidação sem inibidor)



Onde:

RH = molécula do polímero

AH = antioxidante

$A\cdot$ = antioxidante radicalar

$RO_2\cdot$ = radical peróxido do polímero

$ROOH$ = peróxido polímero

Antioxidantes reagem com radicais peróxidos livres ($RO_2\cdot$) ou com radicais produzidos pela cisão térmica do polímero ($R\cdot$) dando radicais inativos ($A\cdot$), de acordo com as seguintes reações abaixo:



Os antioxidantes podem retardar a oxidação por um ou mais dos mecanismos propostos. Os antioxidantes do tipo amina e fenóis operam principalmente através de mecanismos de transferência de cadeia e terminação (reações 6, 9 e 10).

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



As reações que envolvem antioxidantes fenólicos também envolvem uma etapa de abstração de hidrogênio de acordo com a reação seguinte:



O mecanismo de ação de inibição de antioxidantes que não contém hidrogênio lábil ainda não foi bem esclarecido.⁴⁰

Análises importantes já foram realizadas e comprovaram que certas substâncias inorgânicas, entre elas íons de ferro, cobalto e manganês no estado de valência baixo ou óxidos metálicos (principalmente Fe_2O_3), são tipos de estabilizadores usados para inibirem a degradação de sistemas poliméricos.⁴¹

2.2.4 - Cinética e Mecanismo da Degradação Térmica da BN

A borracha natural é um polímero de alta massa molar constituída de monômeros de isopreno (C_5H_8). O isopreno apresenta, então, ligações duplas $\text{C}=\text{C}$ que são mais susceptíveis ao ataque do oxigênio originando-se assim, a degradação do polímero. Para que ocorra a ruptura das ligações é necessário o fornecimento de uma quantidade de energia de dissociação das ligações, induzida por algum processo degradativo, tal como térmico, fotoquímico, radioquímico, mecânico, químico, biológico e outros. No caso da degradação térmica, a probabilidade de cisão das cadeias cresce com a temperatura e como o tempo de aquecimento.

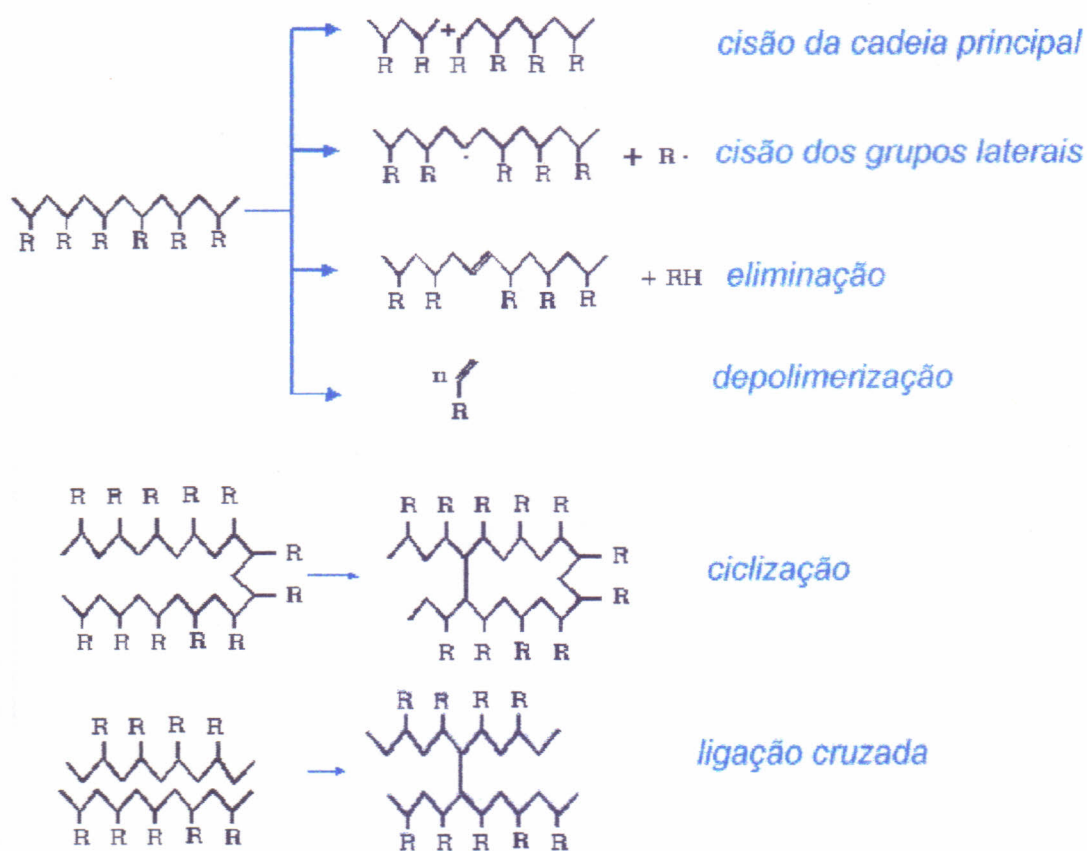
Os valores de energia de dissociação variam bastante de acordo com o tipo de ligação. A tabela 3 mostra os valores de algumas energias de ligação a temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$.³²

**Tabela 3 - Valores de Energia de Dissociação (E_D) para algumas Ligações
(Temperatura de 25 °C)**

| Tipo da Ligação | E_D (kJ/Mol) | Composto de Referência |
|-----------------|----------------|--|
| $C = O$ | 729 | <i>Cetonas</i> |
| $C - O$ | 331 | $H_5C_2 - O - C_2H_5$ |
| $C \equiv C$ | 838 | $HC \equiv C - H$ |
| $C = C$ | 524 | $H_2C = CH_2$ |
| $C - C$ | 406 | $F_3C - CF_3$ |
| $C - C$ | 373 | $C_6H_5 - CH_3$ |
| $C - C$ | 335 | $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ H_3C - C - CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$ |
| $C - H$ | 507 | $H - C \equiv C - H$ |
| $C - H$ | 432 | $H - CF_3$ |
| $C - H$ | 411 - 427 | <i>Alifáticos primários</i> |
| $C - H$ | 394 | <i>Alifáticos secundários</i> |
| $C - H$ | 373 | <i>Alifáticos terciários</i> |
| $C - H$ | 325 | $C_6H_5CH_2 - H$ |

Como resultado da degradação, vários tipos de reações podem vir a ocorrer, como: cisão da cadeia principal, cisão dos grupos laterais, reação de eliminação, depolimerização, ciclizações e ligações cruzadas. Como exemplo, tomemos um polímero linear. O esquema 1 representa a quebra das ligações químicas sob a ação do calor.

Esquema 1 - Reações que ocorrem em polímeros lineares tipo poliolefinas durante uma degradação térmica³²



De acordo com a cinética das reações, elas podem ser de dois tipos principais: reações em etapa simples e reações em cadeia. A característica básica de uma reação em etapa simples é que a velocidade de reação é diretamente proporcional à velocidade de iniciação. A reação em cadeia se caracteriza pelo fato de as reações de propagação se processarem espontaneamente após a etapa de iniciação.

A tabela 4 mostra os modos de iniciação do processo de degradação térmica.

Tabela 4 - Tipos de Iniciação da Degradação Térmica³²

| Tipo de Reação | Modo |
|---------------------|---|
| <i>Unimolecular</i> | <ul style="list-style-type: none"> * <i>Quebra aleatória da cadeia principal</i> * <i>Quebra aleatória da cadeia lateral</i> * <i>Ruptura de ligações fracas da cadeia principal ou grupo lateral</i> * <i>Ruptura de ligações de grupos lábeis terminais da cadeia</i> |
| <i>Bimolecular</i> | <ul style="list-style-type: none"> * <i>Geração de grupos termolábeis ou compostos</i> <i>(A + B → C, C → R₁· + R₂·)</i> |

A formação de radicais livres acontece sob ação do calor, luz, oxigênio e outros agentes, proporcionando uma autoxidação (reação em cadeia). Os radicais livres formados podem reagir com o oxigênio ou com o polímero, produzindo outros radicais e degradando a cadeia polimérica. A tabela 5 apresenta os tipos de reações em etapa simples e em cadeia.

Tabela 5 - Reações em Etapa Simples e em Cadeia Observadas Durante a Degradação de Polímeros³²

| TIPOS DE REAÇÃO | PROCESSO | MODO DE INICIAÇÃO |
|--------------------------------|--|--|
| <i>Reação em Etapa Simples</i> | <p><i>Reação de Norrish tipo II</i></p> <p><i>Reação em polímeros contendo grupos carbonila de cetona</i></p> <p><i>Solvólise de ligações de éster</i></p> <p><i>Ataque enzimático em ligações peptídicas e glicosídicas</i></p> | <p><i>Fotoquímico</i></p> <p><i>Químico</i></p> <p><i>Biológico</i></p> |
| <i>Reações em Cadeia</i> | <p><i>Autoxidação</i></p> <p><i>Depolimerização em poliolefinas</i></p> <p><i>Eliminação de HCl do poli(cloreto de vinila)</i></p> | <p><i>Térmica</i></p> <p><i>Fotoquímica</i></p> <p><i>Mecânica</i></p> <p><i>Química</i></p> <p><i>Térmica pura a elevadas temperaturas</i></p> <p><i>Mecânica</i></p> <p><i>Fotoquímica</i></p> <p><i>Térmica</i></p> |

Muitos polímeros obedecem as seguintes etapas das reações de oxidação.⁴²

Iniciação:



Propagação:



Terminação:



onde,

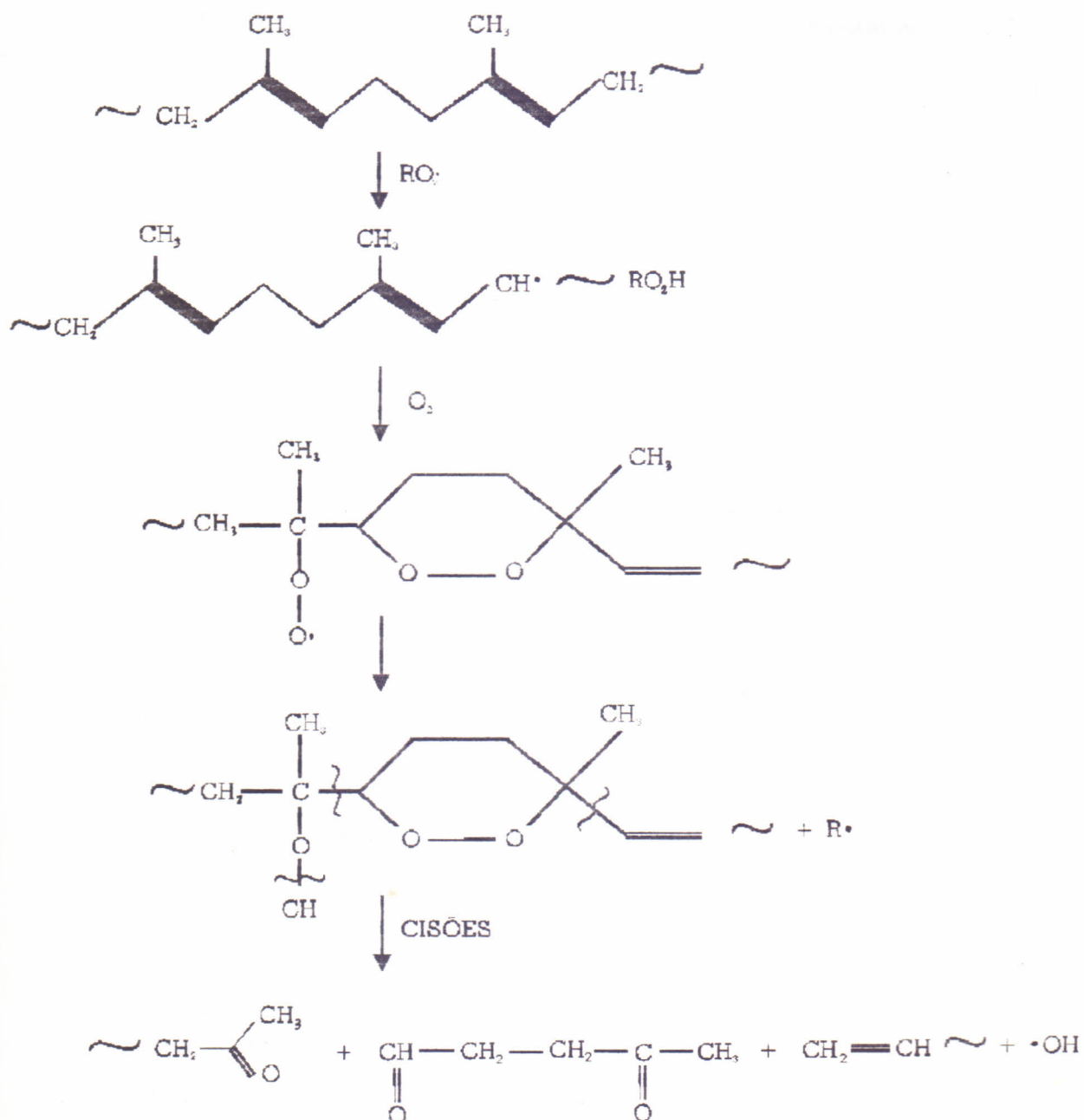
$R\cdot$ - radical livre de massa molar elevada ou baixa, gerado pela decomposição do polímero ou de aditivo.

RH - macromolécula.

A cinética da degradação do poli(isopreno) é muito semelhante ao comportamento cinético das poliolefinas simples. No poli(isopreno) ocorrem mais etapas nas reações de propagação das cadeias, devido ao surgimento de ciclizações de radicais peróxidos via adição às ligações

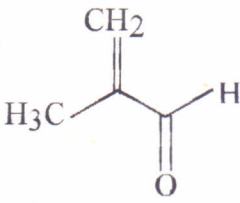
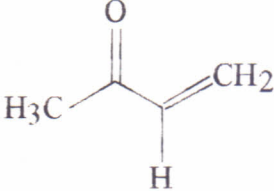
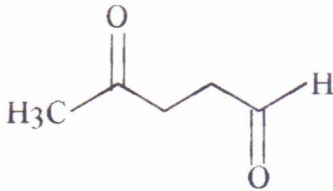
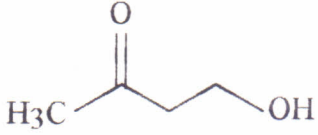
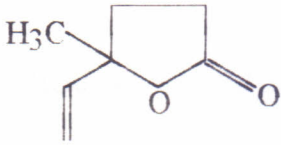
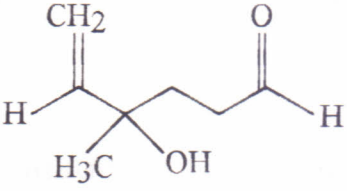
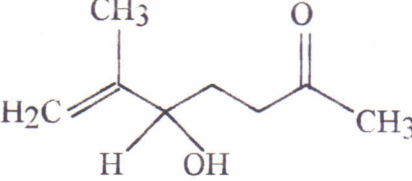
duplas vizinhas do poli(isopreno). No esquema 2 está representado o mecanismo de autoxidação de poli(isopreno) por radicais livres.

Esquema 2 - Autoxidação de poli(isopreno) via mecanismo de radical livre⁴³



A tabela 6 mostra os principais produtos voláteis liberados durante o aquecimento a 100°C do poli(isopreno) sintético.³²

Tabela 6 - Autoxidação de Poli(isopreno): Principais Produtos Voláteis Resultantes da Cisão da Cadeia Polimérica

| Fórmula | Produtos de oxidação |
|---|--|
|  | <i>Metacroleína</i> |
|  | <i>Metilvinil cetona</i> |
|  | <i>Levulinaldeído</i> |
|  | <i>4-Hidroxi-2-butanona</i> |
|  | <i>4-Metil-4-vinil-butirolactona</i> |
|  | <i>4-hidroxi-4-metil-5-hexanal</i> |
|  | <i>5-hidroxi-6-metil-6-hepteno-2-ona</i> |

A reação de terminação da cinética de oxidação da BN ocorre sempre com a recombinação de dois radicais peróxidos, RO_2^\bullet ; caso a reação aconteça sob a presença de elevada concentração de oxigênio, ou seja, $[\text{R}^\bullet] \ll [\text{RO}_2^\bullet]$, o que evidencia o negligenciamento das equações (v) e (vi) citadas na página 31. É uma recombinação de dois radicais poliméricos, se ocorrer a uma baixa concentração de oxigênio. Nesse caso, se sobressaem como resultado final, os produtos obtidos nas equações (v) e (vi) e a situação (iv) pode ser desprezada.⁴²

A cinética da degradação pode ser discutida obedecendo as seguintes etapas:

a) Velocidade de Iniciação:

$$V_I = k_I I$$

onde, k_I = constante de velocidade específica de iniciação.

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

b) Velocidade de Propagação:

$$V_p = k_o[\text{R}^\bullet][\text{O}_2] - k_p[\text{RO}_2^\bullet][\text{RH}]$$

c) Velocidade de Terminação:

c.1) Reação em meio com alta concentração de oxigênio:

$$V_t = k_t[\text{RO}_2^\bullet]^2$$

Fazendo:

$$d[R\cdot]/dt = V_1 - k_o[R\cdot][O_2] + k_p[RO_2\cdot][RH] \quad (1)$$

onde, V_1 = velocidade de produção de radicais livres, e

$$d[RO_2\cdot]/dt = k_o[R\cdot][O_2] - k_p[RO_2\cdot][RH] - k_t[RO_2\cdot]^2 \quad (2)$$

Aplicando-se a condição de estado estacionário, teremos:

$$d[R\cdot]/dt = 0 \quad e \quad d[RO_2\cdot]/dt = 0$$

$$[RO_2\cdot]^2 = V_1/k_t \Rightarrow [RO_2\cdot] = (V_1/k_t)^{1/2}$$

$$V_1 = k_o[R\cdot][O_2] - k_p[RO_2\cdot][RH] \Rightarrow k_o[R\cdot][O_2] = V_1 + k_p[RO_2\cdot][RH]$$

$$k_o[R\cdot][O_2] = k_p[RO_2\cdot][RH] + k_t[RO_2\cdot]^2$$

$$V_1 + k_p[RO_2\cdot][RH] = k_p[RO_2\cdot][RH] + k_t[RO_2\cdot]^2 \Rightarrow$$

$$k_t[RO_2\cdot]^2 = V_1 \Rightarrow [RO_2\cdot] = (V_1/k_t)^{1/2}$$

$$d[ROOH]/dt = k_p[RO_2\cdot][RH] \Rightarrow$$

$d[ROOH]/dt = (V_1/k_t)^{1/2} \cdot k_p[RH] \rightarrow$ velocidade de formação de peróxido.

Observa-se assim, que as reações de velocidade são identificadas como sendo de primeira ordem e dependentes da concentração de RH e de $V_1^{1/2}$.

c.2) Reação em meio com baixa concentração de oxigênio:

Nessa situação as reações (v) e (vi) prevalecem sobre a situação (iv).

Aplicando novamente a condição de estado estacionário, teremos:

$$d[R\cdot]/dt = 0 \quad e \quad d[RO_2\cdot]/dt = 0$$

$$V_p = k_o[R\cdot][O_2] - k_p[RO_2\cdot][RH] = 0$$

$$k_o[R\cdot][O_2] = k_p[RO_2\cdot][RH] \Rightarrow [R\cdot]/[RH] = k_p[RO_2\cdot]/k_o[O_2]$$

$$\text{Supondo que: } [k_t']^2 = k_t k_t''$$

teremos uma equação de velocidade generalizada:

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = \left(\frac{V_1}{k_t}\right)^{1/2} \times k_p[RH] \times \frac{k_o(k_t)^{1/2}[O_2]}{k_p(k_t')^{1/2}[RH] + k_o(k_t)^{1/2}[O_2]}$$

Se tivermos $k_t'' = k_t$, chegaremos a uma equação simplificada dada por:

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = \left(\frac{V_1}{k_t} \right)^{1/2} \times k_p [RH] \times \frac{k_0 [O_2]}{k_p [RH] + k_0 [O_2]}$$

Assim, observa-se que a velocidade de formação de hidroperóxido depende das concentrações do polímero e do oxigênio do meio.

Onde:

RH- molécula do polímero

RO₂' - radical peróxido do polímero

R · - radical do polímero

ROOH - peróxido polímero.

Durante a degradação térmica, o polímero passa por um estágio de absorção do oxigênio atmosférico, chamado período de indução. Nessa etapa não ocorre variação significativa de massa molar do polímero. A partir daí, ocorre o processo autocatalítico do polímero, com a formação de acentuada concentração de peróxidos e conseqüente diminuição de massa molar. A figura 5 mostra esse comportamento.⁴⁴

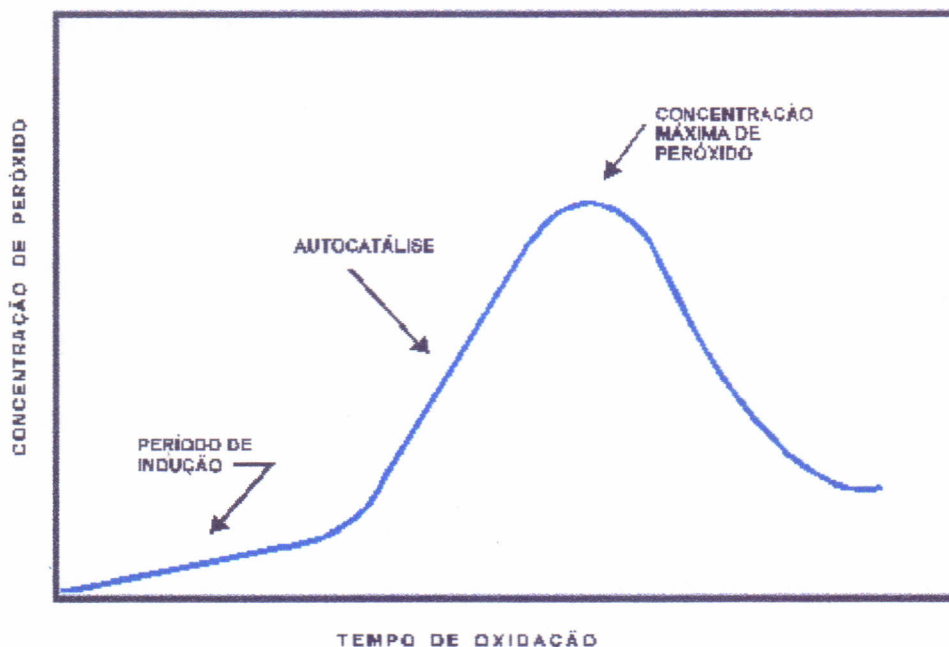


Fig. 5 - Diagrama de produção de peróxidos⁴⁴

A ausência de um período de indução nas reações de fotodegradação é decorrente da alta velocidade de iniciação nesse processo degradativo, o que diferencia-se, dessa forma, da degradação térmica.⁴⁴

A velocidade de absorção de oxigênio no processo de degradação térmica aumenta com o aumento da temperatura. Muitos fatores afetam a velocidade de consumo de oxigênio. Dentre eles podemos citar:

a) Área da superfície do polímero

A velocidade de consumo de oxigênio é diretamente proporcional a ela.

b) Espessura dos filmes

A velocidade de absorção de oxigênio é inversamente proporcional.

c) Grau de cristalinidade do polímero

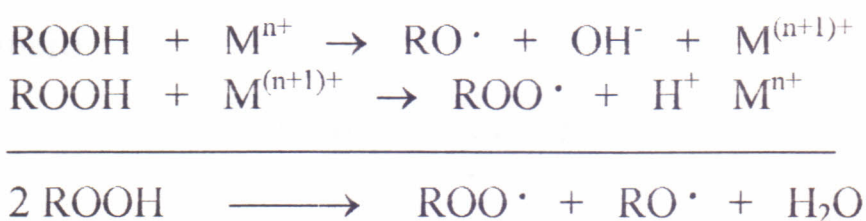
Quanto maior o grau de cristalinidade, menor será a velocidade de consumo de oxigênio.

2.3 - Efeito de Metais Sobre a Autoxidação de Polímeros

Os metais mesmo em pequenas quantidades participam eficazmente nos processos catalíticos de oxidação de polímeros. A BN apresenta, agregados a sua estrutura, impurezas metálicas sob a forma de sais, óxidos e compostos organometálicos. Em muitos casos, essas contaminações são provenientes de corrosão química ou atmosférica durante o processo de fabricação do polímero ou na sua própria estocagem, ou mesmo, procedentes de resíduos da polimerização catalítica. Geralmente é aceito que os metais são cataliticamente ativos no estado ionizado.⁴² Comumente, os íons metálicos multivalentes atuam como catalisadores. Por exemplo, os íons manganês catalisam a autoxidação da poliamida-6 e os íons do metal ferro estimulam a autoxidação da borracha GR-5.⁴⁵ Como foi citado por Reich e Stivala⁴⁶, os catalisadores metálicos podem afetar o processo de autoxidação de acordo com vários mecanismos dependendo das

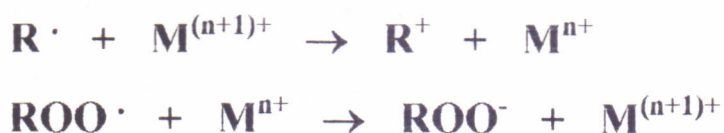
condições experimentais, do tipo de sal usado, da concentração do íon metálico, etc.

Comumente, os íons metálicos agem como prodegradantes em poliolefinas, devido a decomposição catalítica de hidroperóxidos por certos metais de transição, como o cobre e o manganês. Seu mecanismo pode ser mostrado genericamente como o seguinte.⁴⁷



De acordo com Emanuel⁴⁸ a transferência de elétron é precedida pela formação de um complexo de coordenação entre o íon metálico e o hidroperóxido.

Em vários sistemas, os metais de transição podem atuar como antioxidantes. Esta atividade pode ser causada por duas reações:



A cinética do processo de oxidação catalisada por íons metálicos ainda não foi completamente desvendada. Existem evidências de que os íons metálicos afetam a velocidade de iniciação e a de propagação.⁴⁹ Kochi e Rust⁵⁰ sugeriram a formação de

complexos de íons metálicos com radical tipo R· afetando assim, a velocidade de terminação do processo de oxidação.

O efeito catalítico de compostos metálicos no envelhecimento e oxidação de polímeros foi estudado por Ranby e Rabek.⁴⁴

Possíveis reações de íons metálicos durante o processo catalítico:

a) Reação direta de um íon metálico no estado fundamental com um polímero:



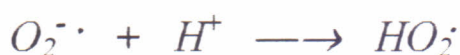
b) Interação de íons de metais de transição com grupos hidroxilas ou aldeídos:



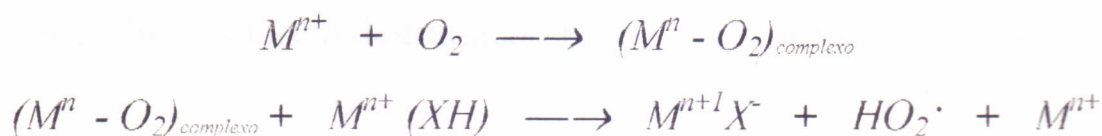
c) Decomposição de hidroperóxidos com íons metálicos:



d) Interação de metais de transição com oxigênio:



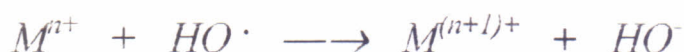
e) Formação de complexos de íons metálicos com oxigênio e formação subsequente de radicais $HO_2\cdot$:



f) Formação de complexo de íons metálicos com radicais $HO_2\cdot$



g) Decomposição de peróxido de hidrogênio por íons metálicos:



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

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



Porém, Mayo e col.⁴¹ mostraram que metais de baixo estado de valência retardam a oxidação. A tabela 7 mostra o efeito de alguns íons metálicos sobre a degradação térmica da borracha natural.

Tabela 7 - Efeito de Íons Metálicos Sobre a Degradação Térmica da Borracha Natural

| METAIS | FORMA | EFEITO |
|-----------------|--|--|
| <i>Zinco</i> | <i>ZnO</i> | <i>Oxidação¹³</i> |
| <i>Magnésio</i> | - | <i>Oxidação^{51,52}</i> |
| <i>Ferro</i> | <i>Fe₂(SO₄)₃</i> <i>Sulf. de Fe(II)</i> <i>Amoniacal</i> <i>Fe₃O₄ e Fe₂O₃</i> <i>Baixo estado de</i> <i>oxidação</i> | <i>Oxidante moderado¹⁵</i> <i>Oxidante¹⁶</i> <i>Oxidantes³⁹</i> <i>Retardadores da oxidação¹⁴</i> |
| <i>Manganês</i> | <i>MnSO₄</i> <i>Baixo estado de</i> <i>oxidação</i> | <i>Pouco oxidante¹⁵</i> <i>Redução da oxidação^{14,39}</i> |
| <i>Cobre</i> | <i>CuSO₄</i> | <i>Potente oxidante¹⁵</i> |
| <i>Cobalto</i> | <i>CoCl₂</i> | <i>Redução da oxidação¹⁴</i> |
| <i>Paládio</i> | <i>PdCl₂</i> | <i>Redução da oxidação¹⁴</i> |

2.4 - REOLOGIA DE POLÍMEROS

2.4.1 - Definição de Fluido

Muitas substâncias são dotadas da capacidade de escoamento. Nos líquidos e nos gases, as forças de coesão entre suas moléculas são muito inferiores às forças de agregação existente nos sólidos, isto lhes confere a capacidade de fluir. Um fluido é uma substância que se deforma continuamente quando submetida a uma tensão de cisalhamento, não importando quão pequena possa ser essa tensão. Consideremos a mecânica do escoamento viscoso representado pelo arranjo simples da figura 6, onde um líquido é colocado entre duas placas paralelas infinitas. Uma das placas está em repouso e a outra se desloca com velocidade constante v . Supõe-se que a camada infinitesimal do líquido esteja aderida a placa inferior e as demais camadas deslizem umas sobre as outras. A deformação por cisalhamento é definida⁵³, nesse caso, por $\Delta x/\Delta y$ e a tensão de cisalhamento é definida como sendo a relação entre a componente tangencial de uma força que atua sobre uma superfície e a área da superfície ($\tau = F_x / A$).

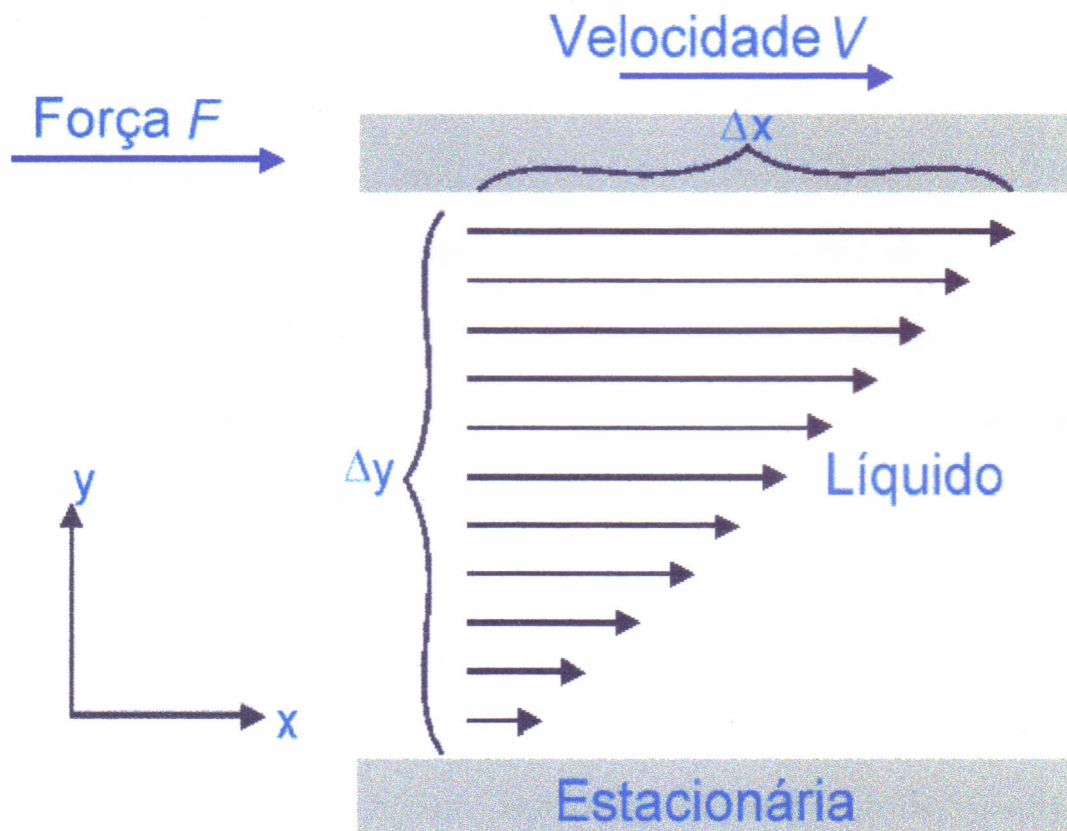


Fig. 6 - Representação esquemática do cisalhamento de um líquido newtoniano entre placas paralelas

Os sólidos apresentam uma reação à tensão de cisalhamento muito diferente da reação que ocorre nos líquidos. Quando um sólido ideal é submetido a uma tensão de cisalhamento constante, ele busca um equilíbrio na deformação por cisalhamento. Ao ser removida à tensão, a deformação desaparecerá. Os materiais chamados de viscoelásticos, como por exemplo, a maioria dos plásticos sólidos e as soluções concentradas de polímeros, apresentam combinações das propriedades tanto dos líquidos quanto dos sólidos ideais.

2.4.2 - Escoamento de Fluidos

Para um melhor conhecimento do comportamento reológico dos materiais é fundamental caracterizar-se dois tipos de escoamento: o escoamento newtoniano e o escoamento não newtoniano.

O escoamento newtoniano é descrito pela lei de Newton, cuja deformação é inelástica e cresce contínua e linearmente, para qualquer que seja a tensão aplicada. Esse comportamento é verificado nos líquidos perfeitos ou fluidos viscosos newtonianos. As soluções diluídas de polímeros guardam um comportamento muito semelhante ao de um líquido newtoniano. Por outro lado, os polímeros quando em soluções concentradas, demonstram um comportamento muito diferente do líquido newtoniano, o que lhe confere a denominação de fluido não-newtoniano.⁵⁴ Um fluxo é caracterizado de não-newtoniano quando a razão entre a velocidade de cisalhamento (γ) e a tensão de cisalhamento (τ) não é constante. Dentro do universo dos fluidos não-newtonianos, podemos identificar três categorias bastante distintas:

- 1) Fluidos de bingham, dilatantes e pseudoplásticos;
- 2) Fluidos tixotrópicos e reopéticos;
- 3) Materiais viscoelásticos.

Na primeira categoria se enquadram os fluidos cuja viscosidade é dependente de um valor instantâneo da tensão de cisalhamento⁵⁵ e são tratados como fluidos “independentes do tempo”.

Os fluidos de **bingham** são aqueles que necessitam de uma tensão de cisalhamento mínima para iniciarem o escoamento. Após essa tensão crítica, o fluido escoam mantendo uma relação constante entre a tensão e a velocidade de cisalhamento. As soluções de polímeros de alta massa molar e a maioria das tintas são exemplos clássicos desse comportamento. A tensão é responsável pelo rompimento das interações intermoleculares.⁵⁶

Nos fluidos **dilatantes** uma expansão de volume acontece sob o cisalhamento, refletindo-se um aumento de velocidade de cisalhamento acompanhado de um aumento de viscosidade. Esse tipo de comportamento é muito observado em suspensões muito concentradas e em polímeros fundidos quando ocorre a formação de cristais durante o escoamento.

Os fluidos **pseudoplásticos** são identificados como aqueles em que há uma diminuição da viscosidade frente a um aumento de velocidade de cisalhamento. Nesse caso, as moléculas são orientadas na direção do fluxo. São exemplos de pseudoplásticos as soluções aquosas de polissacarídeos e a maioria dos polímeros sintéticos fundidos.

A figura 7 mostra os tipos de curvas de escoamento dos fluidos não-newtonianos independentes do tempo.⁵⁵

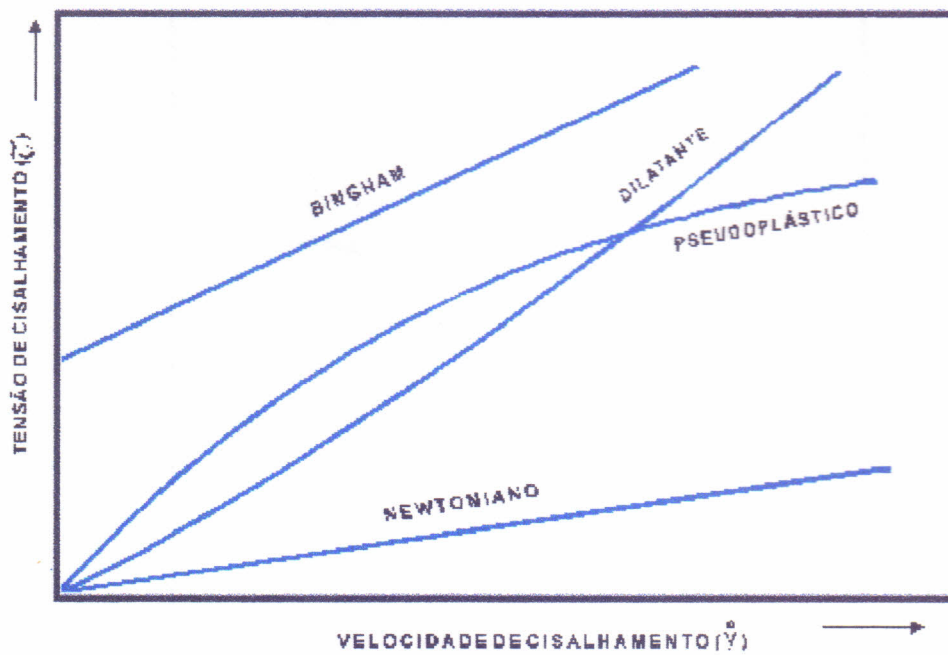


Fig. 7 - Tipos de curvas de escoamento

A figura 8 apresenta uma curva de viscosidade típica de um fluido pseudoplástico. Em velocidades de cisalhamento muito baixas ou muito altas, o fluido mostra comportamento newtoniano.

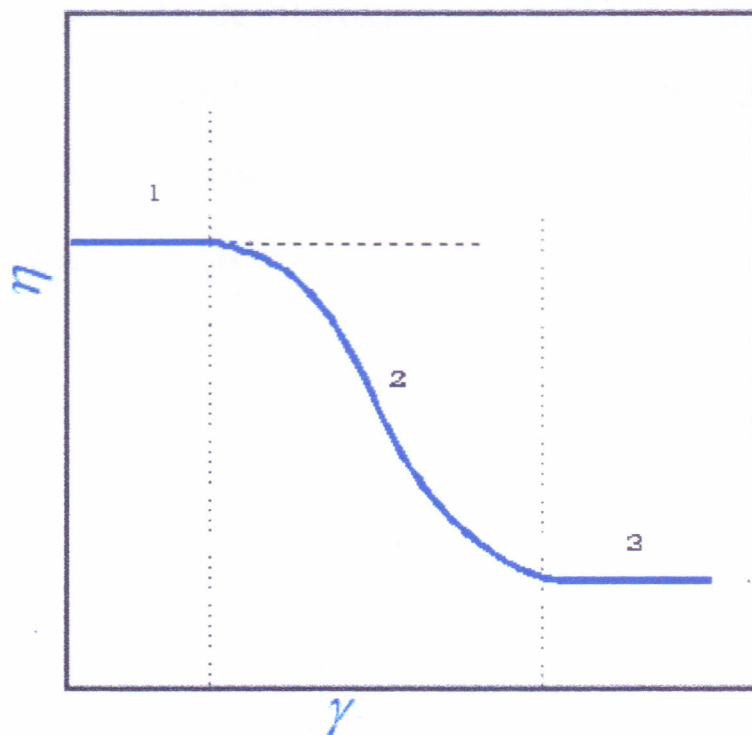


Fig. 8 - Curva de viscosidade típica de um fluido pseudoplástico:

- 1) Primeira região newtoniana ou platô newtoniano
- 2) Região pseudoplástica
- 3) Segunda região newtoniana

A segunda categoria de fluidos não-newtonianos é representada pelos fluidos cuja viscosidade é dependente do valor instantâneo e de valores anteriores de tensão de cisalhamento. Esses fluidos são ditos “dependentes do tempo”.

Os fluidos **tixotrópicos**, pertencentes a segunda categoria, são representados pelas suspensões coloidais. Esse tipo de sistema pode se comportar como um sólido de baixo módulo de elasticidade. Numa agitação brusca esses materiais se comportam como líquidos, permanecendo nesse estado enquanto durar o processo de agitação. Cessada essa agitação e deixados em repouso, voltará a situação

original. As suspensões de hidróxido de alumínio e de pentóxido de vanádio, pasta de amido, soluções de gelatina e pectina são característicos sistemas tixotrópicos.

Os fluidos **reopéticos** se assemelham bastante aos fluidos dilatantes. Ocorre aumento de viscosidade com o aumento de velocidade de cisalhamento. Porém, a viscosidade aumenta com o tempo de cisalhamento a uma variação constante da taxa de deformação.⁵⁷

As propriedades dos materiais **viscoelásticos**, pertencentes a terceira categoria de fluidos não-newtonianos, podem se enquadrar entre as de um sólido ideal (elástico) e as de um líquido ideal (newtoniano). Do ponto de vista da energia mecânica do sistema, podemos verificar a situação intermediária das propriedades dos materiais viscoelásticos. Um sólido ideal, quando submetido a uma força mecânica externa, responde a esse trabalho armazenando-o na forma de energia potencial elástica, que é responsável pela restituição do material a sua forma original (lei de Hooke). Já num líquido newtoniano o trabalho mecânico gasto para provocar a deformação do fluido é dissipado instantaneamente sob a forma de calor. Sendo assim, podemos dizer que na realidade todos os corpos reais podem ser tratados como viscoelásticos.⁵³

2.4.3 - Viscosidade dos Fluidos

Em se tratando de escoamentos a viscosidade é o parâmetro mais importante já que a resistência dos fluidos ao escoamento é medida por essa grandeza. Um fluido será tanto menos viscoso quanto menor for as forças de atrito entre suas moléculas. A viscosidade também pode ser determinada para soluções poliméricas podendo fornecer informações referentes à massa molar, tamanho, formato e conformação das macromoléculas dissolvidas. A adição de macromoléculas num solvente acarreta um aumento na viscosidade da solução. Esse efeito é dependente da concentração, da massa molar do polímero, da forma que o polímero assume em solução, do tamanho do polímero, da temperatura e de outros fatores.⁵⁵

Experimentalmente, a viscosidade de um fluido pode ser determinada por diversos métodos. O método mais comum para soluções poliméricas é o do fluxo capilar. Nesse processo se faz, normalmente, uso dos viscosímetros de Ubbelohde e Ostwald. Em ambos, a solução flui pelo capilar sob a ação da gravidade. No viscosímetro de Ubbelohde (Fig. 9) há uma interrupção do fluido entre as porções 1 e 2 da solução acarretando a ausência da diferença de pressão entre essas porções, o que evidencia sua vantagem sobre o viscosímetro de Ostwald. Se um volume V (mL) de um líquido flui através de um tubo capilar de raio r (cm) e comprimento l (cm) em um

tempo t (s), sob uma pressão constante p (dina/cm²), então, a grandeza viscosidade pode ser expressa pela seguinte relação:

$$\eta = \pi p t r^4 / 8 V c \quad \Rightarrow \quad \eta = k_1 t d$$

onde d é a densidade do líquido, k é a constante do viscosímetro e t é o tempo de escoamento. Esta equação foi estabelecida em 1840 por POISEUILLE e, portanto, a unidade de viscosidade foi originalmente chamada de poise.

Os métodos rotacionais utilizam instrumentos de cilindros concêntricos e de cone e placa e podem ser aplicados no estudo de fluidos não-newtonianos. A dissipação de energia sob a forma de calor na amostra, e sua tendência de migrar para fora da região, dificultam a interpretação de altas tensões de cisalhamento.⁵⁸ De modo abrangente, os viscosímetros rotacionais são menos sensíveis que os viscosímetros capilares.

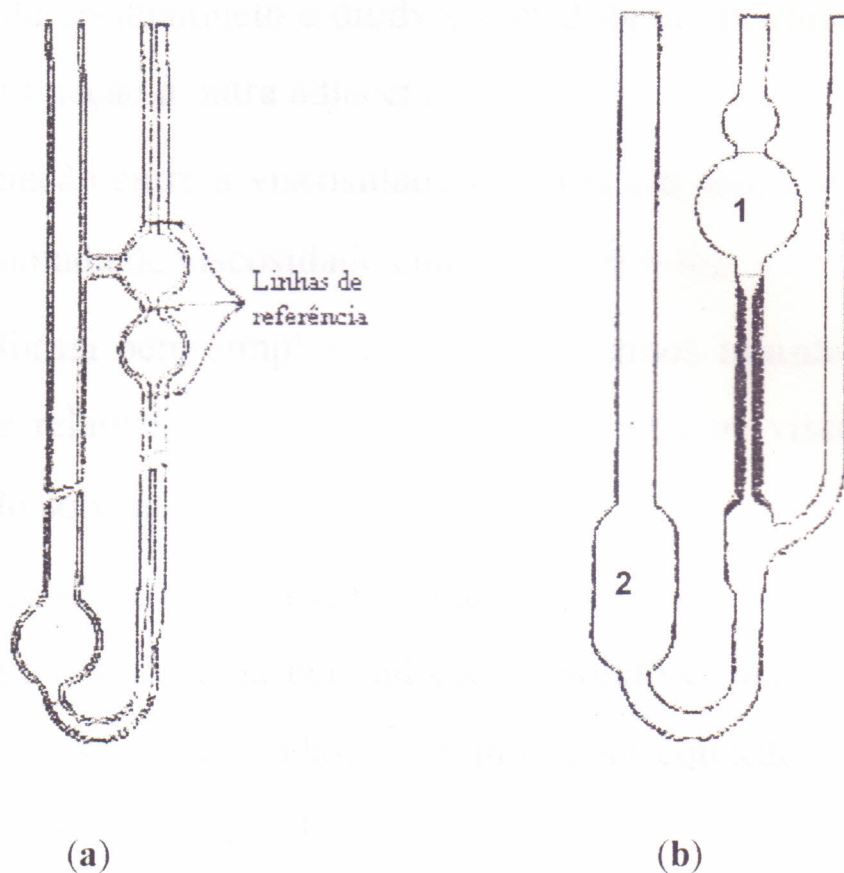


Fig. 9 - Viscosímetros capilares usados para medidas de viscosidades: a) Ostwald-Fenske b) Ubbelohde

No estudo reológico de polímeros, a viscosidade é uma técnica bastante empregada, pois pode fornecer informações à respeito da massa molar, através da utilização de um método simples e de custo relativamente baixo.

Expressões matemáticas, deduzidas a partir da definição de viscosidade e de recursos matemáticos de hidrodinâmica que não serão abordados aqui, são utilizadas para o cálculo dos valores das diversas formas representativas de viscosidade. A viscosidade absoluta ou dinâmica de um fluido é dada pela relação: $\eta = \tau / (du/dy)$ onde τ

é a tensão de cisalhamento e du/dy é a medida do movimento de uma camada em relação à outra adjacente.

A relação entre a viscosidade absoluta e a massa específica do fluido é chamada de viscosidade cinemática: $\nu = \eta/\rho$

De forma bem simples e prática, podemos introduzir o termo viscosidade relativa que é dada pela razão entre as viscosidades da solução e do solvente: $\eta_r = \eta_s/\eta_o$

A viscosidade específica é uma medida da variação fracionária em viscosidade produzida pela adição do soluto e, matematicamente, pode ser expressa subtraindo-se a unidade da equação anterior (η_r). Assim, teremos: $\eta_{esp} = \eta_r - 1$ ou

$$\eta_{esp} = (\eta_s - \eta_o) / \eta_o$$

A viscosidade reduzida, η_{esp}/c , proporciona uma medida da capacidade específica do polímero para incrementar a viscosidade da solução. A viscosidade intrínseca, $[\eta]$, pode ser obtida medindo-se a viscosidade relativa para diversas concentrações e extrapolando-se η_{esp}/c para diluição infinita ($c \rightarrow 0$).

Ao extrapolar esse valor, obteremos a capacidade específica nas condições em que as macromoléculas podem ser consideradas como isoladas. A viscosidade intrínseca se expressa em dL/g, desde que as concentrações das soluções utilizadas para medidas da viscosidade específica sejam expressas em g/dL. A viscosidade intrínseca também é denominada de volume hidrodinâmico da macromolécula em

solução, pois corresponde a um volume por unidade de massa do polímero.

Muitas relações empíricas podem ser mencionadas para relacionar a viscosidade intrínseca com a massa molar do polímero. Entre elas podemos citar :

$$1) \eta_{esp}/c = [\eta]_H + K_H[\eta]^2c \quad \text{Huggins}^{59}$$

$$2) (\ln \eta_r)/c = [\eta]_K - K_K[\eta]^2c \quad \text{Kramer}^{60}$$

$$3) \ln (\eta_{esp}/c) = \ln [\eta]_M + K_M[\eta]^2c \quad \text{Martin}^{61}$$

$$4) \eta_{esp}/c = [\eta]_S + K_S[\eta]_S \cdot \eta_{esp} \quad \text{Shulz e Blaschke}^{62}$$

Nessas equações os índices identificam as viscosidades intrínsecas e os valores de K , calculados de acordo com os autores.

Das diversas relações empíricas existentes, a mais adequada é a de Mark-Houwink-Sakurada:^{63,64} $[\eta] = KMv^a$, onde \underline{K} e \underline{a} são parâmetros que dependem do polímero, do solvente, da temperatura⁶⁵ e da polidispersão das frações.⁶⁶ K é chamada constante de Huggins. Uma das maneiras de se determinar essas constantes pode ser por meio de métodos experimentais absolutos como espalhamento de luz, GPC ou osmometria.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Materiais Utilizados

3.1.1 - Borracha Natural da Maniçoba

a) Origem

A borracha foi extraída por sangria do tronco da árvore nativa de maniçoba da Serra da Pacatuba-Ceará, em junho de 1996. O sumo leitoso foi coagulado naturalmente, armazenado em frascos apropriados de polietileno e conservado sob refrigeração (-10°C) e na ausência de luz.

As condições e época do ano podem causar diferenças apreciáveis no valor da viscosidade intrínseca da borracha. Até mesmo o horário de colheita do látex pode alterar de forma significativa as suas propriedades e qualidades. Sua extração deve ser iniciada antes da saída do sol e terminada nas primeiras horas da manhã para evitar o calor excessivo que pode ser o causador dessas modificações. A borracha aqui estudada foi colhida em período intensivo de chuvas e todas as análises foram realizadas com a borracha recentemente colhida.

b) Purificação

A borracha natural bruta é cortada em pequenos pedaços e dissolvida em clorofórmio (4g/200 mL). A essa mistura, borbulha-se nitrogênio gasoso com a finalidade de proteger a borracha do ataque do oxigênio atmosférico. A dissolução se processa durante, no mínimo, 24 horas em ausência de luz sob agitação constante. Após a etapa da dissolução, realiza-se duas filtrações em lã de vidro, e em seguida, a precipitação com metanol. O metanol é empregado como coagulante adequado para essa espécie, podendo ser utilizado também o etanol, mas com menor eficiência. Para cada 200 mL de solução de BN utiliza-se aproximadamente 1000 mL de metanol. A borracha coagulada é cortada em pequenos pedaços e colocada sob pressão reduzida por, no mínimo, 5 horas até que todo o solvente seja evaporado. O rendimento obtido é cerca de 65%. Após a purificação, a BN é conservada sob refrigeração (-10°C) e na ausência de luz.

3.1.2 - Borracha Natural da Seringueira

A borracha da seringueira já purificada foi fornecida pela usina Planalto Paulista tipo CCB - 1 (Crepe Clara Brasileira). Sua conservação foi realizada sob refrigeração (-10°C) e na ausência de luz.

3.1.3 - Poli(isopreno) Sintético

O poli-1,4-cis-isopreno sintético utilizado foi oriundo da Aldrich e apresentava as seguintes características: 97% de conformação cis-1,4; densidade $0,91 \text{ g/cm}^3$; massa molar média 800.000; temperatura de transição vítrea -67°C e temperatura de fusão 36°C .

3.1.4 - Reagentes e Solventes

Foram utilizados os solventes Clorofórmio, Metanol e Tolueno oriundos da Reagen. Os cloretos (KCl , ZnCl_2 , SrCl_2 e AlCl_3) da Merck; CuCl_2 da Ecibra; CaCl_2 da Vetec e MgCl_2 da Reagen.

3.2 - Metodologia

3.2.1 - Preparação dos Filmes de BN

Os filmes foram preparados a partir da BN purificada de maniçoba por evaporação sucessiva da solução do polímero (2 g/dL em CHCl_3), sobre película de PTFE (0,10 e 0,20 mm). A evaporação foi realizada durante 24 horas para garantir que todo o solvente fosse eliminado ($\text{CHCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$). Os filmes de BN em presença dos íons metálicos foram obtidos de forma semelhante. A dopagem dos íons metálicos foi feita nas concentrações 0,1; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 10,0 e 15,0 μmol de M^{n+}/g de BN, partindo-se de solução aquosa 0,01M de seus cloretos adicionados à solução de BN. A proporção de sol. aquosa/sol. de BN foi de 1:50. Essa mistura se processou durante, no mínimo, 24 horas, sob agitação e protegida da luz. Filme obtido: dimensão 2,5cm x 5,0cm x (120-140) μm . As espessuras dos filmes foram medidas com o micrômetro da Mitutoyo (sensibilidade 0,01 mm). Os filmes foram conservados sob refrigeração e ausência de luz durante um período entre 1 e 10 dias.

3.2.2 - Tratamento Térmico dos Filmes de BN

Os filmes obtidos de BN pura e de BN dopada com os metais foram submetidos a um tratamento térmico à 90°C durante vários intervalos de tempo: 15; 30; 45; 60; 90; 120 e 180 minutos.

A degradação térmica foi realizada na estufa Model-19 (Thelco), em temperatura de $90\pm 2^\circ\text{C}$, mantendo-a semi-aberta durante o processo degradativo.

Os filmes após a degradação foram protegidos da luz e conservados sob refrigeração (-10°C) por, no máximo, 10 dias.

3.2.3 - Determinação do Teor de Metais na BN purificada

A borracha natural, mesmo purificada, apresenta na sua constituição traços de íons metálicos. Esse teor pode mascarar o efeito do íon metálico, se adicionado em pequena concentração. A análise de metais na borracha natural da maniçoba foi efetuada por fluorescência de raios-X, no Instituto de Química da UNICAMP-Campinas-SP.

3.2.4 - Estudo Viscosimétrico

A determinação experimental da viscosidade intrínseca da BN pura e da BN dopada com íons metálicos, foi realizada em um viscosímetro de Ubbelohde com diâmetro capilar de 0,5 mm. A temperatura foi mantida constante em $30,0 \pm 0,10^\circ\text{C}$, através de um banho ultratermostatizado. O tempo de escoamento do solvente, nesta temperatura, foi de 76,6 segundos.

Os filmes de BN pura e BN com íons metálicos foram dissolvidos em tolueno em concentração próxima de 0,4 g/dL obtendo-se uma solução límpida. Após dissolução completa dos filmes, a solução foi filtrada em filtro sinterizado. A partir daí, as medidas do tempo de escoamento da solução foram determinadas, bem como, para as demais concentrações obtidas por diluições sucessivas realizadas no próprio viscosímetro. A concentração final foi aproximadamente de 0,15 g/dL. Após o conhecimento dos tempos de escoamento para cada concentração das soluções, foi possível determinar-se as viscosidades específicas através da seguinte equação:

$$\eta_{\text{esp}} = (t_s - t_0) / t_0$$
 onde t_s é o tempo de escoamento da solução e t_0 é o tempo de escoamento do solvente. Grafando-se os valores de η_{esp}/c versus concentração, por extrapolação quando $c \rightarrow 0$, obteve-se os valores da viscosidade intrínseca para as seguintes situações:

- BN pura sem aquecimento;
- BN + Metais sem aquecimento;

- BN pura com aquecimento à 90°C durante 15; 30; 45; 60; 90; 120 e 180 minutos;
- BN + Metais com aquecimento à 90°C durante 15; 30; 45; 60; 90 e 120 minutos.

A unidade de viscosidade intrínseca usada, neste caso, é dL/g.

A massa molar média da borracha natural foi determinada através da viscosidade intrínseca, aplicando-se a equação de Mark-Houwink:

$$[\eta] = KM_v^a$$

Para soluções toluênicas de BN à 30°C as constantes K e a assumem os valores $1,9 \times 10^{-4}$ dL/g e 0,745, respectivamente.⁶⁷

3.2.5 - Determinação da Temperatura de Transição Vítrea da BN.

Através da técnica de DSC foi determinada a temperatura de transição vítrea para as borrachas da maníçoba e da seringueira, realizada no Instituto de Química de São Carlos - SP.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Caracterização da BN da Maniçoba

Muitos metais e outros elementos podem estar presentes na BN mesmo quando purificada. A tabela 8 exibe o teor correspondente a alguns constituintes da borracha natural.

Tabela 8 - Alguns Constituintes da BN de Maniçoba Purificada

| Elemento | Concentração (%) |
|-------------------|---------------------------|
| <i>Alumínio</i> | <i>0,153</i> |
| <i>Silício</i> | <i>0,035</i> |
| <i>Fósforo</i> | <i>0,024</i> |
| <i>Enxofre</i> | <i>0,025</i> |
| <i>Cloro</i> | <i>0,017</i> |
| <i>Potássio</i> | <i>0,003</i> |
| <i>Cálcio</i> | <i>0,041</i> |
| <i>Ferro</i> | <i>0,003</i> |
| <i>Cobre</i> | <i>0,002</i> |
| <i>Zinco</i> | <i>0,005</i> |
| <i>Nitrogênio</i> | <i>0,560</i> |
| <i>CHN</i> | <i>99,690</i> |

Segundo Tanaka¹¹, a estrutura da BN apresenta ramificações e formação de gel pela presença de proteínas e complexos lipídicos (Fig. 10).

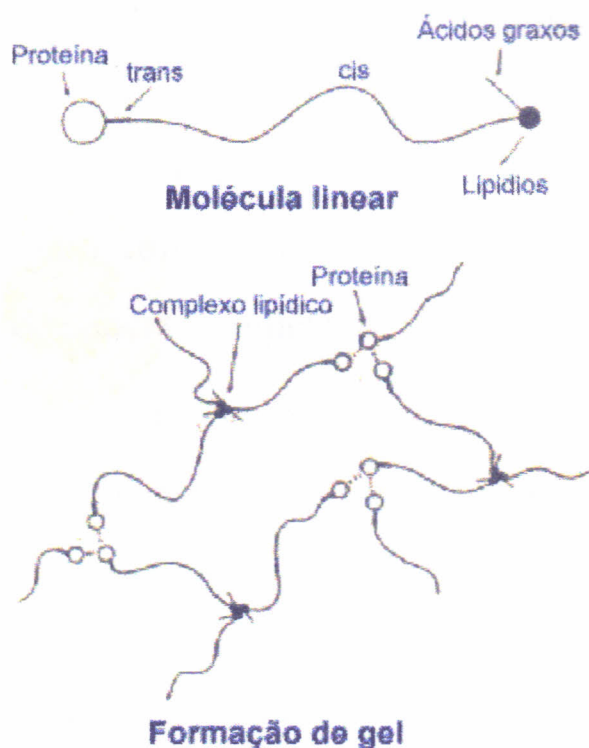


Fig. 10 - Estrutura presumida de ramificações e gel na BN¹¹

Análise elementar mostra que o teor de nitrogênio para a BN da maniçoba purificada é em média 0,56%. Se utilizarmos a sistemática de cálculo de Marks e col.⁷³ ($\% \text{ Proteínas} = \% \text{ N} \times 6,25$), esse teor de nitrogênio confere a presença de aproximadamente 3,5% de proteínas na BN. O processo de purificação não pode remover todos os compostos nitrogenados ao redor das moléculas da borracha. Depois de uma série de purificações, os grupos $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ e $-\text{NHR}$ presentes no látex representam ainda 0,07% na borracha.¹²

O valor da viscosidade intrínseca da BN da maniçoba foi 5,66 dL/g. Trabalho publicado por Bezerra²⁰ mostra um valor de 6,58 dL/g para esse polímero. As condições de coleta do látex, época do ano e idade da planta podem explicar essa variação de viscosidade da BN.

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

A temperatura de transição vítrea, T_g , da borracha freqüentemente apresenta variações dependendo do método utilizado. A variação é também acrescida ao fato de que polímeros idênticos podem apresentar diferenças na estrutura e grupos terminais, suficientes para afetar o valor de T_g .²² No geral, todas as borrachas deixam de apresentar elasticidade abaixo da T_g (característica para cada tipo de borracha).

Através da técnica de DSC foram encontrados os valores de $-63,95^\circ\text{C}$ para a T_g da borracha natural da maniçoba e $-64,52^\circ\text{C}$ para a BN da seringueira (Figs. 11 e 12). Trabalho realizado por Ricardo¹⁴, mostra um valor de -73°C para a T_g da BN da maniçoba. Se uma borracha necessita ser utilizada em climas muito frios sua T_g deverá ser bem abaixo de 0°C .

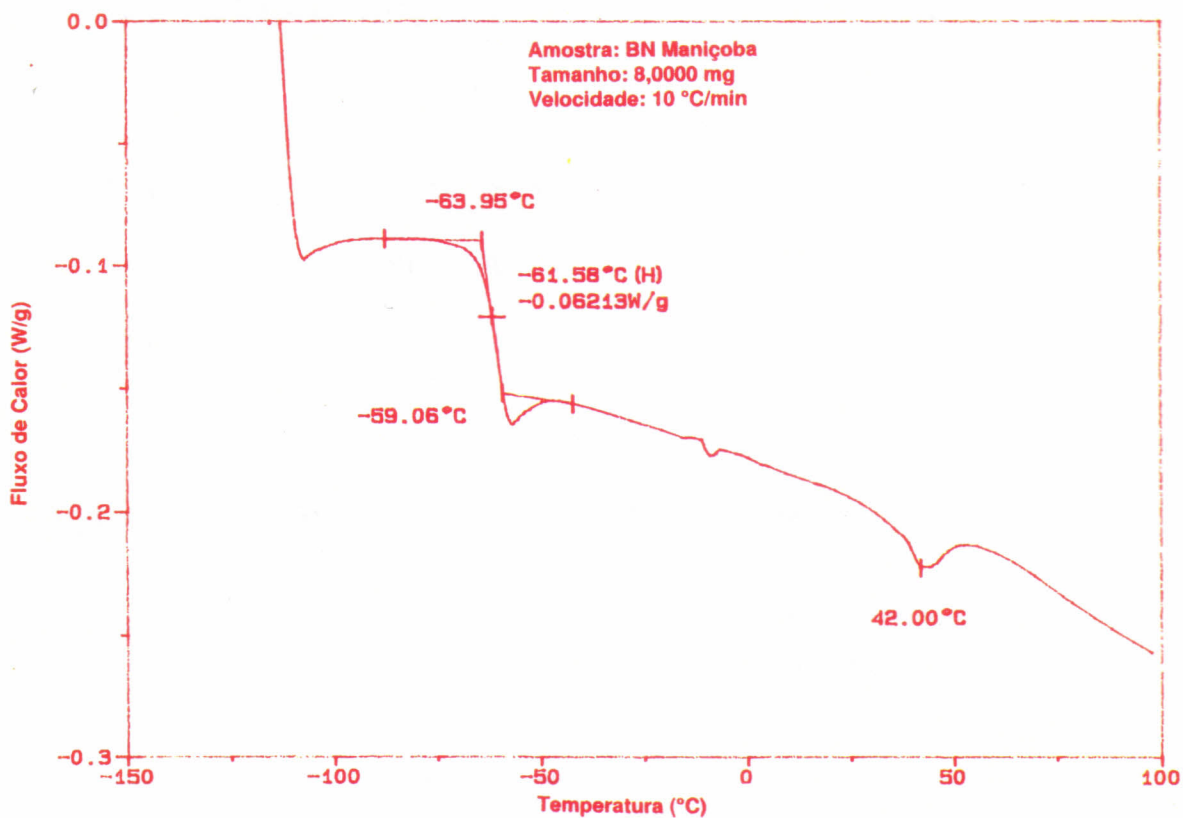


Fig. 11 - Curva de DSC obtida para BN Maniçoba.

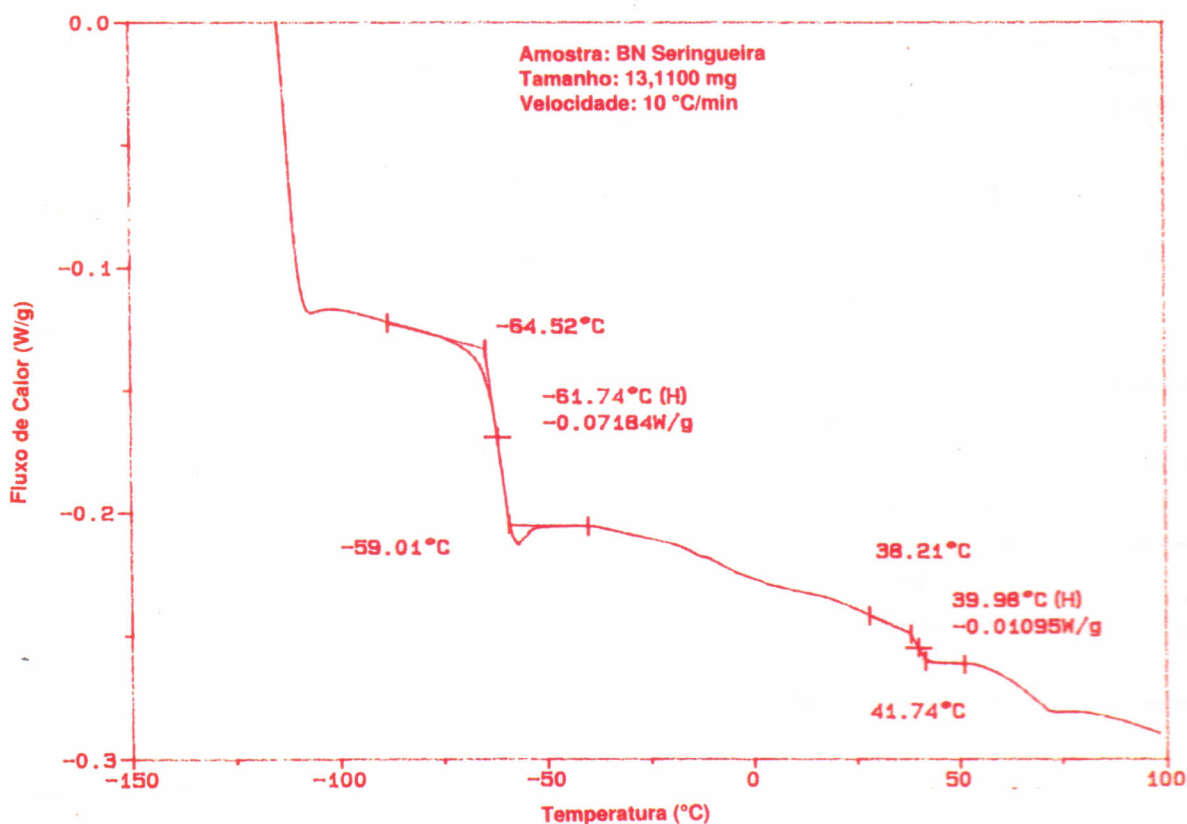


Fig. 12 - Curva de DSC obtida para BN Seringueira.

4.2 - Efeito da Concentração de Íons Metálicos Sobre a Viscosidade Intrínseca da BN da Maniçoba

A tabela 9 mostra os valores da viscosidade intrínseca da borracha da maniçoba sob efeito de diversos metais e em concentrações variadas.

Tabela 9 - Efeito de íons metálicos sobre a BN da maniçoba

| c ($\mu\text{mol M}^{n+}$ /g de BN) | η (dL/g) | | | | | | |
|---------------------------------------|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | K^+ | Ca^{2+} | Sr^{2+} | Mg^{2+} | Cu^{2+} | Zn^{2+} | Al^{3+} |
| 0 | 5,66 | 5,66 | 5,66 | 5,66 | 5,66 | 5,66 | 5,66 |
| 0,5 | 5,65 | 5,84 | 5,77 | - | 5,54 | 5,62 | - |
| 1,0 | 5,63 | 5,88 | 5,86 | 5,50 | 5,40 | 5,62 | 4,61 |
| 3,0 | 5,69 | 5,89 | 5,94 | 5,21 | 5,33 | 5,42 | 3,92 |
| 5,0 | 5,55 | 5,94 | 5,93 | 5,18 | 5,05 | 5,33 | 3,48 |
| 8,0 | 5,63 | 5,91 | 6,16 | 4,94 | - | 5,18 | 4,33 |
| 10,0 | 5,68 | 6,32 | 6,18 | 4,81 | 4,83 | 5,02 | 4,66 |
| 15,0 | - | 6,39 | 6,26 | 4,82 | 4,73 | - | - |
| 17,4 | 5,68 | - | - | - | - | 4,69 | - |
| 17,9 | - | - | - | - | 4,53 | - | - |
| 20,0 | - | - | - | - | - | - | 4,92 |

Verifica-se pelos dados da tabela 9 que os íons metálicos produzem alteração na viscosidade intrínseca da BN. A primeira possibilidade que surge é a de que a adição de solução aquosa (dos cloretos metálicos) provoque algum tipo de modificação na agregação das cadeias. Para descartar esta possibilidade foram preparados filmes a partir da mistura de solução de BN e água na mesma proporção utilizada com a solução dos cloretos metálicos (50, 100 e 500 μL para 50 mL da solução de BN). Os filmes foram secos de forma semelhante àqueles em presença dos metais e a BN dissolvida em tolueno. A viscosidade intrínseca observada foi: 5,67; 5,65 e 5,65 dL/g, respectivamente. Isso indica que a simples adição de água não provoca alteração na viscosidade intrínseca da borracha natural. O efeito é, portanto, dos próprios íons metálicos.

O comportamento gráfico mostra com maior clareza o efeito de cada íon metálico. Sendo assim, eles estão separados da seguinte forma, para uma melhor interpretação, em:

a) Íons que não alteram o valor da viscosidade da BN.

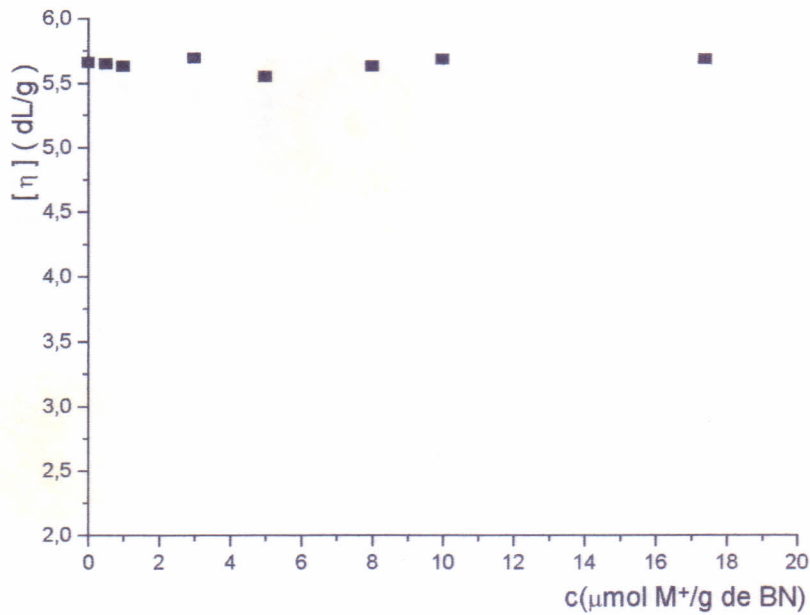


Fig. 13 - Efeito da concentração do íon K⁺ sobre a viscosidade intrínseca da BN da maniçoba

b) Íons que provocam aumento da viscosidade da BN.

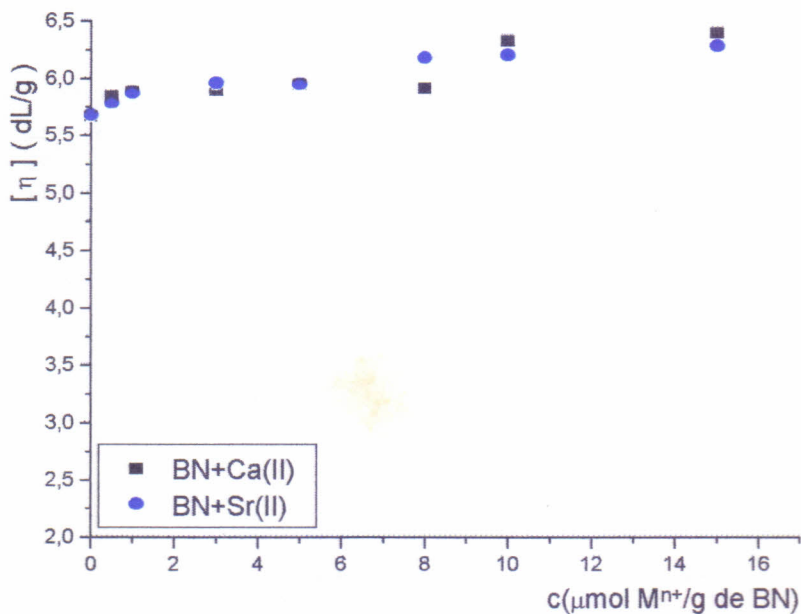


Fig. 14 - Efeito da concentração de íons Ca²⁺ e Sr²⁺ sobre a viscosidade intrínseca da BN da maniçoba

c) Íons que provocam redução da viscosidade da BN.

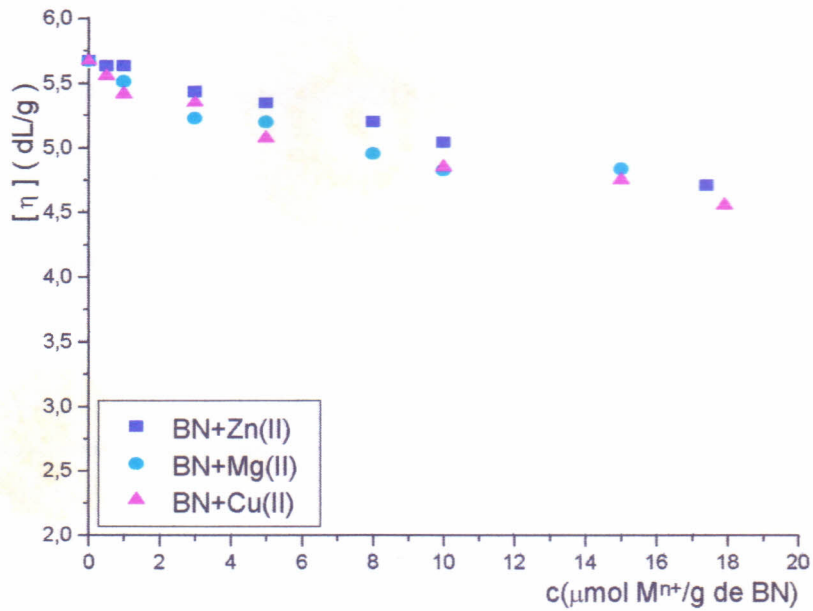


Fig. 15 - Efeito da concentração de íons Zn^{2+} , Mg^{2+} e Cu^{2+} sobre a viscosidade intrínseca da BN da maniçoba

d) Íons que provocam redução com posterior aumento da viscosidade da BN.

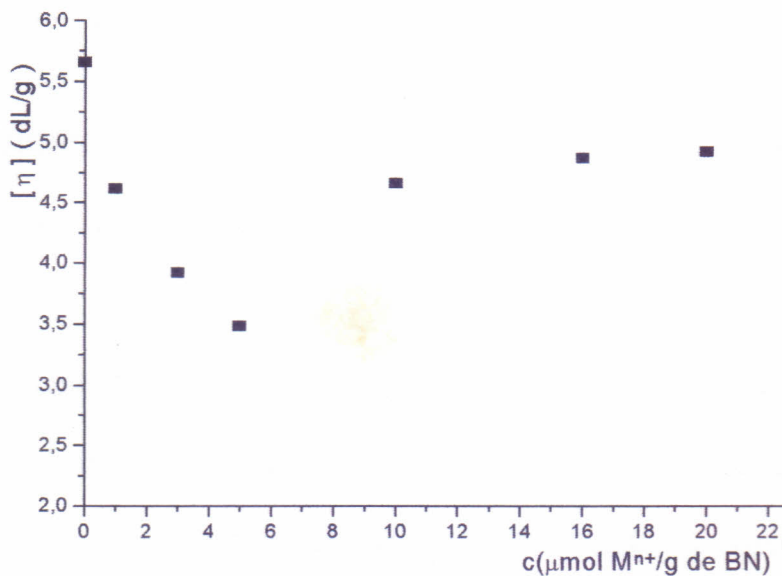


Fig. 16 - Efeito da concentração do íon Al^{3+} sobre a viscosidade intrínseca da BN da maniçoba

A tabela 10 mostra a variação na viscosidade intrínseca com a adição de 10,0 μmol do íon metálico. Comparando-se o efeito provocado pela presença dos vários íons metálicos com os seus raios iônicos verifica-se que existe uma correlação.

Tabela 10 - Variações da viscosidade intrínseca da BN da maniçoba causada pela adição de íons metálicos

| M^{n+} | $\Delta \eta $ (dL/g) | Raio Iônico (nm) |
|----------------|-------------------------|------------------|
| <i>K(I)</i> | 0 | 0,133 |
| <i>Ca(II)</i> | +0,66 | 0,099 |
| <i>Sr(II)</i> | +0,52 | 0,113 |
| <i>Zn(II)</i> | -0,64 | 0,074 |
| <i>Mg(II)</i> | -0,85 | 0,065 |
| <i>Cu(II)</i> | -0,83 | 0,072 |
| <i>Al(III)</i> | -1,00 | 0,050 |

O diferente comportamento constatado para os vários cátions metálicos é indicativo de que existe uma interação entre estes íons e a borracha.

A presença de proteínas e complexos lipídicos na estrutura da borracha natural pode servir de suporte para a explicação da variação da viscosidade intrínseca do polímero frente a presença de íons metálicos adicionados ao sistema. Como a BN é constituída de hidrocarbonetos (compostos apolares) e os íons metálicos são espécies

químicas polares, provavelmente, a interação dos íons metálicos ocorre através de espécies polares presentes na borracha, no caso, as proteínas.

Sabendo-se que os íons metálicos de raios iônicos maiores provocam uma variação positiva no valor da viscosidade e os íons de raios menores, uma variação negativa, podemos levantar duas suposições explicativas. A primeira, é que os íons de raios maiores podem interagir com a parte proteica da borracha possibilitando a formação de ligações cruzadas com o conseqüente aumento no valor da viscosidade. A outra, pode ser discutida observando a possibilidade de íons pequenos interagirem com grupamentos proteicos da mesma cadeia promovendo a contração da macromolécula traduzida pela diminuição da viscosidade.

A capacidade de associação de cátions com polímeros neutros em solventes orgânicos aumenta com o decréscimo do raio iônico.⁶⁸ Esse fato pode ser explicado pela alta densidade de carga dos pequenos cátions que se reflete na solvatação do íon pelas moléculas do solvente. O íon K^+ por possuir um raio iônico relativamente grande e baixa carga iônica não provocou alteração significativa na viscosidade intrínseca da BN em tolueno.

O látex contém íons metálicos⁶⁹ que podem ficar retidos na borracha no processo de coagulação. A remoção destes íons provoca redução no endurecimento da borracha.⁷⁰

Gan e Ting¹² observaram que a adição de Li^+ , Na^+ e K^+ ao látex, antes do isolamento da BN, não provocava alteração no endurecimento por estocagem da borracha. Este fato é mais um indicativo da inexistência de interação entre os íons alcalinos e a BN.

Matsuda e Minoura⁷¹ constataram, também, a não ocorrência de interação do íon K^+ com a BN pelo fato deste íon não afetar o endurecimento da borracha.

Os grupos carboxílicos presentes nos componentes não hidrocarbonetos (proteínas e lipídios) na BN podem reagir com íons metálicos para formar ligações cruzadas.⁷⁰ O íon Ca^{2+} reage com esses grupos formando ligações cruzadas promovendo aumento na viscosidade intrínseca. A adição de Ca^{2+} ao látex provocou redução no endurecimento por estocagem da BN.¹² Os autores observaram, também, que o conteúdo de nitrogênio na borracha isolada na presença do íon metálico, diminuía significativamente (0,32 para 0,18%). Este decréscimo foi considerado como indicativo de que o cátion afeta a incorporação de proteínas e aminoácidos às cadeias de borracha. O íon Sr^{2+} tem efeito semelhante.

Os cátions deslocam lentamente os materiais proteicos e aminoácidos das partículas de látex, levando a uma menor incorporação de aminoácidos à borracha, como refletido pelo decréscimo do teor inicial de nitrogênio. Isso reforça mais uma vez que a interação dos metais realmente não é com o hidrocarboneto.

A adição de Cu^{2+} ao látex provoca redução na viscosidade intrínseca da BN. Resultados apresentados por Gan e Ting¹² mostram que ela cai de um valor 6,10 dL/g sem a adição do metal, para um valor 0,66 dL/g quando adicionado $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a uma concentração de 1,2 mmol de Cu/g de BN. A variação da viscosidade intrínseca é muito superior a determinada para a BN da maniçoba (0,83 dL/g). A concentração utilizada por Gan e Ting¹² é, no entanto, 1000 vezes superior. Os autores atribuíram esta enorme redução de viscosidade à degradação da BN.

No presente trabalho, os valores da viscosidade intrínseca para a BN envelhecida durante 1; 5 e 12 dias, contendo 1,0 μmol de Cu^{2+} por grama de BN foram, respectivamente: 5,40; 5,42 e 5,41 dL/g. Portanto, o envelhecimento não causou alteração na viscosidade intrínseca em presença de Cu^{2+} . A ação do Cu^{2+} como oxidante, certamente, provocaria uma diminuição da viscosidade intrínseca com o envelhecimento. Isto prova que a variação de viscosidade não é por efeito de degradação.

Segundo Davies e Pendle¹³, íons metálicos como Zn^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} estão presentes no látex nas fases borracha, soro e sedimento. Em seus trabalhos, o tratamento do látex com EDTA, mostra que o íon Zn^{2+} é totalmente acessível ao EDTA, ficando a fase borracha isenta de zinco e o metal agregado às fases soro e sedimento. Por outro lado, o Ca^{2+} e Mg^{2+} são menos acessíveis ao EDTA, ficando ainda ligado à borracha. De acordo com seus resultados temos a seguinte ordem de

acessibilidade ao EDTA $Zn^{2+} > Mg^{2+} > Ca^{2+}$. 36% de Ca^{2+} não é retirado com EDTA. Isto nos comprova o fato do cálcio interagir mais do que os outros metais e de forma mais protegida, sendo compatível a formação de ligações cruzadas. O autor propõe que os íons metálicos interagem com ânions do ácido graxo e das proteínas.

4.3 - Efeito de Íons Metálicos Sobre a Viscosidade Intrínseca do Poli(isopreno) Sintético

Com o objetivo de verificar a participação de interação do hidrocarboneto com os íons metálicos no processo de interação de BN com os mesmos íons, foram determinadas as viscosidades intrínsecas do poli-cis-1,4-isopreno sintético com os íons Ca^{2+} e Cu^{2+} .

A tabela 11 mostra os valores da viscosidade intrínseca do poli(isopreno) sintético tratado com os íons cálcio e cobre nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0 e 5,0 $\mu\text{mol/g}$ de borracha sintética.

Tabela 11 - Efeito dos íons Ca(II) e Cu(II) sobre a viscosidade intrínseca do poli(isopreno) sintético

| Conc. do M ²⁺ (μmol/g de BS) | [η] (dL/g) na presença de Ca ²⁺ | [η] (dL/g) na presença de Cu ²⁺ |
|---|--|--|
| 0 | 3,40 | 3,40 |
| 0,1 | 3,48 | 3,40 |
| 0,5 | 3,46 | 3,41 |
| 1,0 | 3,44 | 3,51 |
| 5,0 | 3,50 | 3,35 |

A viscosidade intrínseca do poli(isopreno) sintético puro tem um valor médio de 3,40 dL/g. Os valores médios da viscosidade intrínseca em presença de Ca²⁺ e Cu²⁺ são, respectivamente, 3,47±0,03 dL/g e 3,42±0,06 dL/g. Os desvios representam, aproximadamente, 1 e 2%, considerados na faixa de variação observada nas medidas de viscosidade. Observa-se, portanto, que a viscosidade intrínseca do poli(isopreno) sintético permanece inalterada com a adição dos íons metálicos. A inexistência de proteínas e complexos lipídicos nesse polímero parece ser a causa da ausência da interação dos íons metálicos com o mesmo. Isto reforça a explicação de que a variação de viscosidade da BN por adição de íons metálicos se deve a interação com componentes não hidrocarbonetos.

Os resultados aqui apresentados sobre interação de íons metálicos com BN representam uma importante comprovação do modelo proposto recentemente por Tanaka (Fig. 10).

4.4 - Efeito de Íons Metálicos Sobre a Degradação Térmica da BN da Maniçoba

4.4.1 - Degradação Térmica da BN Pura

A tabela 12 mostra os valores da viscosidade intrínseca da borracha natural após o tratamento térmico de 90° C durante vários intervalos de tempo. Os valores da massa molar correspondente também estão apresentados na tabela 12.

Tabela 12 - Valores de $[\eta]$ e de M_v da BN da maniçoba pura após tratamento térmico à 90°C

| Tempo (min.) | $[\eta]$ (dL/g) | $\ln [\eta]$ | $M_v \times 10^{-5}$ |
|----------------|-------------------|--------------|----------------------|
| 0 | 5,66 | 1,7370 | 10,16 |
| 15 | 5,38 | 1,6827 | 9,46 |
| 30 | 5,17 | 1,6429 | 8,97 |
| 45 | 4,95 | 1,5994 | 8,46 |
| 60 | 4,81 | 1,5707 | 8,14 |
| 75 | 4,77 | 1,5623 | 8,05 |
| 90 | 4,48 | 1,4996 | 7,40 |
| 120 | 4,20 | 1,4351 | 6,78 |

A figura 17 mostra o comportamento de $[\eta]$ versus tempo de aquecimento da borracha natural pura.

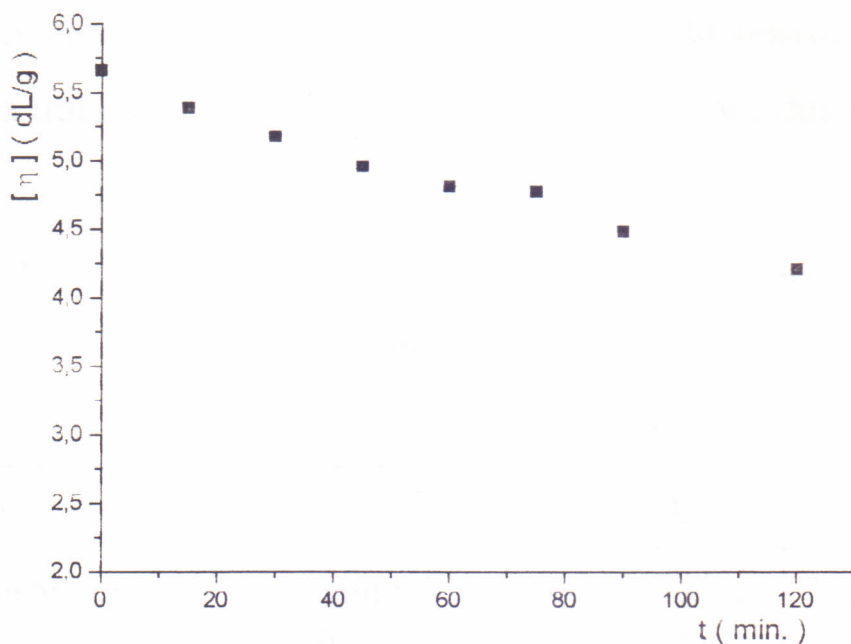


Fig. 17 - Degradação térmica da BN da maniçoba à 90°C

A temperatura é um fator preponderante sobre a degradação de polímeros. Observa-se pelos resultados obtidos que quanto maior o tempo de aquecimento, menor é a massa molar da BN, ou seja, maior é a degradação. Rodrigues e Bezerra⁷⁴ observaram um tempo de indução de aproximadamente 15 minutos, o que foi atribuído ao tempo de absorção de oxigênio pela borracha natural. Diferenças experimentais podem ter causado a não observação do tempo de indução.

4.4.2 - Degradação Térmica da BN na Presença de Metais

As tabelas (13,14 e 15) mostram os efeitos dos íons cálcio, cobre e potássio sobre a degradação térmica da borracha natural da maniçoba tratada à 90°C nas diversas concentrações dos metais.

Tabela 13 - Efeito do íon potássio sobre a degradação térmica da BN da maniçoba

| tempo de aquecimento (min.) | [η] (dL/g) | | |
|-----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| | 0,5 $\mu\text{mol K}^+$ /g de BN | 5,0 $\mu\text{mol K}^+$ /g de BN | 10,0 $\mu\text{mol K}^+$ /g de BN |
| 0 | 5,65 | 5,67 | 5,67 |
| 120 | 5,55 | 5,23 | 4,28 |
| $\Delta[\eta]$ | 0,19 | 0,44 | 1,39 |

Observa-se pelos resultados que o aumento da concentração do íon potássio sobre a BN da maniçoba provoca um aumento na variação da viscosidade intrínseca quando o polímero é submetido a um tratamento térmico de 90° C. Para uma concentração de 0,5 μmol de K^+ por grama de BN, observa-se que a variação é muito pequena. Por outro lado, para uma concentração de 10 $\mu\text{mol K}^+$ /g de BN a variação é bastante acentuada. Isso sugere que o íon K^+ atua como um pro-oxidante da BN.

A comparação da $\Delta[\eta]$ para a BN degradada em ausência de metal não parece adequada. Na BN degradada, são formados grupamentos $-\text{COO}^-$ que, certamente, interagirão com K^+ provocando alteração na viscosidade intrínseca da BN. Como não há possibilidade de formação de ligações cruzadas, a adição de K^+ à BN degradada deve provocar diminuição na sua viscosidade intrínseca. Realmente, constatou-se que a adição de K^+ à BN degradada à 90°C por 120 minutos acarretou uma diminuição na viscosidade intrínseca de 4,54 dL/g (em ausência de K^+) para 4,25 dL/g e 3,77 dL/g em presença de 5 e 10 μmol do íon metálico, respectivamente.

Considerando que as variações de viscosidade intrínseca constantes na tabela 13 são um reflexo de dois fatores:

- a) possível efeito do íon K^+ sobre a degradação, e
- b) constatado efeito do íon K^+ sobre a viscosidade de BN degradada, não existem elementos suficientes para a indicação de ação do íon K^+ sobre a degradação da borracha.

**Tabela 14 - Efeito do íon cálcio sobre a degradação térmica da BN da
maniçoba**

| tempo de aquecimento (min.) | [η] (dL/g) | | | |
|-----------------------------------|--|--|--|--|
| | 0,1 μmol Ca ²⁺ /g de BN | 0,5 μmol Ca ²⁺ /g de BN | 1,0 μmol Ca ²⁺ /g de BN | 5,0 μmol Ca ²⁺ /g de BN |
| 0 | 5,66 | 5,84 | 5,88 | 5,94 |
| 120 | 3,66 | 3,88 | 4,21 | 4,46 |
| $\Delta[\eta]$ | 2,00 | 1,96 | 1,67 | 1,48 |

Observa-se pelos resultados que:

A variação da viscosidade intrínseca da BN dopada com cálcio com aquecimento diminui à medida que aumenta a concentração do íon ($[\eta]_{120} - [\eta]_0 = 2,00; 1,96; 1,67$ e $1,48$ para as respectivas concentrações de cálcio 0,1; 0,5; 1,0 e 5,0 $\mu\text{mol/g}$ de BN).

Para uma concentração de 5,0 $\mu\text{mol/g}$ de BN com aquecimento de 120 minutos a variação é bem mais suave do que para as demais concentrações menores.

Pelo fato da degradação diminuir com o aumento da concentração do metal, pode ser um indicativo de que o íon Ca²⁺ atua como protetor da BN contra a degradação.

O íon Ca²⁺, diferentemente do íon K⁺, pode formar ligações cruzadas através da interação com os grupamentos -COO⁻ de BN degradada. De fato a viscosidade intrínseca da BN, em presença de 5,0 μmol de Ca²⁺, é superior àquela em ausência do metal,

respectivamente, 4,73 dL/g e 4,54 dL/g para a BN degradada por 120 minutos à 90°C.

Pelas considerações já feitas na discussão da degradação da BN em presença do íon K^+ , pode-se afirmar que não existem elementos suficientes para a indicação da ação do íon Ca^{2+} sobre a degradação da borracha natural.

A tabela 15 mostra os valores da viscosidade intrínseca da BN na presença do íon $Cu(II)$ em várias concentrações.

Tabela 15 - Efeito do íon cobre sobre a degradação térmica da BN da maniçoba

| tempo de aquecimento (min.) | $[\eta]$ (dL/g) | | | |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | 0,1 $\mu\text{mol/g}$ de BN | 0,5 $\mu\text{mol/g}$ de BN | 1,0 $\mu\text{mol/g}$ de BN | 5,0 $\mu\text{mol/g}$ de BN |
| 0 | 5,60 | 5,54 | 5,40 | 5,05 |
| 120 | 3,27 | 2,76 | 1,76 | 3,09 |
| $\Delta[\eta]$ | 2,33 | 2,78 | 3,64 | 1,96 |

Observa-se pelos resultados obtidos, especialmente para a concentração de 1,0 μmol de Cu^{2+}/g de BN, que a variação da viscosidade intrínseca da BN com tratamento térmico é muito acentuada, acima dos valores observados para o K^+ e para o Ca^{2+} . Esta

$\Delta[\eta]$ é também muito maior do que a $\Delta[\eta]$ para a degradação da BN pura, em ausência de íons metálicos ($\Delta[\eta] = 1,46$ dL/g).

Mesmo considerando que a viscosidade intrínseca, em presença do íon Cu^{2+} , da BN degradada diminui com relação a obtida em ausência do íon metálico, os valores obtidos estão muito acima do esperado.

Este fato, em conjunto com a informação de que o íon Cu^{2+} é um potente oxidante¹⁵, nos leva a concluir que a grande variação na viscosidade intrínseca, para concentração de $1,0 \mu\text{mol}$ de Cu^{2+} /g de BN, está associada ao efeito deste íon metálico sobre a degradação.

O comportamento com $5,0 \mu\text{mol}$ de Cu^{2+} /g de BN não é condizente com a ação do Cu^{2+} como oxidante, a não ser que haja uma inversão no efeito do Cu^{2+} sobre a viscosidade intrínseca da BN degradada. Este resultado é, portanto, inconclusivo.

Muitos íons de metais de transição podem formar complexos com grupos carboxílicos. Eles podem ser envolvidos em ligações cruzadas, e no caso da borracha natural eles são pro-oxidantes. Estes íons normalmente exibem dois ou mais estados de oxidação, e podem reagir com hidroperóxidos produzindo radicais livres.

No caso do Cu^{2+} as reações seriam:



A reação total é equivalente a decomposição bimolecular do hidroperóxido



Segundo Osawa e col.⁷² a ordem decrescente do efeito catalítico dos metais sobre a oxidação de polipropileno é a seguinte $Co > Mn > Cr > Fe > V > Ni > Ti > Al > Mg > Ba$. Gan e Ting¹² observaram que o Cu estaria incluído entre o Co e o Mn. A ordem decrescente do efeito catalítico sobre a degradação da BN, baseada na viscosidade intrínseca é a seguinte: $Co > Cu > Mn > Fe > Ni > Ag$.

5 - CONCLUSÕES

Como a BN não é um polieletrólito, esperava-se que não ocorresse variação na viscosidade intrínseca por adição de íons metálicos. Por outro lado, a borracha, mesmo purificada, contém pequenas quantidades de proteínas e complexos lipídicos que agem como elementos aglutinadores das cadeias do poli(isopreno). A interação dos íons metálicos deve ser, então, com estas moléculas. O que não ocorre com o poli(isopreno) sintético. Isto está em concordância com a estrutura proposta por Tanaka.

Observou-se que os íons metálicos provocam 4 tipos de efeitos sobre a viscosidade intrínseca da BN:

- 1) invariância com a concentração, como é o caso do íon K^+ ;
- 2) aumento com a concentração, como foi comprovado pelo efeito dos íons Ca^{2+} e Sr^{2+} ;
- 3) diminuição com o aumento da concentração, como foi o efeito atribuído pelos íons Zn^{2+} , Mg^{2+} e Cu^{2+} ;
- 4) inicial diminuição e posterior aumento com a concentração, como foi verificado o efeito do íon Al^{3+} .

Analisando os vários tipos de comportamento da viscosidade intrínseca $[\eta]$ e os raios iônicos dos metais constatou-se:

- a) íon monovalente não é capaz de produzir alteração de $[\eta]$, ou seja, não interage significativamente com a BN.

- b) íons divalentes grandes causam aumento de $[\eta]$, provavelmente devido a formação de ligações cruzadas.
- c) íons divalentes pequenos causam diminuição de $[\eta]$, provavelmente devido à ligações intracadeia.
- d) íon trivalente pequeno apresenta os dois comportamento relatados em b e c. Em pequenas concentrações causam diminuição da $[\eta]$ pelo efeito de interação intracadeia. Com o aumento da concentração de íons, predomina o efeito da carga multivalente, com a formação de ligações cruzadas.

Com relação ao efeito dos íons metálicos sobre a degradação da BN, verificou-se que não existem dados suficientes para determinar-se o efeito do K^+ e do Ca^{2+} . O íon $Cu(II)$ agiu como elemento oxidante da degradação da BN, especialmente à concentração de $1,0 \mu\text{mol}$ de Cu^{2+}/g de BN.

A viscosimetria não é um método para o estudo do efeito de íons metálicos sobre a degradação da borracha natural, uma vez que torna-se difícil separar o efeito do íon sobre a viscosidade do efeito do íon sobre a degradação.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Armstrong, R. T., Little, J. R., Doar, K. W., *Rubb. Chem. Technol.*, **17**, 788 (1944).
- 2) Allen, P. W., Jones, K. P., *Natural Rubber Science and Technology*, A. D. Roberts ed., Oxford University Press, Oxford (1988).
- 3) Projeto Maniçoba, Proposição apresentada à SUDHEVEA pelo Centro de Ciências Agrárias, UFC (1980).
- 4) Anon, *Bull. Imp. Inst.*, **10**, 551 (1912).
- 5) Anon, *Bull. Imp. Inst.*, **11**, 380 (1913).
- 6) Anon, *Bull. Imp. Inst.*, **12**, 373 (1913).
- 7) Jacobs, F., *Rev. Gen. Caoutchouc*, **19**, 276 (1942).
- 8) Bennett, H., *India Rubb. J.*, **107**, 93 (1944).
- 9) Bennett, H., *Rubb. Chem. Technol.*, **18**, 701 (1945).
- 10) Rodrigues, J. F., Rodrigues, A. S., Cardoso, A. L. H., *J. nat. Rubb. Res.*, **6**, 134 (1991).
- 11) Tanaka, Y., Anais do 3º Congresso Brasileiro de Polímeros, p. 702-705 (1995).
- 12) Gan, S. N., Ting, K. F., *Polymer*, **34**, N10 (1993).

- 13) Davies, R. T., Pendel, R. T., *Rubb. Chem. Tecnhol.*, **66**, 578 (1993).
- 14) Ricardo, N. M. P., Dissertação de Mestrado “Efeito Antioxidantes e de Metais de Transição Sobre a Degradação Térmica da Borracha Natural de *Manihot glaziovii*”, UFC, Fortaleza (1989).
- 15) Bateman, L., Sekhar, B. C., *J. Rubb. Res. Inst. of Malaya*, **19**, 133 (1966).
- 16) Farley, P. S., Banthorpe, D. V., Porter, M., *J. nat. Rubber. Res.* **7**, 157 (1992).
- 17) Enciclopédia de Conhecimentos - Ed. LTDA, São Paulo, Vol. 4 (1980).
- 18) Le Bras, J., “Rubber - Fundamentals of its Science and Technology”, *Chemical Publishing CO., INC.*, N. Y., (1957).
- 19) Santos, J. M. P., Tese de Doutorado: “ Determinação da Microestrutura de Poli-Isoprenos de Látices Naturais”. UFRJ, Rio de Janeiro (1988).
- 20) Bezerra, C. C., Dissertação de Mestrado “Efeito da Cera de Carnaúba Sobre a Degradação Térmica da Borracha Natural Maniçoba (*Manihot glaziovii*)”, UFC, Fortaleza (1994).
- 21) Fisher, L. H., “*Chemistry of Natural and Synthetics*”, Chapman & Hall Ltda, London, Reinhold Publishing Corporation (1957).
- 22) Odion, G., “*Principles of Polymerization*”, McGraw Hill, Inc., New York (1970).

- 23) Enciclopédia Delta Universal, Editora Delta S.A., Rio de Janeiro, 1394 (1982).
- 24) Allen, P. W., Bristow, G. M., *Rubber Chem. Technol.* **36**, 1024 (1963).
- 25) Senyer, M. L., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, **8**, 554, John Wiley & Sons, Inc., New York (1987).
- 26) Tanaka, Y., *Prog. Polym. Sci.*, **14**, 339 (1989).
- 27) Tanaka, Y., "NMR and Macromolecules", em ACS Symposium Series, N° 247, p. 233 (1984).
- 28) Tanaka, Y., Proc. Int. Rubb. Conf. 1985 Kuala Lumpur, **2**, 73 (1985).
- 29) Tanaka, Y., Proc. Int. Rubb. Conf., Kyoto, Japan, p 141 (1985).
- 30) Bruzzone, M., Corradini, G., De Chirico, A., Guiliani, G., Modini, G., Fourth Int. Synth. Rubb. Symp. London, 83 (1969)
- 31) Angulo-Sanchez, J. L., Caballero-Mata, P., *Rubb. Chem. Technol.*, **54**, 34 (1981).
- 32) Schnabel, W., "Polymer Degradation", Macmillan Publishing Co., Inc., New York (1981).
- 33) Agnelli, J. A. M., Sousa, J. A., Júnior, S. V. C., *Boletim da Associação Brasileira de Polímeros*, p 24 (1991).
- 34) Bevilacqua, E. M., *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5394 (1955).
- 35) Bevilacqua, E. M., *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 2915 (1957).
- 36) Bevilacqua, E. M., *J. Appl. Polym. Sci.* **4**, 364 (1960).

- 37) Gelling, J. R., Porter, M., Roberts, A. D., ed., *Natural Rubber Science and Technology*, Cap.10, 417, Oxford University Press, New York. (1988).
- 38) Shelton, J. R., Cox, W. L., *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 816 (1954).
- 39) Shelton, J. R., *Rubber Chem. Technol.* **45**, 359 (1972).
- 40) Shelton, J. R., *Rubber Chem. Technol.* **30**, 1270 (1957).
- 41) Mayo, F. R., Egger, K., Irwin, C. K., *Rubb. Chem. Technol.*, **41**, 271 (1968).
- 42) Uri, N., "Autoxidation and Antioxidants", W. O Lindberg (ed) Vol. I, Wiley-Interscience, New York (1961).
- 43) Bolland, J. L., *Q. Rev. Chem. Soc.*, **3**, 1 (1949).
- 44) Ranby, B. G., Rabeck, J. F., "Photodegradation, Photooxidation and Photostabilization of Polymers", Jonh Wiley, New York (1975).
- 45) Billmeyer Jr, F. W., "*Textbook of Polymer Science*", Wiley-Interscience, (1962).
- 46) Reich, L., Stivala, S. S., "*Elements of Polymer Degradation*"; Mc Graw Hill, New York (1971).
- 47) Janssen, K., *Polymer Degradation and Stability* **49**, 127 (1995).
- 48) Emanuel, N. M., *Angew. Chem.*, **8**, 97 (1969).
- 49) Scott, G., *British Polym. J.*, **3**, 24 (1971).
- 50) Kochi, J. K., Rust, F. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2017 (1961).
- 51) Hasma, H., *J. nat. Rubb. Res.*, **6**, 105 (1991).
- 52) Hasma, H. and Othman, A. B., *J. nat. Rubb. Res.*, **5**, 1 (1990).

- 53) Streeter, V. L.; Wylie, E. B., "*Mecânica dos Fluidos*", 7e, Editora McGraw Hill do Brasil Ltda. - São Paulo (1982).
- 54) Tager, A. - "Rubber-like state of polymers. In: *Physical Chemistry of Polymers*", Mir Publishers, Moscou, 2a ed., cap. 7, p 175 - 206 (1978).
- 55) Lopes, L., Andrade, C. T., *Revista de Química Industrial*, p 17-20.
- 56) Bretas, R. S. - *Plástico Moderno*, **176**, 28 (1987).
- 57) Bauer, W. H., Collins, E. A. - "Thixotropy and dilatancy, In: *Rheology, Theory and Applications*". F. R. Eirich Ed., Academic Press, New York, Vol. 4, cap. 8, p 423 (1967).
- 58) Silva, A.G., Dissertação de Mestrado, "Goma do Angico (*Anadenanthera macrocarpa benth*): Isolamento, Purificação e Caracterização", UFC, Fortaleza (1991).
- 59) Huggins, M.L., *J. Em. Chem. Soc.*, **64**, 1712 (1942).
- 60) Kramer, E. D., *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 1200 (1983).
- 61) Martin, A. F., *Amer. Chem. Soc.*, Memphis, Terr. 23 (1942).
- 62) Schulz, G. V., Blaschke, F. J., *Prakt. Chem.* **158**, 130 (1941).
- 63) Houwink, R., *J. Prakt. Chem.* **157**, 15 (1940).
- 64) Mark, H., *Der Feste Korpe*, Hinzl, Leipzig, 103 (1938).
- 65) Frank, H. P., Breitenbach, J. W., *J. Polym. Sci.*, **6**, 609 (1951).
- 66) Banford, C. H., Dewar. M. J. S., *Proc. Roy. Soc. London*, **A 192**, 309 (1948).
- 67) Chirico, A. de, *Chim. Ind.*, **46**, 53 (1964).

- 68) Bekturganova, G. K., Dzhumadilov, T. K., Bekturov, E. A.,
Macrol. Chem. Phys. **197**, 105 (1996).
- 69) Archer, B. L., Barnard, D., Cockbain, E. G., Dickenson, P. B. and
McMullen, A. T. in "The Chemistry and Physics of Rubber-
like Substances" (Ed. L. Bateman), Maclaren, London, p 41
(1963).
- 70) Burfield, D. R., *J. nat. Rubb. Res.* **1**, 202 (1986).
- 71) Matsuda, H., and Minoura, Y., *Appl. Polym. Sci.* **24**, 811 (1979).
- 72) Osawa, Z., Shibuniya, T., Matsuzaki, K., Kogyo Kagaku Zosshi,
71, 552 (1968).
- 73) Marks, D. L., Buchs Baum, R. e Swain, T., *Analytical Biochem.*
147, 136 (1985).
- 74) Rodrigues, J. F., Bezerra, C. C., *Polymer Bulletin*, **36**, 347-353
(1996)
- 75) Barros, G. G., Ricardo, N. M. P., Vieira, V. W., J., *Appl. Polym.*
Sci., **44**, 1371 (1992).