



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E
INORGÂNICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA

**EFEITO DE ÁCIDOS GRAXOS SOBRE A DEGRADAÇÃO
TERMO-OXIDATIVA DO POLI(1,4-CIS-ISOPRENO) SINTÉTICO.**

TESE SUBMETIDA À COORDENAÇÃO DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA INORGÂNICA, COMO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO
GRAU DE DOUTOR

Francisco Carlos de Oliveira

Fortaleza, 2004.

Esta Tese foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor 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: 21.07.2004

Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa
(Orientadora-UFC)

Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
(EMBRAPA-São Carlos/SP)

Dr. Fernando Galembeck
(UNICAMP)

Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo
(UFC)

Dra. Sandra de Aguiar Soares
(UFC)

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

Dedicatórias:

Com o amor mais puro a minha esposa, Anelita, e ao meu filho, Carlos Eduardo, razão da minha vida, por suportar e aceitar tantas vezes que me distanciei para realizar este trabalho.

A um verdadeiro profeta de nome Pedro Braga, que por orgulho chamo de papai, e a uma flor de mulher chamada Maria Otilia, que amo profundamente e tenho o prazer de chamar de mamãe, minha dedicação de amor, reconhecimento, gratidão e saudades eternas.

Aos meus irmãos: Francisca, Luzinete, Maronícia, Lirete, Flávio, Gidélia, Gilene, Gláucia, Charles (em memória), Gladiz e Gláubia, a quem amo profundamente, por me proporcionarem carinho, amizade e por estarmos sempre juntos em todos os momentos da vida.

Ao meu irmão Charles (em memória) que nesse momento não pode compartilhar dessa vitória, minha dedicação de amor e saudade.

AGRADECIMENTOS:

Aos meus pais Pedro e Maria (em memórias) que apesar de origem humilde não mediram esforços para que nos tornássemos dignos da sabedoria e por nos proporcionar sempre o melhor caminho, sempre mostrando a verdadeira nobreza de um ser humano. *Minha imensa gratidão!*

A minha irmã Francisca Braga que sempre nos orientou da melhor maneira, e dessa conquista ela faz parte.

A profa. Judith Feitosa, meu profundo agradecimento. Primeiro, pela valiosa orientação neste trabalho. Segundo, por possibilitar meu ingresso neste curso num momento em que tanto desejei retornar da UFPE, e de abrir as portas para mais uma vez me orientar num trabalho de pós-graduação.

Ao amigo Aureliano (Liano), coordenador do curso de Ciências (FAFIDAM), por sempre possibilitar a compatibilidade de horários para que eu pudesse realizar este trabalho e pela grande amizade.

Ao amigo Miguel Petrarca, professor do departamento de Ciências-FAFIDAM, pela amizade e por sempre se mostrar favorável nas situações que dizia respeito à realização deste trabalho.

Aos alunos do curso de Ciências (FAFIDAM) que sempre se orgulharam de me tornar um doutor e por, de certa forma, me tomar como um referencial. Meu muito obrigado!

A profa. Nágila pela amizade e pelas discussões que muitas vezes despertaram interpretações favoráveis para este trabalho.

Aos amigos da UFPE que durante minha passagem por lá, se mostraram amigos e muitos me proporcionaram momentos de descontração: Crislene (João Pessoa), Liana (João Pessoa), Leila (Fortaleza), Fabiane Caxico (Sergipe), Jucimar (Caruaru), Siqueira (Petrolina), Flávia Cristiane (Maceió),

Beate (Recife), Eliete (Recife), Edison (Belém), Israel (João Pessoa), Érida (Cental Analítica-UFPE) e Maurílio (Secretário da Pós).

Aos amigos do grupo de polímeros: Expedito Flávio, Sávio, Hélder, Júnior, Manoel Neto, Célio, Rafael, Benjamim, Dráulio, Avelardo, Celiana, Cristina, Pablyana, Jeanny, Durcilene, Janaina, Conceição, Elenir, Sara Braga, menina Marília, garotinha Éllen, Mariana, Alyne, Fabíola Odete, Leônia, Ednaldo, Allen, Genauro, os recém chegados Hanna, Guilherme, Roberto e outros que por aqui passaram durante a realização deste trabalho, meu sincero agradecimento de companheirismo e por me proporcionar um ambiente tão familiar.

Ao amigo Manoel Neto pelo fornecimento de informações de alguns resultados da degradação da BN e por sua valiosa amizade.

Ao Allen pelo auxílio nos resultados de IV, durante sua experiência na iniciação científica.

A Tetê pela disposição e boa vontade de realizar os experimentos de TG e DSC.

Ao amigo Júnior pelo apoio sempre que necessário em parte das ilustrações e preparação da apresentação desta Tese.

Ao DQOI pela oportunidade para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Departamento de Geociências – FAFIDAM.

Ao amigo Eudes Matos pela verdadeira amizade sempre constante.

Ao Orlando (Secretário da Pós-Graduação) pela amizade e disponibilidade quando necessária.

Índice

Resumo	I
Abstract	III
1- INTRODUÇÃO	1
1.1 – Borrachas	1
1.1.1 – Borracha Natural (BN): Histórico	1
1.1.2 – Borracha Natural: Considerações Gerais	2
1.1.2.1 – <i>Produção e Aplicações</i>	2
1.1.2.2 – <i>Origem e Características Botânicas</i>	6
1.1.2.3 – <i>Composição do Látex e Estrutura da Borracha Natural</i>	7
1.1.2.4 – <i>Oxidação da Borracha Natural</i>	12
1.1.3 – Poliisopreno Sintético	15
1.2 – Degradação De Polímeros	17
1.2.1 – Considerações Gerais	17
1.2.2 – Degradação Térmica	18
1.3 – Antioxidantes	22
1.3.1 – Considerações Gerais	22
1.3.2 – Antioxidantes Fenólicos	26
1.3.3 – A eficiência dos antioxidantes	26
1.3.4 – Efeitos dos substituintes na eficiência dos antioxidantes	28
1.4 – Os Ácidos Graxos	29
1.4.1 – Estruturas e Características	29
1.4.2 – Ácidos Graxos Saturados	32
1.4.2.1 – <i>Ácido Láurico</i>	33
1.4.2.2 – <i>Ácido Mirístico</i>	34
1.4.2.3 – <i>Ácido Palmítico</i>	34
1.4.2.4 – <i>Ácido Esteárico</i>	34
1.4.3 – Ácidos Graxos Insaturados	35
1.4.3.1 – <i>Ácido Oléico</i>	35
1.4.3.2 – <i>Ácido Eláidico</i>	36
1.4.3.3 – <i>Ácido Erúcico</i>	36

1.4.3.4 – Ácido Linoléico	37
1.4.3.5 – Ácido γ -Linolênico	38
1.4.3.6 – Ácido Araquidônico	38
1.4.3.7 – Ácidos Graxos da Família ω -3	38
1.4.4 – Ácidos graxos em polímeros	40
1.4.4.1 – Ácidos graxos na formulação de produtos poliméricos	40
1.4.4.2 – Ácidos graxos na degradação de polímeros	44
2 – MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS	48
3 – PARTE EXPERIMENTAL	49
3.1 – Material Utilizado	49
3.2 – Metodologia	50
3.2.1 – Obtenção do Material Antioxidante Bruto	50
3.2.2 – Preparação de Filmes	51
3.2.3 – Determinação da Espessura dos Filmes	51
3.2.4 – Preparação dos Sais de Ácidos Graxos	52
3.2.5 – Estudo da Estabilidade dos ácidos Graxos	52
3.2.6 – Estudo Espectroscópico	52
3.2.6.1 – <i>Espectroscopia na Região do Infravermelho - IV</i>	52
3.2.7 – Estudo Termoanalítico	53
3.2.7.1 – <i>Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC</i>	53
3.2.7.2 – <i>Análise Termogravimétrica – TG</i>	53
3.2.8 – Estudo da Eflorescência dos Ácidos Graxos nos Filmes de PIS	54
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1 – Estudos Preliminares	55
4.1.1 – Determinação da Espessura dos Filmes	55
4.1.2 – Determinação da Estabilidade Térmica dos Ácidos Graxos	56
4.1.2.1 – <i>Estudo Espectroscópico na Região do Infravermelho - IV</i>	56
4.1.2.2 – <i>Estudo Termogravimétrico - TG</i>	62
4.2 – Efeito de Componentes não Isoprênicos Sobre a Degradação Termo-Oxidativa do Poli(1,4-Cis-Isopreno) Sintético.	66
4.2.1 – Estudo Espectroscópico na Região do Infravermelho – IV	66

4.2.2 – Estudo de Análise Termogravimétrica – TG	74
4.3 – Efeito de Ácidos Graxos sobre a Degradação Termo-Oxidativa do PIS	79
4.3.1 – Estudo Espectroscópico na Região do Infravermelho - IV	79
4.3.1.1 – <i>Efeito do Tamanho da Cadeia dos Ácidos Graxos Saturados</i>	79
4.3.1.2 – <i>Efeito da Concentração dos Ácidos Graxos Saturados</i>	82
4.3.1.3 – <i>Efeito da Concentração e do Grau de Insaturação de Ácidos Graxos Insaturados</i>	95
4.3.2 – Estudo de Análise Térmica	106
4.3.2.1 – <i>Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC</i>	106
4.3.2.2 – <i>Estudo de Análise Termogravimétrica – TG</i>	115
4.4 – Estudo da Eflorescência dos Ácidos Graxos nos Filmes de PIS	124
4.5 – Efeito dos Ésteres de Ácidos Graxos sobre a Degradação Termo-Oxidativa do Poli(1,4-<i>cis</i>-isopreno)	126
4.6 – Efeito de Sais de Ácidos Graxos sobre a Degradação Termo-oxidativa do Poli(1,4-<i>cis</i>-isopreno)	128
4.6.1 – Estudo Espectroscópico na Região do Infravermelho - IV	128
5 – CONCLUSÕES	131
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133

Resumo

O objetivo do presente trabalho é a verificação do efeito de ácidos graxos (AG) sobre a degradação termo-oxidativa do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético (PIS) a 140°C na forma de filmes finos. Foi estudado o efeito do tamanho e da insaturação da cadeia do ácido graxo, assim como da sua concentração. A cinética da degradação foi acompanhada por FTIR e por TGA e DSC. Os ácidos saturados (AGS) adicionados foram os caprílico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, araquídico e os insaturados (AGI), os ácidos oléico, linoleico e linolênico. Os tempos de indução (τ_i) e as constantes de velocidade para a formação de produtos contendo hidroperóxidos (k_{OOH}) e carbonilas ($k_{C=O}$) e para o consumo de dupla ligação do polímero ($k_{C=C}$) foram os parâmetros utilizados no estudo por FTIR. Energias de ativação e temperaturas de transição vítrea foram empregados nos estudos de análise térmica. Todos os AGS apresentaram efeito estabilizante da degradação térmica do PIS em todas as concentrações estudadas (0,1% a 2,0%). Este efeito aumenta com a concentração do ácido. Análise das variações de $k_{C=O}$, k_{OOH} , $k_{C=C}$ e τ_i indica que o mecanismo de ação independe do ácido saturado. O grau de insaturação da cadeia do AG também afeta o seu efeito sobre o polímero. Os ácidos linoleico (C_{18:2}) e linolênico (C_{18:3}) apresentaram efeito estabilizante maior do que o ácido oléico (C_{18:1}) em concentrações mais baixas. Quando foi adicionado 2,0%, o efeito dos ácidos poliinsaturados foi o menor, provavelmente devido à contribuição da sua auto-oxidação, maior nesta concentração. A baixa eflorescência dos AG demonstra que a sua migração para a superfície, com a possível formação de uma barreira protetora, não deve ser um dos fatores responsáveis pelo efeito estabilizante observado. Os deslocamentos na T_g atestam a maior mobilidade da cadeia polimérica, em especial com a adição dos AGI, e apontam como sendo este um dos fatores que contribuem para a ação estabilizante dos ácidos. A análise termogravimétrica revela que a adição de AG provoca estabilização do PIS quando degradado termicamente em atmosfera de nitrogênio e desestabilização, quando em atmosfera de ar

sintético. A diferença entre os resultados de FTIR e TGA em ar reforça a hipótese de que em 140°C (FTIR) a auto-oxidação é pequena e o efeito estabilizante é causado pela ação dos próprios ácidos. Em temperaturas mais elevadas (> 300°C, na TGA) o efeito desestabilizante é devido à ação dos produtos de auto-oxidação dos AG. Estudos realizados com éster e sais de cobre dos AG mostram que o efeito depende do tamanho e da insaturação da cadeia e da concentração dos ácidos graxos, e também do grupo COOH.

Abstract

The aim of the present work is to verify the effect of fatty acids on the thermal oxidative degradation of the synthetic poly(1,4-*cis*-isoprene)(PIS) at 140°C in the form of thin films. The effect of the size, concentration and unsaturation of the chain of fatty acid was studied. The kinetics of the degradation was followed by FTIR, TGA e DSC. The saturated acids (STA) added were the caprylic, lauric, myristic, palmitic, stearic, arachidic and the unsaturated acids (UFA), the oleic, linoleic and linolenic acids. The induction times (τ_i) and the rate constants for the formation of products containing hydroperoxides (k_{OOH}) and carbonyls ($k_{C=O}$) and for the consumption of double bond of the polymer ($k_{C=C}$) were the parameters used in the study by FTIR. The activation energy and the glass transition temperatures were those employed in the studies of thermal analysis. All the SFA presented stabilizer effect of the thermal degradation of the PIS in all the concentrations that well studied (0,1 to 2,0). This effect increases with the concentration of the acid. Analyses of the variations of $k_{C=O}$, k_{OOH} , $k_{C=C}$ and τ_i indicate that the action mechanism is not dependent on the saturated acid. The non-saturation degree of the chain of the FA also affects the polymer. The linoleic (C_{18:2}) and linolenic (C_{18:3}) acids presented larger stabilizer effect than the oleic acid (C_{18:1}) in the lowest concentrations. When it was added 2%, the effect of the polyunsaturated was the smallest, probably due to the contribution of its autoxidation, larger in this concentration. The low efflorescence of the FA demonstrates that its migration to the surface, with the possible formation of a protecting barrier, should not be one of the responsible factors for the stabilizer effect observed. The displacements in T_g , attest the largest mobility of the polymeric chain, especially with the addition of the UFA and they point this one as being one of the factors that contributes to the stabilizer action of the acids. The thermogravimetric analysis reveals that the addition of FA provokes stabilization of the PIS when thermally degraded in atmosphere of nitrogen and non-stabilization when in atmosphere of synthetic air. The difference between the results of FTIR ant

TGA in synthetic air reinforces the idea that at 140°C (FTIR) the auto-oxidation is small and the stabilizer effect is caused by the action of the acids them selves. In higher temperatures (> 300°C, in TGA) the desestabilizer effect is due to the action of the products of auto-oxidation of the FA. Studies carried out with ester and copper salts of FA show that the effect depends on the size and unsaturation of the chain, on the concentration of the fatty acids, and also on the COOH group.

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Borrachas

1.1.1 - Borracha Natural (BN): Histórico

Antes de 1500, a borracha já era utilizada por índios Latino-Americanos, que coletavam o látex das seringueiras e secavam em fogueiras. Ela era conhecida como caucho, que significa borracha em espanhol e equivale à palavra cachuchu em tupi.¹ Os artefatos encontrados pelos visitantes do novo continente levam a crer, contudo, que o seu uso deve preceder a séculos.

Colombo foi o primeiro Europeu a descobrir a borracha. Ele encontrou nativos do Haiti brincando com bolas de um estranho material, e levou algumas amostras à Rainha Isabella. Na Amazônia, a borracha foi mencionada pelo Jesuíta Samuel Fritz e depois pelo Frei Carmelita Manoel de Esperança, entre os índios Cambebas ou Omáguas.²

Em 1768, 150 anos mais tarde, o cientista Francês François Fresnau fabricou um par de botas de borracha para Frederick, o Grande, mas o material tornou-se pegajoso no calor e quebradiço no frio. A borracha utilizada por Fresnau foi de látex da *Hevea guianensis*, a primeira espécie do gênero *Hevea* a ser descrita de seringueiras nativas da Guiana Francesa.

Em 1770, o cientista britânico Joseph Priestley produziu a primeira borracha, que hoje é utilizada para apagar traços de lápis esfregando-a sobre os riscos no papel (daí o nome "rubber" de "rub" que significa esfregar).

Em 1772, cubos de borracha eram vendidos em Londres como apagadores. Em 1823, foi feito o primeiro tecido a prova d'água, sendo patenteado pelo escocês Macintosh, que colocou uma camada de borracha entre duas de tecido. Em Glasgow foi fundada a primeira fábrica usando borracha como matéria-prima na fabricação de tecidos impermeáveis. No mesmo ano, foi inventada a tira elástica pelo fabricante de carruagens londrino Thomas Hancock.²

Entre 1839-1842, o americano Charles Goodyear, e o inglês Thomas Hancock descobriram que enxofre e calor poderiam fazer com que a borracha não alterasse seu estado com a variação da temperatura (técnica de vulcanização), tornando-a mais resistente e quase insensível às variações de temperatura. Outra inovação de vulto, ainda mais tarde, foi a do emprego da borracha como isolante de eletricidade.

Em 1846, tiras de borracha foram fabricadas por Hancock, para a carruagem da Rainha Vitória. Em 1876, a seringueira foi levada para o Oriente. Sementes foram furtadas por ingleses na Amazônia e enviadas para Londres pelo navio "Amazonas" que deixou o porto de Belém em 29 de maio de 1876. Inicia-se a grande plantação de seringueira no Sudoeste da Ásia. Em 1888, o escocês John Dunlop, na Inglaterra, produziu o primeiro pneu de borracha, inaugurando a nova era dos pneumáticos para bicicletas, carruagens e veículos automotores. A invenção foi patenteada em 1888. Em 1890, em parceria com W. H. Du Cros, começou a produção comercial. De 1920 a 1940, chega a era dos automóveis, que rodam sobre pneus feitos do látex da seringueira. Hoje em dia, o mundo caminha, cruza, voa, nada com a borracha natural.²

1.1.2 – Borracha Natural: Considerações Gerais

1.1.2.1 – Produção e Aplicações

A borracha natural provém da árvore da seringueira (*Hevea brasiliensis*), cujo cultivo é considerado como a atividade agrícola sócio-econômica mais importante em muitos países em desenvolvimento, principalmente do Sudeste Asiático. É uma importante matéria-prima agrícola, essencial para a manufatura de um amplo espectro de produtos de uso humano e industrial.

O Brasil já foi o maior produtor e exportador de borracha natural do mundo, mesmo por que a seringueira é originária da Amazônia. Essa posição foi ocupada até a década de 50 do século passado, quando a exploração era, na totalidade, do tipo extrativista. Problemas econômicos e

fitossanitários na região impediram o desenvolvimento sustentável da atividade.²

Apesar do avanço de novas tecnologias empregando como alternativas a utilização de artefatos de borrachas sintéticas, a borracha natural ainda ocupa seu lugar oferecendo várias vantagens e benefícios para o desenvolvimento do país.

Vantagens e benefícios:²

1. Ecológicos

A seringueira é uma espécie arbórea de crescimento rápido, apresentando grande capacidade de reciclagem de carbono, transformando-o em látex, madeira, etc., contribuindo assim para a redução dos problemas ambientais. Após a sua implantação, o seringal constitui um sistema estável apresentando características de floresta tropical. É, portanto, uma cultura nobre conservando o solo, melhorando o meio ambiente, gerando empregos e riquezas, permanecendo viva e produzindo por longo tempo, além de viabilizar mais uma cultura alternativa, permitindo a utilização das áreas degradadas ou imprestáveis para o cultivo de culturas anuais.

2. Geração de Empregos

O Brasil gasta, atualmente, cerca de US\$ 98 milhões, em média anual, em importações de borracha, sendo que, se a borracha correspondente a este valor fosse produzida no Estado de São Paulo, estariam sendo gerados mais de 20.000 empregos diretos no campo, e novos investimentos anunciados pela indústria automotiva na ordem de US\$ 17 bilhões para os próximos anos. A tendência, se não houver novos plantios, é que esta dependência se torne ainda mais crítica e maior, pois, 90% do uso de borracha é direcionado à indústria automotiva.

No campo, a cultura da seringueira é, reconhecidamente, uma das que mais agregam empregos na proporção de um homem para cada 3,5 hectares, ou seja, apenas com os seus 40.000 ha, são gerados no Estado

de São Paulo mais de 11.000 empregos diretos no campo, e com um potencial muito maior.

A borracha natural encontra emprego na indústria de diversos artefatos leves e versáteis, e é uma das principais matérias-primas utilizadas em transportes, indústrias e armamentos bélicos. Mais de 50 mil artigos são feitos exclusivamente de borracha, sendo que cerca de 600 kg de borracha são necessários para um aeroplano e 68.000 kg para um navio de guerra de 35.000 toneladas. A indústria de pneumáticos consome 3/4 da produção mundial de borracha. A quantidade média mundial de borracha natural na fabricação de pneus de automóveis é de 20%, enquanto que 50% é utilizada para pneus de veículos utilitários, 80% em caminhões pesados e 100% em pneus de aviões, demonstrando claramente a importância da borracha natural no aspecto econômico, de segurança e da qualidade de vida. É também aplicada na fabricação de luvas cirúrgicas, preservativos, tubos cirúrgicos, catéteres e outros produtos farmacêuticos, solado de calçados, autopeças, artefatos leves, Camel back (para recauchutagem de pneus), correias transportadoras e outras. Em vista de uma série de aplicações que a borracha pode encontrar, a importância de sua cultura é extremamente importante. A seringueira (*Hevea brasiliensis*) é a maior fonte de borracha natural. Única entre os produtos naturais, esta borracha é possuidora de elasticidade, plasticidade, resistência ao desgaste, propriedades isolantes de eletricidade, e impermeabilidade para líquidos e gases. É obtida das partículas contidas no látex da seringueira, fluido citoplasmático extraído continuamente dos vasos laticíferos, situados na casca das árvores, por meio de cortes sucessivos de finas fatias de casca, processo denominado de sangria.

A borracha sintética, obtida do petróleo, possui quase a mesma composição química da borracha natural, suas propriedades físicas são viáveis para alguns manufaturados, porém, são inferiores para luvas cirúrgicas, preservativos, pneus de automóveis, caminhões, aviões de refrigeração, e revestimentos diversos. A espécie *Hevea brasiliensis* é a

fonte principal de borracha natural produzida no mundo. A heveicultura brasileira ainda é insignificante perante a produção mundial, como aponta uma análise sobre o mercado mundial da borracha natural divulgada pela CONAB no mês de novembro de 2003. De acordo com a análise, a estimativa de produção de borracha em 2003 é de 7,2 milhões de toneladas.³ O principal produtor continua sendo a Tailândia, que colocou no mercado 2,5 milhões de toneladas, ou seja, 34,7% do total. A Indonésia vem em seguida, com produção de 1,7 milhões de toneladas, e a Malásia, com 600 mil toneladas. O Brasil aparece como 9º produtor mundial, contribuindo com apenas 101,5 mil toneladas, ou seja, 1,4% do total estimado para 2003.³

O Brasil, berço do gênero *Hevea*, continua sendo um país importador de borracha natural. Segundo dados oficiais do CONAB, em 2002, para um consumo de 249 mil toneladas, foram importadas 153 mil toneladas de borracha natural. Nesse mesmo ano, o Brasil atingiu a produção recorde de 95 mil toneladas.⁴ Deste total, no mesmo ano os seringais paulistas participaram com mais de 50% da borracha produzida no país, evidenciando a crescente importância no suprimento de borracha para a indústria nacional.⁵ As borrachas com maior participação nas importações são as granuladas ou prensadas, cujo destino é, basicamente, a fabricação de pneus. A indústria pneumática é a maior consumidora de borracha natural na maioria dos países.⁴

O Estado de São Paulo conta com cerca de 45.000 hectares plantados com seringueira, abrangendo mais de 2.400 heveicultores, ou seja, uma média de 16,66 ha por propriedade. Várias regiões do Estado são adequadas à heveicultura, entre elas as mais conhecidas são: São José do Rio Preto, Barretos, General Salgado, Catanduva, Tupã, Votuporanga, etc. São todas situadas no Planalto Ocidental do Estado, englobando 90% da área plantada, onde situa-se a região mais importante do cultivo, com 45% da área com seringueira, despontando um grande potencial de cultivo, notadamente pelas condições climáticas que minimizam o risco de insucesso.⁵

Com uma produção estimada de 47 mil toneladas em 2002, os seringais paulistas são os mais produtivos do Brasil, com produtividade média superior a 1.200 kg de borracha/ha/ano, sendo que, nas áreas em que há maior conhecimento tecnológico, a produtividade é superior a 1.500 kg/ha/ano.³ Esta produtividade média vem colocando o Estado de São Paulo entre os mais produtivos do mundo quando comparado com as médias dos tradicionais países produtores: Tailândia (1º) 1.100 kg/ha, Indonésia (2º) 750 kg/ha e Malásia (3º) 1.000 kg/ha. Estes três países juntos contribuem com 75% da produção mundial e 85% desta produção é originária de pequenas propriedades.

1.1.2.2 – Origem e Características Botânicas

A borracha natural é um produto resultante do processo de coagulação do látex, substância extraída de algumas árvores tropicais e semitropicais das famílias euforbiácea, sapotácea, apocinácea, morácea e compostas. Após a coagulação, forma-se um material elástico impermeável: a borracha.⁶

Das árvores produtoras de látex contam-se, a seringueira, ou *Hevea brasiliensis*, o caucho (ambos da Amazônia), a maniçoba (do Ceará, do Piauí, da Bahia e do rio São Francisco) e outras.

O gênero *Hevea* é um membro da família *Euphorbiaceae* que compreende outros gêneros importantes de culturas tropicais, tais como: *Ricinus* (mamona) e *Manihot* (mandioca). A classificação atual do gênero *Hevea* conduz a 11 espécies, dentre as quais se destaca a *H. brasiliensis* que apresenta maior capacidade produtiva e variabilidade genética para resistência a doenças. Originária da região Amazônica, sua ocorrência natural está circunscrita aos limites daquela região brasileira, onde são encontradas 10 espécies, em países limítrofes, tais como: Bolívia, Peru, Colômbia, Equador, Guianas, Suriname e Venezuela.

A seringueira é uma dicotiledônea monóica, isto é, possui flores masculinas e femininas em uma mesma inflorescência. As flores são unissexuadas, pequenas, amarelas e dispostas em rácimo. As folhas são

longamente pecioladas e repartidas em três folíolos. O fruto é uma cápsula grande que geralmente apresenta três sementes. Todas as espécies são lenhosas arbóreas, em geral ocorrem árvores medianas até grandes em floresta alta, com exceção da *Hevea camporum* e *Hevea camargoana*, que são arvoretas ou arbustos de campo. É uma espécie de hábito decíduo, mais pronunciado em regiões onde períodos secos são constantes.

Em regiões da Amazônia, onde ou quando períodos secos são menos rígidos, a queda de folhas e o florescimento são irregulares. Na região do Planalto do Estado de São Paulo, a senescência ocorre no período de junho-agosto. Em seringais de cultivo, em geral, a senescência começa quando a seringueira muda seu hábito de crescimento e isso ocorre, geralmente, a partir do terceiro e quarto ano após o plantio, embora ocorram variações em função do clone e da densidade do plantio. Logo após a senescência anual, as inflorescências monóicas aparecem nas extremidades dos galhos. Elas consistem de um eixo principal, com cerca de 12 eixos pubescentes, sobre os quais as flores são distribuídas na forma de rácimo. A polinização da seringueira é entomófila, sendo que pequeninos insetos da família *Ceratopogonidae* (Heleidae) e tripes são os principais responsáveis pela polinização natural, operando em curtas distâncias para polinização cruzada.²

1.1.2.3 – Composição do Látex e Estrutura da Borracha Natural

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 análises químicas mostram que a quantidade de borracha pura existente no látex oscila entre 20 a 40 por cento. O percentual restante é representado por água e outras substâncias como: resinas, proteínas, açúcares e substâncias minerais.^{7,8} A Tabela 1 mostra a percentagem média dos constituintes do látex da borracha natural.

Tabela 1 – Composição Química do Látex da Borracha Natural^{7,8}

CONSTITUÍNTES QUÍMICOS	%
Hidrocarbonetos da Borracha	35,0
Água	55,0
Proteínas	4,5
Subst. Extraídas com Acetona	3,9
Lípidios e Aminoácidos	0,2
Quebracitol	1,0
Sais Inorgânicos	0,4

A purificação dos poliisoprenos existentes nos látices das plantas tropicais é realizada inicialmente com a coagulação do látex. Para cada espécie vegetal, deve-se utilizar um coagulante adequado.⁹ No caso da *Hevea* o sistema mais apropriado é o ácido fórmico ou o ácido acético. Porém, tanto o látex obtido da *Hevea* como da maniçoba coagulam espontaneamente. A Figura 1 mostra a estrutura do poli(1,4-*cis*-isopreno) de BN de várias origens.

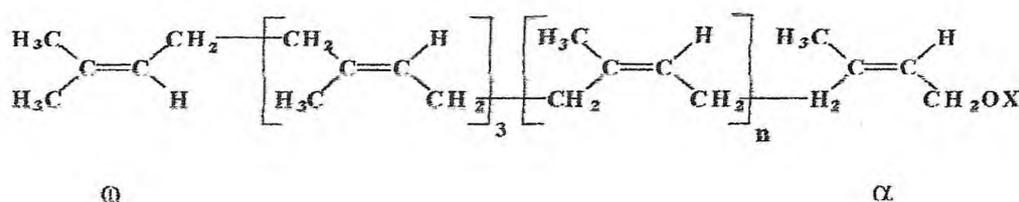


Figura 1. Estrutura do poli(1,4-*cis*-isopreno) de borracha natural. Valores de $n = 10000$ e $X = COR$ (*Hevea brasiliensis*). O grupo ω-isopropilideno da figura não foi detectado na BN da seringueira.¹⁰

A principal característica da borracha natural é a elasticidade. Para uma distensão de até 300% ela é considerada um elastômero. A distensão pode ocorrer até a ruptura (1000%). A borracha no seu estado natural apresenta cadeias poliméricas desordenadas que tendem a se alinhar paralelamente umas às outras quando a mesma é tensionada. A região de

cadeias alinhadas é denominada de cristalitos e a região de cadeias não alinhadas é denominada de amorfa.¹¹

A borracha natural é rica em carbonos insaturados que facilitam o ataque do oxigênio atmosférico. Quando o oxigênio liga-se aos átomos de carbono, ocorre a quebra das ligações do polímero, tornando a borracha *menos elástica, mais rígida e quebradiça*.

A *Hevea* produz uma borracha 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 associadas¹², podem vir a ocorrer. Estudos de RMN ¹³C realizados por Tanaka^{10,13,14} indicam que aproximadamente três unidades *trans* por cadeia podem estar presentes.¹³ Esses desvios na estrutura da BN ocorrem em baixas concentrações, mas são extremamente importantes na determinação das propriedades e comportamento do polímero.^{10,13,14} Rodrigues e col.¹⁵ mostraram que a borracha natural da maniçoba é, também, constituída de poli(1,4-*cis*-isopreno).

Os poliisoprenos da seringueira e da maniçoba (*Manihot glaziovii*), de estruturas semelhantes, diferem em massa molar e polidispersão. Os valores de \bar{M}_v , para a BN de *Manihot*¹⁵, se situam na faixa de $1,1 \times 10^6$ a $1,5 \times 10^6$ g/mol, com o valor médio de $1,2 \times 10^6$ g/mol. Rodrigues e col.¹⁵ determinaram, também, que \bar{M}_n e \bar{M}_w eram, respectivamente, $1,1 \times 10^6$ e $2,0 \times 10^6$ g/mol, com a polidispersão de 1,3. O valor de \bar{M}_w se situa na faixa de valores típicos da BN da seringueira ($1,6 \times 10^6$ a $2,3 \times 10^6$ g/mol). O valor de \bar{M}_n , no entanto, é superior. A BN da *Hevea* apresenta valores de \bar{M}_n na faixa de $2,0 \times 10^5$ a $5,0 \times 10^5$ g/mol, com uma polidispersão variando entre 2,8 e 10, de acordo com Tanaka.¹⁶ A borracha natural da *Hevea brasiliensis* contém cerca de 6% de componentes não isoprênicos como proteínas, lipídios e açúcares.¹⁷ Algumas destas substâncias podem fazer parte da estrutura da própria borracha.¹⁸ Estudos desenvolvidos por Tanaka¹⁹ indicam que a estrutura da BN apresenta ramificações e

formação de gel pela presença de proteínas e complexos lipídicos (Figura 2).

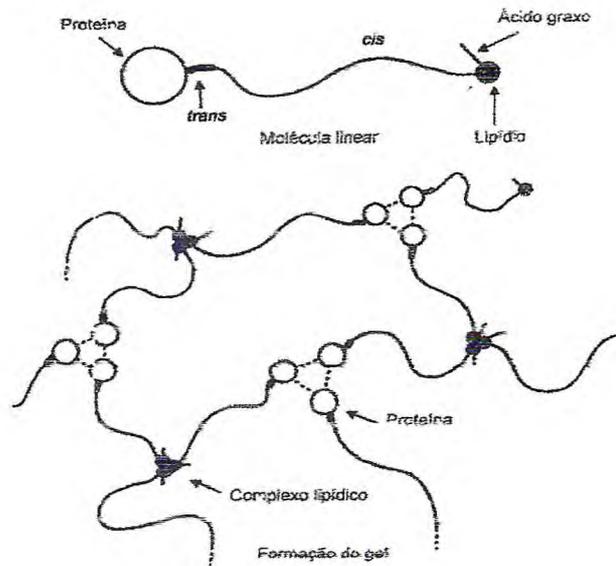


Figura 2 - Estrutura presumida de ramificações e gel na BN.¹⁹

Estudos já têm comprovado que o total de lipídios constitui cerca de 1,6% do látex. Destes, 54% são lipídios neutros, 32% são glicolipídios e 14% fosfolipídios. Os lipídios neutros compreendem pigmentos carotenóides; esteróides livres e esterificados; tocotrienóis livres e esterificados; tri-, di- e monoglicerídios e ácidos graxos livres. Também foi verificado que os triglicerídios constituem cerca de 63% dos lipídios neutros ou 0,6% do látex, fazendo-se assim o maior componente dos lipídios da *Hevea brasiliensis*.²⁰ A Tabela 2 apresenta as quantidades de ácidos graxos ligados e misturados à borracha natural.²¹

Tabela 2 – Composição de ácidos graxos presentes na BN da *Hevea brasiliensis*.²¹

Ácidos Graxos	ácido graxo ligado		ácido graxo misturado	
	mmol/kg	%	mmol/kg	%
Cáprico, C _{10:0}	0,11	0,0019	0,03	0,00052
Láurico, C _{12:0}	0,32	0,0064	0,04	0,00080
Mirístico, C _{14:0}	0,05	0,0011	0,01	0,00023
Miristoléico, C _{14:1}	0,19	0,0043	0,05	0,00110
Palmitico, C _{16:0}	0,36	0,0092	0,10	0,00260
Palmitoléico, C _{16:1}	0,54	0,0137	0,72	0,01830
Estearico, C _{18:0}	1,05	0,0299	4,53	0,12890
Oléico, C _{18:1}	0,71	0,0200	1,74	0,04910
Linoléico, C _{18:2}	0,39	0,0109	1,37	0,03840
Linolênico, C _{18:3}	0,50	0,0139	3,39	0,09440
Araquídico, C _{20:0}	0,15	0,0047	0,25	0,00781
Behênico, C _{22:0}	0,56	0,0190	0,08	0,00272

Algumas dessas substâncias não isoprênicas, especialmente os lipídios e as proteínas precipitadas, as quais ficam retidas na borracha seca após a coagulação e secagem, têm importante efeito nas propriedades da borracha natural.²²⁻²⁸ Acredita-se que a rápida cristalização da borracha natural seja devido aos componentes não isoprênicos da borracha.²¹ Tanaka e col.²⁹ determinaram que a rápida cristalização da BN é devido, primeiramente, à coexistência da mistura de ácidos graxos saturados e insaturados e à presença de ácidos graxos ligados à cadeia de BN.

As propriedades físicas e mecânicas da BN têm sido realçadas pela presença de longa cadeia de ácidos graxos e seus ésteres.¹⁷ Essas substâncias são também amplamente conhecidas por influenciar significativamente no comportamento da cristalização da BN e do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético.³⁰⁻³²

Muitos estudos de substâncias não isoprênicas foram feitos de 20 a 50 anos atrás usando métodos clássicos de análises sem a utilização de técnicas cromatográficas e espectroscópicas mais modernas. Consequentemente, nenhuma análise completa de todos os lipídios presentes no látex da *Hevea brasiliensis* foi reportada. Além disso, nenhuma atenção especial foi dada para a fonte e natureza do látex para análises. Esses fatores podem causar composições variáveis de lipídios.²⁰

Ho e col.³³ foram os primeiros a fracionar claramente o total de lipídios neutros e fosfolipídios do látex fresco do clone da *Hevea brasiliensis* por cromatografia de camada fina. Eles foram, no entanto, incapazes de confirmar as identidades de alguns lipídios e nenhuma tentativa foi feita para isolar e analisar a composição desses lipídios.

1.1.2.4 – Oxidação da Borracha Natural

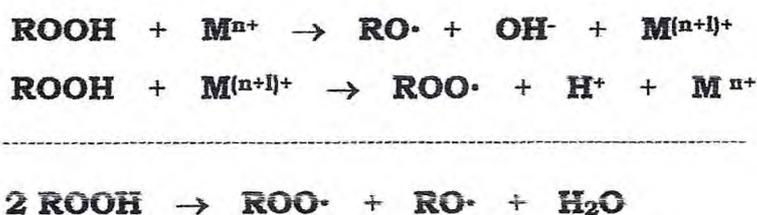
O alto grau de insaturação do hidrocarboneto da BN favorece a ocorrência de inúmeras reações, sendo a mais significativa a degradação oxidativa. Ela pode ser induzida pela presença de luz, calor, oxigênio, ozônio, etc., e provocar modificações drásticas nas propriedades físico-químicas do polímero. O uso de antioxidantes é essencial para impedir que tal fenômeno venha a acontecer.³⁴

A atividade de um antioxidante depende da sua capacidade de capturar os radicais peróxidos e hidroperóxidos e de sua ação catalítica na decomposição do hidroperóxido, como também da sua compatibilidade com o polímero.^{35,36} A relação entre a estrutura química e a eficiência de compostos orgânicos como antioxidantes é muito importante no sentido de se obter compostos sintéticos eficientes capazes de reunir requisitos importantes para essa classe de aditivos, tais como alta solubilidade na borracha e baixa toxicidade.^{37,38} A atividade do antioxidante é altamente dependente da natureza da borracha.³⁵ Aminas aromáticas e derivados fenólicos são comumente usados como antioxidantes.³⁹ O bagaço de cana-de-açúcar e o fulereno C₆₀ também estão sendo utilizados como antioxidantes.^{40,41} A eficiência de um composto químico com um potencial

estabilizador é uma função de sua capacidade de impedir a iniciação da oxidação da cadeia.⁴²

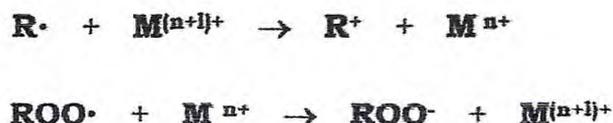
Os constituintes inorgânicos ou sais adicionados podem exercer considerável influência no endurecimento por estocagem da BN (Gan e Ting)⁴³, na estabilidade mecânica do látex (Davies e Pendle)⁴⁴ e na degradação da BN.⁴⁵⁻⁴⁷ Os metais, mesmo em pequenas quantidades, participam eficazmente nos processos catalíticos de oxidação de polímeros. Geralmente é aceito que os metais são cataliticamente ativos no estado ionizado.⁴⁸ Comumente, os íons metálicos multivalentes atuam como catalisadores. Como foi citado por Reich e Stivala⁴⁹, os catalisadores metálicos podem afetar o processo de autooxidação 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 pro-degradantes em poliolefinas, devido à decomposição catalítica de hidroperóxidos por certos metais de transição, como o cobre e o manganês. Seu mecanismo pode ser mostrado genericamente como o seguinte.⁵⁰



De acordo com Emanuel⁵¹ a transferência de elétron é precedida pela formação de um complexo de coordenação entre o íon metálico e o hidroperóxido.

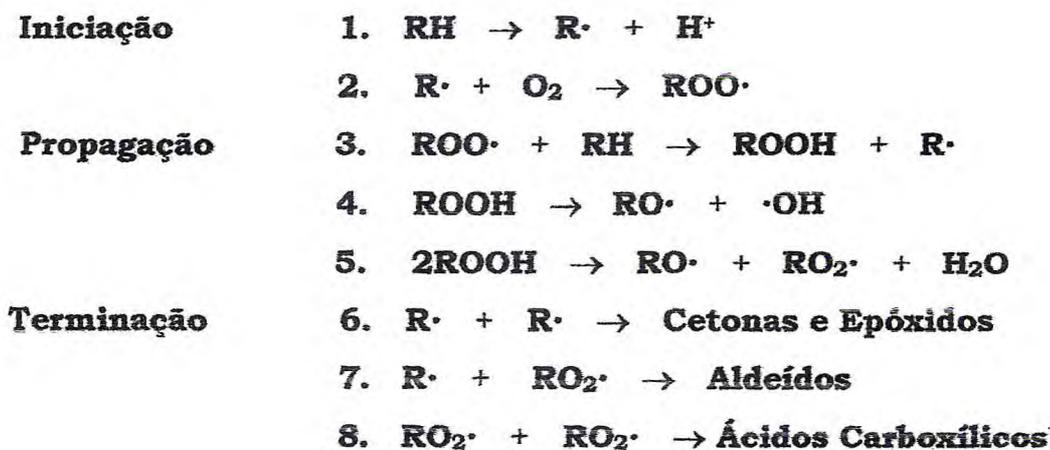
Em vários sistemas, os metais de transição podem atuar como antioxidantes. Esta atividade pode ser causada por duas reações:



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.⁵² Kochi e Rust⁵³ sugeriram a formação de complexos de íons metálicos com radical tipo R·, afetando assim, a velocidade de terminação do processo de oxidação.

Essencial para a compreensão da oxidação da borracha é o entendimento da natureza do oxigênio atmosférico, cujos elétrons desemparelhados podem, para a compreensão do ataque do oxigênio à borracha, ser considerados como espécies radicalares livres.

Bolland e col.⁵⁴ foram os primeiros a propor um mecanismo cinético para a oxidação do poliisopreno (Esquema 1). As etapas 2-8 dependem da natureza radicalar do oxigênio para a propagação e terminação dos radicais livres gerados na primeira etapa. A geração de radicais livres no polímero é a etapa determinante do processo. Ela pode ser efetuada por ação do calor ou por ação mecânica que provoque cisalhamento e ruptura das cadeias poliméricas individuais.



Esquema 1 - Mecanismo de oxidação da BN. RH representa a molécula do hidrocarboneto.⁵⁴

A autooxidação da BN foi estudada extensivamente por volta de 50 anos devido a oxidação da cadeia poliisoprênica levar drásticas perdas nas propriedades físicas da borracha vulcanizada.^{55,56} Portanto, é importante identificar os fatores que podem acelerar o processo de redução ou

eliminação de seus efeitos. Na borracha crua, a autoxidação é acelerada por numerosas variáveis, tais como: calor, luz e íons de metais de transição.^{45,57-59} Embora a parte não isoprênica, como os tocotrienóis, possa dar estabilidade para a borracha devido sua conhecida atividade antioxidante, o papel dos outros componentes não isoprênicos como as proteínas é menos evidente.⁶⁰

Boon⁶¹ propôs que a decomposição ácida catalisada de hidroperóxidos alílicos "(Hock Cleavage)" é parcialmente responsável pela cisão da cadeia principal da BN vulcanizada. Nesse estudo, carbonato de sódio e próton "sponge" foram responsáveis pela redução de perda nas propriedades tensoras de uma vulcanização semi-eficiente e em menor extensão na vulcanização convencional. Em contraste, uma base não teve nenhum efeito nas propriedades tensoras de um peróxido vulcanizado sugerindo que ácidos sulfúricos foram fontes de catálise para "Hock Cleavage". Também foi sugerido que "Hock Cleavage" explica as discrepâncias no mecanismo da cisão clássica derivada da ciclização do radical peróxido.

1.1.3 – Poliisopreno Sintético

A insegurança do abastecimento da borracha natural e a política econômica decorrente de tal situação levaram pesquisadores a buscar um substituto para o produto: a borracha sintética. Durante a primeira guerra mundial os alemães lançaram a base dessa indústria, partindo do carvão como matéria-prima.

A borracha sintética, hoje, ocupa grande parte do espaço da borracha natural em todas as suas aplicações. Os Estados Unidos aparecem como o maior produtor mundial de borracha sintética seguidos de perto por outros países, como Japão, França, Alemanha e Reino Unido.⁶

O Brasil é o maior fabricante de borracha sintética da América Latina. Sua produção foi iniciada em 1962, com matéria-prima fornecida pela refinaria Duque de Caxias, no estado do Rio de Janeiro, e ficou a

cargo de uma subsidiária da Petrobrás, a Fabor (Fábrica de Borracha Sintética), hoje com o nome de Petroflex. As borrachas sintéticas empregam como monômeros o isopreno, butadieno, estireno, cloropreno, etileno, isobutileno, propileno, acrilonitrila.⁴⁷

Por suas propriedades de solubilidade, resistência ao ataque químico e a altas temperaturas, os elastômeros podem ser subdivididos em três grupos principais:⁶²

- a) elastômeros sem resistência a solventes orgânicos, como a gasolina, o benzeno e outros derivados do petróleo;
- b) elastômeros resistentes aos produtos do petróleo;
- c) elastômeros resistentes a altas e baixas temperaturas.

Entre os elastômeros mais baratos, porém sem resistência a solventes orgânicos, incluem-se o polibutadieno, o poliisopreno, o copolímero de estireno-butadieno e a borracha butílica.

O poliisopreno foi obtido em 1955 com estrutura estéreo-regular, contendo 93 a 96% de configuração *cis*, enquanto a borracha natural se apresenta com 98%. É preparado por polimerização, com emprego de $TiCl_4$ e tri-isobutilalumínio como coordenantes, ou por polimerização aniônica, sendo o iniciador um organo-metálico, como o butil-lítio. Como elastômero sintético, tem bom poder de colagem, ou seja, igual ao da borracha natural. Seu consumo principal é na indústria de pneumáticos, em que está substituindo a borracha natural, inclusive em pneus de aviões militares. O poliisopreno pode ser encontrado no mercado nas duas formas, *cis* e *trans*.

Entre os elastômeros cuja propriedade mais importante é a resistência aos produtos do petróleo, cita-se o policloropreno, a borracha nitrílica, o hipalon e a poliuretana.

Entre os elastômeros cuja principal propriedade é a resistência à altas e baixas temperaturas, citam-se a borracha de silicone e o vitron A.

1.2 – Degradação de Polímeros

1.2.1 – Considerações Gerais

Degradação é toda modificação verificada nas propriedades físicas ou químicas dos polímeros por ação de agentes ambientais.⁶³ Diversos tipos de degradação são conhecidos, tais como: degradação térmica, fotodegradação, oxidativa, hidrolítica, degradação por gases poluentes, degradação mecânica, ultrassônica e outras.

A base da teoria moderna de auto-oxidação tem sido discutida.⁶⁴ Estes relatos aplicam conceitos de Bodenstein para a reação em cadeia envolvendo intermediários altamente reativos (depois identificados como radicais livres) até o processo de auto-oxidação.

Todos os substratos orgânicos tais como plásticos, óleos lubrificantes, e produtos de borracha expostos ao ar estão submetidos à degradação oxidativa.⁶⁴

A decomposição de pequenas quantidades de hidroperóxidos representa um papel central na oxidação inicial de materiais poliméricos.⁶⁵ Os principais mecanismos de decomposição usualmente são considerados como os seguintes:



A decomposição monomolecular (1) ocorre com alta energia de ativação (150–170 kJ/mol). Isso toma lugar em baixas concentrações de hidroperóxidos em soluções as quais não contém nenhum átomo de hidrogênio fracamente ligado. As reações (2) e (3) são mais favoráveis: a energia de ativação é de aproximadamente 36 kJ/mol.⁶⁶ A reação (3) predomina em altas concentrações de hidroperóxidos, enquanto em baixas concentrações a reação (2) é favorecida.⁶⁵ Em polímeros contendo átomos de hidrogênio fracamente ligados, o mecanismo da reação (2) prevalece.

Da perspectiva cinética, a reação (1) representa uma decomposição de hidroperóxido unimolecular e a qual será de primeira ordem. Desde que, usualmente $ROOH \ll RH$, a decomposição de hidroperóxidos que segue a rota (2) é descrita como uma equação de primeira ordem (mais precisamente, pseudo-primeira ordem). A aplicação de uma cinética formal para a reação bimolecular indica que isso seguirá uma segunda ordem, desde que haja uma distribuição estatística uniforme de um reagente no meio.⁶⁵ Contudo, a última condição pode não ser atingida se as reações acontecerem em um meio heterogêneo condensado.⁶⁷

Reações que são estequiometricamente bimoleculares, mas cineticamente de primeira ordem são bem documentadas em sólidos⁶⁸ e há numerosos exemplos quando a decomposição bimolecular associada a grupos hidroperóxidos é tratada como uma reação de iniciação de primeira ordem.^{69,70}

Estudos conduzidos por Chien^{71,72} demonstraram que a decomposição de hidroperóxidos em polietileno consiste de duas reações de primeira ordem consecutivas. Resultados similares foram também reportados por Zlatkevich.^{69,73} Evolução detalhada das curvas cinéticas de decomposição de hidroperóxidos em polipropileno levou Shlyapnikov e col.⁷⁴ à conclusão que os dados experimentais são melhores descritos se o processo assumido for de primeira ordem.

1.2.2 - Degradação Térmica

Processo Termo-oxidativo

A quebra das ligações químicas sob a ação de calor não é específica ao contrário da cisão fotolítica. A probabilidade de cisão da cadeia cresce para todas as ligações (qualquer ponto da cadeia) com o aumento da temperatura. As energias de dissociação das ligações, porém, diferem consideravelmente entre si.⁷⁵

As equações seguintes podem descrever a formação de hidroperóxidos durante a decomposição da cadeia polimérica:

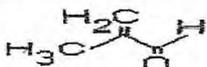
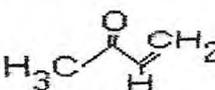
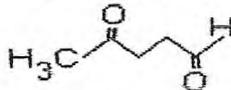
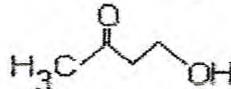
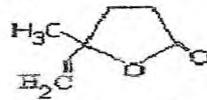
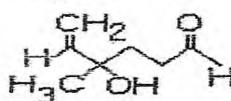
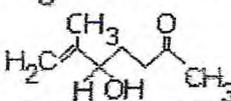


A energia de radiação de comprimento de onda de 300 nm é suficiente para ocasionar a clivagem nas cadeias do polímero, porém não é suficiente para produzir radicais peróxidos ($\text{RO}_2\cdot$). Esta decomposição de hidroperóxidos pode ser induzida por aumento de temperatura.

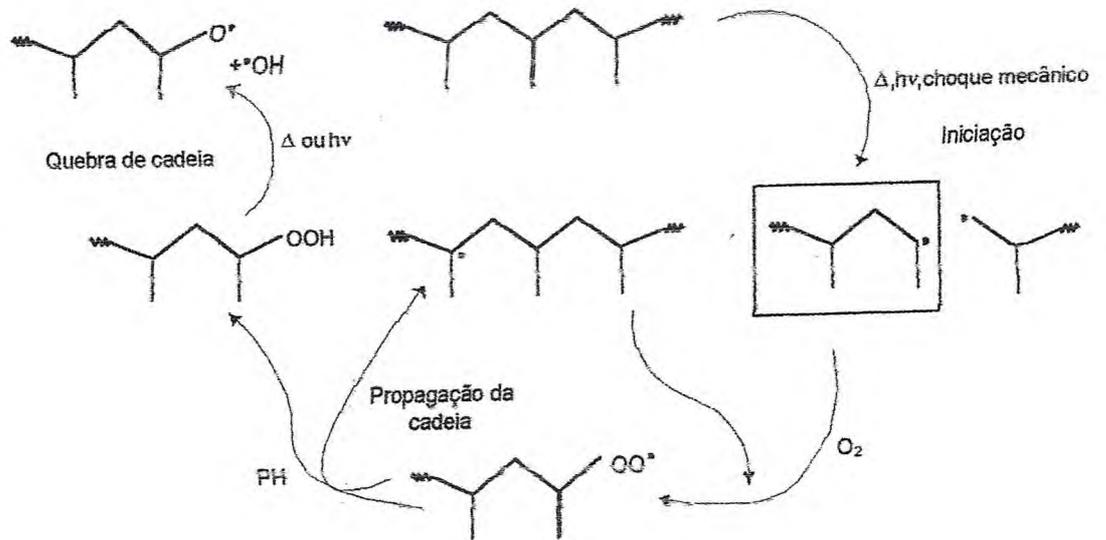
O contato do polímero com atmosfera de oxigênio faz com que este comece a absorver o oxigênio sem que ocorra reação. A partir daí o processo torna-se autocatalítico e o tempo até o início desse processo é denominado período de indução.

O comportamento cinético da degradação do poliisopreno é similar ao de olefinas simples, mas com algumas etapas adicionais nas reações de propagação das cadeias, devido à ocorrência de ciclização de radicais peróxidos via adição às ligações duplas vizinhas do poliisopreno. Durante a degradação térmica do poliisopreno ocorre formação de produtos voláteis. Na Tabela 3 estão apresentados os principais produtos liberados durante o aquecimento a 100°C do poliisopreno sintético.^{76,77}

Tabela 3 - Autoxidação do poliisopreno. Principais produtos voláteis resultante da cisão da cadeia polimérica.⁷⁶

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

O Esquema 2 representa o processo de degradação em poliolefinas. Esse processo é denominado de reações em cadeia via radical livre. Durante o tempo de serviço de um polímero, a degradação termo-oxidativa ocorre durante a polimerização, estocagem, composição e moldagem de artigos plásticos e uso final. A radiação e o calor conduzem a quebra da cadeia do polímero e concomitante formação de dois radicais livres. Esses radicais livres usualmente reagem primeiro com o oxigênio para formar radicais peróxidos e estes abstraem um átomo de hidrogênio de uma segunda cadeia do polímero.⁷⁸



Esquema 2 – Processo de degradação em poliolefinas via mecanismo de radical livre.⁷⁸ PH é a poliolefina.

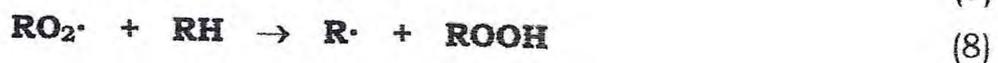
Como é mostrado no Esquema 2, um evento ocorre na iniciação com a formação de um grupo peróxido altamente reativo e a regeneração de um radical livre. O peróxido pode então se quebrar originando dois novos radicais que podem abstrair hidrogênios da cadeia do polímero e causar a degradação. Por outro lado, essas reações da cadeia conduzem a oxidação do polímero e perda de massa molar do polímero. A degradação é observada como mudanças na cor e na aparência da superfície e simultânea perda das propriedades físicas.

Um mecanismo básico de oxidação de polímeros pode ser mostrado como o seguinte:⁷⁹

Iniciação:



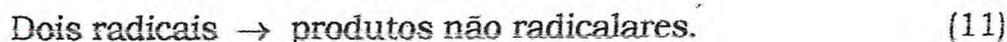
Propagação:



e outras reações do $\mathbf{RO\cdot}$ e $\mathbf{\cdot OH}$:



Terminação:



A cinética de oxidação, na ausência de qualquer aditivo, envolve duas situações:⁸⁰

- a) A reação de terminação é postulada como uma recombinação de dois radicais poliméricos peróxidos, $\text{RO}_2\cdot$, quando existe uma alta concentração de oxigênio no meio da reação. Isto equivale dizer que: $[\text{R}\cdot] \ll [\text{RO}_2\cdot]$;
- b) Em presença de baixa concentração de O_2 , ou quando a reação ocorre a temperatura elevada, a reação de terminação ocorre exclusivamente pela recombinação de dois radicais poliméricos.

1.3 - Antioxidantes

1.3.1 - Considerações Gerais

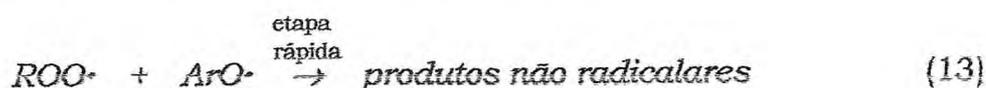
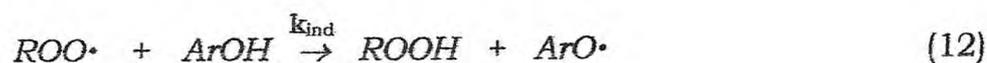
Todos os substratos orgânicos tais como plásticos, óleos lubrificantes e produtos de borracha expostos ao ar estão submetidos à degradação oxidativa. Portanto, a iniciação da auto-oxidação é muito importante nas indústrias químicas. O processo de auto-oxidação envolve a reação de um radical da cadeia iniciado pela ação do calor, luz, ou íons metálicos. Assim, a iniciação da oxidação tem merecido toda atenção e vários antioxidantes são bem conhecidos.⁸¹ Há vários diferentes tipos de antioxidantes. Os mais comuns são os fenóis impedidos e as aminas impedidas.⁸²

A Tabela 4 mostra alguns antioxidantes utilizados em borrachas.

Tabela 4 – Alguns antioxidantes utilizados em borrachas.⁸³

Tipo	Fabricante	Nome Comercial
ρ -Fenilenediamino	—	—
N,N'- di(1,4-dimetilpentil) (DMPPD)	Monsanto Universal O.P.	Santoflex 77 UOP 788
N-(1,3-dimetilbutil)-N'fenil (HPPD)	Goodyear Uniroyal	Wingstay 300 Flexzone 7L/7F
N,N' – difenil (DPPD)	Uniroyal Vulnax	J-Z-F Permanax DPPD

Os fenóis são uma classe extremamente importante de antioxidantes. Por exemplo, a vitamina E (tocoferóis: Toc) e o 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) são conhecidos, respectivamente, como os mais importantes antioxidantes natural e sintético. A terminação de radicais peróxi por um eficiente antioxidante fenólico (ArOH), tal como o α -Toc, é representada pela equações (12) e (13).⁸¹



Durante o período de indução (τ_{ind}), a taxa de oxidação pode ser representada pela equação (14), onde k_p é a constante de velocidade de propagação da reação da cadeia,⁸⁴

$$-d[O_2]/dt = R_{inib} = k_p R_i [RH] / n k_{inib} [ArOH] \quad (14)$$

R_{inib} é a velocidade de reação de oxidação inibida pelo antioxidante. k_{inib} é a constante de inibição, R_i é a constante de iniciação, n é o fato estequiométrico e RH representa o substrato orgânico. O período d indução na presença do antioxidante é dado pela equação (15).

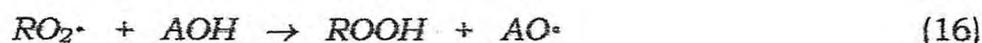
$$\tau_{\text{ind}} = \eta[\text{ArOH}]/R_i \quad (15)$$

A equação (15) sugere que o período de indução é proporcional à concentração do antioxidante.

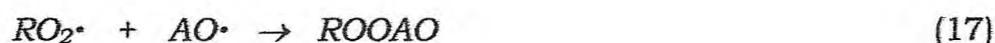
A atividade do antioxidante de prender o radical peróxi pode ser expressa geralmente por dois fatores: k_{inib} e τ_{ind} .⁸⁵ Por outro lado, Niki e col.⁸⁶ reportaram que a eficiência dos antioxidantes pode ser estimada pelos valores de R_{inib}/R_0 , onde R_0 é a velocidade de oxidação não inibida em ausência de antioxidante.

Os dois melhores tipos de antioxidantes comumente utilizados são os preventivos e os de interrupção de quebra da cadeia. Os antioxidantes preventivos são mais efetivos em altas temperaturas (por exemplo, acima de 100°C), enquanto os antioxidantes de interrupção de quebra de cadeia são mais usados em baixas temperaturas.⁸⁷

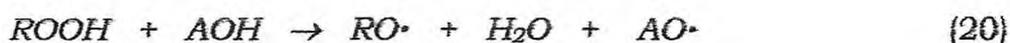
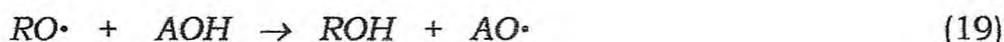
O mecanismo de ação de um antioxidante pode ser representado pelo proposto por Keen e col.⁸⁷ Tais estabilizadores atuam principalmente pela competição com os radicais $\text{RO}_2\cdot$ do polímero, envolvidos no processo de oxidação da cadeia. Se o antioxidante é representado como AOH , então:



O radical $\text{AO}\cdot$ é geralmente estabilizado por ressonância, mas é suficientemente reativo para terminar a atividade do radical $\text{RO}_2\cdot$:



O antioxidante AOH pode também reagir com outras espécies presentes, como por exemplo,



As reações (18) e (19) também contribuem para a atividade do antioxidante. A reação (20) é indesejável e não é significativa para o bom desempenho do antioxidante.⁸⁷

Sistemas antioxidantes como o de sulfeto orgânico-fenólico impedido ou de fosfito são notavelmente eficientes na proteção de hidrocarbonetos saturados contra a oxidação térmica. A adição de antioxidantes em frações de massa menores do que 1% é suficiente para aumentar o tempo de indução por várias ordens de magnitude.⁸⁸ Os mecanismos de estabilização e a tendência das relações estruturas-propriedades para cada família química^{82,89} são geralmente bem compreendidos. Entretanto, aproximações quantitativas (cinéticas) para sua eficiência são escassas e muitas vezes baseadas em hipóteses simplificadoras questionáveis.⁸⁸

A eficiência do estabilizador poderá ser devido ao fato que eles atuam essencialmente no regime não estacionário de auto-aceleração, o qual pode explicar por que modelos estacionários falham para prever sua performance.

Os antioxidantes podem oferecer proteção física através de uma barreira que evita a passagem do oxigênio, impedindo seu contato com a superfície do artigo. Esta barreira deve ser contínua, inerte, impenetrável e ter capacidade de regeneração. Uma proteção química é característica daqueles antioxidantes que são extremamente reativos com o oxigênio. Um pré-requisito para este tipo de antioxidante é a apresentação de seletividade em relação ao oxigênio, aumentando dessa forma, o tempo de vida do composto a ser protegido.⁹⁰

Os antioxidantes são eventualmente consumidos, por perda química, devido a sua ação antioxidante, ou muitas vezes por perda física através da migração para a vizinhança, ambos conduzindo para a perda de estabilidade do polímero.⁹¹ A perda física, a qual é devido a fatores tais como volatilização, baixa solubilidade e migração, é um problema bem conhecido.⁸²

1.3.2 – Antioxidantes Fenólicos

Os fenóis estericamente impedidos são a maior e principal classe de antioxidantes conhecidos. Eles são como agentes capturadores de radicais para plásticos, elastômeros, fibras sintéticas, combustíveis, lubrificantes e alimentos. O impedimento estérico é produzido pelos grandes substituintes na posição orto do anel em relação ao grupo hidroxila. Estes substituintes influenciam na especificidade dos fenóis, pois os átomos de hidrogênio abstraídos do substrato orgânico bloqueiam o radical fenoxi.⁹² Assim, os antioxidantes competem com os substratos orgânicos como uma fonte de hidrogênio para os radicais na seqüência da autooxidação.

Derivados fenólicos mono, di e polinucleares estericamente impedidos agem como seqüestradores de radicais e possuem diversas aplicações. Normalmente, os fenóis são substituídos nas posições 2 e 6 por grupos alquila terciários, onde o substituinte mais comum é o grupo *tert*-butil terciário. A vantagem dos derivados fenólicos polinucleares, ou fenóis com alta massa molar substituídos na posição 4, é a redução da volatilidade que os torna adequados para aplicações em temperaturas elevadas.⁹³

1.3.3 – A eficiência dos antioxidantes

A mistura sinérgica de um monofenol estericamente impedido (2,6-di-*tert*-butil-4-metil-fenol) e a difenilamina é a combinação que tem sido usada por muitos anos para melhorar o desempenho dos antioxidantes.⁹⁴ As estruturas químicas desses antioxidantes são apresentadas na Figura 3.

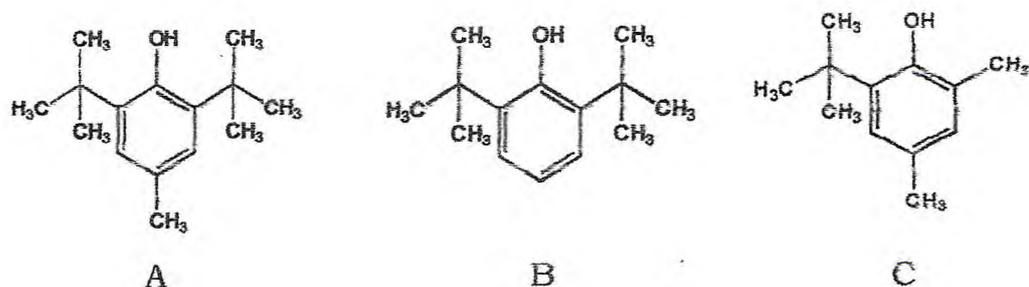


Figura 3 - Antioxidantes fenólicos usados para estabilização da oxidação: A) 2,6-di-tert-butil-4-metil-fenol (BHT); B) 2,6-di-tert-butil-fenol (DTB); C) 2,4-dimetil-6-tert-butil-fenol.

As combinações de antioxidantes secundários com antioxidantes primários possuem um forte efeito sinérgico (*heterosinergismo*), principalmente na estabilização de óleo mineral.^{92,93,95,96} Braun e Omeis⁹³ citam que o efeito sinérgico também ocorre quando antioxidantes amínicos e fenólicos são combinados. Segundo eles, o efeito baseia-se na capacidade que os fenóis possuem de regenerar os antioxidantes amínicos, tornando-os mais eficientes.

Verdu e col.⁸⁸ consideram pelo menos três famílias de interações sinérgicas:

- a) Ambos estabilizadores reagem entre si para formar uma nova espécie mais eficiente na estabilização.^{97,98}
- b) Um estabilizador secundário reage com os produtos primários para regenerá-los ou para inibir efeitos prejudiciais.
- c) Ambos estabilizadores agem em níveis distintos do radical da oxidação da cadeia e a sinergia resulta somente em efeito cinético.

Tem sido sugerido que a decomposição de combinações fenol-hidroperóxidos pode pertencer a família (b) por que o POOH decomposto pode ser hábil para regenerar o fenol pela reação com os produtos da oxidação.^{99,100} No entanto, está praticamente certo que esses sistemas pertencem também à família (c), desde que atuam como antioxidantes da quebra da cadeia, isto é, aumentam a taxa de terminação. Sulfetos ou

fosfitos são POOH decompostos, isto é, decrescem a taxa de iniciação a qual está ligada claramente à concentração de POOH. Fosfitos podem também decrescer a taxa de iniciação pelas impurezas metálicas quelantes, assim suprimindo os efeitos catalíticos na decomposição do POOH.¹⁰¹

1.3.4 – Efeitos dos substituintes na eficiência dos antioxidantes

Estudos sobre os efeitos da configuração molecular dos antioxidantes sugerem que a eficiência do *p*-nitrofenilenodiamino está relacionada com as densidades eletrônicas dos grupos ligados ao nitrogênio.

A substituição de hidrocarbonetos no nitrogênio das aminas aromáticas dissubstituídas aumenta a eficiência antioxidante, provavelmente porque há um aumento na densidade eletrônica em volta do grupo funcional. Segundo Penketh¹⁰², um fenol é dito excelente se possuir os substituintes *terc*-butil e/ou metil na posição *orto*.

Howard e Ingold¹⁰³ estudaram o efeito dos substituintes no fenol, usando grupos alquila, metoxi, cloro e nitro e concluíram que as propriedades dos substituintes doadores de elétrons são importantes para o aumento da atividade do fenol.

Rosenwald e col.⁹⁴, Howard e Ingold¹⁰³, e Scott¹⁰⁴ relataram que os substituintes doadores de elétrons, tais como: metil, *terc*-butil e metoxi nas posições 2, 4 e 6, aumentam a atividade dos fenóis, enquanto os substituintes retiradores de elétrons diminuem a atividade antioxidante.

Segundo Kajiyama e Ohtkatsu¹⁰⁵, a atividade antioxidante de um fenol (sequestrador de radical) diminui se ele tiver um substituinte na posição *orto* formando uma ponte de hidrogênio intramolecular com a hidroxila fenólica, enquanto o substituinte *para* localiza e estabiliza o elétron do radical fenoxi na posição *para* aumentando a atividade do fenol.

Yamaguchi e Ohkatsu¹⁰⁶ verificaram que os antioxidantes fenólicos que possuem um substituinte olefínico na posição *orto* apresentam atividades superiores.

Kajiyama e Ohtkatsu¹⁰⁷ citam que os antioxidantes fenólicos são um dos mais importantes aditivos para capturar radicais peróxi, e impedir ou retardar a auto-oxidação. Geralmente são substituídos nas posições *orto* e *para*, e o grupo mais usado para estas posições é o *terc-butil*.

Litwinnienko e col.¹⁰⁸ citam que a atividade antioxidante dos polifenóis depende da presença de grupos hidroxila na molécula. A presença de uma cadeia alquila na posição *para* favorece a deslocalização e estabilização eletrônica do radical fenólico formado durante a reação em cadeia.

1.4 – Os Ácidos Graxos

1.4.1 – Estruturas e Características

Os ácidos graxos ocorrem em traços nas células animal e vegetal e nos microorganismos. Estes ácidos possuem como característica principal uma cadeia de hidrocarbonetos muito longa, com um grupo carboxílico terminal. Os ácidos graxos insaturados ocorrem com mais freqüência do que os saturados nas plantas superiores e em animais que vivem em ambientes com temperaturas muito baixas.¹⁰⁹

Os ácidos graxos ocorrem na natureza como substâncias livres e esterificadas. A maior parte dos ácidos graxos naturais encontra-se esterificada como o glicerol (1,2,3-triidroxiopropano), formando triglicerídios ou triacilgliceróis componentes dos óleos e gorduras comestíveis. Os óleos e gorduras, misturas relativamente complexas de triacilgliceróis, são os lipídios mais amplamente distribuídos na natureza.

As unidades acila correspondentes aos ácidos graxos representam cerca de 95% da massa molar dos triacilgliceróis. As propriedades físicas, químicas e nutricionais dos óleos e gorduras dependem, fundamentalmente, da natureza, do número de átomos de carbono e posição dos grupos acila presentes nas moléculas dos triacilgliceróis.

Os ácidos graxos naturais formam ésteres também com monoálcoois de alta massa molar para formar as ceras, misturas que juntamente com os triacilgliceróis caracterizam o grupo dos lipídios simples ou neutros.

Os fosfolipídios, que também aparecem esterificados com ácidos graxos geralmente nas posições 1 e 2 do grupo glicerílico, são os representantes principais dos lipídios polares. Os lipídios polares estão presentes em quantidades de até 5% do peso seco de bactérias.¹¹⁰ A análise de fosfolipídios polares por espectrometria de massa de desorção permite classificar microorganismos.

Os ácidos graxos podem estar presentes sob a forma de ésteres nos esfingolipídios, cerebrosídeos, lipoproteínas, colesterol, fitoesteróis, vitaminas lipossolúveis, entre outras.¹¹¹

Com poucas exceções, os ácidos graxos livres ou esterificados nos lipídios dos alimentos são monocarboxílicos e possuem número par de átomos de carbono dispostos numa cadeia linear, em decorrência da bioprodução a partir de unidade acetato (CH_3COSCoA = acetil coenzima A combinada com CO_2 no malonil coenzima A). Com base no número de ligações duplas presentes na cadeia, os ácidos graxos são denominados mono-, di-, tri- e poliinsaturados. Surpreendentemente, o ácido linoléico, apesar de possuir na sua cadeia carbônica somente duas ligações duplas, é referido ocasionalmente como ácido poliinsaturado.¹¹²

As ligações duplas dos ácidos insaturados estão localizadas na cadeia de forma não conjugada (sistema 1,4-diênico), freqüentemente separadas por grupo metilênico ($\alpha\text{-CH}_2$). As duas unidades da molécula encontram-se freqüentemente num dos lados da ligação dupla, assumindo configuração espacial do tipo *cis*. Entretanto, a configuração *cis* pode ser convertida no isômero *trans* no processo da rancidez autoxidativa, em reações de hidrogenação catalítica na presença de níquel e nos aquecimentos prolongados em temperaturas elevadas. Os ácidos graxos que ocorrem com mais freqüência na natureza são conhecidos pelos seus nomes comuns, como nos casos dos ácidos butírico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, araquídico e behênico, entre os saturados e oléico, linoléico, linolênico, araquidônico e erúico, que pertencem ao grupo dos ácidos graxos insaturados.¹¹²

No sistema de nomenclatura oficial, o número de átomos de carbono é indicado por um prefixo grego. Os ácidos láurico, mirístico, palmítico, esteárico, araquídico, behênico, por exemplo, com 12, 16, 18, 20 e 22 átomos de carbono, respectivamente, são indicados pelos prefixos dodeca-, tetradeca-, hexadeca-, octadeca-, eicosa- e dócosa-. Os ácidos graxos saturados são distinguidos pelo sufixo anóico e os insaturados por enóico para os mono-, dienóico para os di-, trienóico para os tri-insaturados.

A posição da ligação na cadeia carbônica é definida por número arábico, atribuindo-se 1 ao carbono da carboxila ou o da carbonila da função éster correspondente ao ácido graxo. O ácido linoléico, por exemplo, é denominado oficialmente de ácido 9(*cis*),12(*cis*)-octadecadienóico.

A estrutura de um ácido graxo pode também ser indicada mediante uma notação simplificada, na qual se escreve o número de átomos de carbono seguido de dois pontos e depois um número que indica quantas ligações duplas estão presentes na molécula. O ácido linoléico, nesse caso, seria representado por **18:2** ou C_{18:2}.

Nas áreas de nutrição e bioquímica verifica-se uma tendência em agrupar os ácidos graxos insaturados em famílias conhecidas como ω (ômega).¹¹³ Entre elas, aparecem as famílias ω -9, tendo como principal representante o ácido oléico, ω -6, representado pelo ácido linoléico, e ω -3, onde estão incluídos os ácidos α -linolênico, 5(*cis*), 8(*cis*), 11(*cis*), 14(*cis*), 17(*cis*) – eicosapentaenóico – **EPA** e 4(*cis*), 7(*cis*), 10(*cis*), 13(*cis*), 16(*cis*), 19(*cis*) – docosahexaenóico – **DHA**. A letra grega ω aparece em substituição a **n** usada tradicionalmente. Nesta nomenclatura, o carbono do grupamento metila terminal da cadeia assume para efeito de classificação o número um, razão pela qual foi escolhido o símbolo ω , que é a última letra do alfabeto grego.¹¹²

Os ácidos graxos mais abundantes na natureza têm 16 ou 18 átomos de carbono. Estão incluídos entre eles os ácidos palmítico, esteárico, oléico e linoléico. Estes ácidos aparecem como os principais constituintes dos triacilgliceróis dos óleos de soja, dendê, colza, girassol,

caroço de algodão e amendoim, que representam 84% da produção mundial de óleos vegetais.¹¹⁴ O grupo acila correspondente ao ácido oléico constitui em muitos casos mais da metade do total de muitos óleos e gorduras comestíveis.

1.4.2 – Ácidos Graxos Saturados

Pelo fato dos ácidos graxos saturados possuírem apenas ligações simples em suas cadeias, podem assumir diversas conformações conseqüentes da liberdade de rotação promovida por estas ligações. Já os ácidos graxos insaturados apresentam uma ou mais dobras rígidas devido à presença de uma ou mais ligações duplas, cuja liberdade de rotação é restrita.¹⁰⁹

A ausência de ligações duplas na cadeia de grupos acila contribui para que os óleos e gorduras que contêm quantidades apreciáveis desta unidade de ácidos graxos saturados sejam mais estáveis diante do processo degradativo da rancidez autooxidativa. Por outro lado, como pode ser observado na Tabela 5, os ácidos graxos com cadeia inferior a 10 átomos de carbono são líquidos à temperatura ambiente e aqueles com 10 ou mais são sólidos, ocorrendo um aumento progressivo de ponto de fusão com o aumento no comprimento da cadeia. Isso é explicado pelo fato de que quanto mais linear e maior for a cadeia do ácido graxo, maior será a interação entre suas moléculas. Assim, as matérias graxas triglicéridicas com predominância de ácidos graxos saturados com um número de átomos de carbono igual ou superior a 10 são sólidas à temperatura ambiente.

A diferença entre óleos (líquidos) e gorduras (sólidas), à temperatura ambiente, reside na proporção de grupos acila saturados e insaturados presentes nos triglicéridios, já que os ácidos graxos correspondentes representam mais de 95% da massa molar dos seus triacilgliceróis.¹¹¹

As gorduras animais, como a banha, o sebo comestível e a manteiga, são constituídas por misturas de triacilgliceróis, que contêm quantidades de grupos acila saturados maiores do que a de insaturados. Obviamente, o

mesmo ocorre com as gorduras de coco, babaçu e cacau, que são gorduras comestíveis de origem vegetal. Os principais ácidos graxos saturados que ocorrem nos óleos e gorduras comestíveis estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Ácidos graxos saturados que ocorrem nos óleos e gorduras comestíveis.¹¹²

Ácidos	Estrutura	Símbolo	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)
Butírico	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	4:0	- 4,2	162
Caprôico	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	6:0	- 3,4	204
Caprílico	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	8:0	16,7	237
Cáprico	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	10:0	31,6	123
Láurico	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	12:0	44,2	225
Mirístico	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	14:0	54,4	250
Palmítico	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	16:0	62,9	267
Esteárico	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	18:0	68,0	184
Araquídico	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	20:0	75,4	203
Behênico	CH ₃ (CH ₂) ₂₀ COOH	22:0	80,0	-
Lignocérico	CH ₃ (CH ₂) ₂₂ COOH	24:0	84,2	-

1.4.2.1 - Ácido Láurico

As fontes naturais que fornecem ácido láurico em proporções que variam entre 40 a 50% da composição em ácidos graxos dos triacilgliceróis dos óleos ou gorduras são provenientes dos frutos de certas espécies de palmeiras. Dentre elas destacam-se as espécies *Cocos nucifera* (coco), *Orbygnia martiana* (babaçu), *Astrocaryum tucuna* (tucum) e o caroço dos frutos da espécie *Elaeis guineensis*, que produz gordura denominada palmiste.¹¹¹ Embora estes lipídios provenham de espécies diferentes, os seus triacilgliceróis são conhecidos indistintamente por óleos ou gorduras de coco. Por isso, tornou-se preferível denominá-los óleos ou gorduras do grupo que fornece ácido láurico. Estes bioprodutos são referidos como óleos ou gorduras porque o ponto de fusão das misturas dos seus triacilgliceróis podem variar entre 20 a 26°C. O ácido láurico possui

estrutura que favorece um equilíbrio de ação hidrofílica-lipofílica apropriado para uso na indústria de detergentes.¹¹¹

1.4.2.2 – *Ácido Mirístico*

O ácido mirístico pode ser obtido em quantidades que varia entre 15 a 30% nos triacilgliceróis da gordura de coco, 8 a 12% na gordura do leite e inferiores a 5% na maioria dos outros óleos e gorduras de origem animal e vegetal.¹¹¹

1.4.2.3 – *Ácido Palmítico*

O grupo acila saturado do ácido palmítico aparece como o mais amplamente distribuído na natureza. Ocorre praticamente em todos os óleos e gorduras de plantas e animais terrestres e aquáticos, alcançando pelo menos 5% da composição em ácidos graxos dos seus triacilgliceróis. As fontes mais expressivas são o óleo de dendê (30-50%), banha e sebo (20-30%), gordura de cacau (25%) e gordura do leite (25-40%).¹¹¹

Na biossíntese de ácidos graxos, o ácido palmítico é o produto final das reações catalisadas pelo grupo de enzimas denominado ácido graxo sintetase. O ácido palmítico funciona como precursor dos ácidos graxos naturais saturados e insaturados de cadeias mais longa.¹¹⁵

1.4.2.4 – *Ácido Esteárico*

O ácido esteárico é um ácido graxo saturado amplamente distribuído na natureza. A maioria dos óleos vegetais fornece este ácido em proporções que varia entre 1 a 5%. As fontes mais importantes desse ácido são a banha (10%), gordura do leite (12%), sebo (20%) e manteiga de cacau (35%).¹¹¹

As matérias graxas gordurosas que fornecem proporções altas dos ácidos palmítico e/ou esteárico são gorduras (mistura de triacilgliceróis sólida à temperatura ambiente), como consequência do ponto de fusão relativamente alto destes ácidos graxos.

Os ácidos araquídico, behênico e lignocérico não estão presentes em quantidades apreciáveis em óleos e gorduras comestíveis.¹¹¹

1.4.3 – Ácidos Graxos Insaturados

As ligações duplas dos ácidos insaturados conferem uma configuração *cis*, a mais comum neste tipo de ácido graxo. Tal configuração pode ser convertida em *trans* por aquecimento com certos catalisadores. Assim, o ácido oléico de configuração *cis* pode ser convertido em ácido elaídico, o seu isômero *trans*.¹⁰⁹

Pode-se apresentar os ácidos graxos insaturados como representados pelas famílias ω -9, ω -6 e ω -3. Os principais ácidos graxos monoinsaturados pertencentes à família ω -9 estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Principais ácidos graxos monoinsaturados pertencentes à família ω -9.¹¹²

Ácidos ^a	Estrutura	Símbolo	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)
Oléico (9- <i>cis</i>)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	18:1	16 - 17	220 - 222
Elaídico (9- <i>trans</i>)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	18:1	43 - 44	-
Gondóico (11- <i>cis</i>)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	20:1	24 - 25	-
Erúico (13- <i>cis</i>)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	22:1	33 - 34	-

^aPosição da primeira ligação dupla a partir do grupamento metila terminal.

1.4.3.1 – Ácido Oléico

O ácido oléico destaca-se como um dos ácidos mais amplamente distribuídos na natureza. Poucos lipídios simples, provenientes de plantas e animais, produzem menos de 10% desse ácido.¹¹¹

Na ausência dos ácidos essenciais (famílias ω -6 e ω -3), o metabolismo dos animais, incluindo o homem, introduz uma ligação dupla localizada entre os átomos de carbono 9 e 10 do ácido esteárico para formar o ácido oléico. O ácido oléico, através da eliminação de hidrogênio e aumento da cadeia carbônica, funciona como precursor para os ácidos da família ω -9 com 18, 20 e 22 átomos de carbono contendo duas e três ligações duplas; o ácido linoléico para os ácidos da família ω -6 com três, quatro e cinco ligações duplas; e o ácido linolênico para os ácidos da família ω -3 com quatro, cinco e seis ligações dupla.

1.4.3.2 – Ácido Elaídico

O grupo acila de ácido elaídico e outros *trans* = E, como o ácido vacênico, ocorrem em quantidades pequenas em gorduras de ruminantes. Geralmente, não estão presentes em óleos e gorduras de origem vegetal.¹¹¹

As fontes mais importantes de ácido elaídico e outros ácidos com configuração *trans* são os produtos alimentícios semi-sólidos preparados de óleos comestíveis por hidrogenação catalítica parcial, como os “shortening” e a maioria das margarinas. Estes produtos podem fornecer quantidades de ácidos *trans* = E que alcançam até cerca de 30% do total de suas composições em ácidos graxos.¹¹¹

Pequenas quantidades de ácido *trans* = E contribuem de forma expressiva para aumentar o ponto de fusão dos produtos alimentícios que os contêm. Os ácidos graxos *trans* = E apresentam um ponto de fusão bem superior em comparação com seus correspondentes isômeros *cis*. O ácido elaídico, por exemplo, funde a 44°C e o oléico, seu precursor, a 16°C.

1.4.3.3 – Ácido Erúcico

Os ácidos erúcico e gondóico podem ser obtidos em quantidades maiores em óleos provenientes de sementes das plantas pertencentes à família Cruciferae, especialmente as do gênero *Brassica*.¹¹⁶

O óleo de colza, produzido em muitos países, principalmente na Índia, Canadá e China, é o representante mais importante dos óleos do grupo do ácido erúcico.

Através de melhoramento genético, como no caso do óleo de canola, se tem conseguido óleos provenientes de sementes de plantas do gênero *Bassica* com teores de ácido erúcico próximo de zero.

A diminuição nos teores de ácido erúcico responde por um aumento correspondente nas quantidades de ácido oléico. Óleos de colza, com teores elevados de grupo acila do ácido erúcico, apresentam menores quantidades de ácido oléico nas suas composições em ácidos graxos.

1.4.3.4 – Ácido Linoléico

O ácido linoléico, γ -linolênico e o ácido araquidônico são os principais representantes da família ω -6 dos ácidos graxos insaturados. O metabolismo humano pode biossintetizar ácidos graxos saturados e insaturados da família ω -9, porém, é incapaz de produzir ácidos graxos insaturados das famílias ω -6 e ω -3. Enquanto o ácido linoléico é essencial para o homem e outros animais, os ácidos da família ω -3 aparecem como essenciais para os peixes e importantes para a espécie humana.¹¹⁷ A Tabela 7 apresenta os principais ácidos graxos insaturados representantes da família ω -6.

Tabela 7 – Principais ácidos graxos insaturados pertencentes à família ω -6.

Ácidos ^a	Estrutura	Símbolo	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)
Linoléico (9,12- <i>cis</i>)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6(\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	18:2	- 5	133
Linolênico (9,12,15- <i>cis</i>)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	18:3	- 11,3	231
Araquidônico (5,8,11,14- <i>cis</i>)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_4(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	20:4	-	-

Entre as principais fontes de ácido linoléico destacam-se as sementes produzidas por plantas como o açafrão, girassol, soja e milho.

1.4.3.5 – Ácido γ -Linolênico

As fontes mais expressivas até agora conhecidas de ácido γ -linolênico são as microalgas verde-azuladas da espécie *Spirulina platensis*. Apesar disso, o teor desse ácido na composição em ácidos graxos da *Spirulina platensis* alcança cerca de 10%. A *Clorella kessleri*, outra espécie de alga, apresenta valores da ordem de 4% de ácido γ -linolênico na sua composição em ácidos graxos.¹¹⁸

Entre outras fontes que apresentam grupo acila do ácido γ -linolênico nos seus triacilgliceróis aparecem os óleos de fígado de bacalhau e de primula.

A desidrogenação entre os carbonos 6 e 7 do ácido linoléico bioproduz o ácido γ -linolênico. Ou seja, o organismo humano pode sintetizar o ácido γ -linolênico.

1.4.3.6 – Ácido Araquidônico

O ácido araquidônico ocorre em quantidades pequenas na composição de ácidos graxos da maioria dos óleos e gorduras de origem animal. Este ácido encontra-se também presente nos fosfolipídios do sangue, membrana celular, fígado, cérebro e como componente predominante na composição em ácidos graxos das glândulas supra-renais. Ocorre também nos lipídios de musgos e líquens.¹¹¹

1.4.3.7 – Ácidos Graxos da Família ω -3

O interesse maior pelos ácidos ω -3 começou quando Shorland¹¹⁹, escreveu um artigo para a revista *World Review of Nutrition and Dietetic*, informando que os esquimós da Groelândia, cuja dieta consiste de peixes, contendo cerca de 60% de calorias totais na forma de gorduras, alto

conteúdo de colesterol, proteína e quase nenhuma fibra, não apresentavam caso de doença das coronárias.¹²⁰

O ácido α -linolênico é o bioprecursor da família ω -3. As bio-reações de alongamento da cadeia de carbono e desidrogenação geram os ácidos [5(Z),8(Z),11(Z),14(Z)17(Z)-Eicosapentaenóico] (**EPA**) e [4(Z),7(Z),10(Z),13(Z)16(Z),19(Z)-Docosahexaenóico] (**DHA**), outros dois representantes desta família.

A presença dos ácidos **EPA** e **DHA** nas dietas assume importância porque as reações de desidrogenação e alongamento da cadeia carbônica a partir do ácido α -linolênico para produzir **EPA** e **DHA** não são eficientemente realizadas pelo ser adulto.¹¹⁷

Os ácidos graxos ω -3 contribuem para o controle da síntese do colesterol, em ação conjunta com outros ácidos graxos poliinsaturados da família ω -6, e desempenham outras atividades benéficas. Por exemplo, o **EPA** e **DHA** presentes nas dietas podem ser bioconvertidos no troboxano TXA₃ e na prostaciclina PGI₃. Estes eicosanóides, além de serem vasodilatadores, inibem a agregação plaquetária.

As gorduras animais constituem as principais fontes dos ácidos graxos saturados; gorduras e óleos vegetais dos insaturados ω -9; óleos vegetais dos poliinsaturados ω -6; óleos de soja, colza (canola) e de peixes de água doce do ácido α -linolênico (ω -3). Atualmente, os únicos alimentos que aparecem como fontes expressivas de ácidos graxos da família ω -3 com maior número de insaturações (**EPA** e **DHA**) são os peixes e crustáceos. Estes organismos contêm nos seus triacilgliceróis grupos acila dos ácidos graxos **EPA** e **DHA**, em decorrência de suas dietas apresentarem estes ácidos.¹¹⁷ Assim como os óleos das plantas oleaginosas apresentam-se ricas em ácidos poliinsaturados da família ω -6, as plantas que crescem em ambientes de água doce e marinha contêm maiores quantidades de ácidos graxos com número relativamente grande de insaturações.

Entre os óleos comestíveis produzidos em grande escala, os de soja e canola apresentam um conteúdo de ácido α -linolênico que, de acordo com

a variedade, clima, solo e outros fatores, pode variar entre 5 a 10% do total de suas composições em ácidos graxos. Estes óleos aparecem praticamente como únicas fontes de óleos vegetais comestíveis que contêm ácido α -linolênico em maiores quantidades.¹¹¹

Os óleos de soja e canola, por conterem quantidades maiores de ácido α -linolênico do que os outros óleos vegetais comestíveis, são mais susceptíveis à deterioração pelo processo de rancidez autooxidativa. Os óleos com grupo acila de ácidos graxos com maior número de insaturações apresentam menor estabilidade para degradação por esse processo do que os de ácidos graxos menos insaturados.

As alternativas utilizadas para aumentar a estabilidade oxidativa desses óleos através da redução nos seus teores de unidades do ácido α -linolênico por melhoramento genético ou hidrogenação seletiva devem ser desestimuladas, tendo em vista os efeitos benéficos que este ácido pode proporcionar à saúde.

O conhecimento mais detalhado do mecanismo da rancidez autooxidativa, principal responsável pela degradação de alimentos gordurosos, permitiu desenvolver tecnologia para manter esses alimentos estáveis por período mais longo.¹²¹ Como nos casos dos óleos de soja e canola, que além de armazenarem quantidades altas dos ácidos oléico e linoléico, como ocorre na maioria dos óleos vegetais, contêm também quantidades apreciáveis de ácido α -linolênico. Entretanto, a susceptibilidade oxidativa dos óleos comestíveis que funcionam como fontes expressivas de ácidos graxos poliinsaturados como o **EPA** e **DHA**, revela-se como um problema tecnológico que ainda necessita ser resolvido em termos de produção em escala industrial.

1.4.4 – Ácidos graxos em polímeros

1.4.4.1 – Ácidos graxos na formulação de produtos poliméricos

Alguns ácidos graxos são adicionados a elastômeros para melhorar suas propriedades físicas e de processamento. Sais de zinco de ácidos

graxos, por exemplo, foram adicionados à borracha natural para melhorar seu processamento na extrusão.¹²² O tratamento da superfície de partículas de cimento com ácidos graxos aumentou sua dispersão na borracha NBR quando o cimento foi adicionado em combinação com o negro de fumo.¹²³ Efeito de aditivos, dentre os quais uma mistura de sal metálico e ácido graxo, sobre a distribuição do negro de fumo e sobre as propriedades de BR/NBR foi relatado por Sirisinha e Prayoonchatphan.¹²⁴

O efeito de diamina de ácido graxo, referido como aditivo multifuncional, foi estudado com relação às características de cura, propriedades mecânicas e intumescimento da borracha natural e do policloropreno.¹²⁵ Choi e Park¹²⁶ determinaram que o tamanho da cadeia do ácido graxo afeta as características de cura e as propriedades físicas de polietilenoglicol tendo sílica como carga.

A migração de aditivos e a difusão de componentes para a superfície foram estudadas por Dimipoulos e col.¹²⁷ em borracha EPDM submetida a diferentes tipos de processamento. Os autores concluíram que o principal aditivo a migrar para a superfície foi o sal de zinco de ácido graxo.

Ácidos esteáricos e palmíticos são aqueles ácidos graxos mais utilizados na formulação de elastômeros. ZnO e ácido esteárico, por exemplo, são muito empregados na aceleração da vulcanização de borrachas. O efeito da quantidade destes componentes nas propriedades mecânicas de SBR vulcanizada foi relatado por Sahoo e col.¹²⁸ e por AbdelAziz e col.¹²⁹

Estearato de zinco melhora as propriedades físicas da borracha EPDM em condições ambientes.¹³⁰ Acredita-se que ele atue como um adicional de carga de reforço nas condições ambientes e como plastificante quando em altas temperaturas.

Hummel e Rodríguez¹³¹ reportaram o efeito ativador do ácido esteárico sobre a vulcanização da borracha natural. O mecanismo de vulcanização da BN com **dipentametileno thiuram** foi estudado na presença e na ausência de ZnO e ácido esteárico.¹³²

Reação de ácido esteárico com ZnO e com aceleradores de vulcanização de poliisoprenos foi detectada na temperatura de vulcanização por McGill e Shelver.^{133,134} Este ácido foi considerado importante no desaparecimento da camada de enxofre que floresce quando produtos de borracha são estocados.¹³⁵ Propriedades físicas de pneus de borracha natural, em especial a dureza, foram medidas quando quantidades diferentes de ácido esteárico/ZnO foram adicionadas.¹³⁶

Efeito de ácido esteárico e estearato de Zn sobre blendas de borracha natural e borracha acrílica foi determinado por Wootthikanokkhan e Clythong.^{137,138} Ismail e col.¹³⁹ compararam o efeito do ácido esteárico com o do ácido palmítico em várias borrachas naturais. Ácidos palmítico e esteárico e palmitamida e estearamida são usadas como lubrificantes em produtos de borracha natural para contato com alimentos, tais como: embalagens, luvas, bicos de mamadeira, etc.¹⁴⁰

Características de cura e propriedades mecânicas de BN carregada com negro de fumo foram estudadas em presença de ácido palmítico.¹⁴¹⁻¹⁴⁴ Estudo semelhante foi feito na presença de CaCO_3 ¹⁴⁵ e sílica^{146,147} como carga.

O potencial do óleo de mamona como ativador para a vulcanização de BN em presença de sílica foi recentemente investigado.¹⁴⁸ O óleo de linhaça foi usado como plastificantes e como o componente ácido graxo do ativador na vulcanização de borracha nitrílica.¹⁴⁹

O efeito de ácidos graxos tem sido estudado, também, na cristalização de poliisoprenos naturais^{21,29,150-154} e sintéticos.^{21,29} A cristalização da borracha natural desproteínada foi investigada com relação ao efeito de ácido graxos de longa cadeia, tanto esterificados na borracha quanto como ácidos e ésteres livres.¹⁵⁰ A velocidade de cristalização diminuiu depois da remoção dos ácidos graxos e ésteres livres, e aumentou significativamente quando o ácido graxo esterificado à molécula do poliisopreno foi removido.¹⁵⁰ A presença simultânea de ácidos graxos esterificados (ácidos graxos ligados) e ácidos graxos livres ou seus ésteres promoveu efeito sinérgico na cristalização da borracha

natural.^{150,151,154} Tanaka¹⁵⁴ explicou que ácidos graxos saturados ligados à cadeia da BN induzem cristalização, enquanto ácidos graxos insaturados livres atuam como plastificantes.

Kawahara e col.¹⁵² verificaram que o comportamento da cristalização dependia do clone de origem da borracha natural da *Hevea*. Esta variação foi atribuída aos diferentes níveis de ácido graxo ester (ácido graxo ligado) e conteúdo de gel. O teor mínimo de ácido graxo ligado, grupo que promove a cristalização da borracha natural, foi determinado pelos autores como cerca de 2,8 mmol/kg.

Comparações entre borrachas naturais submetidas a diferentes processos foram efetuadas.¹⁵³ A borracha desproteínada foi fracionada por peso molecular. As frações de peso molecular maior contêm 1,7 ácidos graxos ligados por molécula de poliisopreno, enquanto às de peso molecular menor mostraram ter um aumento nesta quantidade. A velocidade de cristalização diminuiu com a massa molar.

Kakubo e col.²⁹ demonstraram que a cristalização do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético é acelerada pela adição de 1% de uma mistura de ácidos graxos saturados, atuando como agentes nucleadores, com ácidos graxos insaturados, atuando como plastificantes. O PIS foi utilizado, neste caso, como modelo para a BN. Depois de esterificar o PIS com ácido esteárico (C_{18:0}), a cristalização foi estimulada.^{21,29} Nenhuma diferença significativa na cristalização foi observada para o PIS esterificado com os ácidos C_{10:0}, C_{12:0}, C_{14:0} e C_{16:0}.

Kawara e col.²¹ confirmam a importância do efeito combinado do ácido graxo ligado com o do ácido graxo livre adicionado. Relataram, também, que a cristalização do PIS é promovida quando o ácido graxo saturado forma fase cristalina na matriz do polímero. Isto depende da temperatura onde está ocorrendo a cristalização do polímero e da temperatura de segregação do ácido graxo no PIS. Este tipo de nucleação é referido como heterogênea, em contraste com a nucleação homogênea do polímero puro. O agente plastificante (ácido graxo insaturado) aumenta a mobilidade da cadeia do polímero, que resulta numa cristalização mais

rápida. O efeito final será uma combinação da ação nucleante com a plastificante.²¹

1.4.4.2 – Ácidos graxos na degradação de polímeros

Degradação térmica de policarbonato na presença de óleos vegetais contendo ácidos graxos foi investigada recentemente por Tajika e col.¹⁵⁵ Os autores determinaram que a degradação do PC a altas temperaturas na presença do óleo inicia-se com a cisão da cadeia principal e a transesterificação entre o polímero e o triglicerídeo. No caso da degradação do PC/ácido esteárico a 350°C, a massa molar do polímero decresce rapidamente nos primeiros 5 minutos até alcançar um valor constante. O ácido esteárico pode, também, reagir diretamente com o PC para formar oligômeros graftizados.¹⁵⁵

Óleo de sementes de *Jatropha* foi extraído com hexano e apresentou os ácidos oléico, palmítico, esteárico e caprílico, como ácidos graxos principais.¹⁶² A degradação térmica do PVC foi estudada na presença do óleo, do óleo epoxidado e de seus sais de bário, cádmio e zinco, em condições oxidativas e não oxidativas, nas temperaturas de 170, 180 e 190°C. Os autores constataram que a velocidade de degradação é menor na presença dos aditivos, indicando efeito estabilizante, em especial do sal metálico do óleo, tanto sobre a degradação oxidativa quanto a não oxidativa.¹⁵⁶

A forma bio-ativa da vitamina E, o α -tocoferol, foi considerada como um eficiente antioxidante para plásticos e borrachas, nas condições de processamento de poliolefinas fundidas, nas condições de estocagem do polibutadieno e nas condições de fadiga de borracha natural. O efeito sobre a estabilização de polietileno e polipropileno fundidos foi em concentrações menores do que os melhores antioxidantes sintéticos do tipo fenol impedido, tradicionalmente utilizados para o mesmo fim.¹⁵⁷

Degradação oxidativa de *cis*¹⁵⁸ e *trans*-1,4-poliisopreno^{158,159} foi estudada na presença de um sistema enzima-mediador, lipoxigenase/ácido linoléico a 37°C em meio aquoso. A enzima ativa o seu

substrato, o ácido linoleico, para efetuar cisão da cadeia principal dos 1,4-poliisoprenos, induzida pelos radicais gerados na presença dos dois componentes: enzima e mediador.¹⁵⁸

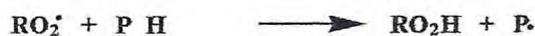
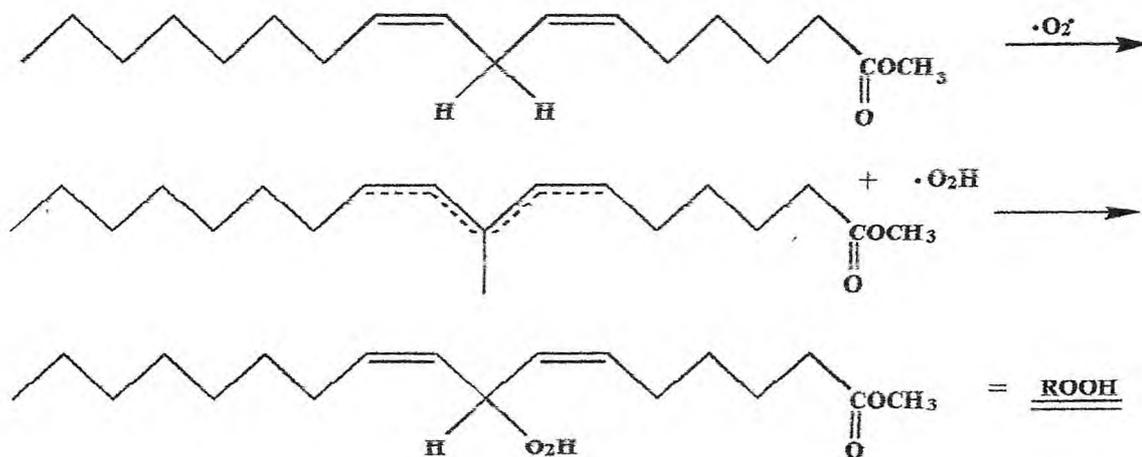
Biodegradação de poliisoprenos vulcanizado e não vulcanizado foi investigada através do controle da reação radicalar em cadeia do lipídeo usando enzimas oxidativas. Poliisoprenos sintéticos não vulcanizados são degradados pelos radicais livres oriundos do ácido graxo insaturado (ácido linoleico) por efeito de algumas enzimas, por exemplo, manganês peroxidase. Placas de poliisoprenos vulcanizado são degradadas pela peroxidação dos lipídeos, iniciada pelas enzimas, por Mn(III) e pela reação de Fenton.¹⁶⁰

Novos antioxidantes contendo fenol quimicamente ligados ao ácido esteárico foram sintetizados e caracterizados recentemente.¹⁶¹ A eficiência e a permanência destes antioxidantes ligados sobre a borracha natural vulcanizada foram comparáveis com a dos antioxidantes convencionais.

Arnold e col.¹⁶² determinaram que ácidos graxos livres foram capazes de promover a auto-oxidação da borracha natural desproteinizada de *Hevea*. A contribuição do grupo carboxílico dos ácidos graxos livres no aumento da taxa de oxidação e na cisão da cadeia foi considerada importante.

Antioxidantes naturais foram isolados da BN de *Hevea brasiliensis*.¹⁶³ Destes, alguns ácidos graxos (fosfolipídios e tocotrienóis^{60,164}) foram identificados como tendo ação antioxidante.

O efeito de ácidos graxos sobre a degradação da borracha de guaiule foi estudado por Keller e col.¹⁶⁵, Keller e Stephens¹⁶⁶ e Schloman e col.¹⁶⁷ Keller e Stephens¹⁶⁶ mostraram o efeito do éster metílico de ácidos graxos insaturados na aceleração da oxidação por cisão de cadeia da BN. O mecanismo proposto pelos autores para explicar o efeito é dado no Esquema 3, onde PH é o poliisopreno.



Esquema 3 - Mecanismo de oxidação da BN na presença do linoleato de metila.¹⁶⁸

O radical deslocalizado entre 5 átomos de C, formado durante a oxidação dos ácidos linolêico e linolênico, deve ser mais estável do que o radical formado durante a oxidação da BN, deslocalizado apenas em 3 átomos de carbono. A velocidade de iniciação da oxidação da borracha deve ser acelerada pela presença de ácidos graxos poli-insaturados devido ao aumento na formação de peróxido. Segundo os autores¹⁶⁵, ácidos graxos saturados, quer sejam componentes naturais da BN crua ou adicionados, não teriam o efeito pro-oxidante observado para os insaturados.

Schloman e col.¹⁶⁷ constataram, também, que a presença de éster de ácido graxo insaturado na borracha guaiule promove a sua degradação. A velocidade da degradação termoxidativa, determinada pela viscosidade Mooney, aumentou pela adição do éster insaturado. A degradação anaeróbica não foi afetada pela presença dos ácidos graxos. A velocidade da degradação termoxidativa foi substancialmente aumentada quando o processo foi feito em solução (sistema micelar).

Feitosa e col.¹⁶⁹, recentemente, isolaram da BN da maniçoba (*Manihot glaziovii*) uma mistura bruta de material antioxidante contendo, dentre outros componentes, um lipídio neutro (β -sitosterol) e uma fração de ácidos graxos (como componentes principais o ácido oléico, 46%, e o ácido palmítico, 23%, dentre outras espécies). Os efeitos destes componentes sobre a oxidação térmica a 140°C da borracha da maniçoba foram estudados. O material antioxidante bruto (MAB) é aquele material que resta após a dissolução da BN bruta em CHCl_3 , filtração para eliminação de impurezas, e precipitação com metanol.¹⁶⁹ A presença de 0,1% do material antioxidante bruto (MAB) na borracha da maniçoba reduziu as constantes de velocidade de formação de hidroperóxido e de carbonila e consumo de ligação dupla em 4, 32 e 16 vezes, respectivamente, em relação à borracha na ausência desse material. O tempo de indução da reação de oxidação foi elevado na ordem de 5 vezes aproximadamente.

A fração oriunda do MAB (oléico/palmítico, 2:1) também revelou uma ação de proteção à degradação termoxidativa da borracha da maniçoba a 140°C. Apesar dos ácidos graxos, em geral, atuarem como pro-oxidantes¹⁶², a adição de 0,1% de uma mistura de ácidos oléico e palmítico comerciais (2:1) provocou um retardamento na oxidação térmica da BN da maniçoba através da diminuição da constante de velocidade em torno de 3 vezes e do aumento do tempo de indução em aproximadamente 4 vezes, quando comparado à BN purificada.

Uma das possíveis explicações para a atividade catalítica de ácidos graxos é a reação com metais como cobre, cobalto, ferro e manganês para

produzir carboxilatos do metal¹⁶² com redução da ação pro-oxidante destes.

2 - MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

A motivação do presente trabalho pode ser sumarizada nos seguintes aspectos:

- a) interesse em desvendar a ação de componentes não isoprênicos contidos na borracha natural;
- b) presença de ácidos graxos livres como impureza da BN e de ácido graxo ligado (éster) fazendo parte da estrutura da borracha;
- c) utilização de ácidos graxos, em especial palmítico e esteárico, em formulações de BN que utilizam aquecimento no seu processamento;
- d) importância do controle da degradação térmica de poliisoprenos, altamente susceptíveis à oxidação;
- e) relato de efeito oxidante de ácidos graxos, em especial linoléico e linolênico, sobre a degradação térmica da BN de guaiule;
- f) constatação do efeito estabilizante da mistura de ácidos graxos (oléico e palmítico) sobre a degradação térmica da BN de maniçoba;
- g) suposição de que a ação dos ácidos sobre a maniçoba era devido à retirada de metais contidos na BN, que atuariam como pro-oxidantes.

O objetivo do presente trabalho é testar a ação de ácidos graxos sobre a degradação térmica do poliisopreno sintético (PIS). O polímero sintético foi escolhido como modelo para a BN, de forma que a ação do ácido graxo sobre o hidrocarboneto possa ser estudada sem o efeito da presença de componentes não isoprênicos.

Os seguintes efeitos sobre a degradação térmica do PIS serão estudados:

- a) tamanho da cadeia do ácido graxo;
- b) concentração do ácido graxo adicionada;
- c) grau de insaturação do ácido graxo;
- d) forma do ácido (livre, sal, ester);

O estudo se fundamenta em explorar a cinética da degradação térmica a 140°C acompanhada por espectroscopia na região do infravermelho, e de outras técnicas complementares como as análises térmicas (TG e DSC). Também será testada a ação do material antioxidante bruto (MAB) e das misturas natural e sintética dos ácidos graxos oléico/palmítico sobre a degradação termoxidativa do PIS. O MAB e a mistura natural dos ácidos oléico/palmítico foram oriundos do processo da purificação da borracha natural da maniçoba.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Material Utilizado

Para o desenvolvimento do trabalho experimental se fez necessário à utilização dos seguintes materiais:

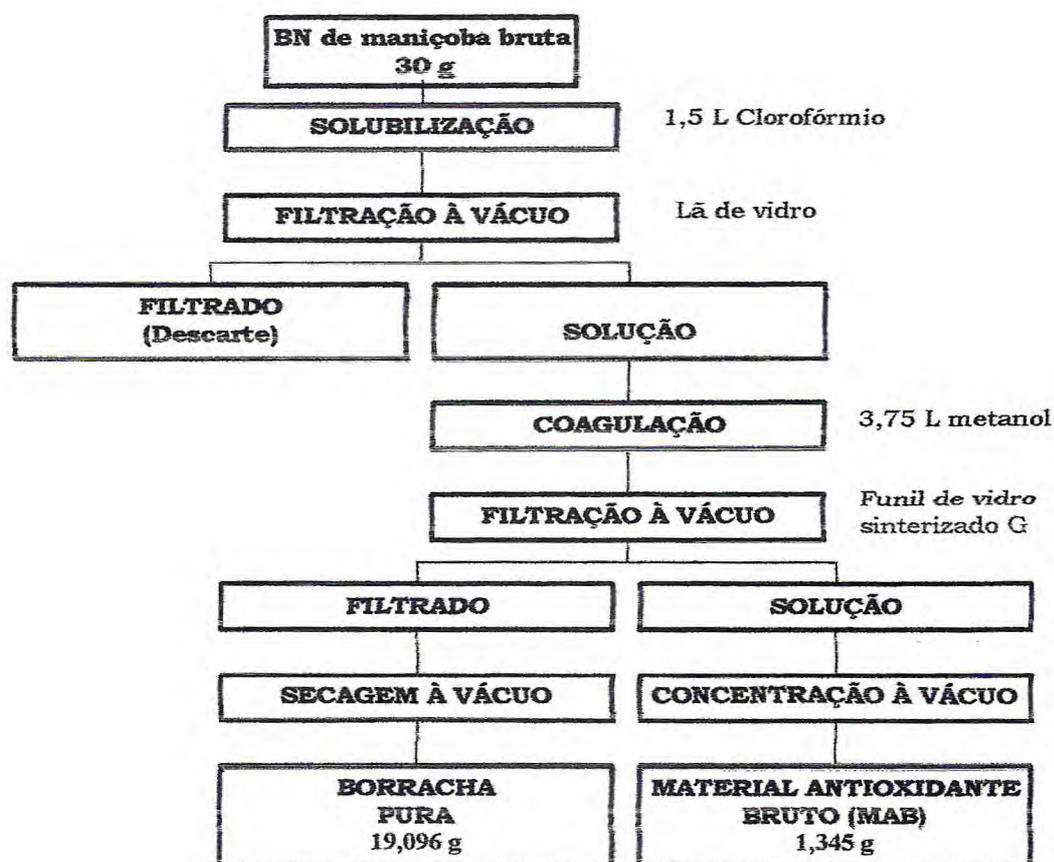
- 1- *Solventes*: clorofórmio (CHCl₃) e Metanol (MeOH), ambos da Synth.
- 2- *Reagentes*: poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético (PIS) da Aldrich Chemical Company com as seguintes características: massa molar média 8×10^5 g/mol, 97% de conformação *cis* e densidade 0,91 g/cm³; os ácidos graxos: caprílico (99%), cáprico (99-100%), mirístico (99-100%), araquídico (99%), linoléico (99%) e linolênico (99%) da Sigma, láurico (99,5%) da General Purpose Reagent, palmítico (98%) da Reagen, ácidos oléico (99%) e esteárico (99%) da Carlo Erba. Cloreto de cobre (99%) da Ecibra e os sais dos ácidos graxos: palmitato de cobre e oleato de cobre, sintetizados a partir dos correspondentes ácidos graxos; os ésteres da Aldrich: palmitato de metila (97%), estearato de metila (97%) e oleato de metila (99%).

A BN foi coletada da árvore nativa da maniçoba da Serra da Pacatuba-Ceará em novembro de 2000 e armazenada sob refrigeração e ausência de luz.

3.2 – Metodologia

3.2.1 – Obtenção do Material Antioxidante Bruto

O material antioxidante bruto denominado de MAB foi obtido a partir da solução clorofórmio/metanol da parte não isoprênica remanescente da coagulação da BN da maniçoba, aplicando a metodologia usada por Feitosa e col.¹⁶⁹ Essa solução foi concentrada em rotavaporador, com aquecimento de 80°C, originando um material oleoso e amarelado. O Fluxograma 1 apresenta a sistemática adotada. O material obtido foi armazenado sob refrigeração e na ausência de luz. Sua ação antioxidante foi testada na degradação termo-oxidativa do PIS.



FLUXOGRAMA 1 – Purificação da BN e obtenção do Material Antioxidante Bruto (MAB).

3.2.2 – Preparação de Filmes

Foram preparados filmes finos de poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético com espessuras $60 \pm 8 \mu\text{m}$, e dimensão 2,5 cm x 10,0 cm, na ausência e na presença de ácidos graxos de diferentes tamanhos de cadeias e diferentes graus de insaturação em diversas concentrações (0,1%, 0,5%, 1,0% e 2,0% m/m). Os ácidos graxos foram pesados e adicionados ao PIS não dissolvido. Para a preparação dos filmes foram utilizadas soluções da borracha sintética em clorofórmio (2 g/dL). A dissolução do polímero mais ácido graxo se processou sob agitação constante durante, aproximadamente, 24 horas e na ausência de luz. A solução foi evaporada naturalmente sobre película de Teflon. Os filmes obtidos foram secos à baixa pressão até peso constante (~24 horas) para garantir a eliminação total do solvente e conservados na ausência de luz e sob refrigeração.

Também foram preparados filmes na presença de 0,1% dos sais dos ácidos graxos. Foram utilizados o oleato de cobre, $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2)_2\text{Cu}$, o palmitato de cobre, $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2)_2\text{Cu}$, e uma mistura dos dois sais. Filmes de PIS na presença de 1% dos ésteres dos ácidos graxos (palmitato, estearato e oleato de metila) também foram preparados. Preparou-se filmes finos de PIS na presença do material antioxidante bruto e da mistura dos ácidos oléico/palmitico (razão 2:1) obtidos de fonte comercial ou isolados a partir de MAB da borracha da maniçoba (*Manihot glaziovii*).

3.2.3 – Determinação da Espessura dos Filmes

A espessura dos filmes foi determinada através de um micrômetro da Mitutoyo com precisão de 0,01 mm e confirmada por absorção na região do infravermelho pelo acompanhamento da banda de absorção em 1448 cm^{-1} , correspondente ao grupamento CH_2 , usada como padrão interno.^{170,171}

3.2.4 – Preparação dos Sais de Ácidos Graxos

Os sais de cobre dos ácidos palmítico e oléico foram preparados usando o procedimento de Hu e col.¹⁷²: 2 g dos ácidos graxos foram dissolvidos em, aproximadamente, 30 mL de benzeno à temperatura de 50°C, e em seguida foi adicionada água destilada à solução com posterior gotejamento de solução de amônia aquosa até pH = 8, sob agitação vigorosa (equação 21). Na etapa seguinte foi adicionado um excesso de solução de nitrato de cobre 1M (~14 mL), sob agitação e a 50°C (equação 22). Após essa etapa a fase orgânica foi lavada 4 vezes com 10 mL de água destilada a 60°C e o solvente orgânico evaporado a 80°C.



3.2.5 – Estudo da Estabilidade dos ácidos Graxos

Para se constatar a estabilidade térmica dos ácidos graxos foi aplicada a sistemática de aquecimento dos mesmos a 140°C e a 170°C utilizando estufa da THELCO modelo-19 em ar ambiente e analisados por espectroscopia de infravermelho utilizando o equipamento FTIR-8300 da Shimadzu. Foi determinada a energia de ativação durante a decomposição térmica dos ácidos graxos por análise termogravimétrica, TG, empregando o equipamento da Shimadzu TGA-50, utilizando cadinho de platina e atmosferas de ar sintético e de nitrogênio, em fluxo de 50 cm³/min, nas taxas de aquecimento 5; 7,5; 10; 15; 20; 25 e 30°C/min. A massa das amostras analisadas foi de 10 mg.

3.2.6 – Estudo Espectroscópico

3.2.6.1 – Espectroscopia na Região do Infravermelho - IV

Os filmes finos de poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético na ausência e na presença de ácidos graxos, seus sais e ésteres foram submetidos ao

tratamento térmico a 140°C utilizando estufa da THELCO modelo-19 em ar ambiente. A degradação foi monitorada por espectroscopia de infravermelho utilizando o equipamento FTIR-8300 da Shimadzu, aplicando-se a sistemática de aquecimentos sucessivos dos filmes. Acompanhou-se a evolução da banda de formação de hidroperóxido em 3450 cm⁻¹, de formação de carbonila em 1720 cm⁻¹ e do consumo da ligação dupla em 835 cm⁻¹. A cinética foi analisada pela determinação do tempo de indução da reação de degradação e das constantes de velocidade de formação dos referidos produtos ou do consumo da ligação dupla. A banda em 1448 cm⁻¹ foi usada como padrão interno^{170,171} para a determinação das absorbâncias relativas. Todos os experimentos foram realizados no mínimo três vezes. O tempo de indução e os valores das constantes de velocidade apresentados são tomados como uma média dos resultados calculados em cada experimentação. A concentração dos ácidos graxos variou de 0,1 a 2,0%. A dos sais de metais (palmitato de cobre, estearato de cobre e oleato de cobre) foi de 0,1% e a dos ésteres de metila (palmitato, estearato e oleato) foi 1,0%.

3.2.7 – Estudo Termoanalítico

3.2.7.1 – Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

Foram preparados filmes finos de poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético na ausência e presença dos ácidos graxos nas concentrações: 2,0%, 10,0% e 20,0% (m/m). O estudo foi realizado em um equipamento da Shimadzu DSC-50, utilizando cadinho de alumina e atmosfera de Hélio com fluxo de 50 cm³/min, numa taxa de aquecimento de 10°C/min.

3.2.7.2 – Análise Termogravimétrica – TG

Foram utilizados filmes finos de poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético na ausência e na presença de 1% dos ácidos graxos saturados e do ácido insaturado, o ácido oléico. As curvas termogravimétricas dos filmes foram obtidas em equipamento da Shimadzu TGA-50, utilizando cadinho de

platina e atmosferas de ar sintético e de nitrogênio, em fluxo de 50 cm³/min, nas taxas de aquecimento 5; 7,5; 10; 15; 20; 25 e 30°C/min. A massa das amostras analisadas foi de 10 mg. Para o cálculo das energias de ativação (E_a) foi empregado o método de Ozawa.¹⁷³

3.2.8 – Estudo da Eflorescência dos Ácidos Graxos nos Filmes de PIS

A difusão de componentes antes, durante e depois da manufatura de artigos feitos a partir de elastômeros é considerada como um importante fator que afeta sobre tudo as propriedades e o desempenho destes artefatos.¹⁷⁴

O fenômeno da eflorescência (migração para a superfície) foi determinado quantitativamente por análise de infravermelho das soluções de lavagem em CCl₄ dos filmes de poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético na presença dos ácidos graxos, usando o procedimento de Bezerra.⁷ O monitoramento do processo foi acompanhado através da banda de absorção localizada em 1720 cm⁻¹ ($\nu_{C=O}$). Inicialmente, foram preparadas diversas soluções dos ácidos em tetracloreto de carbono na faixa de concentração de 0,048 a 0,288 mmol/L e determinada sua absorbância na região do infravermelho. Dos dados obtidos, construiu-se uma curva de calibração para se determinar o percentual de ácido graxo migrado para a superfície do filme. O volume das soluções foi de 10 mL. Foram utilizados filmes de PIS dopados com 2% dos ácidos graxos (palmitico, esteárico e oléico) com dimensão 2,5 cm x 10,0 cm e espessura de 60 ± 8 μm.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Estudos Preliminares

4.1.1 – Determinação da Espessura dos Filmes

A espessura dos filmes é fator preponderante no que diz respeito à determinação do tempo de indução e das constantes de velocidade da reação térmica. Uma curva de calibração foi obtida a partir da absorvância dos filmes de PIS puro, por espectroscopia de infravermelho, mostrada na Figura 4. Filmes de diversas espessuras foram preparados e sua espessura determinada com o emprego do micrômetro e verificado o correspondente valor da absorvância da banda representativa do grupamento CH_2 . Verificou-se que para os filmes de PIS com espessura entre 10 e 80 μm , a absorvância em 1448 cm^{-1} segue um comportamento linear. O método não é sensível para uma espessura abaixo de 10 μm , nem acima de 80 μm . A equação obtida foi:

$$A = 0,03729\xi \quad (23)$$

onde A é a absorvância ξ é a espessura do filme de PIS.

Nesse trabalho foi usado um valor da absorvância do referido pico entre 2,0 até 2,5, que corresponde uma espessura do filme de $60 \pm 8\ \mu\text{m}$.

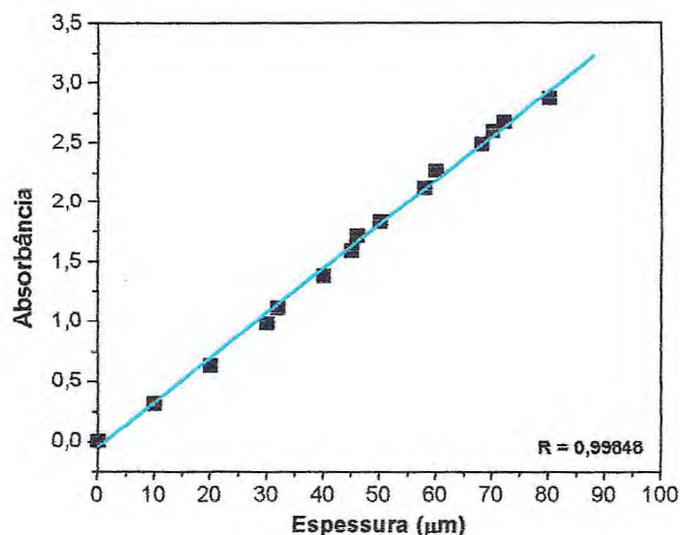


Figura 4 – Curva de calibração para determinação da espessura dos filmes de poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético.

4.1.2 – Determinação da Estabilidade Térmica dos Ácidos Graxos

4.1.2.1 – Estudo Espectroscópico na Região do Infravermelho - IV

É importante verificar a estabilidade térmica dos próprios ácidos graxos utilizando-se as mesmas condições que serão empregadas na degradação do PIS (temperatura de 140°C, ar ambiente e tempo máximo de 4 horas). As possíveis modificações estruturais foram estudadas por espectroscopia na região do infravermelho. Nenhum dos ácidos graxos saturados (caprílico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico e araquídico), com exceção do ácido cáprico, que apresenta ponto de ebulição inferior a 140°C, sofreu alteração quando submetido ao tratamento térmico por 4 horas.

A Figura 5 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho para o ácido oléico não aquecido e após aquecimento durante 4 horas a 140°C. O espectro da Figura 5a é semelhante ao registrado na literatura.^{175,176} Estranha-se o não aparecimento de banda correspondente à C=C, que em princípio deveria estar localizada em 1648 cm⁻¹(¹⁷⁵). No espectro registrado por Blyholder e col.¹⁷⁶, no entanto, ela também não foi identificada. Uma banda de pequena intensidade em 3000 cm⁻¹, atribuída à =CH foi detectada.

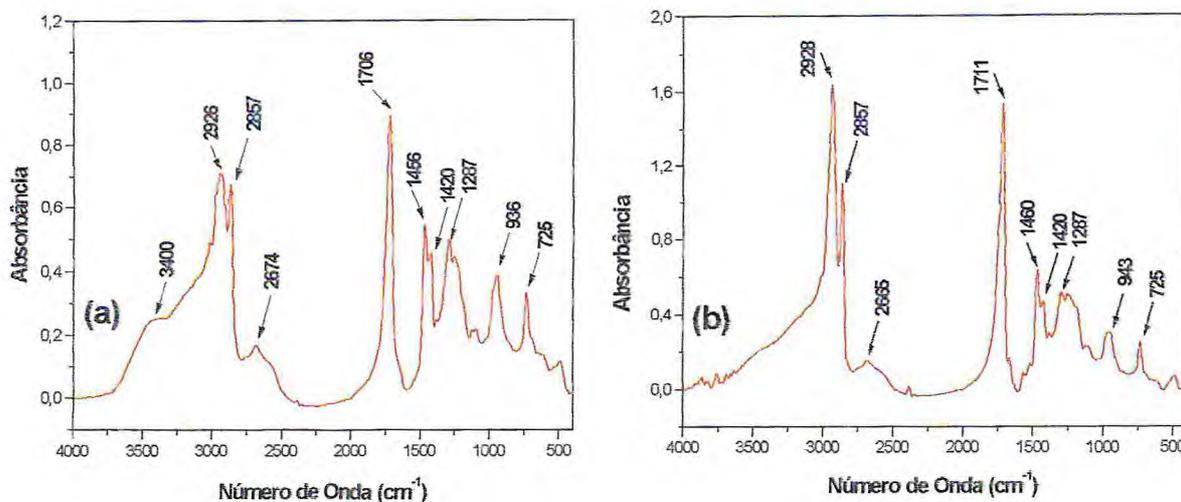


Figura 5 - Espectro de infravermelho do ácido oléico em pastilha KBr (a) sem aquecimento (b) com aquecimento durante 4 horas a 140 °C.

Na Tabela 8 estão as atribuições das principais bandas para o ácido oléico sem aquecimento, baseadas na literatura.¹⁷⁵⁻¹⁷⁷

Tabela 8 - Atribuições das principais bandas de absorção na região do Infravermelho do ácido oléico.¹⁷⁵⁻¹⁷⁷

Nº de ondas (cm ⁻¹)		Atribuições
observado	referência	
3000 - 3300	2500 - 3300	estiramento OH de COOH ligado
3450	3400	estiramento OH de água ou banda harmônica de C=O
3000	3006	estiramento =CH
2926, 2857	2925, 2858	estiramento CH ₂
2700	2677	ressonância de Fermi de C=O
1706	1724	estiramento C=O de dímero
1456	1465	deformação CH de CH ₂
1420	1413	deformação angular C-O-H
1287	1285	estiramento C-O de -CO-OH
936	939	deformação fora do plano de OH
725	723	deformação tipo balanço de CH ₂

O aquecimento a 140°C por 4 horas provoca poucas modificações no espectro (Figura 5b). A modificação mais nítida é o desaparecimento de banda em 3450 cm⁻¹, que deve ser, então, atribuída à presença de água,

eliminada pelo aquecimento. Verificou-se, também, que algumas propriedades físicas (cor e cheiro) não eram alteradas após o aquecimento.

Com a finalidade de testar a capacidade da espectroscopia detectar as alterações estruturais conhecidas na auto-oxidação de ácidos graxos insaturados, o ácido oléico foi aquecido em temperatura superior (170°C) e o espectro registrado (Fig. 6).

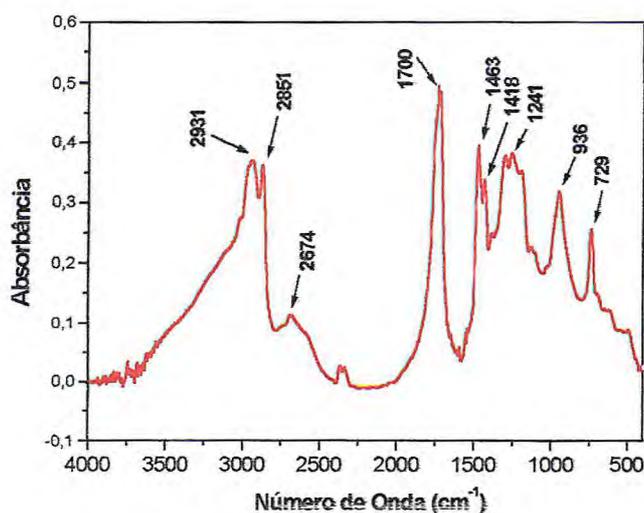


Figura 6 - Espectro de infravermelho do ácido oléico em pastilha de KBr com aquecimento durante 120 minutos a 170°C .

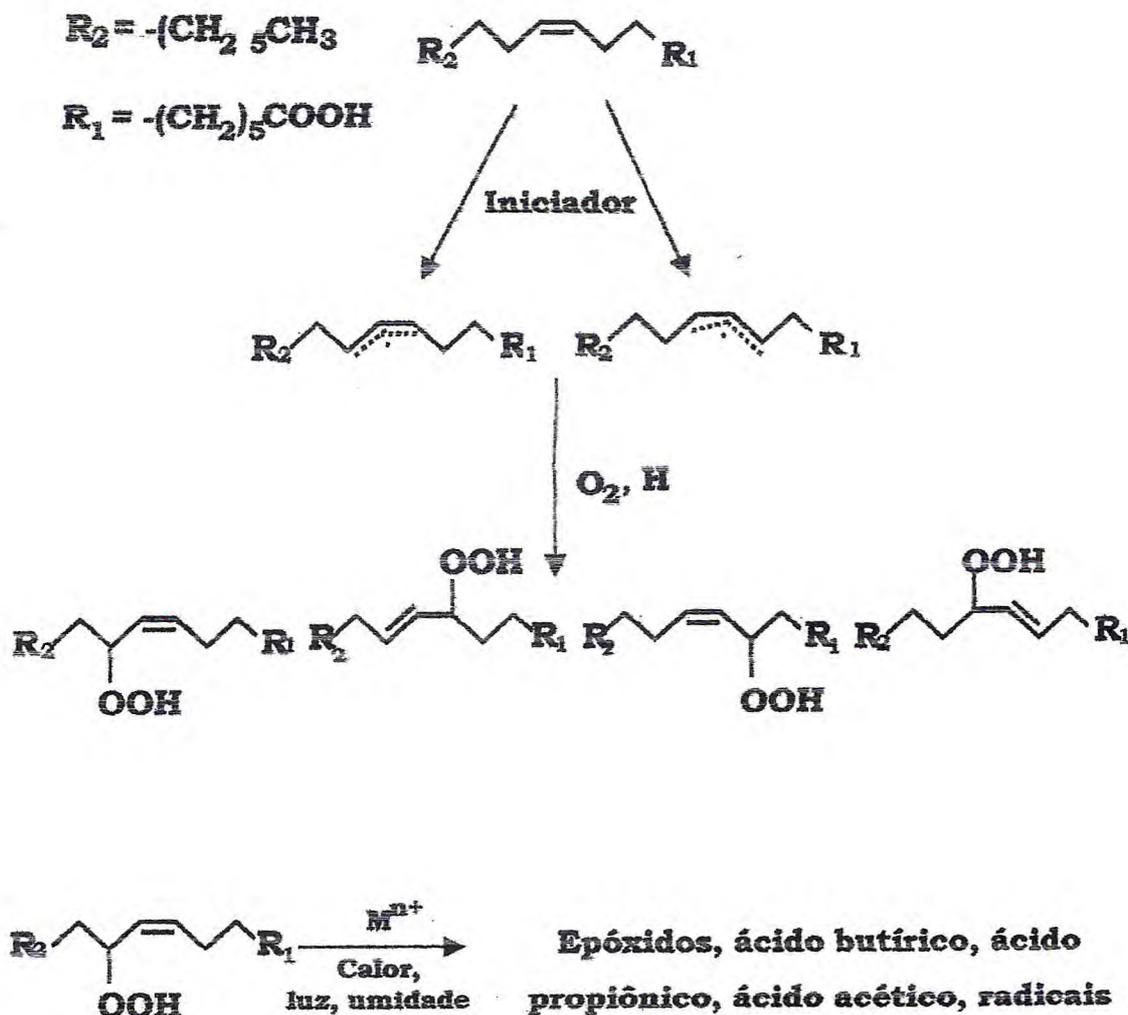
Nestas condições de aquecimento já foram observadas mudanças drásticas na cor e no odor, característicos do ácido oléico. Mudanças foram detectadas também no espectro FT-IR. A banda em torno de $3000 - 3300\text{ cm}^{-1}$ torna-se mais intensa, assim como a região ao redor de $700 - 1500\text{ cm}^{-1}$. A banda em 2931 cm^{-1} torna-se mais larga e o ombro em 3000 cm^{-1} ainda continua presente.

Estas modificações são indicativas da formação de produtos contendo grupamentos OH, por exemplo, peróxidos, na região de $3000 - 3300\text{ cm}^{-1}$. A região de $700 - 1500\text{ cm}^{-1}$ pode estar registrando vibrações C-O-C referentes à formação de epóxidos ($1260 - 1240\text{ cm}^{-1}$)¹⁷⁸, O-O referente a hidroperóxido ($890 - 830\text{ cm}^{-1}$)¹⁷⁸, ou outros produtos contendo oxigênio.

Pelo menos parte das duplas ligações permanece. O estiramento C-H do epóxido, que deveria surgir em $3050 - 3055 \text{ cm}^{-1}$ (179), pode estar encoberto pela larga e intensa banda de O-H. A banda de carbonila (1700 cm^{-1}) parece inalterada.

Ácidos graxos insaturados sofrem auto-oxidação, cuja reatividade depende de vários fatores, dentre os quais: exposição ao ar, calor, luz, traços metálicos e umidade.¹⁸⁰ As moléculas oxigenadas formadas durante a oxidação são referidas como produtos primários de oxidação. Os produtos secundários são moléculas ou fragmentos que resultam da decomposição dos produtos primários de oxidação. Hidroperóxidos e epóxidos são os produtos primários mais comuns. Os hidroperóxidos primários oriundos do ácido oléico permanecem muito mais intactos do que os oriundos da auto-oxidação dos ácidos linoléico e linolênico.¹⁸⁰ A depender das condições experimentais, muitos outros produtos contendo OH podem ser formados. Em meio úmido, por exemplo, podem ser produzidos os ácidos butírico, propiônico e, em maior proporção, o ácido acético como produtos secundários de oxidação de ácidos graxos.¹⁸¹

O Esquema 4 representa o mecanismo de auto-oxidação sofrida pelo ácido oléico.^{162,180-182}



Esquema 4 – Auto-oxidação do ácido oléico.^{162,180-182}

A auto-oxidação do ácido oléico envolve abstração de hidrogênio da posição 9 ou 12 produzindo um radical alílico simples que reage rapidamente com o oxigênio gerando um radical peróxi o qual, após abstração do hidrogênio, produz um dos quatro possíveis hidroperóxidos alílicos apresentados no Esquema 4.

Naz e col.¹⁸⁰ observaram que a produção de hidroperóxidos em óleos contendo ácidos graxos insaturados aumentou na seguinte ordem: aquecimento a 180°C > exposição ao ar e luz > exposição ao ar. A formação de produtos secundários aumentou muito com o aquecimento. Por outro lado, a redução do teor de insaturação já foi significativamente menor.

A estabilidade térmica dos ácidos graxos saturados também foi estudada. O ácido esteárico será utilizado como modelo. Na Figura 7 estão apresentados os espectros para este ácido, antes e depois do aquecimento a 140°C por 4 horas e após o aquecimento a 170°C por 2 horas.

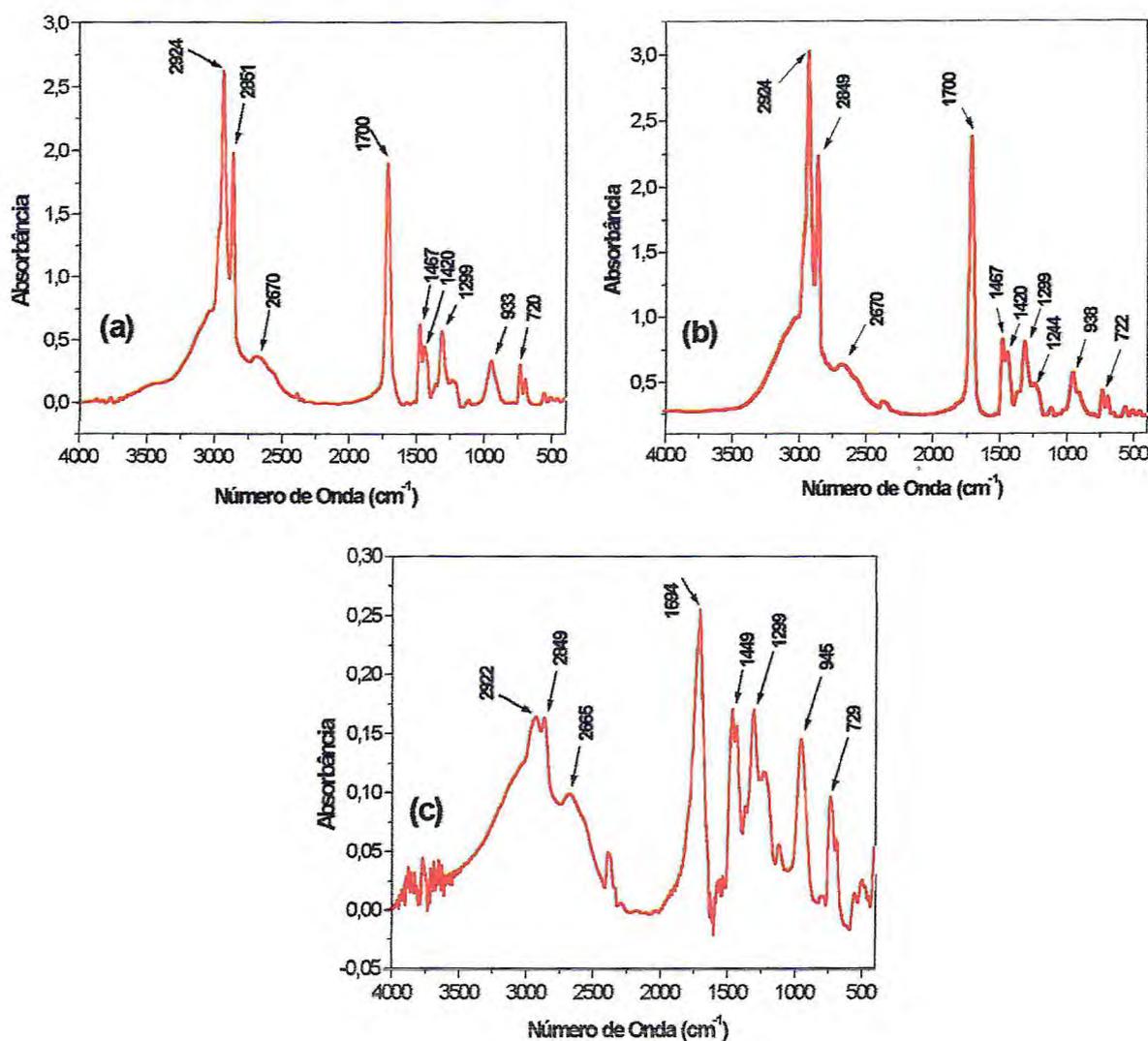


Figura 7 – Espectro de infravermelho do ácido esteárico em pastilha de KBr (a) sem aquecimento (b) com aquecimento durante 4 horas a 140 °C (c) com aquecimento durante 2 horas a 170 °C.

As bandas e as atribuições são semelhantes às observadas para o ácido oléico, exceto para =CH. Não foram observadas alterações espectrais após o aquecimento a 140°C (Figura 7b). No entanto, alterações nas regiões de 3000 – 3300 cm^{-1} e 700 – 1500 cm^{-1} foram detectadas após o

aquecimento a 170°C (Figura 7c). Isto significa que, nestas condições, mesmo o ácido saturado sofre auto-oxidação, mas em menor grau do que a do ácido insaturado (oléico).

4.1.2.2 – Estudo Termogravimétrico - TGA

As curvas da Figura 8 correspondem à TGA e DTG em nitrogênio para os vários ácidos saturados e para um insaturado, o ácido oléico. Observa-se para os ácidos saturados uma perda brusca de massa, com temperaturas de pico na DTG que variam com o número de átomos de carbono. A massa residual é praticamente zero. Curva semelhante foi observada por Shen e col.¹⁸³ O evento registrado refere-se à evaporação do ácido graxo e por esta razão não existe massa residual.

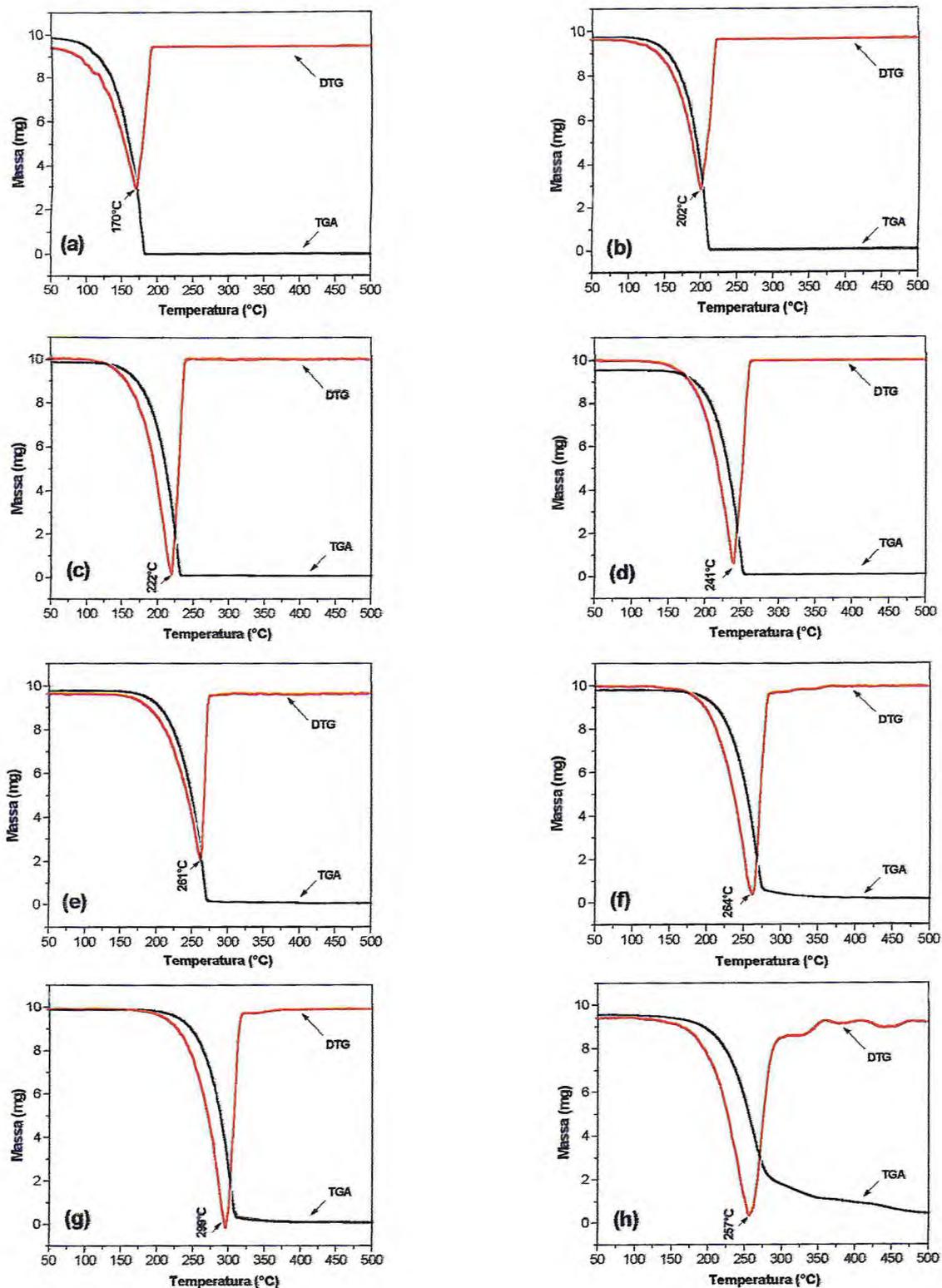


Figura 8 – TGA e DTG a 10 °C/min dos ácidos graxos em atmosfera de nitrogênio:
(a) caprílico, $C_8:0$, (b) cáprico, $C_{10:0}$, (c) láurico, $C_{12:0}$, (d) mirístico, $C_{14:0}$,
(e) palmítico, $C_{16:0}$, (f) esteárico, $C_{18:0}$, (g) araquídico, $C_{20:0}$, (h) oléico,
 $C_{18:1}$.

A curva termogravimétrica do ácido oléico (C_{18:1}) tem um perfil ligeiramente diferente:

- (a) o pico principal é mais largo;
- (b) a perda de massa no final do evento principal não é total;
- (c) aparecem pequenos eventos após 300°C. Isto é indicativo de que ocorrem reações de termo-oxidação do ácido oléico e não apenas um processo físico de evaporação.

As curvas termogravimétricas obtidas em ar sintético para os ácidos caprílico, cáprico, láurico e mirístico (Figura 9 a – d) são semelhantes às obtidas em atmosfera não oxidante (Figura 8 a – d). As curvas referentes aos ácidos palmítico, esteárico e araquídico têm pequenas modificações e a do ácido oléico (Figura 9h) grandes modificações. Surge nitidamente um segundo evento com temperatura de pico em 459°C, indicando a oxidação.

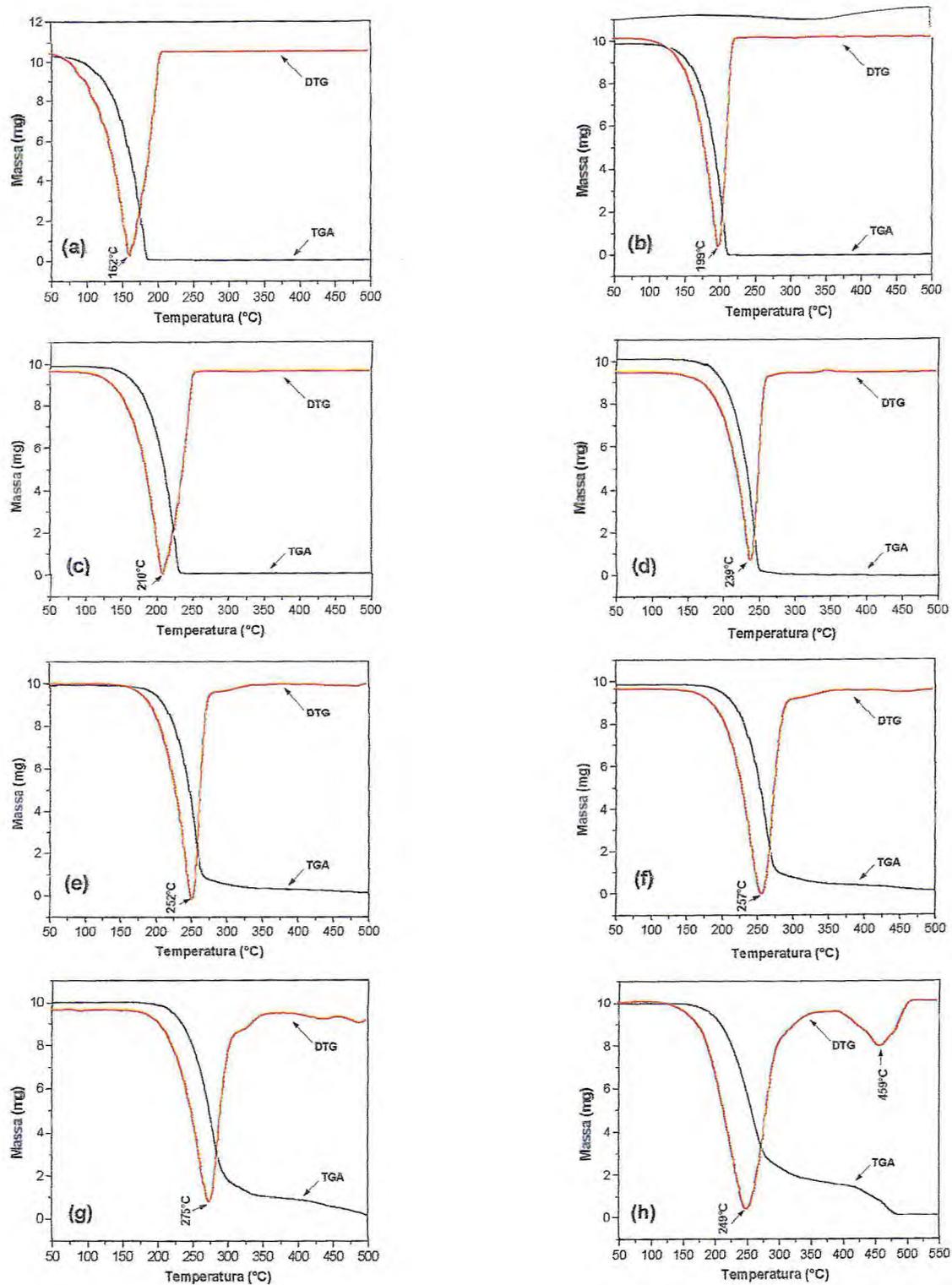


Figura 9 – TGA e DTG a 10 °C/min dos ácidos graxos em atmosfera de ar sintético: (a) caprílico, $C_8:0$, (b) cáprico, $C_{10:0}$, (c) láurico, $C_{12:0}$, (d) mirístico, $C_{14:0}$, (e) palmítico, $C_{16:0}$, (f) esteárico, $C_{18:0}$, (g) araquídico, $C_{20:0}$, (h) oléico, $C_{18:1}$.

A Tabela 9 mostra as temperaturas máximas na DTG para os vários ácidos.

Tabela 9 – Temperaturas máximas (T_{pico}) na DTG dos ácidos graxos a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Ácidos Graxos	Estrutura	em	em ar
		nitrogênio	sintético
		T_{pico} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{pico} ($^{\circ}\text{C}$)
Caprílico (C_8)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	170	162
Cáprico (C_{10})	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	202	199
Láurico (C_{12})	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	222	210
Mirístico (C_{14})	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	241	239
Palmitico (C_{16})	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	261	252
Estearico (C_{18})	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	264	257
Araquídico (C_{20})	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	299	275
Oléico (9- <i>cis</i>) ($\text{C}_{18}:1$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	257	249

Pelos valores apresentados na Tabela 9, observa-se, claramente, que a temperatura de máxima decomposição assume menores valores para a decomposição realizada em atmosfera de ar sintético quando comparada com os valores registrados na decomposição em atmosfera de nitrogênio. Isso pode ser atribuído à participação do oxigênio capaz de promover a oxidação dos ácidos graxos.

4.2 – Efeito de Componentes não Isoprênicos Sobre a Degradação Termo-Oxidativa do Poli(1,4-*cis*-isopreno) Sintético.

4.2.1 – Estudo Espectroscópico na Região do Infravermelho - IV

Os elementos não isoprênicos presentes na BN (proteínas e complexos lipídicos) estão ligados principalmente aos terminais α e ω da cadeia do polímero. A oxidação da borracha natural ocorre na região de ligação dupla para formar produtos oxidativos, os quais consistem

principalmente de hidroperóxidos, ácidos carboxílicos, álcoois, ésteres e outros compostos carbonílicos.¹⁸⁴

O espectro de absorção na região do infravermelho do PIS apresenta uma banda bem definida em torno de 835 cm^{-1} correspondente à vibração $\nu_{C=C}$ da cadeia polimérica. Durante a oxidação do polímero surgem bandas características da formação de hidroperóxidos (ν_{O-OH} , 3450 cm^{-1}) e de grupos carbonílicos ($\nu_{C=O}$, 1720 cm^{-1}) atribuídas à presença de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, e desaparece o pico em 835 cm^{-1} , indicando o consumo das ligações duplas da cadeia. A Figura 10 mostra os espectros do PIS durante sucessivos intervalos de tempo de exposição do polímero ao aquecimento a 140°C , temperatura normalmente usada para acelerar a vulcanização da BN.¹⁸⁵

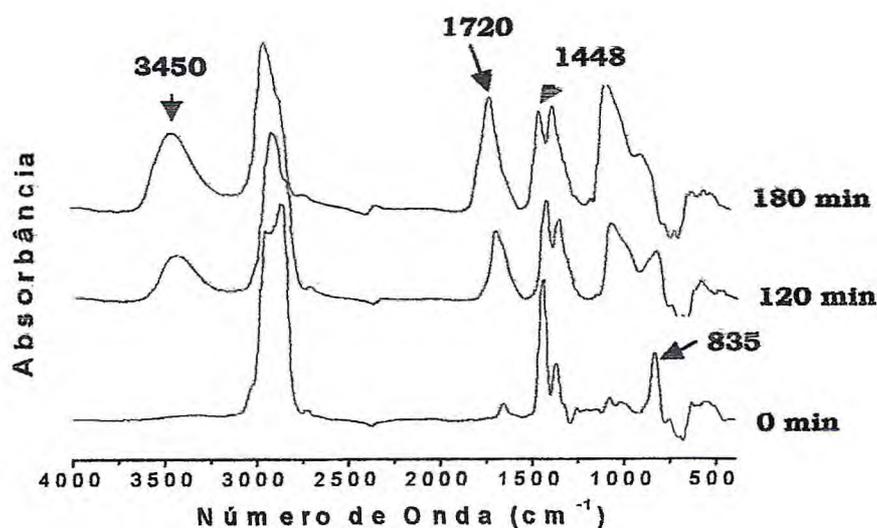


Figura 10 - Espectros de Infravermelho do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético degradado em diferentes tempos.

É observado pela Figura 10 que para um tempo de exposição acima de 180 minutos de aquecimento o PIS havia degradado totalmente, como indicado pelo consumo total aparente de ligação dupla e pelo desaparecimento da banda em 835 cm^{-1} . Esse comportamento foi tomado como referência para se finalizar o tratamento térmico. Estudo realizado por Feitosa e col.¹⁶⁹ revelou que o tempo necessário para o consumo total

de ligação dupla da BN da maniçoba, quando degradada a 140°C, foi da ordem de 340 minutos. Isso mostra que a BN apresenta uma maior resistência à oxidação térmica quando comparada com o PIS. Esse resultado é atribuído à presença de proteínas e grupamentos lipídicos que promovem uma maior estabilidade térmica à borracha natural. Os hidroperóxidos formados durante a degradação termo-oxidativa, provavelmente, são estabilizados por essas espécies não isoprênicas.

A Figura 11 mostra a evolução da absorbância relativa das bandas de 3450, 1720 e 835 cm^{-1} com o tempo de exposição ao aquecimento, no caso do PIS. Uma região inicial pode ser vista onde a mudança na absorbância relativa não acontece. A região subsequente mostra a formação de grupos hidroperóxidos e carbonilas e o consumo concomitante da ligação dupla. Todas as curvas têm um excelente ajuste sigmoidal. A formação de C=O e OOH derivou da quebra de cadeia, cessando quando todo o C=C foi consumido.

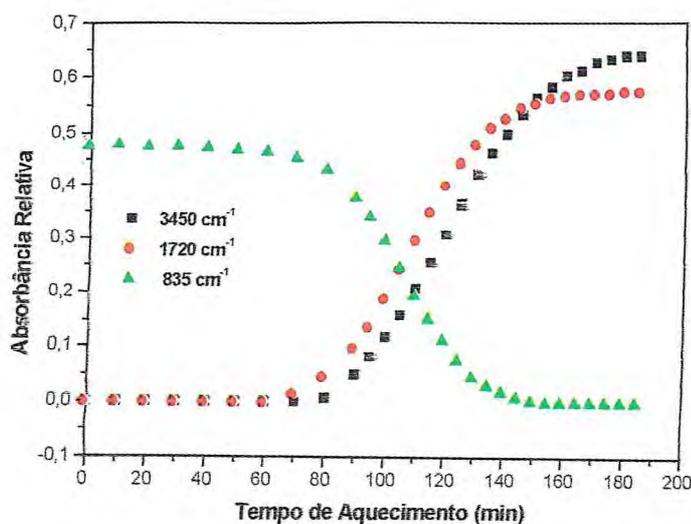


Figura 11 – Evolução da formação de hidroperóxidos, de carbonila e do consumo de dupla ligação durante a oxidação térmica do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético.

A formação de hidroperóxidos e o consumo de ligação dupla, no início da oxidação térmica do poliisopreno, obedecem a uma cinética de primeira ordem.¹⁸⁶ No caso da formação de produtos hidroperóxidos, a

equação mais apropriada é aquela que leva em consideração a absorvância máxima alcançada no final da reação (A_{∞}).¹⁸⁷ A curva relativa à formação de produtos carbonílicos mostra caráter de auto-aceleração e segue uma correlação parabólica ($[C=O] = kt^2$).¹⁸⁶ As equações seguintes foram utilizadas para a determinação do tempo de indução da oxidação térmica (τ_i) e das constantes de velocidade, baseadas em proposição de Rodrigues e Bezerra:¹⁸⁸

Formação de hidroperóxidos:

$$\ln(A_{3450(\infty)} - A_{3450(t)}) = B - k_{OOH} (t - \tau_i) \quad (24)$$

Consumo da ligação dupla:

$$\ln A_{835(t)} = B' - k_{C=C} (t - \tau_i) \quad (25)$$

Formação de carbonila:

$$A_{1720(t)} = B'' + k_{C=O} (t - \tau_i)^2 \quad (26)$$

onde A_{ν} é a absorvância na frequência ν relativa à absorvância em 1448 cm^{-1} , A_t é a absorvância no tempo de aquecimento t , τ_i é um tempo de indução, os parâmetros k_{OOH} , $k_{C=C}$, $k_{C=O}$ são, respectivamente, as constantes de velocidade aparente para a formação de hidroperóxidos, consumo da ligação dupla do PIS e formação de carbonila, e os parâmetros B , B' , B'' são constantes. A banda de 1448 cm^{-1} foi usada como um padrão interno para calcular as relações de absorvância,^{170,171} já que esta não é alterada ao longo da reação e está relacionada à ligação C-H da cadeia do polímero.

Aplicando-se o tratamento matemático aos dados fornecidos pelas curvas sigmoidais apresentadas na Figura 11, obtêm-se as constantes de velocidade aparente (k) e os tempos de indução da reação (τ_i). A Figura 12 é apresentada como exemplo da sistemática adotada para os cálculos de k e τ_i , no caso do PIS puro. A constante de velocidade aparente (k) pode ser

determinada diretamente pela inclinação das retas. Os tempos de indução (τ_i) podem ser calculados pelas equações 24, 25 e 26.

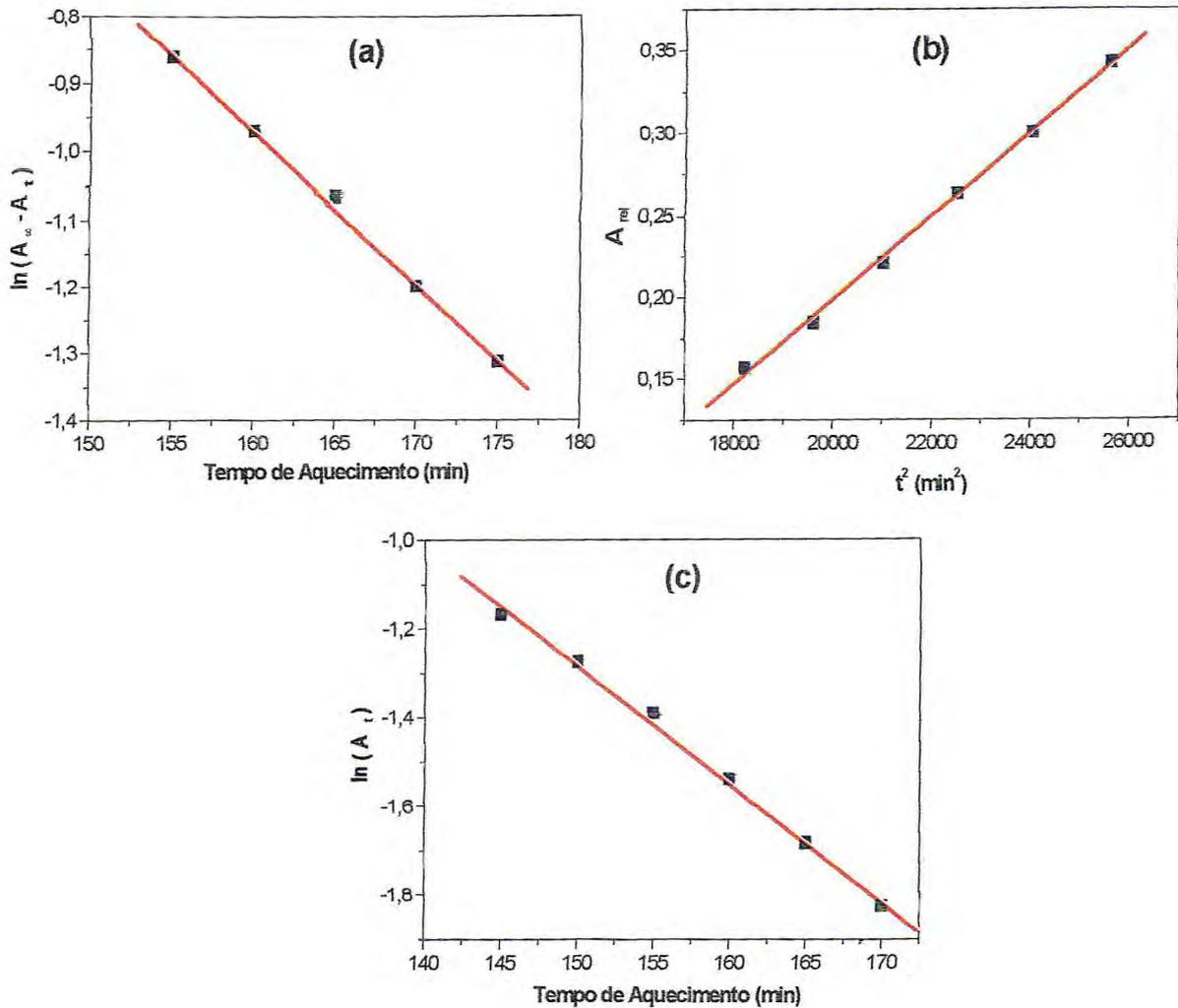


Figura 12 – Representação da sistemática de cálculo aplicada para determinação dos parâmetros cinéticos da degradação termo-oxidativa do PIS. (a) banda em 3450 cm^{-1} , (b) banda em 1720 cm^{-1} , (c) banda em 835 cm^{-1} .

A Tabela 10 apresenta os parâmetros cinéticos da degradação do PIS na presença do material antioxidante bruto (MAB), oriundo da coagulação da borracha natural da maniçoba e das misturas dos ácidos oléico e palmítico (razão 2:1), bem como destes ácidos separados.

Tabela 10 - Parâmetros cinéticos da degradação termo-oxidativa do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético a 140°C na ausência e na presença de 0,1% de MAB e de alguns ácidos graxos separados.

PIS	τ (min)				Constante aparente de velocidade		
	OOH	C=O	C=C	$\tau_{\text{méd}}^{\text{e}}\text{io}$	$k_{\text{OOH}} \times 10^2$ (min ⁻¹)	$k_{\text{C=O}} \times 10^5$ (min ⁻²)	$k_{\text{C=C}} \times 10^2$ (min ⁻¹)
Puro	99	95	89	94 ± 7	3,7 ± 0,2	4,3 ± 0,6	3,0 ± 0,5
+ MAB	174	161	130	171 ± 12	2,5 ± 0,8	0,6 ± 0,01	1,6 ± 0,1
+ Olei/Palm naturais	153	136	119	136 ± 12	1,6 ± 0,1	1,9 ± 0,2	1,7 ± 0,2
+ Olei/Palm comerciais	134	120	126	127 ± 6	3,1 ± 0,2	3,6 ± 0,3	3,8 ± 0,5
+ Palmítico	146	124	135	135 ± 8	2,9 ± 0,2	3,2 ± 0,1	3,3 ± 0,1
Oléico	110	93	100	101 ± 9	4,0 ± 0,1	3,8 ± 0,9	3,4 ± 0,1

Feitosa e col.¹⁶⁹ comprovaram a ação antioxidante de materiais não isoprênicos sobre a degradação térmica da BN da maniçoba a 140°C. Seus resultados estão apresentados na Tabela 11 para estudo comparativo com a ação desses materiais sobre a degradação térmica do PIS. Para melhor comparação, os parâmetros cinéticos estão expressos em termos relativos, sempre comparados ao polímero na ausência dos vários materiais, referidos como parâmetro (o).

Tabela 11 - Valores relativos dos parâmetros cinéticos relativos à degradação térmica do PIS e da BN da maniçoba a 140°C, na presença de 0,1% de materiais não isoprênicos.

Amostras	Parâmetros Cinéticos			
	t_i/t_{i0}	$k_{OOH(0)}/k_{OOH}$	$k_{C=O(0)}/k_{C=O}$	$k_{C-C(0)}/k_{C-C}$
PIS + MAB	1,8 ± 0,2	1,5 ± 0,5	7,2 ± 0,9	1,9 ± 0,4
BN + MAB	4,6 ± 0,4	5,7 ± 0,8	32,0 ± 4	10,0 ± 2
PIS + Oléi/Pal nat.	1,5 ± 0,2	2,3 ± 0,3	2,7 ± 0,2	1,8 ± 0,4
PIS + Oléi/Pal comerc.	1,4 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,2 ± 0,2	0,8 ± 0,2
BN + Oléi/Pal nat.	4,6 ± 0,4	2,3 ± 0,3	5,9 ± 0,8	1,5 ± 0,4
BN + Oléi/Pal comerc.	3,9 ± 0,6	3,0 ± 0,3	7,7 ± 1,3	2,9 ± 0,2
PIS + Palm. comerc.	1,4 ± 0,2	1,3 ± 0,1	1,3 ± 0,2	0,9 ± 0,2
PIS + Oléico comerc.	1,1 ± 0,2	0,9 ± 0,1	1,1 ± 0,5	0,9 ± 0,2

Os dados apresentados nas Tabelas 10 e 11 revelam que a presença de 0,1% do MAB no PIS elevou o tempo de indução de 1,8 vezes, enquanto na BN da maniçoba, de acordo com Feitosa e col.¹⁶⁹, o aumento foi de 4,6 vezes. As constantes de velocidade de formação de hidroperóxidos e de carbonilas e consumo de ligação dupla para a degradação do PIS foram da ordem de 1,5; 7,2 e 1,9 vezes menores, respectivamente, quando comparadas ao PIS puro. A diminuição das constantes de velocidade foi mais efetiva para o caso da borracha natural da maniçoba. Observa-se, então, que a ação estabilizadora do MAB é mais forte sobre a borracha natural. Este efeito pode ser devido à ação sinérgica do MAB com outros componentes não isoprênicos da própria estrutura da BN.

A presença de 0,1% da mistura natural (oriunda do MAB da BN da maniçoba) dos ácidos oléico e palmítico no PIS elevou o tempo de indução da degradação em torno de 1,5 vezes. Todas as constantes de velocidade foram reduzidas. A ação mais pronunciada da mistura natural dos ácidos sobre a BN pode estar relacionada à presença dos grupos terminais na BN. O efeito sobre a degradação do PIS da mistura dos ácidos

oléico/palmitico (2:1), de origem comercial, embora apresente uma tendência à inibição da degradação, é inferior ao da mistura natural.

A ação de 0,1% da mistura dos ácidos oléico e palmitico, de origem natural, sobre a degradação da BN é, em média, semelhante àquela observada com os ácidos de origem comercial. Com o PIS, o efeito dos ácidos de origem natural é mais intenso.

A adição da mistura de ácidos comerciais sobre a BN provocou efeito estabilizante aproximadamente duas vezes maior do que sobre o PIS. A interação destes ácidos com componentes não isoprênicos, provavelmente, ácidos graxos ligados ou livres, ou com metais contidos na BN pode ser uma explicação para a diferença constatada.

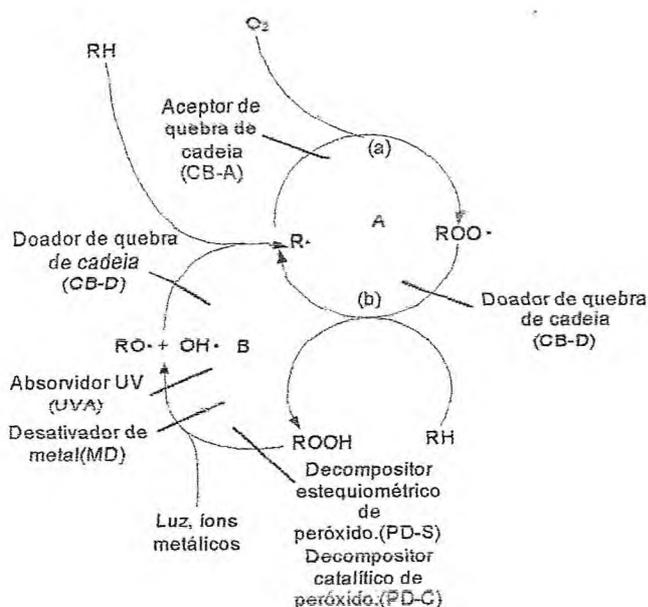
Comparando a ação dos ácidos separados, oléico e palmitico, sobre a degradação do PIS, observa-se que o efeito sobre o tempo de indução é mais pronunciado com a adição do ácido palmitico. O tempo de indução, τ_i , para o PIS em presença do ácido oléico está dentro da margem de erro do valor para o PIS puro. Os valores das constantes de velocidade para o PIS com adição de ácido palmitico são, em média, inferiores ao do PIS puro. Os referentes ao ácido oléico são semelhantes aos do PIS.

O ácido palmitico, na concentração de 0,1%, parece exercer efeito estabilizante da oxidação do PIS. O ácido oléico parece não exercer ação significativa na concentração utilizada.

A ação do ácido palmitico pode ser causada pelos seguintes efeitos sobre a degradação do PIS:

- a) proteção da borracha por barreira do ácido migrado para a superfície (eflorescência);
- b) alteração na organização ou mobilidade das cadeias do PIS acarretando menor penetração do oxigênio;
- c) formação de agregados do ácido dificultando a penetração do oxigênio e saída de produtos da oxidação do PIS;
- d) seqüestro de radicais RO_2^{\cdot} , R^{\cdot} ou RO^{\cdot} , onde R é o poliisopreno;

e) alteração no mecanismo de reação de degradação do PIS por interação ou reação do ácido graxo com intermediários não radiculares, por exemplo, com ROOH como mostra o esquema 5.



Esquema 5 – Mecanismo de ação antioxidante.⁶³

4.2.2 – Estudo de Análise Termogravimétrica – TGA

Análise termogravimétrica foi realizada com o PIS na ausência e na presença de 1% do MAB e da mistura dos ácidos oléico e palmítico (razão 2:1). A Figura 13 apresenta os eventos térmicos presentes na degradação do PIS em atmosfera de nitrogênio e em ar sintético.

Durante a decomposição térmica do PIS foi verificado que a reação acontece em três etapas. A curva de termogravimetria derivativa, DTG, apresenta picos relacionados com esses eventos. A temperatura de decomposição máxima para o PIS, em atmosfera de nitrogênio e em ar sintético, é observada em torno de 362°C.

A decomposição em ar sintético é uma reação de degradação termo-oxidativa. Ao lado de um pronunciado pico de degradação que aparece em torno de 363°C na curva de DTG, há outros picos em 432°C e 476°C, que podem indicar que a reação não é simples.¹⁸⁹

Observa-se pela DTG, que o segundo evento em torno de 432°C só aparece mais intenso e deslocado para maior temperatura quando a reação acontece em ar sintético. Verifica-se, também, uma maior intensidade no terceiro evento, aproximadamente em 476°C. A ocorrência desses picos indica a formação de produtos intermediários termicamente estáveis.¹⁹⁰⁻¹⁹² Isso está associado a uma maior possibilidade de interação do oxigênio com os produtos da degradação do polímero.

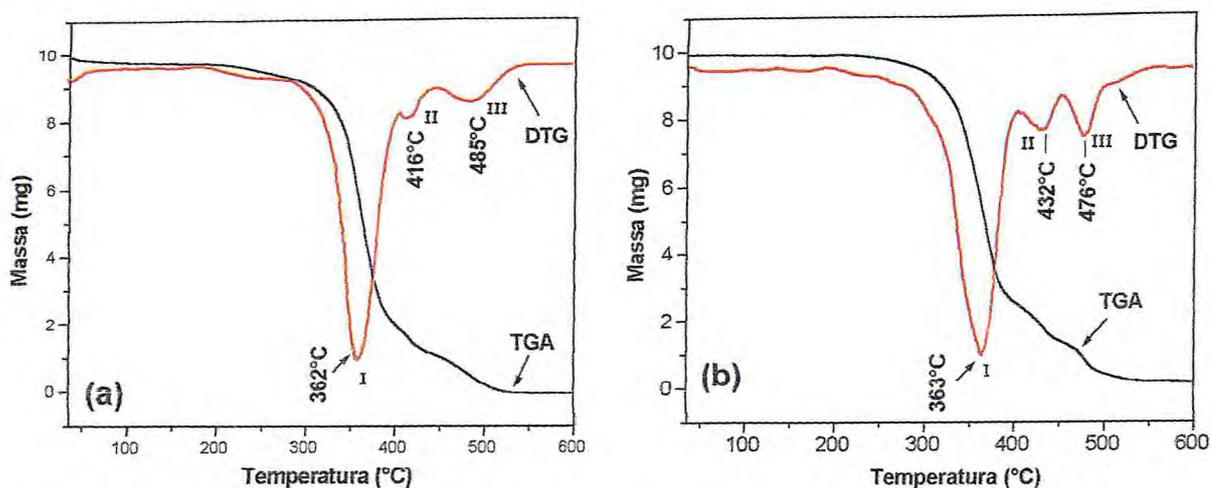
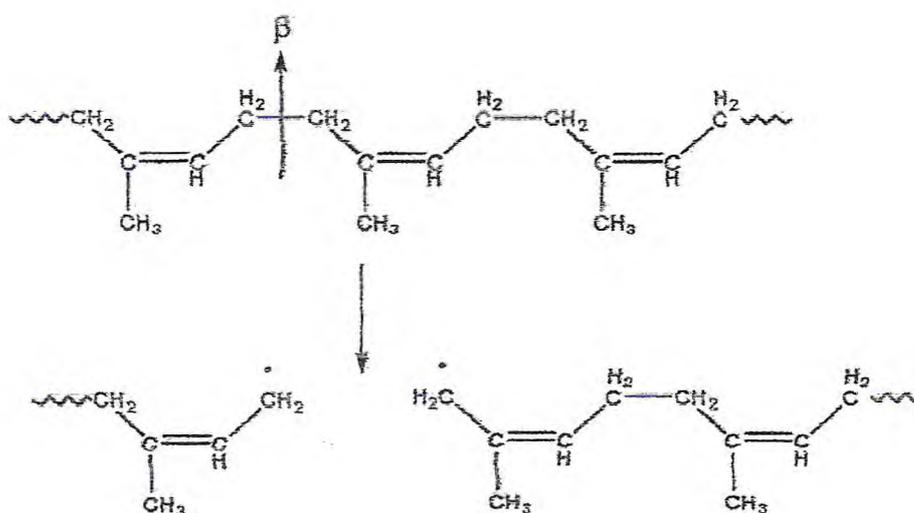


Figura 13 - TGA e DTG a 10°C/min do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético em atmosfera de nitrogênio (a) e em ar sintético (b).

Estudos de TGA, concernentes ao comportamento de elastômeros durante a degradação termo-oxidativa¹⁹³, revelam que a perda de massa é mínima até 380°C e torna-se significativa em 550°C, suportando que o processo destrutivo acompanhado pela modificação da cadeia ocorre na faixa de temperatura de 400 a 500°C.

No processo de pirólise do poli(1,4-*cis*-isopreno) em baixa temperatura (330°C), os maiores produtos são o isopreno (9,1%) e o dipenteno (53,6%), expressando a depolimerização.¹⁹⁴ Em temperatura mais elevada há maior produção de hidrocarbonetos de cadeias curtas, indicando o processo de decomposição, especialmente a produção de compostos aromáticos que aumentam com o aumento da temperatura.¹⁹⁵

O Esquema 6 mostra a estrutura do poli(1,4-*cis*-isopreno) e a cisão β .¹⁹⁶ Comparando a estrutura do poli(1,4-*cis*-isopreno) e dos produtos obtidos por Py-GC, os autores^{194,195,197,198} concluíram que os produtos mais abundantes do processo de pirólise, tais como dipenteno e isopreno, são formados pela cisão na posição β com relação à dupla ligação da cadeia. Geralmente, é aceito que a cisão β é muito mais favorável devido à baixa energia de dissociação da ligação, levando à formação dos dois radicais alílicos (I) e (II). A produção de dipenteno é maior do que a de isopreno em temperaturas baixas onde os radicais alílicos estão propensos a formar anéis de seis membros.^{194,199,200}



Esquema 6 - Estrutura do poli(1,4-*cis*-isopreno) e a cisão β .¹⁹⁶

A Figura 14 apresenta os eventos térmicos ocorridos durante a decomposição do PIS na presença de 1% do MAB em atmosfera de nitrogênio e em ar sintético. Observa-se que, mesmo em atmosfera inerte de nitrogênio, a decomposição do polímero na presença do material antioxidante não ocorre em uma única etapa. Um evento significativo em torno de 495°C aparece, indicativo de produtos estáveis gerados na degradação.

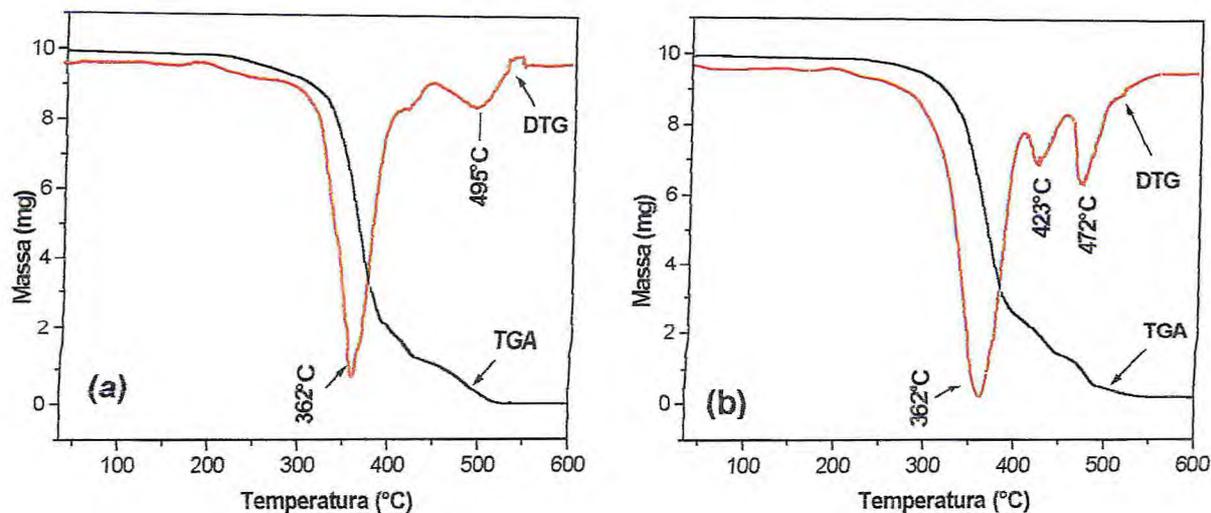


Figura 14 – TGA e DTG a 10°C/min do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético na presença de 1% do MAB: (a) em atmosfera de nitrogênio e (b) em ar sintético.

A Tabela 12 apresenta os valores da temperatura de máxima decomposição durante a degradação térmica do PIS na ausência e na presença de 1% do MAB e da mistura dos ácidos oléico e palmítico, de origem natural e comercial, numa taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio e em ar sintético.

Tabela 12 – Temperaturas do pico principal (T_{pico}) da DTG e a correspondente perda de massa do PIS na presença de 1% do MAB e da mistura dos ácidos graxos oléico e palmítico (2:1) em atmosfera de nitrogênio e em ar sintético com fluxo de 10°C/min.

Amostra	nitrogênio		ar sintético	
	T_{pico} (°C)	Perda de massa (%)	T_{pico} (°C)	Perda de massa (%)
PIS	362	47,6	363	45,7
+ MAB	362	48,8	362	44,4
+ Olei/Palm naturais	361	46,0	370	49,2
+ Olei/Palm comerciais	362	44,4	362	47,5

Observa-se, pelos resultados apresentados, que a presença do MAB não afeta o valor do pico de decomposição máxima do PIS em nenhum dos

casos. Esse mesmo efeito é verificado para o caso da mistura dos ácidos comerciais no PIS. Um resultado surpreendente foi verificado pela presença da mistura natural dos ácidos no PIS durante a decomposição em ar sintético. Observou-se que houve um deslocamento positivo da temperatura de máxima decomposição para 370°C.

A cinética de degradação térmica foi acompanhada pelo cálculo da energia de ativação aplicando-se o método de Ozawa¹⁷³, o qual consiste em obter o gráfico de $\log \beta$ versus $1/T$ e daí usar a equação $E_a = 2,3 \times B \times R$. Onde β é a taxa de aquecimento, T a temperatura absoluta, B é o coeficiente angular da reta obtida e R a constante universal dos gases.

Observa-se na Figura 15 que as energias de ativação do PIS em atmosfera de nitrogênio são superiores às que em ar sintético. No primeiro caso, a degradação é térmica e no segundo, termo-oxidativa.

Na reação térmica em atmosfera de nitrogênio o MAB exerceu um efeito estabilizante ao PIS. Em atmosfera de ar sintético, o MAB provocou uma desestabilização no polímero. Os valores das energias de ativação da degradação foram menores para a decomposição em ar sintético.

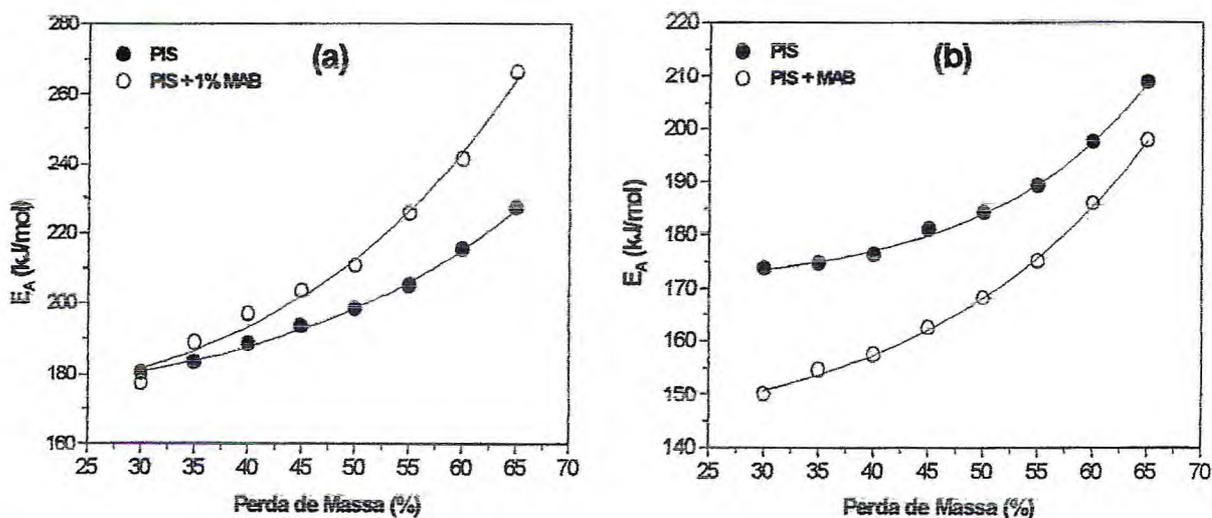


Figura 15 - Energia de ativação da degradação térmica do PIS na ausência e na presença de 1% do MAB: (a) em atmosfera de nitrogênio (b) em ar sintético.

Observa-se, ainda, pela Figura 15 que a decomposição térmica do PIS na presença de 1% do MAB é inibida quando a reação se processa em atmosfera de nitrogênio e em ar sintético, um efeito contrário. Esse efeito provocado pelo MAB na decomposição do PIS em atmosfera de ar sintético é atribuído à presença de produtos da degradação do próprio MAB gerados nessa faixa de temperatura ($T > 300^{\circ}\text{C}$). Estes produtos, e não o MAB, é que estariam provocando a desestabilização do sistema.

4.3 - Efeito de Ácidos Graxos sobre a Degradação Termo-Oxidativa do PIS

4.3.1 - Estudo Espectroscópico na Região do Infravermelho - IV

4.3.1.1 - Efeito do Tamanho da Cadeia dos Ácidos Graxos Saturados

Para esclarecer o efeito verificado pela presença do 0,1% de ácido palmítico sobre a degradação do PIS, outros ácidos saturados de diferentes tamanhos de cadeia foram estudados.

A Figura 16 apresenta a evolução das bandas de formação de hidroperóxidos, carbonilas e consumo de ligação dupla do PIS na presença de 0,1% de alguns ácidos graxos, incluindo o ácido palmítico. Observa-se que as curvas seguem o mesmo comportamento apresentado pela degradação do PIS na ausência desses ácidos. Verifica-se, no entanto, um deslocamento das bandas para tempos superiores ao apresentado pelo polímero na ausência dos ácidos. Isto confirma o que já havia sido observado com o ácido palmítico: efeito estabilizante da degradação térmica do PIS.

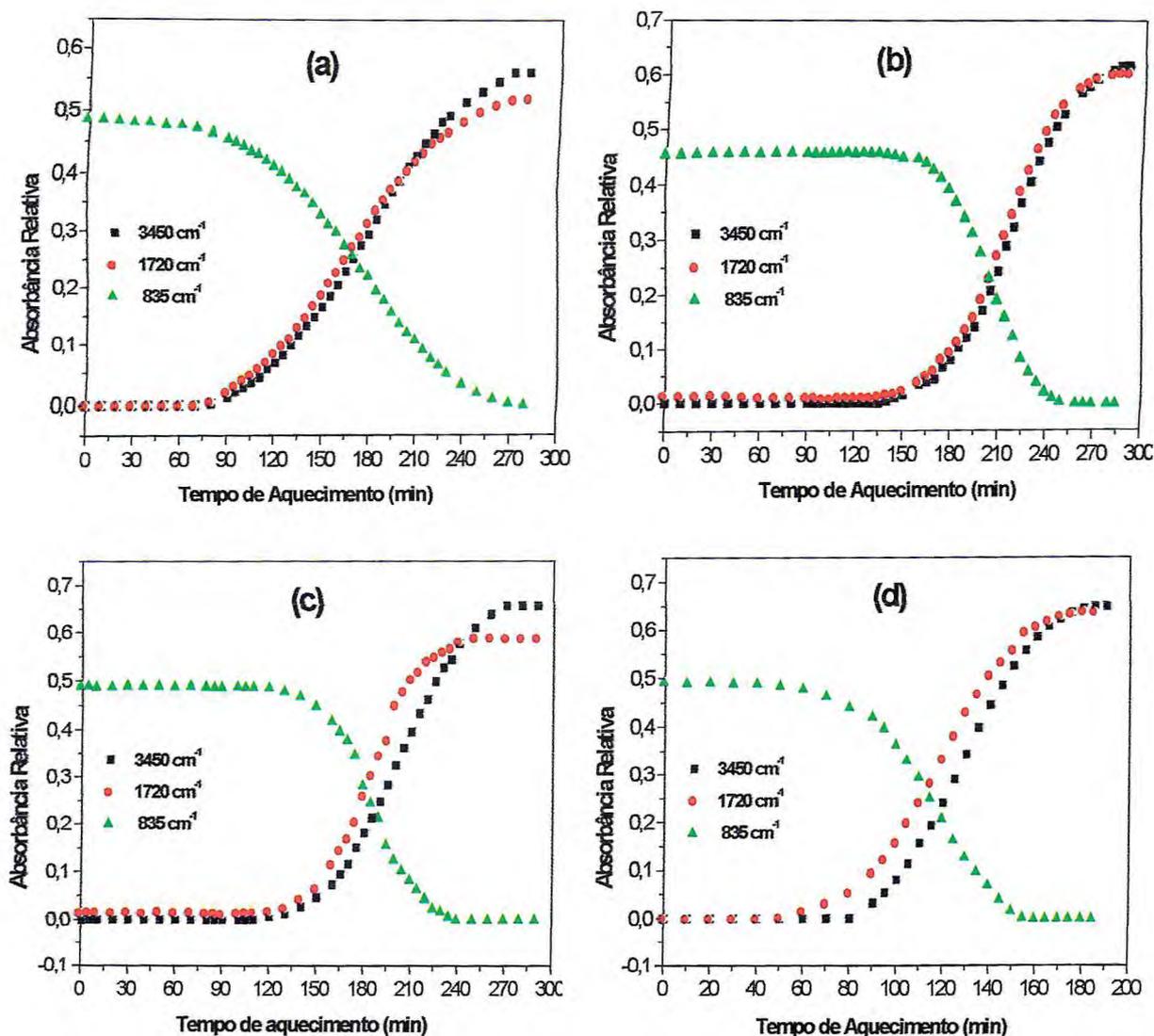


Figura 16 – Evolução da formação de hidroperóxidos, de carbonila e do consumo de dupla ligação durante a oxidação térmica do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético + 0,1% de ácidos graxos: (a) ácido caprílico-C₈, (b) ácido mirístico-C₁₄, (c) ácido palmítico-C₁₆, (d) ácido esteárico-C₁₈.

A partir das curvas e fazendo-se uso das equações 24 a 26 (página 70) os parâmetros cinéticos (τ_i e k) foram determinados (Tabela 13). Como os tempos de indução referentes à formação de hidroperóxidos (τ_{OOH}), à formação de carbonila ($\tau_{C=O}$) e ao consumo de ligações duplas ($\tau_{C=C}$) apresentam valores próximos, pode-se considerar, para cada sistema, a média desses valores como o tempo de indução da oxidação térmica como um todo.

Tabela 13 - Parâmetros cinéticos da degradação térmica oxidativa do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético a 140°C na ausência e na presença de 0,1% de ácidos graxos saturados.

PIS	τ_i (min)				Constante aparente de velocidade		
	OOH	C=O	C=C	$\tau_{\text{média}}$	$k_{\text{OOH}} \times 10^2$ (min^{-1})	$k_{\text{C=O}} \times 10^5$ (min^{-2})	$k_{\text{C=C}} \times 10^2$ (min^{-1})
Puro	99	95	89	94 ± 7	$3,7 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,6$	$3,0 \pm 0,5$
+ Caprílico (C ₈)	109	95	104	103 ± 6	$3,4 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,1$
+ Láurico (C ₁₂)	123	110	117	117 ± 10	$3,2 \pm 0,3$	$3,7 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,1$
+ Mirístico (C ₁₄)	140	124	137	134 ± 7	$3,0 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,1$
+ Palmítico (C ₁₆)	146	124	135	135 ± 8	$2,9 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,1$
+ Esteárico (C ₁₈)	110	91	104	102 ± 7	$2,7 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,1$
+ Araquídico (C ₂₀)	107	95	103	102 ± 5	$2,4 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,1$

Os valores referentes aos tempos de indução da degradação do PIS na presença de 0,1% dos ácidos caprílico, esteárico e araquídico indicam que tais ácidos não exercem um efeito significativo sobre a degradação do polímero nesta concentração. Apesar destes ácidos não retardarem o início da degradação, eles diminuem a sua velocidade de reação, uma vez iniciada, em especial a velocidade de formação de hidroperóxido (k_{OOH}) e de carbonila ($k_{\text{C=O}}$). A velocidade de quebra de dupla ligação ($k_{\text{C=C}}$) não parece ser afetada nesta concentração de ácido graxo. O efeito dos ácidos graxos sobre o τ_i não varia diretamente com o tamanho da cadeia.

Observa-se que os ácidos mirístico e palmítico, os quais apresentam 14 e 16 átomos de carbono na sua cadeia, respectivamente, são aqueles que exercem maior efeito retardador do início da degradação. Os ácidos com número de átomos de carbono menor do que 14 e maior do que 16 apresentam menores tempos de indução.

O ácido de maior cadeia, no caso o araquídico, apresenta uma redução na constante de velocidade k_{OOH} de aproximadamente 35% em relação ao PIS puro (1,5 vezes menor). Todos os demais ácidos usados apresentaram uma diminuição na constante de velocidade de formação de hidroperóxidos. Esses valores apresentaram uma tendência de diminuição com o tamanho do ácido. Comportamento semelhante foi verificado para os valores referentes à formação de carbonila. As variações na constante de velocidade de consumo de ligação dupla estão dentro da margem de erro e parecem não variar com o tamanho da cadeia.

O efeito sobre os tempos de indução da reação e sobre as constantes de velocidade de formação de grupos hidroperóxidos e carbonilas indica que os ácidos graxos saturados exercem um papel inibidor da oxidação térmica do PIS. O fato de a dependência entre τ_i e o tamanho da cadeia do ácido graxo ser diferente da dependência entre as constantes de velocidade e o tamanho da cadeia sugere que a ação estabilizante envolve mais de um mecanismo além dos citados anteriormente.

4.3.1.2 – Efeito da Concentração dos Ácidos Graxos Saturados

A Tabela 14 apresenta os valores dos parâmetros cinéticos da degradação térmica oxidativa do PIS na presença de 0,5% dos ácidos graxos.

Tabela 14 - Parâmetros cinéticos da degradação térmica oxidativa do poli(1,4-cis-isopreno) sintético a 140°C na ausência e na presença de 0,5% de ácidos graxos saturados.

PIS	α (min)				Constante aparente de velocidade		
	OOH	C=O	C=C	$\tau_{\text{médio}}$	$k_{\text{OOH}} \times 10^2$ (min ⁻¹)	$k_{\text{C=O}} \times 10^5$ (min ⁻²)	$k_{\text{C=C}} \times 10^2$ (min ⁻¹)
Puro	99	95	89	94 ± 7	3,7 ± 0,2	4,3 ± 0,6	3,0 ± 0,5
+ Caprílico (C ₈)	111	104	106	107 ± 10	3,0 ± 0,2	3,5 ± 0,2	3,0 ± 0,1
+ Láurico (C ₁₂)	127	118	124	123 ± 4	2,9 ± 0,2	3,2 ± 0,1	2,9 ± 0,2
+ Mirístico (C ₁₄)	148	132	144	142 ± 7	2,7 ± 0,1	3,0 ± 0,1	2,9 ± 0,2
+ Palmítico (C ₁₆)	152	125	141	139 ± 10	2,6 ± 0,1	2,8 ± 0,1	3,0 ± 0,2
+ Estearico (C ₁₈)	109	103	105	106 ± 4	2,4 ± 0,1	2,5 ± 0,4	2,9 ± 0,3
+ Araquídico (C ₂₀)	112	103	108	108 ± 7	2,3 ± 0,1	2,1 ± 0,4	3,0 ± 0,1

Analisando os valores apresentados na Tabela 14, verifica-se um aumento significativo no tempo de indução da reação. Observa-se, também, que os ácidos mirístico e palmítico apresentam um efeito maior do que os demais nessa concentração: o tempo de indução sofreu um aumento de 1,5 vezes. O efeito desses ácidos no sistema parece ser semelhante. As constantes de velocidade de formação de hidroperóxido e de carbonila guardam um comportamento semelhante ao que foi apresentado anteriormente para uma concentração de 0,1%. Porém, os

seus valores diminuíram com o aumento da concentração do ácido, o que pode ser um indicativo de que o efeito estabilizante dos ácidos graxos saturados seja dependente da concentração deles no sistema. A Tabela 15 apresenta esses valores para uma concentração de 1% dos ácidos graxos no PIS.

Tabela 15 - Parâmetros cinéticos da degradação térmica oxidativa do poli(1,4-cis-isopreno) sintético a 140°C na ausência e na presença de 1% de ácidos graxos saturados.

PIS	τ (min)				Constante aparente de velocidade		
	OOH	C=O	C=C	τ_m	$k_{OOH} \times 10^2$ (min^{-1})	$k_{C=O} \times 10^5$ (min^{-2})	$k_{C=C} \times 10^2$ (min^{-1})
Puro	99	95	89	94 ± 7	3,7 ± 0,2	4,3 ± 0,6	3,0 ± 0,5
+ Caprílico (C ₈)	108	104	106	106 ± 9	2,8 ± 0,2	2,7 ± 0,3	2,8 ± 0,1
+ Láurico (C ₁₂)	133	121	123	126 ± 8	2,6 ± 0,1	2,5 ± 0,1	2,7 ± 0,3
+ Mirístico (C ₁₄)	161	147	156	155 ± 10	2,5 ± 0,1	2,3 ± 0,4	2,8 ± 0,4
+ Palmítico (C ₁₆)	153	139	143	145 ± 12	2,3 ± 0,3	2,1 ± 0,1	2,7 ± 0,2
+ Estearico (C ₁₈)	114	103	111	109 ± 10	2,2 ± 0,2	2,0 ± 0,3	2,8 ± 0,5
+ Araquídico (C ₂₀)	114	106	112	111 ± 8	2,0 ± 0,1	1,7 ± 0,2	2,8 ± 0,1

Pode-se observar pela Tabela 15 que a concentração do ácido exerce efeito significativo sobre a degradação termo-oxidativa do poliisopreno, uma vez que o tempo de indução da reação sofre um aumento para todos os ácidos e as constantes de velocidade de formação de hidroperóxido e de carbonila diminuem. Observa-se que nessa concentração a constante de velocidade de consumo de ligação dupla assumiu um valor constante para o PIS na presença de ácidos graxos saturados e muito próximo do valor apresentado pelo PIS na ausência dos ácidos. Os ácidos mirístico e

palmitico, novamente, mostraram um efeito mais pronunciado em relação aos demais, elevando o tempo de indução de, aproximadamente, 1,7 e 1,5 vezes, respectivamente. Para uma concentração ainda maior, como 2%, o efeito estabilizante aumenta e segue um comportamento semelhante aos apresentados para as demais concentrações, como está apresentado na Tabela 16.

Tabela 16 - Parâmetros cinéticos da degradação térmica oxidativa do poli(1,4-cis-isopreno) sintético a 140°C na ausência e na presença de 2% de ácidos graxos saturados.

PIS	τ_i (min)				Constante aparente de velocidade		
	OOH	C=O	C=C	$\tau_{\text{médio}}$	$k_{\text{OOH}} \times 10^2$ (min^{-1})	$k_{\text{C=O}} \times 10^5$ (min^{-2})	$k_{\text{C=C}} \times 10^2$ (min^{-1})
Puro	99	95	89	94 ± 7	3,7 ± 0,2	4,3 ± 0,6	3,0 ± 0,5
+ Caprílico (C ₈)	120	102	117	114 ± 8	2,5 ± 0,2	2,4 ± 0,3	2,2 ± 0,1
+ Láurico (C ₁₂)	141	127	136	135 ± 5	2,3 ± 0,1	2,1 ± 0,1	2,2 ± 0,1
+ Mirístico (C ₁₄)	165	155	158	158 ± 12	2,2 ± 0,1	1,9 ± 0,1	2,1 ± 0,1
+ Palmitico (C ₁₆)	158	136	147	147 ± 8	2,0 ± 0,3	1,8 ± 0,1	2,1 ± 0,1
+ Estearico (C ₁₈)	134	115	132	127 ± 10	1,8 ± 0,1	1,6 ± 0,2	2,1 ± 0,4
+ Araquídico (C ₂₀)	124	113	120	119 ± 4	1,7 ± 0,1	1,3 ± 0,1	2,2 ± 0,2

Observando os valores do tempo de indução, para todas as concentrações dos ácidos, verifica-se que os ácidos mirístico e palmítico são os que exercem um maior efeito. Verifica-se, também, que o retardamento da reação aumenta com a concentração para todos os ácidos. O tempo de indução da degradação termo-oxidativa do PIS sofre

um aumento de 1,4; 1,5, 1,7 e 1,7 vezes quando na presença de 0,1%; 0,5%; 1,0% e 2,0%, respectivamente, do ácido mirístico. Mostra-se, dessa forma, a existência de um efeito dependente da concentração. Valores bastante semelhantes são obtidos quando o polímero se encontra na presença do ácido palmítico, como 1,4; 1,5; 1,5 e 1,6 vezes maior. Para os demais ácidos, esse efeito é pouco significativo, porém todos eles deslocam o tempo de indução para um valor ligeiramente maior. Esse comportamento pode estar associado ao tipo de interação física entre o polímero e o ácido, pois o tamanho da cadeia do ácido pode ser um fator preponderante sobre tal efeito.

A Figura 17 mostra o efeito do tamanho da cadeia e da concentração do ácido graxo sobre o tempo de indução da degradação térmica do PIS. Observa-se que τ_i aumenta com a concentração para todos os ácidos graxos presentes no sistema. Porém, quanto ao tamanho da cadeia do ácido, verifica-se que o efeito mais pronunciado se deve à presença dos ácidos mirístico e palmítico, com 14 e 16 átomos de carbono na cadeia, respectivamente.

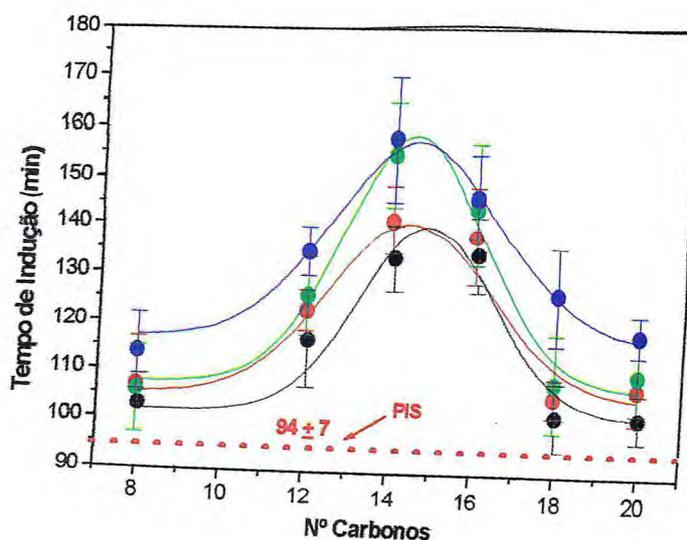


Figura 17 – Efeito do tamanho da cadeia e da concentração do ácido graxo saturado sobre o tempo de indução da degradação térmica do PIS (caprílico-C₈, láurico-C₁₂, mirístico-C₁₄, palmítico-C₁₆, esteárico-C₁₈, araquídico-C₂₀): (●) 0,1%; (●) 0,5%; (●) 1,0%; (●) 2,0%.

O mesmo comportamento foi verificado com a cristalização do PIS em presença de ácidos graxos, onde o máximo foi observado na presença dos ácidos mirístico e palmítico.

Os resultados sugerem que a ação dos ácidos graxos saturados sobre o tempo de indução seja devida:

- a) a diferença de migração do ácido para a superfície em razão dos parâmetros mobilidade/solubilidade específica de cada ácido na borracha;
- b) a variação de penetração do O_2 em razão da organização ou mobilidade da cadeia polimérica;
- c) tamanho e distribuição dos agregados dos ácidos;
- d) a alteração no mecanismo de degradação por interação com intermediários não radiculares, por exemplo, ROOH (esquema 4);
- e) seqüestro de radicais RO_2^{\cdot} , R^{\cdot} ou RO^{\cdot} .

Os efeitos mais prováveis são o (c) e o (d). Aumentando o tamanho da cadeia deve aumentar a solubilidade dos ácidos no PIS, tornando a distribuição destes ácidos mais homogênea e diminuindo o tamanho dos seus agregados. Quanto melhor a distribuição maior o efeito dos ácidos graxos. A interação de POOH com H^+ do ácido diminuiria a eficiência do peróxido na oxidação do PIS (esquema 4). Este efeito é dependente da concentração de H^+ , que diminui com o aumento do tamanho da cadeia do ácido graxo. Os efeitos (c) e (d) variam diferentemente com o aumento do tamanho da cadeia. Por (c) quanto maior a cadeia, maior o efeito do ácido. Por (d) quanto maior a cadeia, menor o efeito do ácido. O efeito final é um somatório dos dois efeitos, podendo por esta razão ser maior com tamanho de cadeia intermediário.

As Figuras 18 e 19 mostram a relação entre η_{OOH} e $\eta_{C=C}$ e entre $\eta_{C=O}$ e $\eta_{C=C}$, respectivamente, incluindo todos os ácidos e concentrações.

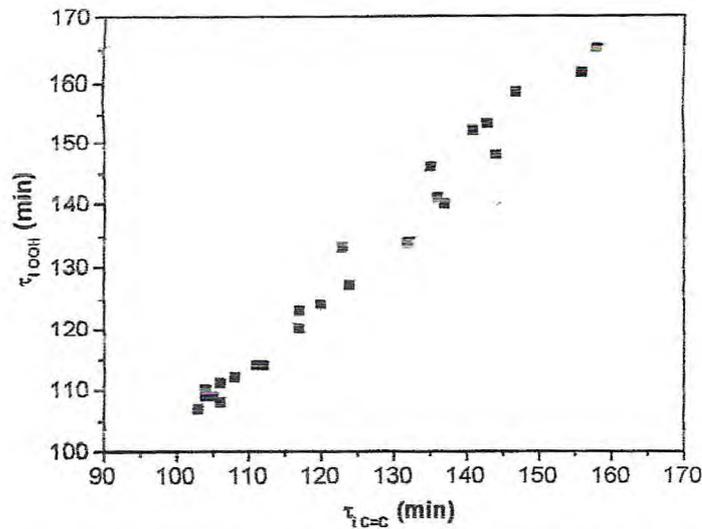


Figura 18 - Relação entre os tempos de indução de formação de hidroperóxidos e de consumo de ligação dupla na degradação térmica do PIS na presença dos vários ácidos graxos saturados e em várias concentrações.

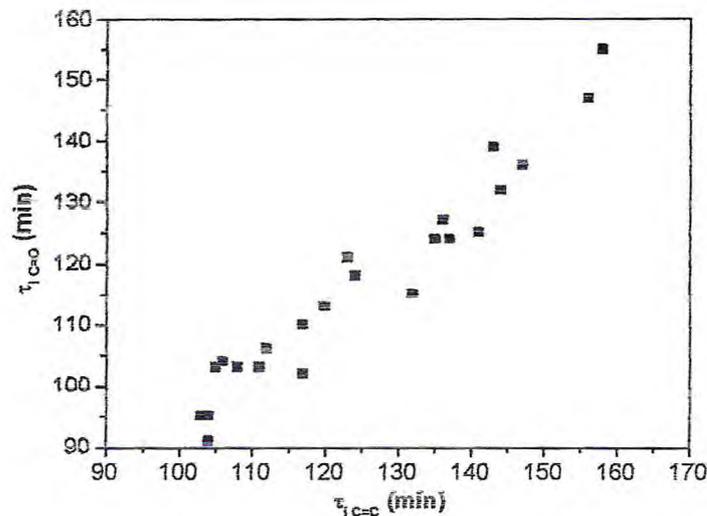


Figura 19 - Relação entre os tempos de indução de formação de carbonilas e de consumo de ligação dupla na degradação térmica do PIS na presença dos vários ácidos graxos saturados e em várias concentrações.

Verifica-se uma relação linear nos dois casos, que independe do tamanho da cadeia do ácido graxo e da sua concentração no PIS. Isto significa que, qualquer que seja a ação dos ácidos no mecanismo da reação de degradação, ela é a mesma para todos os ácidos graxos saturados estudados.

As curvas das Figuras 18 e 19 também indicam que:

$$\tau_{\text{OOH}} = 1,04 \tau_{\text{C=C}} \quad (27)$$

$$\tau_{\text{C=O}} = 0,93 \tau_{\text{C=C}} \quad (28)$$

ou seja:

$$\tau_{\text{OOH}} > \tau_{\text{C=C}} > \tau_{\text{C=O}}.$$

No caso do PIS em ausência de ácido estas relações são:

$$\tau_{\text{OOH}} = 1,11 \tau_{\text{C=C}} \quad (29)$$

$$\tau_{\text{C=O}} = 1,07 \tau_{\text{C=C}} \quad (30)$$

ou seja:

$$\tau_{\text{OOH}} > \tau_{\text{C=O}} > \tau_{\text{C=C}}.$$

Diferenças nos tempos de indução para a formação de hidroperóxido, carbonila e consumo de dupla ligação do poliisopreno foram verificadas por Ivan e col.¹⁹³ para poliisopreno e polibutadieno contendo teores variados de unidades 1,2; 3,4 e 1,3, utilizando também espectroscopia na região do infravermelho. Para a degradação a 100°C do poliisopreno com alto teor de unidades 1,4-*cis*, os autores observaram que $\tau_{\text{C=C}} > \tau_{\text{C=O}} > \tau_{\text{OOH}}$. Na degradação a 130°C a ordem dos tempos de indução já foi diferente: $\tau_{\text{C=C}} > \tau_{\text{C=O}} = \tau_{\text{OOH}}$. Os autores associaram o menor tempo de indução à reação que inicia primeiro. Na realidade, o que está sendo medido através do FTIR são os produtos contendo hidroperóxido (OOH), carbonila (C=O) e ligações duplas (C=C) que ainda permanecem no filme. Aqueles produtos que volatilizam ou que se decompõem rapidamente não são computados. Torna-se difícil, então, associar a ordem do tempo de indução com a reação que ocorre primeiro. De qualquer forma a diferença na ordem dos tempos de indução do PIS em presença e ausência de ácido graxo sugere que estes ácidos participam da reação, alterando o seu mecanismo. Indica, também, a importância do grupamento COOH do ácido na degradação do poliisopreno.

As Figuras 20, 21 e 23 mostram o comportamento da variação das constantes de velocidade da degradação do PIS na presença de ácidos graxos saturados. Constata-se que as constantes de velocidade de formação de hidroperóxidos (Figura 20) sofrem uma diminuição com a concentração de cada ácido e, também, com o tamanho da cadeia do ácido.

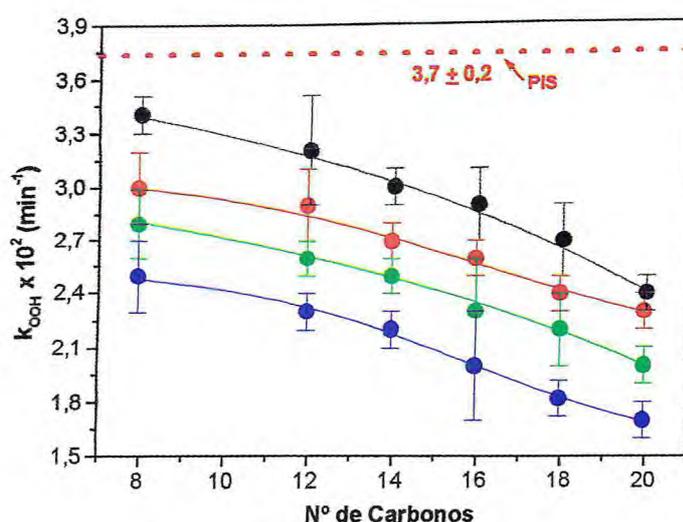


Figura 20 - Efeito do tamanho da cadeia e da concentração do ácido graxo saturado sobre a constante de velocidade de formação de hidroperóxidos durante a degradação térmica do PIS (caprílico-C₈, láurico-C₁₂, mirístico-C₁₄, palmítico-C₁₆, esteárico-C₁₈, araquídico-C₂₀); (●) 0,1%; (●) 0,5%; (●) 1,0%, (●) 2,0%.

Analisando a Figura 21, pode-se verificar que o comportamento das constantes de velocidade relativas à formação de carbonila segue uma relação bastante semelhante ao comportamento das constantes de velocidade de formação de hidroperóxidos.

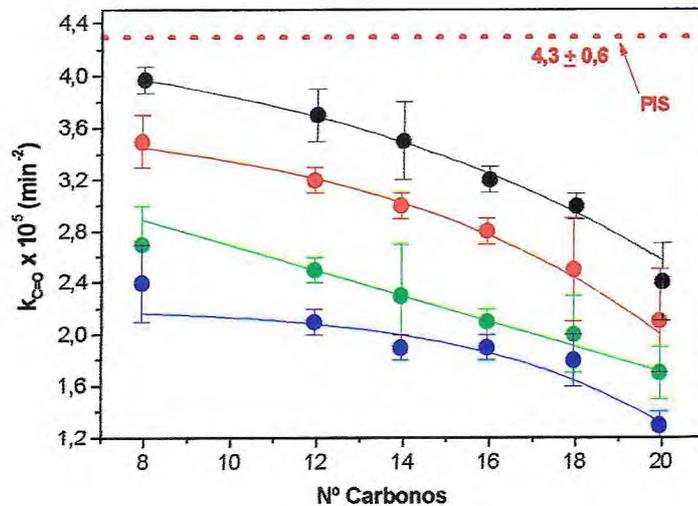


Figura 21 – Efeito do tamanho da cadeia e da concentração do ácido graxo saturado sobre a constante de velocidade de formação de carbonila durante a degradação térmica do PIS (caprílico-C₈, láurico-C₁₂, mirístico-C₁₄, palmítico-C₁₆, esteárico-C₁₈, araquídico-C₂₀): (●) 0,1%; (●) 0,5%; (●) 1,0% (●) 2,0%.

A diminuição das constantes de velocidade para a formação de hidroperóxidos e produtos carbonílicos, à medida que a concentração de cada ácido graxo aumenta, indica claramente o efeito estabilizante destes ácidos. A dependência com a concentração pode ser verificada na Figura 22.

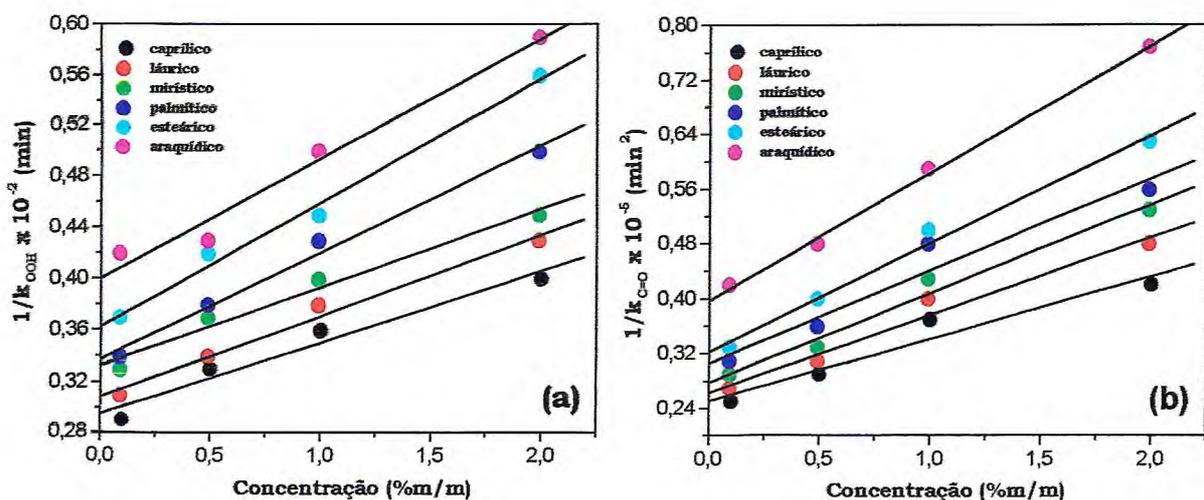


Figura 22 – Relação entre a concentração do ácido graxo saturado e $1/k$ referente à degradação térmica do PIS. (a) $1/k_{OOH}$ versus C, (b) $1/k_{C=O}$ versus C.

As relações entre a concentração e as constantes de velocidade para cada ácido saturado podem ser expressas como as seguintes:

a) para a formação de hidroperóxidos:

$$\text{ácido caprílico (C}_8\text{):} \quad 1/k_{\text{OOH}} = 0,295 + 0,055 C \quad (31)$$

$$\text{ácido láurico (C}_{12}\text{):} \quad 1/k_{\text{OOH}} = 0,308 + 0,063 C \quad (32)$$

$$\text{ácido mirístico (C}_{14}\text{):} \quad 1/k_{\text{OOH}} = 0,333 + 0,061 C \quad (33)$$

$$\text{ácido palmítico (C}_{16}\text{):} \quad 1/k_{\text{OOH}} = 0,337 + 0,084 C \quad (34)$$

$$\text{ácido esteárico (C}_{18}\text{):} \quad 1/k_{\text{OOH}} = 0,362 + 0,097 C \quad (35)$$

$$\text{ácido araquídico (C}_{20}\text{):} \quad 1/k_{\text{OOH}} = 0,400 + 0,095 C \quad (36)$$

b) para a formação de produtos carbonílicos:

$$\text{ácido caprílico (C}_8\text{):} \quad 1/k_{\text{CO}} = 0,251 + 0,091 C \quad (37)$$

$$\text{ácido láurico (C}_{12}\text{):} \quad 1/k_{\text{CO}} = 0,263 + 0,113 C \quad (38)$$

$$\text{ácido mirístico (C}_{14}\text{):} \quad 1/k_{\text{CO}} = 0,278 + 0,130 C \quad (39)$$

$$\text{ácido palmítico (C}_{16}\text{):} \quad 1/k_{\text{CO}} = 0,306 + 0,135 C \quad (40)$$

$$\text{ácido esteárico (C}_{18}\text{):} \quad 1/k_{\text{CO}} = 0,323 + 0,158 C \quad (41)$$

$$\text{ácido araquídico (C}_{20}\text{):} \quad 1/k_{\text{CO}} = 0,397 + 0,187 C \quad (42)$$

onde C é a concentração do ácido no polímero.

A redução de k_{OOH} e $k_{\text{C=O}}$ com o aumento do número de carbonos da cadeia do ácido graxo pode indicar que não apenas a quantidade de grupamento COOH é importante. O número de moles de grupamento COOH no ácido araquídico, por exemplo, é aproximadamente a metade daquele contido no ácido caprílico, na mesma concentração percentual em massa. Mesmo assim, o efeito do ácido araquídico sobre k_{OOH} e $k_{\text{C=O}}$ é maior do que o do ácido caprílico.

O comportamento apresentado na Figura 23, referente ao consumo da dupla ligação do PIS, não guarda a mesma relação observada para a formação de hidroperóxido e carbonila. Verifica-se que os valores das constantes diminuem com a concentração dos ácidos, mas assumem um

mesmo valor para diferentes ácidos numa mesma concentração. Essa *constante de velocidade não depende do tipo de ácido, só da concentração*. Este comportamento reforça a suposição da modificação no mecanismo de reação da degradação do PIS, quando em presença dos ácidos graxos saturados.

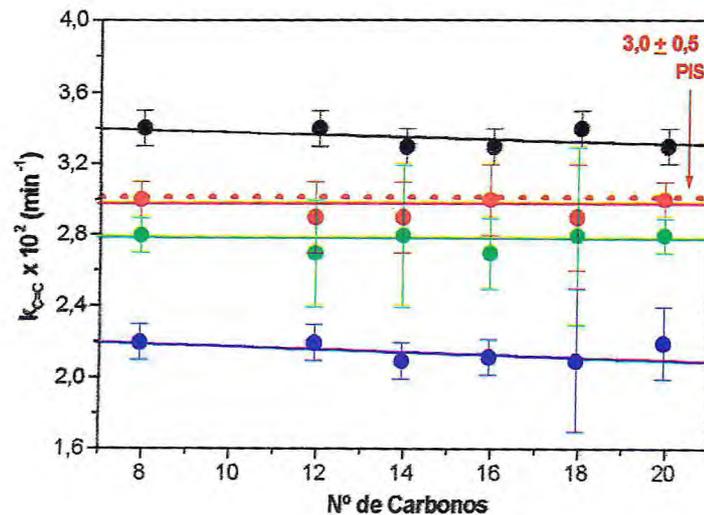
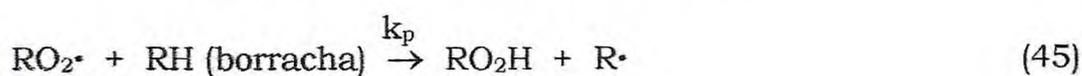
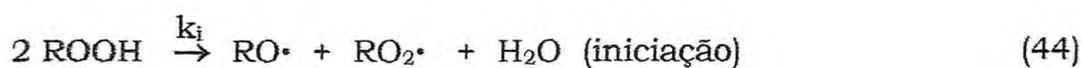
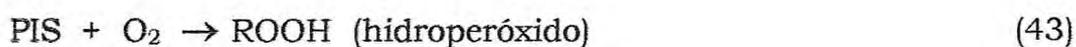
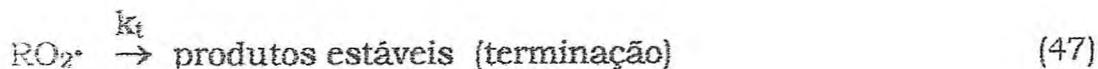


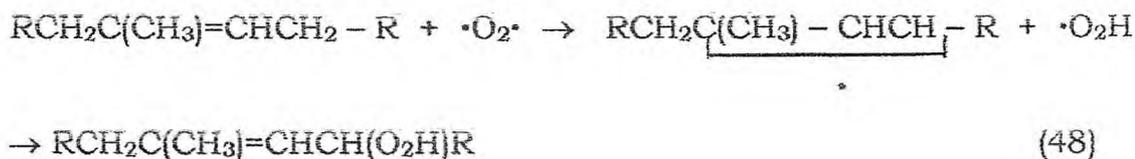
Figura 23 – Efeito do tamanho da cadeia e da concentração do ácido graxo saturado sobre a constante de velocidade de consumo de ligação dupla durante a degradação térmica do PIS (caprílico-C₈, láurico-C₁₂, mirístico-C₁₄, palmítico-C₁₆, esteárico-C₁₈, araquídico-C₂₀): (●) 0,1%; (●) 0,5%; (●) 1,0%; (●) 2,0%.

O mecanismo de oxidação da borracha natural já foi estabelecido^{201,200} e discutido em trabalhos anteriores.^{166,203} A seqüência básica de oxidação do poliisopreno pode ser resumida como a seguinte:²⁰⁴

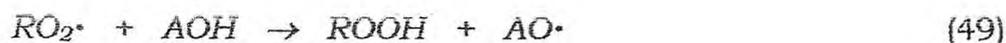




Simultaneamente, é esperado que o polímero seja também capaz de gerar radicais hidroperóxidos sob oxidação como se segue:²⁰⁴



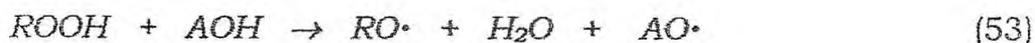
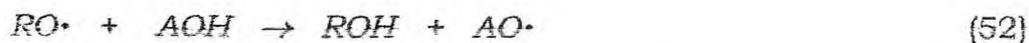
O trabalho de Keen e col.⁸⁷ mostra o mecanismo de ação de um antioxidante doador de hidrogênio. As equações podem ser empregadas para explicar a ação antioxidante dos ácidos graxos. Tome-se como exemplo a atividade antioxidante do ácido mirístico ($C_{13}H_{27}COOH$) representado na equação por *AOH*. Tais estabilizadores atuam principalmente pela competição com os radicais $RO_2 \cdot$ do polímero envolvidos no processo de oxidação da cadeia. Se o antioxidante é representado como *AOH*, então:



O radical $AO \cdot$ é suficientemente reativo para terminar a atividade do radical $RO_2 \cdot$:



O antioxidante *AOH* pode também reagir com outras espécies presentes, como por exemplo,



As reações (51) e (52) também contribuem para a atividade do antioxidante. Como já foi citada, a reação (53) é indesejável e não favorece um bom desempenho do antioxidante.⁸⁷ O efeito dos ácidos graxos na degradação termo-oxidativa do PIS parece ser complexo e envolver aspectos físicos e químicos.

Além destas reações pode-se ter a reação do ROOH com o H⁺ do ácido.

4.3.1.3 – Efeito da Concentração e do Grau de Insaturação de Ácidos

Graxos Insaturados

A presença de dupla ligação na cadeia do ácido graxo tem importante papel sobre muitas propriedades físicas e químicas do ácido, uma vez que a ligação dupla favorece uma maior reatividade do ácido. Nesse sentido, a verificação de seu efeito sobre a degradação térmica do PIS é de extrema importância, podendo ser feito um estudo comparativo à ação do ácido graxo saturado de mesmo tamanho e cadeia, e mesma concentração no sistema.

O estudo cinético da degradação termo-oxidativa do PIS na presença dos ácidos graxos insaturados foi realizado usando ácidos graxos C₁₈ com diferentes graus de insaturação. A Tabela 17 apresenta os parâmetros cinéticos encontrados na degradação do poliisopreno na presença de 0,1% destes ácidos.

Tabela 17 - Parâmetros cinéticos da degradação térmica oxidativa do poli(1,4-cis-isopreno) sintético a 140°C na ausência e na presença de 0,1% de ácidos graxos insaturados.

PIS	t _i (min)				Constante aparente de velocidade		
	OOH	C=O	C=C	T _{médio}	k _{OOH} × 10 ² (min ⁻¹)	k _{C=O} × 10 ⁵ (min ⁻²)	k _{C=C} × 10 ² (min ⁻¹)
Puro	99	95	89	94 ± 7	3,7 ± 0,2	4,3 ± 0,6	3,0 ± 0,5
+ Esteárico (C _{18:0})	110	91	104	102 ± 7	2,7 ± 0,2	3,0 ± 0,1	3,4 ± 0,1
+ Oléico (C _{18:1})	110	93	100	101 ± 9	4,0 ± 0,1	3,8 ± 0,6	3,4 ± 0,1
+ Linoléico (C _{18:2})	123	110	113	115 ± 10	2,9 ± 0,1	3,2 ± 0,2	2,6 ± 0,2
+ Linolênico (C _{18:3})	114	97	111	106 ± 11	2,6 ± 0,1	3,3 ± 0,1	1,9 ± 0,1

Observa-se pela Tabela 17 que o tempo de indução sofre um ligeiro aumento com a presença de 0,1% dos ácidos insaturados e as constantes de velocidade apresentam uma tendência de diminuição. O efeito do ácido oléico sobre as constantes é imperceptível nesta concentração.

As Tabelas 18 a 20 apresentam os parâmetros cinéticos determinados durante a degradação termo-oxidativa do PIS na presença de ácidos graxos insaturados nas concentrações de 0,5%; 1,0% e 2,0%, respectivamente.

Tabela 18 - Parâmetros cinéticos da degradação térmica oxidativa do poli(1,4-cis-isopreno) sintético a 140°C na ausência e na presença de 0,5% de ácidos graxos insaturados.

PIS	τ (min)				Constante aparente de velocidade		
	OOH	C=O	C=C	τ_m	$k_{OOH} \times 10^2$ (min ⁻¹)	$k_{C=O} \times 10^5$ (min ⁻²)	$k_{C=C} \times 10^2$ (min ⁻¹)
Puro	99	95	89	94 ± 7	3,7 ± 0,2	4,3 ± 0,6	3,0 ± 0,5
+ Esteárico (C _{18:0})	109	103	105	106 ± 4	2,4 ± 0,1	2,5 ± 0,4	2,9 ± 0,3
+ Oléico (C _{18:1})	113	105	106	108 ± 4	3,4 ± 0,1	3,0 ± 0,4	3,9 ± 0,1
+ Linoléico (C _{18:2})	159	139	153	150 ± 9	2,0 ± 0,1	1,7 ± 0,2	1,5 ± 0,2
+ Linolênico (C _{18:3})	121	107	117	115 ± 6	2,3 ± 0,1	2,5 ± 0,3	1,7 ± 0,2

Para uma concentração de 0,5% de ácido no polímero, observa-se que o efeito mais pronunciado é obtido quando o sistema se encontra na presença do ácido linoléico, pois se constatou um tempo de indução da reação de oxidação na ordem de 1,6 vezes maior do que o PIS na ausência de ácidos. Quanto aos valores das constantes de velocidade, observa-se que a presença deste ácido no sistema apresenta menor valor para todas as constantes em relação aos demais ácidos utilizados. A constante de velocidade de formação de hidroperóxidos se mostra na ordem de 1,9 vezes menor do que para o polímero na ausência dos ácidos e a constante de formação de carbonila e do consumo de ligação dupla na ordem de 2,5 e 2,0 vezes menores, respectivamente. Os ácidos oléico e linolênico também apresentaram um aumento no tempo de indução e uma redução em todas as constantes de velocidade. Os ácidos graxos insaturados, portanto, exercem um efeito antioxidante significativo sobre a degradação termo-oxidativa do poliisopreno.

Os valores dos parâmetros cinéticos apresentados na Tabela 19 seguem uma mesma correlação quando comparados com aqueles obtidos para o polímero na presença de 0,5% de ácido graxo. Porém, o tempo de indução sofre um aumento significativo com a adição dos ácidos linoléico e linolênico. Os valores das constantes de velocidade, nesse caso, diminuem sensivelmente com o aumento da concentração dos ácidos.

Tabela 19 - Parâmetros cinéticos da degradação térmica oxidativa do pol(1,4-cis-isopreno) sintético a 140°C na ausência e na presença de 1% de ácidos graxos insaturados.

PIS	t_i (min)				Constante aparente de velocidade		
	OOH	C=O	C=C	$t_{média}$	$k_{OOH} \times 10^2$ (min^{-1})	$k_{C=O} \times 10^5$ (min^{-2})	$k_{C=C} \times 10^2$ (min^{-1})
Puro	99	95	89	94 ± 7	3,7 ± 0,2	4,3 ± 0,6	3,0 ± 0,5
+ Estearico (C _{18:0})	114	103	111	109 ± 10	2,2 ± 0,2	2,0 ± 0,3	2,8 ± 0,5
+ Oléico (C _{18:1})	115	100	108	108 ± 8	2,3 ± 0,1	2,8 ± 0,2	2,4 ± 0,2
+ Linoléico (C _{18:2})	328	305	296	311 ± 9	1,7 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,8 ± 0,1
+ Linolênico (C _{18:3})	129	101	145	124 ± 11	2,1 ± 0,2	2,3 ± 0,1	1,1 ± 0,2

Tabela 20 – Parâmetros cinéticos da degradação térmica oxidativa do poli(1,4-cis-isopreno) sintético a 140°C na ausência e na presença de 2% de ácidos graxos insaturados.

PIS	τ_i (min)				Constante aparente de velocidade		
	OOH	C=O	C=C	τ_m	$k_{OOH} \times 10^2$ (min ⁻¹)	$k_{C=O} \times 10^5$ (min ⁻²)	$k_{C=C} \times 10^2$ (min ⁻¹)
Puro	99	95	89	94 ± 7	3,7 ± 0,2	4,3 ± 0,6	3,0 ± 0,5
+ Esteárico (C ₁₈)	134	115	132	127 ± 10	1,8 ± 0,1	1,6 ± 0,2	2,1 ± 0,4
+ Oléico (C _{18:1})	171	155	164	163 ± 10	1,7 ± 0,1	1,5 ± 0,1	2,1 ± 0,1
+ Linoléico (C _{18:2})	135	128	135	133 ± 6	2,1 ± 0,2	1,9 ± 0,3	2,1 ± 0,1
+ Linolênico (C _{18:3})	155	126	160	147 ± 10	1,9 ± 0,3	1,7 ± 0,1	1,0 ± 0,2

Os valores mostrados na Tabela 20 indicam um efeito invertido quando comparados àqueles obtidos para o PIS dopado com concentrações inferiores de ácidos. Verifica-se, portanto, que, nesse caso, o efeito mais pronunciado é do ácido oléico, uma vez que o tempo de indução da reação com 2% desse ácido é superior aos demais e suas constantes de velocidade assumem valores menores. O efeito dos ácidos graxos insaturados depende da sua concentração no sistema. A partir de uma determinada concentração o efeito estabilizante do ácido tende a diminuir, como foi o caso do ácido linoléico. Numa concentração de 2% este ácido se mostra menos eficaz do que numa concentração de 1%, que nesse caso, seria a de efeito mais pronunciado. O comportamento do efeito do ácido oléico é crescente com o aumento da concentração, pelo menos nesses casos, e mais acelerado do que o do ácido linolênico, que segue o mesmo comportamento.

A Figura 24 mostra o comportamento do tempo de indução da reação de degradação do PIS na presença de ácidos graxos insaturados em diversas concentrações. Pode-se observar que na presença dos ácidos oléico e linolênico, os quais apresentam uma e três ligações duplas, respectivamente, o tempo de indução de degradação sofre um suave aumento com a concentração. Na presença do ácido linoléico, o qual apresenta duas ligações duplas, o comportamento é diferente. Observa-se um crescente aumento do tempo de indução quando a concentração varia de 0,1 a 1%. Para uma concentração acima de 1%, como por exemplo, 2%, acontece uma inversão nesse efeito. Esse resultado é uma demonstração de que o efeito estabilizante da degradação depende da concentração e das características dos ácidos.

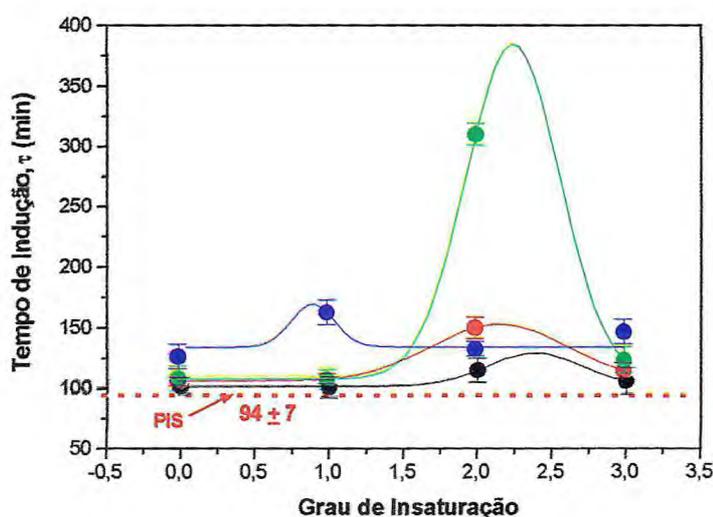


Figura 24 – Efeito do grau de insaturação e da concentração de ácidos graxos sobre o tempo de indução da degradação térmica do PIS (esteárico- $C_{18:0}$, oléico- $C_{18:1}$, linoléico- $C_{18:2}$, linolênico- $C_{18:3}$) : (●) 0,1%; (●) 0,5%; (●) 1,0%; (●) 2,0%.

A Figura 25 apresenta o comportamento da constante de velocidade de formação de grupos hidroperóxidos. É observada uma diminuição quase linear da constante para um aumento da concentração dos ácidos oléico e linolênico. O comportamento a 2% de ácido é, novamente, diferente das demais concentrações.

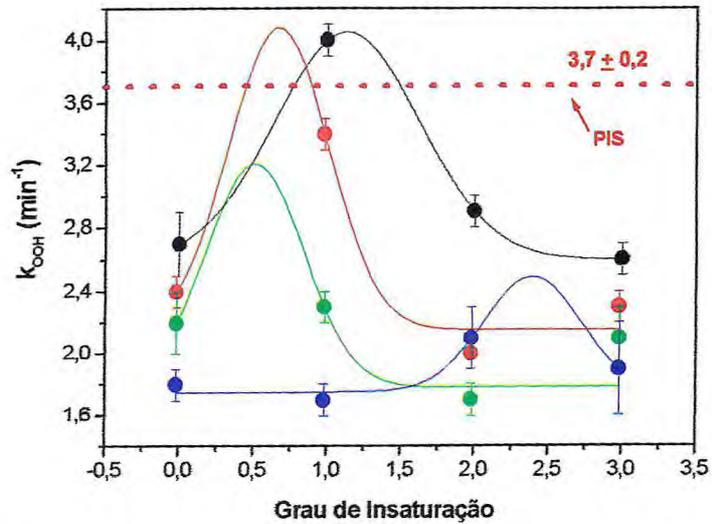


Figura 25 – Efeito do grau de insaturação e da concentração de ácidos graxos sobre a constante de velocidade de formação de hidroperóxido durante a degradação térmica do PIS (esteárico- $C_{18:0}$, oléico- $C_{18:1}$, linoléico- $C_{18:2}$, linolênico- $C_{18:3}$): (●) 0,1%; (●) 0,5%; (●) 1,0%; (●) 2,0%.

Na Figura 26 está apresentada a variação da constante de velocidade de formação de grupos carbonílicos com o grau de insaturação dos ácidos graxos para diferentes concentrações. O comportamento observado é bastante semelhante ao apresentado pela constante de formação de hidroperóxidos. Observa-se uma discrepância muito forte no comportamento quando o polímero está dopado com 2% de ácido.

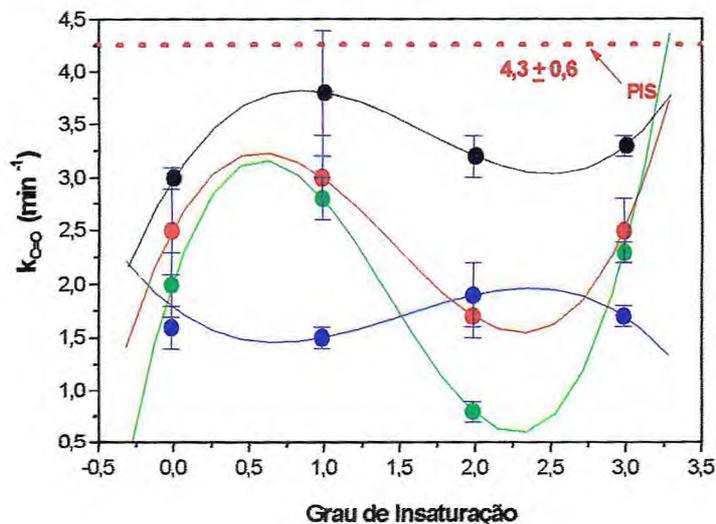


Figura 26 – Efeito do grau de insaturação e da concentração do ácido graxo sobre a constante de velocidade de formação de carbonila durante a degradação térmica do PIS (esteárico-C_{18:0}, oléico-C_{18:1}, linoléico-C_{18:2}, linolênico-C_{18:3}): (●) 0,1%; (●) 0,5; (●) 1,0%; (●) 2,0%.

A variação da constante de velocidade de consumo de ligação dupla durante a oxidação térmica do PIS com o grau de insaturação do ácido graxo em diferentes concentrações é mostrada na Figura 27. É observado que para uma concentração de 0,1% dos ácidos a diminuição da constante de velocidade segue uma reta decrescente com o grau de insaturação. Essa linearidade não é observada para outras concentrações. Verifica-se que acontece uma inversão no comportamento no valor da constante para o sistema dopado com 2% de ácido.

O efeito dos ácidos graxos insaturados é diferente e bem mais complexo do que aquele observado para os ácidos saturados. A presença da dupla ligação, com a maior facilidade de auto-oxidação certamente é o fator diferencial.

De qualquer forma, mesmo com a possibilidade de auto-oxidação dos ácidos o efeito estabilizante destes ácidos é patente, até a concentração de 2%.

Considerando-se o efeito sobre o τ_i e sobre as constantes de velocidade verifica-se que a ordem do poder estabilizante depende da concentração.

O poder estabilizante segue as seguintes ordens, nas concentrações de ácido:

0,1%: linoléico > linolênico > esteárico > oléico;

0,5% e 1,0%: linoléico > linolênico > esteárico > oléico;

2,0%: oléico > linolênico > esteárico > linoléico.

O efeito observado para os ácidos insaturados é um somatório do efeito do ácido saturado com o da auto-oxidação do insaturado. O efeito da auto-oxidação vai se tornando mais significativo à medida que aumenta a concentração do ácido. Com 0,1%, o efeito de auto-oxidação é desprezível, uma vez que os ácidos linolênico e linoléico, que são mais susceptíveis a ela, apresentaram maior efeito estabilizante sobre o PIS. Com 2,0%, a situação é o inverso, com o efeito da auto-oxidação já importante.

De qualquer forma, como todos os ácidos, em todas as concentrações apresentaram efeito estabilizante na temperatura de 140°C, a auto-oxidação dos ácidos graxos insaturados, com a produção de hidroperóxidos, não foi suficiente para induzir uma maior oxidação do poliisopreno.

Realmente, Moreno e col.^{205,206} concluíram que a degradação de óleos vegetais contendo ácidos oléico, linoléico e linolênico só se torna considerável a temperaturas superiores a 150°C, isto com aquecimento durante 40 minutos. A partir daí é que a produção de peróxido e a redução de nível de insaturação são alteradas.

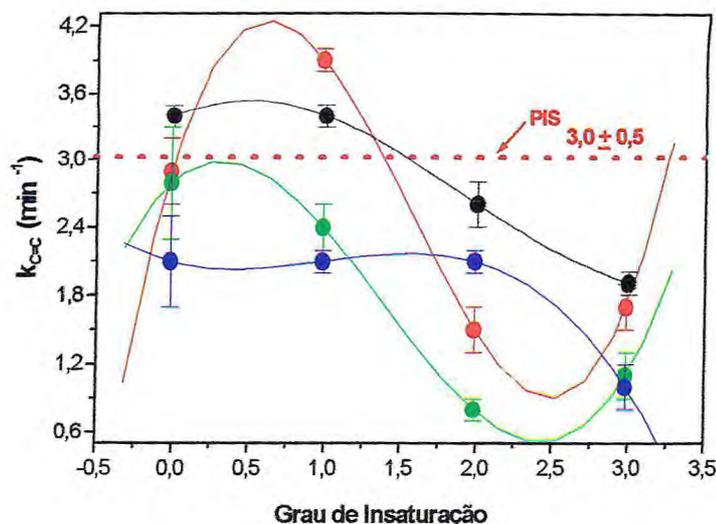
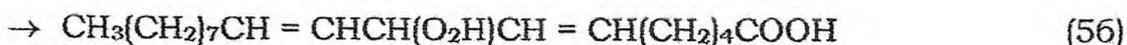
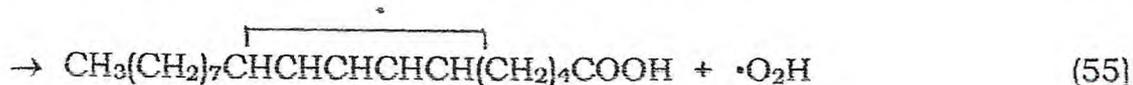
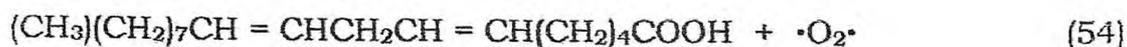


Figura 27 – Efeito do grau de insaturação e da concentração de ácidos graxos sobre a constante de velocidade de consumo de dupla ligação da cadeia isoprênica durante a degradação térmica do PIS (esteárico-C_{18:0}, oléico-C_{18:1}, linoléico-C_{18:2}, linolênico-C_{18:3}): (●) 0,1%; (●) 0,5%; (●) 1,0%; (●) 2,0%.

O mecanismo de oxidação da mistura de borracha com os ácidos graxos insaturados segue as mesmas equações citadas anteriormente no mecanismo de oxidação de Bolland-Gee.²⁰¹

A taxa de oxidação, embora de ordem zero com respeito à borracha no estágio inicial, é uma função da concentração de hidroperóxido e independente da concentração de oxigênio no ar atmosférico.²⁰³ Desde que a taxa de reação seja de primeira ou segunda ordem com respeito ao conteúdo de peróxido, a degradação aumentará com a formação de hidroperóxido.^{202,203,207} Realmente, os hidroperóxidos formados pela reação de átomos de hidrogênio lábeis (átomos de α -hidrogênio) são muito instáveis e decompõem-se para dar produtos secundários. A estabilidade dos peróxidos formados depende da estrutura dos ácidos graxos e borracha. Os ácidos linoléico e linolênico, com duas e três ligações duplas, respectivamente, são esperados estabilizar mais os radicais através da deslocalização de seus radicais do que a deslocalização do radical nos três carbonos da borracha formado durante sua oxidação.²⁰⁴ A deslocalização de um radical no ácido linoléico pode ser expressa como a seguinte:



Para intensificar o efeito da auto-oxidação dos ácidos graxos sobre a degradação térmica do PIS, foi realizado um estudo cinético da degradação do polímero na presença de 2% dos ácidos esteárico e oléico à temperatura constante de 170°C. Observou-se que o tempo de indução para todos os casos se aproximou de um valor comum, e todas as constantes de velocidade para o PIS na presença dos ácidos assumiram valores bem maior (Tabela 21).

Tabela 21 - Parâmetros cinéticos da degradação térmica oxidativa do poli(1,4-cis-isopreno) sintético a 170°C na ausência e na presença de 2% de ácidos graxos.

PIS	t_i (min)				Constante aparente de velocidade		
	OOH	C=O	C=C	$t_{\text{médio}}$	$k_{\text{OOH}} \times 10^2$ (min ⁻¹)	$k_{\text{C=O}} \times 10^5$ (min ⁻²)	$k_{\text{C=C}} \times 10^2$ (min ⁻¹)
Puro	26	22	27	25 ± 2	4,9 ± 0,1	32,2 ± 0,3	7,0 ± 0,1
+ Esteárico (C _{18:0})	26	23	19	23 ± 2	5,6 ± 0,2	35,5 ± 0,4	9,5 ± 0,2
+ Oléico (C _{18:1})	25	22	26	24 ± 2	5,7 ± 0,1	42,3 ± 0,4	14,3 ± 0,3

Os parâmetros cinéticos a 170°C conduzem a uma indicação da ação pro-oxidante desses ácidos sobre o PIS. Esses resultados não seguem o mesmo comportamento apresentado na degradação do polímero a 140°C na presença de 2% dos ácidos graxos. Durante a degradação do PIS a essa temperatura, a auto-oxidação dos ácidos já é significativa e os

produtos da sua decomposição participam das reações de oxidação atuando como agentes aceleradores da degradação do polímero.

É importante ressaltar que mesmo o ácido esteárico, que não é insaturado, atua como pro-oxidante, ou seja, sofre também auto-oxidação na temperatura de 170°C, como indicado no estudo espectroscópico na região do infravermelho.

4.3.2 – Estudo de Análise Térmica

4.3.2.1 – Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

A análise térmica por calorimetria exploratória diferencial, DSC, é uma técnica muito aplicada na caracterização dos materiais, principalmente polímeros. Ela possibilita a determinação da temperatura de transição vítrea, T_g , e a variação de entalpia referente a diversos eventos calorimétricos que acontecem durante o tratamento térmico. O acompanhamento na mudança da temperatura de transição vítrea pode fornecer importante informação a respeito da cristalinidade do material.

A temperatura de transição vítrea da borracha frequentemente apresenta variações dependendo do método utilizado. A variação é também acrescida ao fato de que polímeros idênticos podem apresentar diferenças na estrutura e grupos terminais, suficientes para afetar o valor da T_g .²⁰⁸ Borracha natural, por exemplo, varia sua T_g de - 62,2 a - 61,0°C para o elastômero comercial e aquele extraído com acetona e desproteínizado, respectivamente.¹⁵¹ Valores de até -70°C são citados na literatura.²⁰⁹ Diferenças na época de coleta e no método de purificação podem ser também responsáveis por variações na T_g .²⁰⁸ Essas pequenas variações podem ser devido à pequena diferença na mobilidade de cadeia, em razão dos grupos não isoprenóides presentes.²¹⁰

A Figura 28 apresenta a curva de DSC do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético em atmosfera inerte de Hélio com taxa de aquecimento de 5°C/min. Observa-se que a T_g do PIS é - 65,3°C. Este valor é intermediário ao registrado na literatura, entre - 62,6°C²¹² e - 70°C.²¹¹

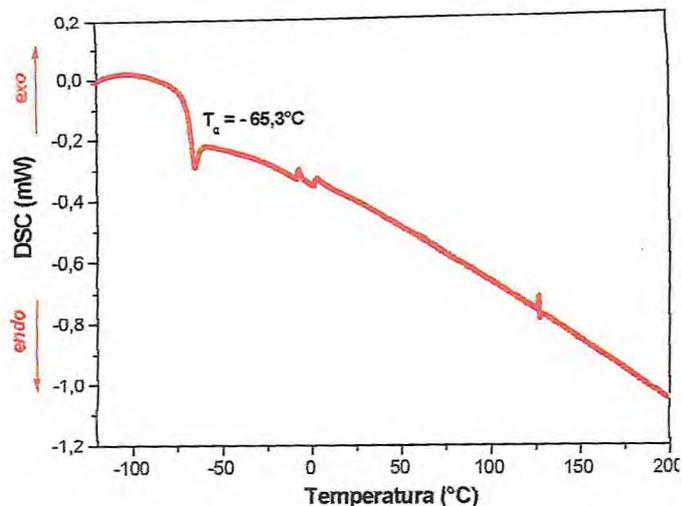


Figura 28 – Termograma de DSC do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético em atmosfera de Hélio. Taxa de aquecimento: 5°C/min.

O estudo sobre o efeito dos ácidos graxos saturados e insaturados na T_g do PIS foi efetuado para se verificar a magnitude da ação desses ácidos, sobre essa borracha. O efeito da adição de 30% de alguns ácidos graxos (mirístico, palmítico, esteárico, elaídico, oléico e linoléico) sobre a T_g de PIS (kuraprene IR10) já foi estudado, mas fazia-se necessário verificar o efeito dos outros ácidos e em outras concentrações. Foram utilizadas concentrações de 2, 10 e 20% de ácido. Por serem mais nítidas as variações, são apresentadas apenas as curvas de DSC correspondentes à adição de 20% de ácido (Figuras 29 e 30). Para possibilitar uma melhor comparação são apresentadas as curvas de DSC dos próprios ácidos (Figuras 29 e 30). A T_g foi determinada por intermédio de sua derivada da curva de DSC.

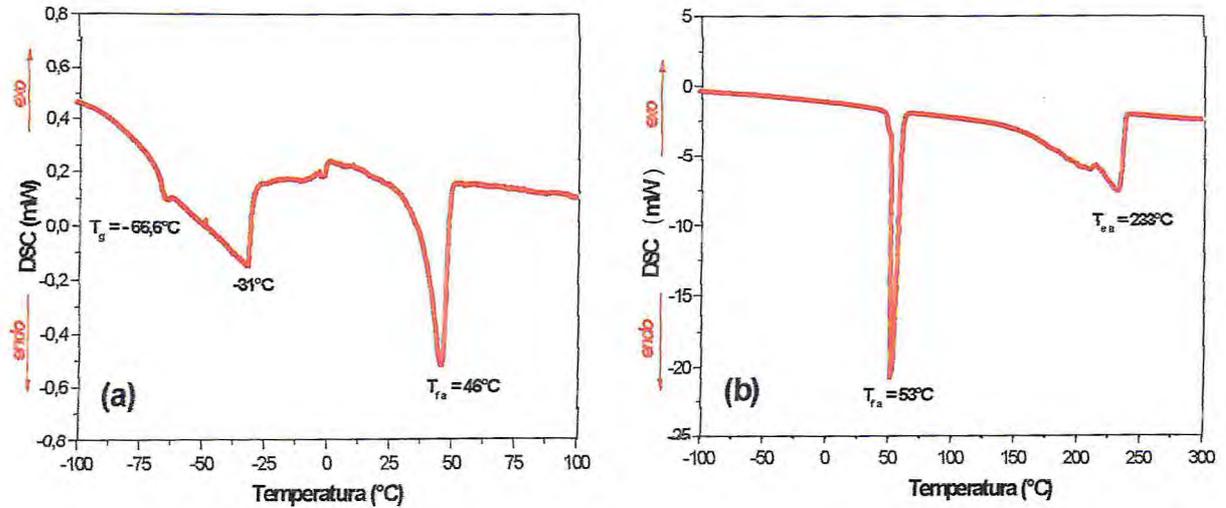


Figura 29A - Curvas de DSC do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético em atmosfera de Hélio. (a) PIS + 20% mirístico, (b) ácido mirístico (C_{14}) puro. Taxa de aquecimento: $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

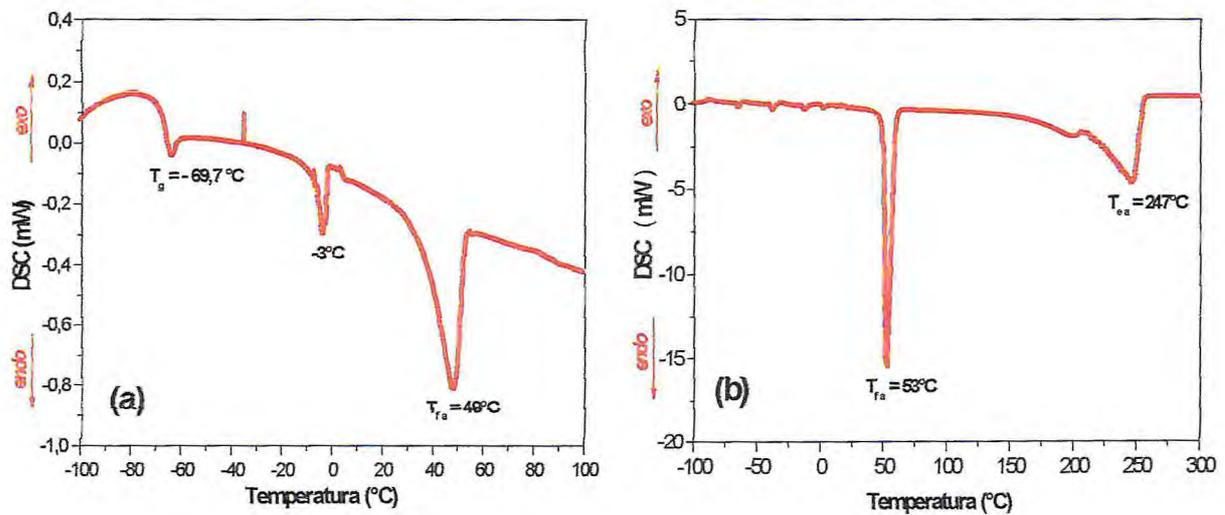


Figura 29B - Curvas de DSC do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético em atmosfera de Hélio. (a) PIS + 20% esteárico, (b) ácido esteárico (C_{18}) puro. Taxa de aquecimento: $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

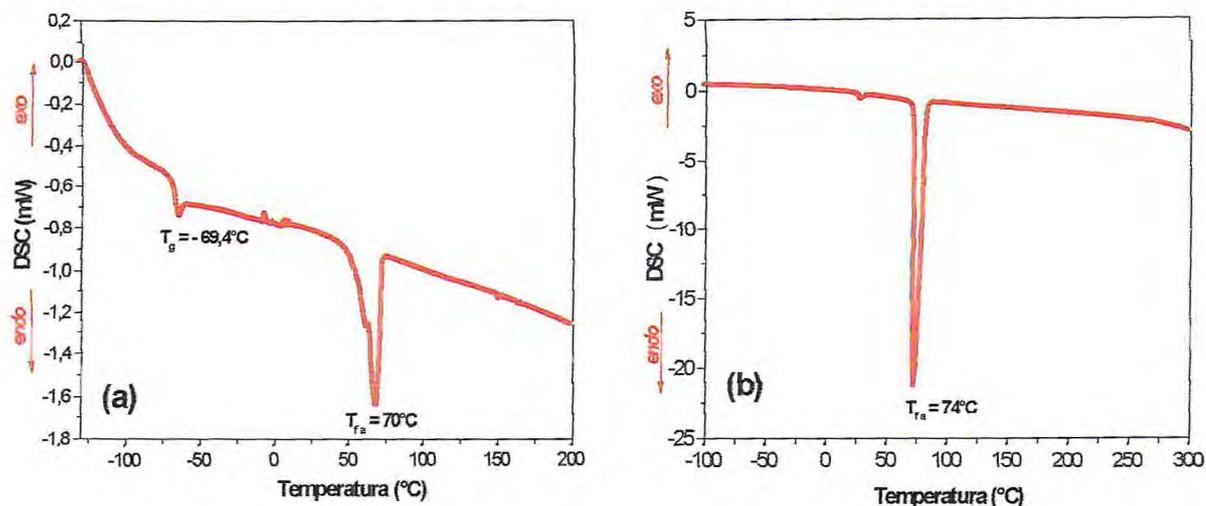


Figura 29C – Curvas de DSC do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético em atmosfera de Hélio. (a) PIS + 20% araquídico, (b) ácido araquídico (C_{20}) puro. Taxa de aquecimento: $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

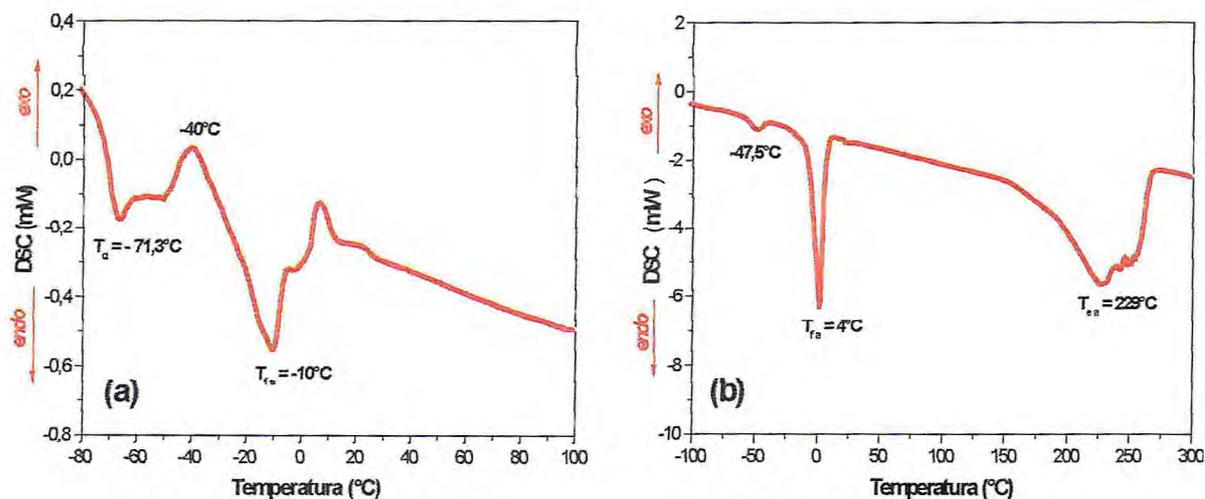


Figura 30A – Curvas de DSC do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético em atmosfera de Hélio. (a) PIS + 20% oléico, (b) ácido oléico ($\text{C}_{18:1}$) puro. Taxa de aquecimento: $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

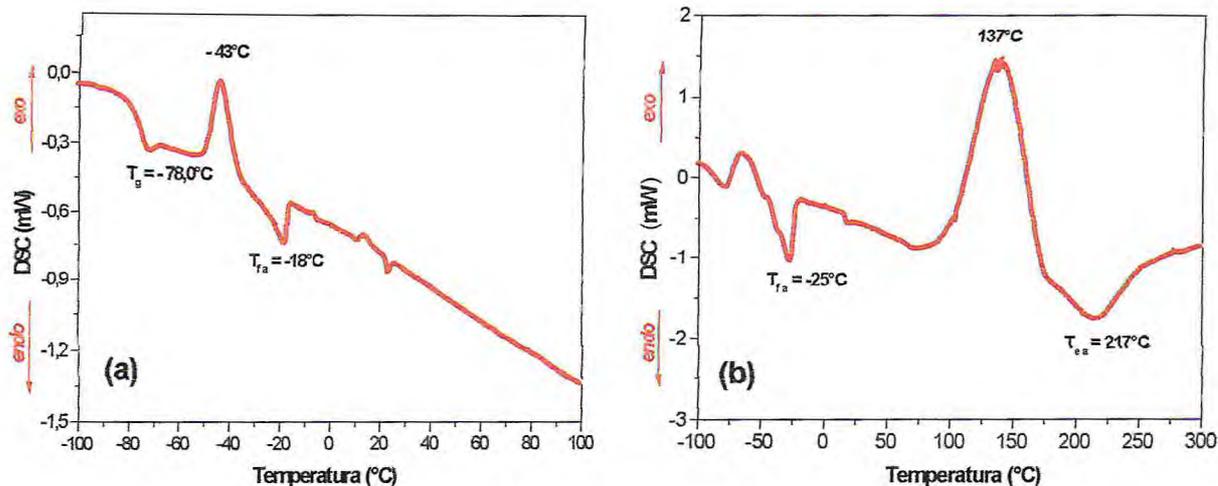


Figura 30B – Curvas de DSC do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético em atmosfera de Hélio. (a) PIS + 20% linoléico, (b) ácido linoléico (C_{18:2}) puro. Taxa de aquecimento: 5 °C/min.

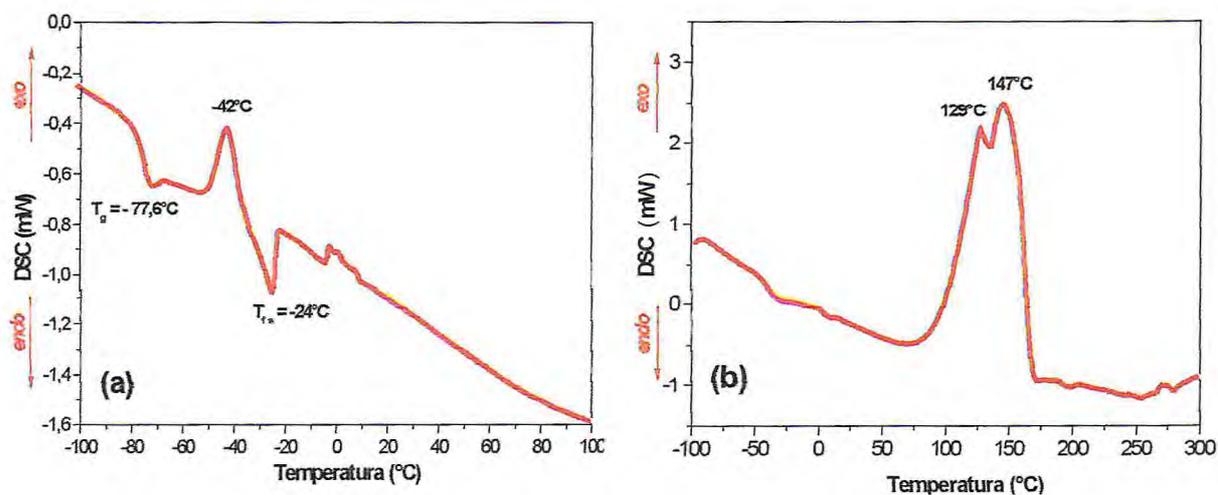


Figura 30C – Curvas de DSC do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético em atmosfera de Hélio. (a) PIS + 20% linolênico, (b) ácido linolênico (C_{18:3}) puro. Taxa de aquecimento: 5 °C/min.

Comparando-se as curvas do PIS em presença do ácido com a do PIS puro, confirma-se o deslocamento da T_g para menores temperaturas, como verificado por Kawahara e Tanaka.²¹² A variação depende do ácido e da sua concentração (Tabela 22).

Tabela 22 – Variação da transição vítrea do PIS por adição de ácido graxo.

Ácido graxo	ΔT_g (°C)		
	2%	10%	20%
Caprílico (C _{8:0})	-1,3	-1,7	-4,3
Cáprico (C _{10:0})	-1,9	-2,3	-5,0
Láurico (C _{12:0})	-1,2	-1,6	-1,9
Mirístico (C _{14:0})	-0,9	-1,0	-1,3
Palmítico (C _{16:0})	-0,9	-1,1	-1,4
Estearico (C _{18:0})	-0,9	-2,0	-4,4
Araquídico (C _{20:0})	-1,1	-1,5	-4,1
Oléico (C _{18:1})	-2,0	-4,2	-6,0
Linoléico (C _{18:2})	-8,4	-10,8	-12,7
Linolênico (C _{18:3})	-7,9	-9,9	-12,3

A faixa de variação observada com 20% de ácido (-1,3 a -12,7°C) é próxima àquela verificada por Kawahara e Tanaka²¹² com 30% de ácido (-0,7 a -18,2°C), se for levado em consideração que a ΔT_g aumenta com a concentração de ácido.

O grau de insaturação do ácido apresenta influência significativa, pois os ácidos linoléico e linolênico promovem uma variação na T_g mais acentuada do que o ácido oléico que apresenta uma única insaturação. Quanto à presença dos ácidos saturados, embora exerçam um efeito menos pronunciado, também deslocaram a T_g para um valor menor. Sendo que para uma concentração de 10% os valores da T_g são muito próximos para todos os ácidos. Esse comportamento torna-se mais efetivo para concentrações ainda menores como, por exemplo, 2%. Observa-se uma variação mais significativa na T_g do PIS quando se usa uma concentração de 20% dos ácidos, onde o tamanho da cadeia do ácido passa a ter influência significativa. Os ácidos de cadeias menores como o caprílico e o cáprico, com 8 e 10 átomos de carbono na cadeia, respectivamente, promoveram efeito muito similar aos ácidos de cadeias maiores como o estearico e araquídico, com 18 e 20 átomos de carbono na

cadeia, respectivamente. Os ácidos de tamanho intermediário como o láurico, mirístico e palmítico promoveram uma menor variação na T_g .

Kawahara e Tanaka²¹² relataram que as T_g 's das misturas imiscíveis (polímero + ácido graxo saturado) foram muito próximas daquela do poli(1,4-*cis*-isopreno). Por outro lado, nas misturas miscíveis (polímero + ácido graxo insaturado), a T_g decresceu drasticamente com a adição do ácido linoléico, oleato de metila ou linoleato de metila.

Os ácidos graxos insaturados são miscíveis com o poli(1,4-*cis*-isopreno) e atuam como agentes plastificantes, favorecendo uma maior mobilidade das cadeias do polímero e, assim, diminuindo sua transição vítrea. Por outro lado, os ácidos graxos saturados são imiscíveis com o poli(1,4-*cis*-isopreno) e desempenham o papel de agentes nucleantes, não promovendo muita alteração na transição vítrea do poliisopreno.

Plastificantes são "substâncias incorporadas a plásticos ou elastômeros com a finalidade de com a finalidade de aumentar sua flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento. Um plastificante pode reduzir a viscosidade do fundido, abaixar sua temperatura de transição de transição vítrea ou diminuir seu módulo de elasticidade.²¹³

A Figura 31 mostra o comportamento do módulo da variação da temperatura de transição vítrea do PIS na presença dos ácidos graxos saturados nas concentrações de 10% e 20%. As variações de T_g para 2% são pequenas e as diferenças entre os ácidos estão dentro da margem de erro.

Pela Figura 31 pode-se verificar claramente que o tamanho da cadeia do ácido tem efeito significativo sobre a variação da T_g do PIS, e esse efeito é função da concentração do ácido no sistema. Os ácidos mirístico e palmítico são aqueles que promovem, dentre os ácidos saturados estudados, menor alteração na mobilidade da cadeia do poliisopreno.

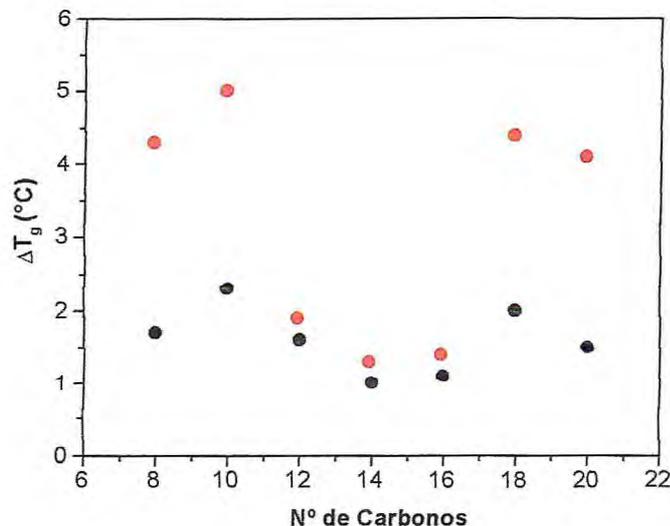


Figura 31 - Variação da temperatura de transição vítrea do PIS na presença de ácido graxo saturado (caprílico-C₈, láurico-C₁₂, mirístico-C₁₄, palmítico-C₁₆, esteárico-C₁₈, araquídico-C₂₀). (●) 10% e (●) 20%.

Comparando-se o efeito dos ácidos graxos sobre o tempo de indução da termo-oxidação do PIS (Figura 17) com aquele observado sobre a ΔT_g (Figura 31) verifica-se que aqueles ácidos saturados que têm efeito nucleante maior (menor ΔT_g) são os mesmos que provocam maior τ_i . As diferenças na mobilidade da cadeia do polímero poderá ser um dos fatores para explicar o efeito dos ácidos graxos saturados sobre o retardamento do início da degradação do PIS. Os experimentos de degradação foram feitos a 140°C, muito acima da T_g , indicando que nesta temperatura o efeito da diferença na mobilidade não deve ser significativo.

A Figura 32 ilustra o comportamento do módulo da variação da temperatura de transição vítrea do PIS com o grau de insaturação dos ácidos graxos nas concentrações de 2%, 10% e 20%. Verifica-se que os ácidos linoléico e linolênico apresentaram comportamento muito similar e mais acentuado do que o ácido oléico sobre a variação na temperatura de transição vítrea do PIS. Essa crescente variação é atribuída a uma maior interação desses ácidos com o polímero devido ao maior grau de insaturação.

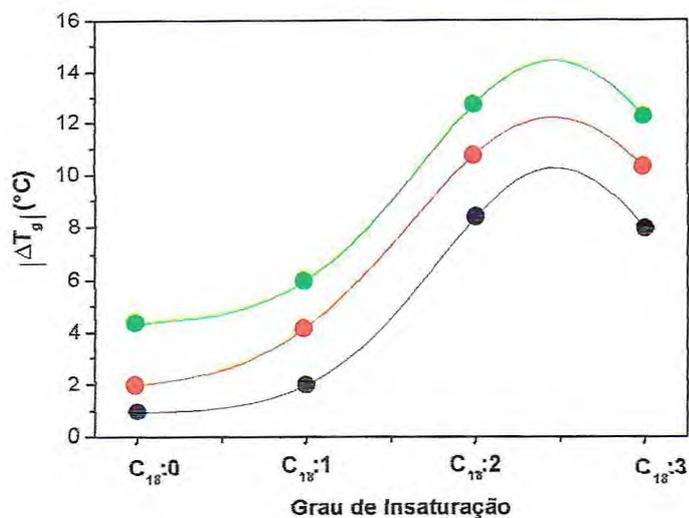


Figura 32 – Variação da temperatura de transição vítrea do PIS na presença de ácidos graxos insaturado em várias concentrações: (●) 2%, (●) 10% , (●) 20%.

Nas curvas de DSC do PIS em presença dos ácidos graxos (Figuras 29 e 30) verifica-se que o evento principal referente ao ácido, que é o de sua fusão, é deslocado para menores temperaturas (Tabela 23).

Tabela 23 – Temperaturas de fusão dos ácidos graxos obtidas por DSC.

Ácido graxo	em presença do PIS ^a	T _f (°C)	
		Ácido puro	Referência
Caprílico (C _{8:0})	-11	-	16
Cáprico (C _{10:0})	19	-	31
Láurico (C _{12:0})	35	-	44
Mirístico (C _{14:0})	46	54	54
Palmítico (C _{16:0})	56	-	63
Estearico (C _{18:0})	49	53	68
Araquídico (C _{20:0})	70	74	75
Oléico (C _{18:1})	-10	4	16
Linoléico (C _{18:2})	-18	-25	-5
Linolênico (C _{18:3})	-24	-	-11

^a20% de ácido graxo adicionado ao PIS.

Este deslocamento é indicativo da perturbação no ácido graxo que as moléculas do polímero provocam. O deslocamento para temperaturas mais baixas significa uma menor interação entre as moléculas do ácido graxo, agora dispersas na matriz polimérica. Deslocamentos semelhantes foram observados por Kakubo e col.¹⁵¹ para ácidos graxos adicionados à borracha natural.

4.3.2.2 – *Estudo de Análise Termogravimétrica – TGA*

A cinética de degradação térmica do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético na ausência e na presença de 1% de ácidos graxos foi estudada por análise termogravimétrica numa taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio e de ar sintético. A Figura 33 apresenta os eventos térmicos durante esta degradação. Observa-se que a presença dos ácidos graxos provoca um retardamento na degradação do polímero em nitrogênio. A presença dos ácidos mirístico e araquídico exerce um efeito mais pronunciado em relação aos demais ácidos e apresentam um único evento térmico. A presença dos outros ácidos tende a deslocar a curva termogravimétrica para maiores temperaturas o que pode estar associada a uma crescente estabilização do sistema. Essa mudança pode ser tomada como característica quantitativa da eficiência dos estabilizadores.⁴¹

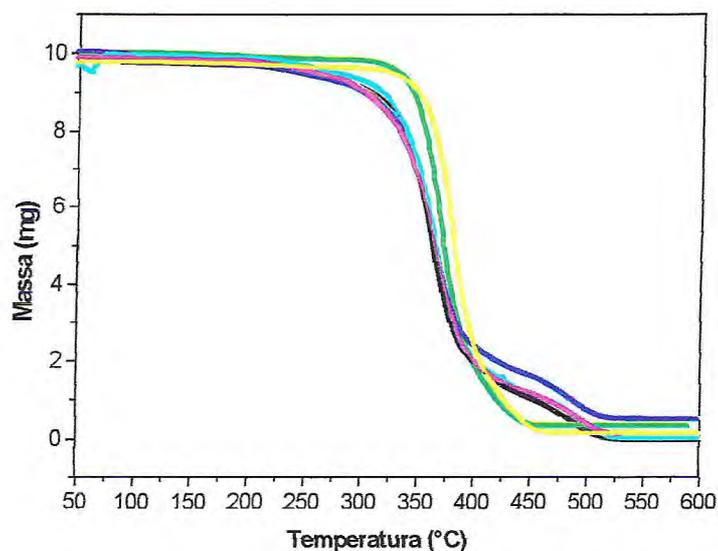


Figura 33 - Comportamento da decomposição térmica do PIS na ausência e na presença de 1% de ácidos graxos. TGA em atmosfera de nitrogênio. Taxa de aquecimento em 10 °C/min. PIS: (—) puro; (—) + láurico; (—) + mirístico; (—) + palmítico; (—) + esteárico; (—) + oléico; (—) + araquídico.

A Figura 34 apresenta os eventos térmicos durante a degradação em atmosfera de ar sintético. Observa-se que o deslocamento da curva termogravimétrica para temperaturas maiores é inferior ao apresentado quando a degradação ocorre em atmosfera de nitrogênio. Verifica-se, também, que a reação de degradação não ocorre num único evento.

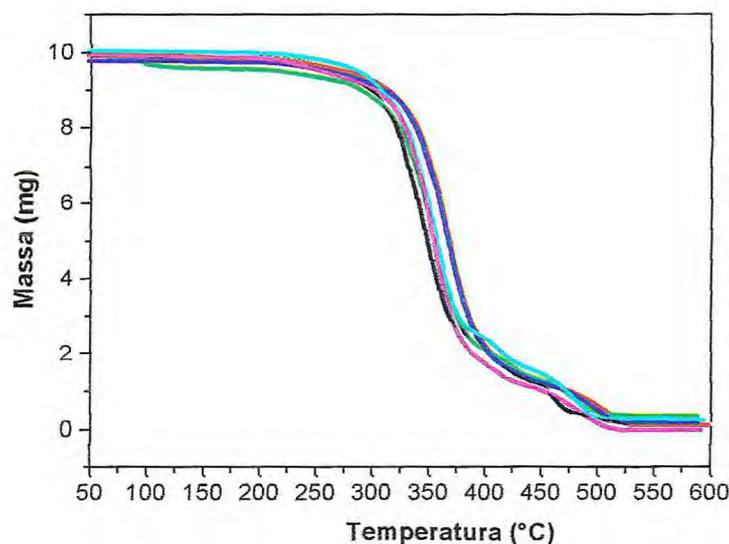


Figura 34 - Comportamento da decomposição térmica do PIS na ausência e na presença de 1% de ácidos graxos. TGA em atmosfera de ar sintético. Taxa de aquecimento em 10 °C/min. PIS: (—) puro; (—) + láurico; (—) + palmítico; (—) + esteárico; (—) + oléico; (—) + araquídico.

O perfil da curva de DTG tem sido explorado, inclusive, para caracterizar elastômeros.²¹⁴ As temperaturas inicial, final e de máxima perda de massa, podem ser obtidas da curva DTG por um método bitangente.¹⁸⁹

As Figuras 35 e 36 apresentam as curvas termogravimétricas com suas respectivas derivadas do PIS na presença de 1% de alguns ácidos graxos em atmosfera de nitrogênio e ar sintético com a mesma taxa de aquecimento, no caso, 10°C/min. As temperaturas de pico na DTG estão apresentadas na Tabela 24.

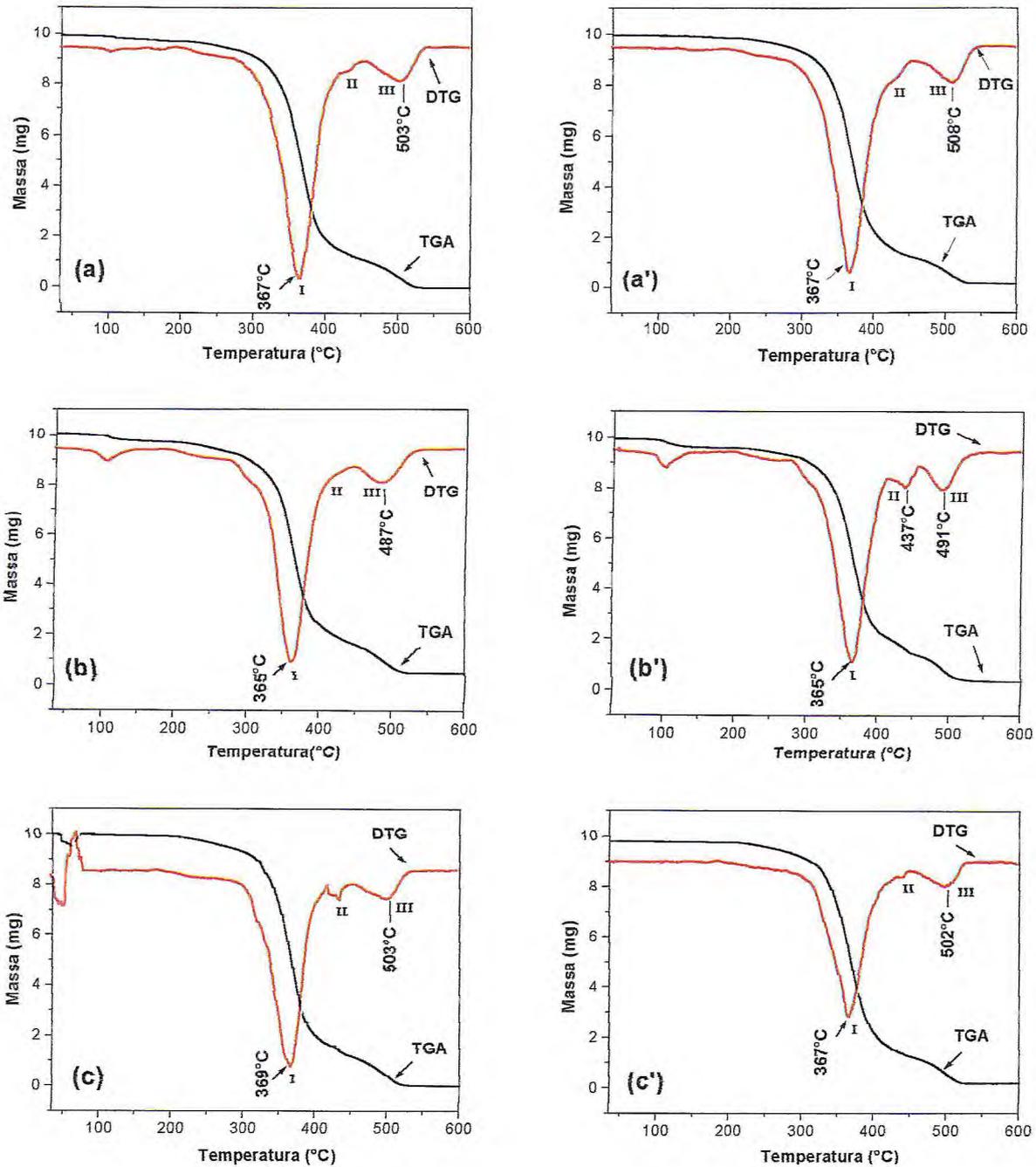


Figura 35 – TGA e DTG a 10 °C/min do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético na presença de 1% de ácido graxo: (a) láurico, (b) palmítico, (c) esteárico. Atmosferas: (x) nitrogênio, (x') ar sintético.

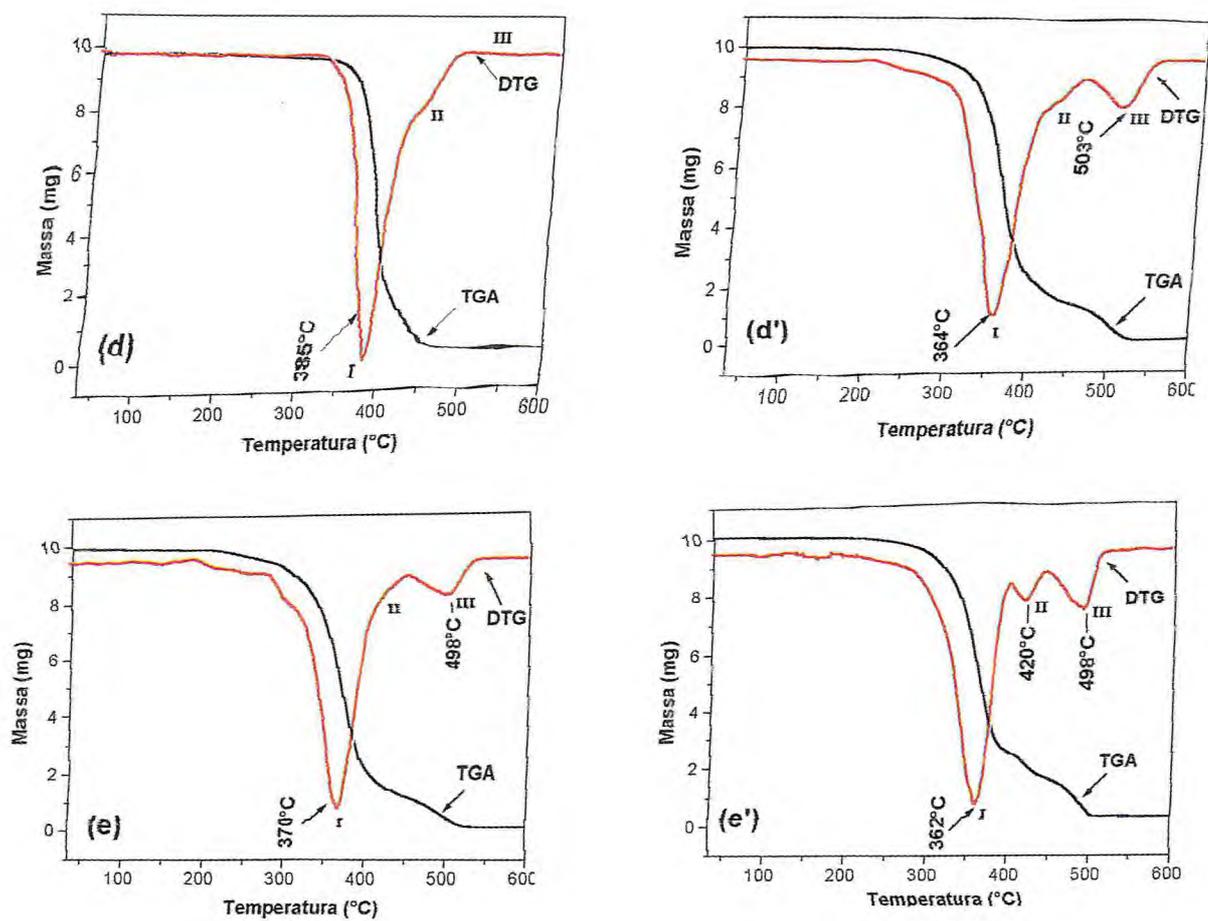


Figura 36 – TGA e DTG a 10 °C/min do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético na presença de 1% de ácido graxo: (d) araquídico, (e) oléico. Atmosferas: (x) nitrogênio, (x') ar sintético.

Tabela 24 – Temperaturas do pico principal da DTG do PIS na presença de 1% dos ácidos graxos em atmosfera de nitrogênio e de ar sintético com fluxo de 10°C/min.

Amostra	Pico máximo (°C) em N ₂		Pico máximo (°C) em ar		
	Pico I	Pico III	Pico I	Pico II	Pico III
PIS	362	485	363	432	476
+ Láurico (C ₁₂)	367	503	367	-	508
+ Palmítico (C ₁₆)	365	487	365	437	491
+ Estearico (C ₁₈)	369	503	367	-	502
+ Araquídico (C ₂₀)	384	-	364	-	503
+ Oléico (C _{18:1})	370	498	362	420	498

Comparando-se as curvas termogravimétricas do PIS em presença dos ácidos com aquelas do PIS puro (Figura 13) observa-se que:

- a) O segundo evento (pico II) em atmosfera de N₂, que aparece no PIS em 416°C, torna-se menos visível na DTG do PIS em presença dos ácidos;
- b) O pico III desaparece na curva termogravimétrica em presença do ácido araquídico em nitrogênio;
- c) Em atmosfera oxidante (ar sintético), o pico II, que é bem nítido na DTG do PIS, aparece com o mesmo perfil apenas na presença dos ácidos palmítico e oléico;
- d) O pico III está presente em todas as curvas em ar sintético;
- e) As mudanças observadas entre as curvas do PIS e do PIS + ácido graxo indicam que, apesar das temperaturas de evaporação destes ácidos puros (170 – 299°C, Tabela 5) serem abaixo das temperaturas de pico de decomposição do PIS, pelo menos parte do ácido graxo adicionado,

ou de seus produtos de decomposição, ainda permanece incorporado ao polímero;

- f) A temperatura do pico principal da DTG tende a um deslocamento positivo com a presença de todos os ácidos, indicativo de seu efeito estabilizante em atmosfera de nitrogênio;
- g) Os ácidos mirístico e araquídico apresentam um maior deslocamento positivo na temperatura do pico I em nitrogênio;
- h) O ácido palmítico altera pouco a temperatura dos picos I e III em nitrogênio;
- i) As variações nas temperaturas do pico I em ar ($\Delta T_{\text{máx}}$ de 4°C) estão dentro da margem de erro para esta temperatura²¹⁵;
- j) Todas as temperaturas de pico para o pico III estão deslocadas para maiores valores em presença dos ácidos (ΔT_p entre 15 e 32°C).

Para melhor estudar a estabilidade dos sistemas PIS + ácido graxo, foram determinadas as energias de ativação da degradação térmica. Para se efetuar o cálculo das energias de ativação do material na ausência e na presença dos ácidos graxos aplicou-se o método de Ozawa.¹⁷³

A Figura 37 mostra a sistemática de cálculo aplicada para se determinar a energia de ativação, para cada taxa de decomposição do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético em atmosfera de nitrogênio e de ar sintético durante várias taxas de aquecimento. A equação usada é $E_a = 2,3 \times B \times R$, onde β é a taxa de aquecimento, T a temperatura absoluta, B é o coeficiente angular da reta obtida e R a constante universal.

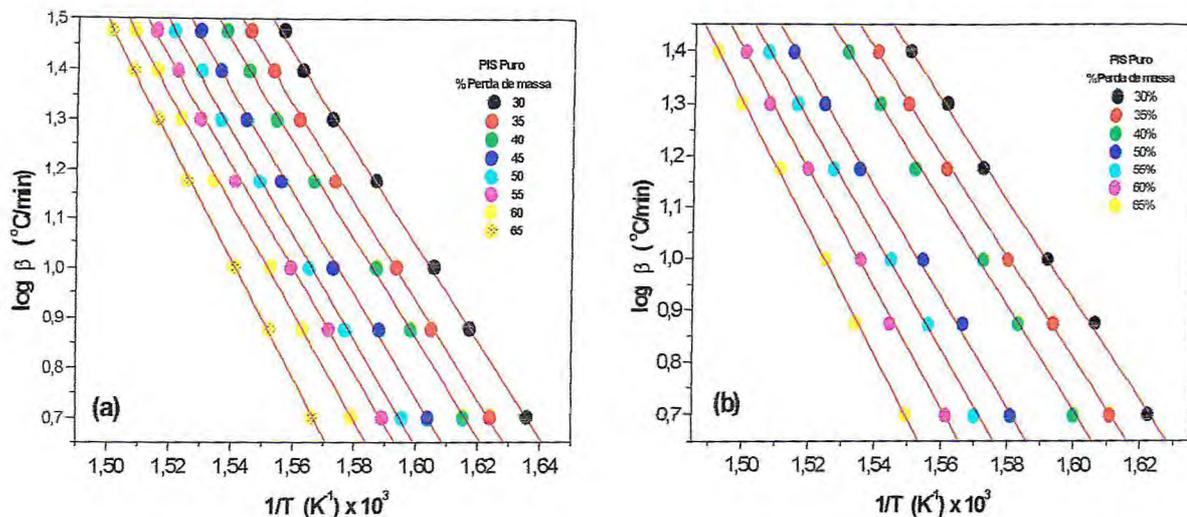


Figura 37 – Gráfico de $\log \beta$ versus $1/T$ (K^{-1}) para o poli(1,4-cis-isopreno) sintético durante vários graus de decomposição: (a) em atmosfera de nitrogênio, (b) em atmosfera de ar sintético.

A Figura 38 mostra a variação da energia de ativação da degradação térmica do PIS na presença dos ácidos graxos. Pode-se observar que na reação térmica em atmosfera de nitrogênio, os ácidos graxos saturados conferem maior estabilidade térmica ao sistema polimérico, uma vez que a energia de ativação da degradação do PIS na presença destes ácidos apresenta um valor superior ao do PIS puro. O ácido oléico não altera a E_a . O comportamento dos ácidos láurico e araquídico é diferente dos demais. O efeito estabilizante do láurico só é verificado em perdas de massa superiores a 50%, ou seja, em temperaturas acima de 370°C. Produtos primários ou secundários da sua decomposição, e não o próprio ácido láurico, é que devem ter efeito estabilizante.

A ordem de efeito estabilizante em nitrogênio dos ácidos graxos em perdas de massa entre 30% e 50% (temperaturas entre 350 e 370°C) é:

araquídico > mirístico \cong palmítico > esteárico > PIS \cong oléico > láurico.

No final da degradação (perda de massa de 65%) a ordem passa a ser:

mirístico \cong palmítico > esteárico > láurico > araquídico > oléico > PIS.

Em atmosfera oxidante (Figura 38b) a situação é invertida. Todos os ácidos apresentaram o efeito oxidante e na seguinte ordem:

oléico > palmítico > esteárico \cong *láurico*.

Produtos primários ou secundários da oxidação dos ácidos devem ser os responsáveis pelo efeito desestabilizante observado. O fato de o efeito verificado pela análise termogravimétrica ser diferente daquele observado pela espectroscopia no infravermelho deve-se à diferença nas temperaturas de estudo. Na cinética por FT-IR o aquecimento, além de ser isotérmico, foi feito a 140°C, onde os produtos da auto-oxidação dos ácidos graxos eram insignificantes. No estudo cinético por TG o aquecimento era dinâmico e a temperatura estudada era significativamente maior (> 300°C). A corrida dinâmica certamente proporciona auto-oxidação mais efetiva dos ácidos, e uma maior degradação termo-oxidativa do PIS.

O efeito estabilizante dos ácidos graxos em atmosfera não oxidante comprova que estes ácidos têm ação efetiva sobre a degradação do PIS, concordante com os resultados obtidos por FT-IR.

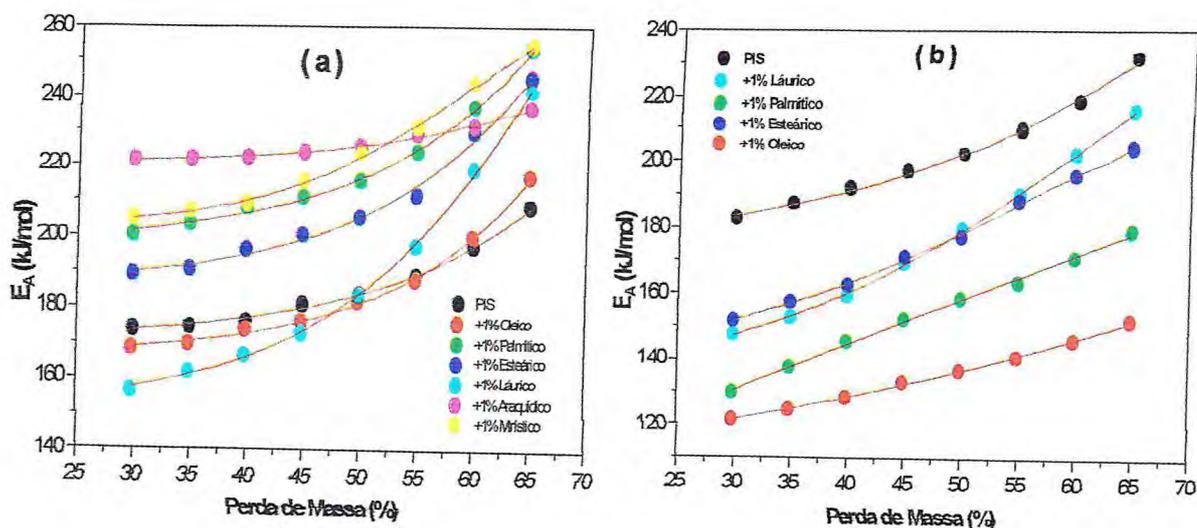


Figura 38 - Energia de ativação da degradação térmica do PIS na presença de ácidos graxos: (a) em atmosfera de nitrogênio (b) em ar sintético.

Vários perfis para a curva de E_a versus grau de decomposição tem sido relatados na literatura.²¹⁶⁻²¹⁸ Alguns polímeros apresentam aumento da energia de ativação com o grau de decomposição, outros diminuição. Soares, Camino, Sevichik²¹⁶ associaram a diminuição da energia de ativação durante a decomposição com a manifestação do processo autocatalítico, referindo-se à celulose. Kanis e col.²¹⁷ relacionaram a ocorrência da variação de E_a versus grau de decomposição com as mudanças no mecanismo de degradação.

4.4 - Estudo da Eflorescência dos Ácidos Graxos nos Filmes de PIS

Com o intuito de verificar uma das razões pelas quais os ácidos graxos promoveram a estabilização da termo-oxidação do PIS a 140°C, foi determinada a eflorescência nos filmes do polímero. Utilizou-se a absorbância do grupamento C=O (próxima a 1720 cm^{-1}) como base para a determinação da quantidade de ácido que migrou para a superfície.

Através das medidas das absorbâncias das soluções de ácido esteárico em tetracloreto de carbono foi possível construir a curva de calibração, como está mostrada na Figura 39. Com o uso da curva de calibração foi possível determinar o percentual de ácido migrado para a superfície do filme de borracha. A superfície dos filmes de poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético (~ 65 mg) na presença de 2% dos ácidos, de 8 a 10 dias de preparados, foi lavada em tetracloreto por 3 vezes consecutivas durante 20 segundos e a solução de lavagem (10 mL) foi analisada.

Foram feitos experimentos com os ácidos mirístico, esteárico e oléico. Como resultado, constatou-se que a migração para a superfície dos filmes de PIS foi: 5,3% \pm 2; 3,1% \pm 1 e 1,1% \pm 0,1, respectivamente para os ácidos mirístico, esteárico e oléico.

Os ácidos insaturados foram considerados por Kawahara e Tanaka²¹² como miscíveis no poliisopreno, enquanto que os saturados, imiscíveis. A eflorescência é um fenômeno controlado por difusão e por solubilidade. Quanto maior a difusão e menor a solubilidade, maior a eflorescência. A eflorescência é, também, consequência da ação de forças

elásticas da borracha que se opõem ao crescimento do cristal do material adicionado que se forma inicialmente no interior do filme.²¹⁹

Na temperatura ambiente, os ácidos mirístico e esteárico com ponto de fusão, respectivamente 54,4 e 69,5°C, são sólidos. O ácido oléico ($T_f = 16-17^\circ\text{C}$) é, portanto, líquido. Considerando os fatores de miscibilidade e ponto de fusão, esperar-se-ia, como ocorreu, que a eflorescência do ácido oléico fosse menor. A diferença entre os ácidos mirístico e esteárico deve ser causada pela maior difusão do ácido de menor número de átomos de carbono na cadeia (mirístico, C_{14}) e/ou pela esperada maior miscibilidade do ácido esteárico. De qualquer forma, a migração dos ácidos para a superfície e a diferença observada entre os ácidos é pequena, o que significa que este não é um fator significativo no efeito dos ácidos graxos sobre a degradação termo-oxidativa do PIS.

Valores de migração muito mais expressivos foram observados na adição de 1% de cera de carnaúba à borracha natural da maniçoba e seringueira. A eflorescência alcançou o máximo de 59% e 71%, respectivamente para a BN da maniçoba e seringueira com estocagem do filme por 72 horas.²²⁰

Estudos da eflorescência de ceras do petróleo na borracha natural, realizados por Kaoru²²¹, demonstraram que ocorre uma maior eflorescência quando utiliza-se ceras formuladas em média com 25, 31 e 38 átomos de carbono, nas temperaturas de estocagem de 10, 30 e 50°C, respectivamente.

Choi²²² observou que a eflorescência das ceras aumenta com a temperatura, decresce com o número de carbonos na cadeia e, de modo geral, diminui quando o teor de sílica cresce na vulcanização.

Os resultados da eflorescência obtidos pela migração dos ácidos graxos para a superfície do PIS, podem estar em concordância com os estudos de Kaoru²²¹ e Choi²²², uma vez que os ácidos graxos utilizados apresentam cadeias menores do que as das ceras empregadas por Kaoru.²²¹

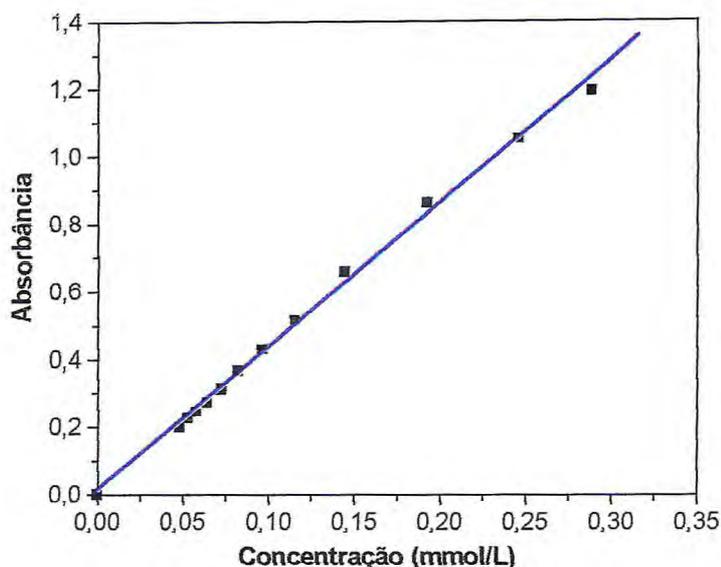


Figura 39 – Curva de calibração da fluorescência do ácido esteárico nos filmes finos de poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético.

4.5 – Efeito dos Ésteres de Ácidos Graxos sobre a Degradação Térmico-oxidativa do Poli(1,4-*cis*-isopreno)

Ácidos graxos e seus ésteres são em geral tratados de uma mesma forma em vários estudos envolvendo poli(1,4-*cis*-isopreno) natural ou sintético. Com o intuito de verificar a ação específica dos ésteres para compará-la à dos ácidos, foi feito o estudo por FT-IR da degradação do PIS nas mesmas condições descritas para os ácidos, mas usando apenas a concentração de 1%. A Tabela 25 apresenta a comparação entre os parâmetros cinéticos para os sistemas estudados.

Tabela 25 – Comparação entre o efeito de alguns ácidos graxos e seus ésteres, na concentração de 1%, sobre a degradação térmica oxidativa do poli(1,4-*cis*-isopreno) sintético a 140°C.

Ácido graxo adicionado	τ_1 / τ_{10}				k_0 / k			
	OOH	C=O	C=C	média	OOH	C=O	C=C	média
Palmitato de metila	0,9	0,8	0,7	0,8 ± 0,1	1,0	0,9	1,2	1,0±0,1
Estearato de metila	0,7	0,6	0,6	0,6 ± 0,1	1,2	0,8	1,2	1,1±0,2
Oleato de metila	0,6	0,6	0,7	0,6 ± 0,1	0,9	0,6	0,8	0,8±0,1
Ácido palmítico	1,6	1,5	1,6	1,6 ± 0,1	1,6	2,0	1,1	1,6±0,2
Ácido esteárico	1,2	1,1	1,3	1,2 ± 0,1	1,7	2,2	1,1	1,7±0,3
Ácido oléico	1,2	1,1	1,2	1,2 ± 0,1	1,6	1,5	1,3	1,5±0,1

Pelos valores apresentados na Tabela 25, observa-se que os ésteres promovem uma diminuição significativa no tempo de indução da reação térmica do PIS. A presença do palmitato de metila provoca uma diminuição no tempo de indução na ordem de 20%, o estearato de metila e o oleato de metila, na ordem de 40%. Quanto aos valores das constantes de velocidade, verifica-se que, em média, aquelas referentes ao palmitato e ao estearato não sofrem alteração significativa com relação ao PIS. Já as constantes de velocidade para o PIS na presença de 1% do oleato de metila aumentaram, em média, 1,3 vezes quando comparado ao PIS na ausência dos ésteres. A diminuição no tempo de indução e o aumento nas constantes de velocidade indicam que o oleato de metila promove um efeito acelerador da degradação térmica do PIS. O palmitato e o estearato de metila apresentam um efeito mais suave, pois apenas aceleram o início

da degradação do polímero e não a velocidade de degradação que ocorre a partir daí. Esses resultados indicam que o efeito dos ésteres sobre a degradação térmica do PIS é dependente de características como tamanho e insaturação da cadeia.

Verifica-se também pelos dados da Tabela 25 que o efeito dos ésteres sobre a degradação do PIS é muito diferente do efeito dos ácidos graxos correspondentes. Todos os ácidos referidos provocaram efeito estabilizador, enquanto que todos os ésteres, efeito desestabilizador. O efeito desestabilizador dos ésteres e estabilizador dos ácidos segue a seguinte ordem:

a) desestabilizador:

oleato de metila > estearato de metila > palmitato de metila.

b) estabilizador: ácido palmítico > ácido esteárico > ácido oléico.

4.6 - Efeito de Sais de Ácidos Graxos sobre a Degradação

Termo-oxidativa do Poli(1,4-cis-isopreno)

4.6.1 - Estudo Espectroscópico na Região do Infravermelho - IV

O efeito de que os ácidos graxos atuam como pró-oxidantes da borracha da *Hevea brasiliensis* tem sido relatado na literatura. Nesse trabalho, tem-se verificado uma tendência dos ácidos graxos desempenharem uma atividade estabilizante da degradação térmica do PIS. A borracha natural, mesmo após a purificação e secagem, apresenta traços de metais de transição, proteínas e complexos lipídicos que ficam retidos em suas cadeias. A reação dos ácidos graxos com esses metais pode ocorrer no sistema natural formando carboxilatos de metais como: ferro, cobalto, magnésio, cálcio, etc. Esses componentes podem interagir com as cadeias da borracha favorecendo a reação de oxidação.

Filmes de PIS foram dopados com sais de cobre de alguns ácidos graxos e sua degradação termo-oxidativa foi acompanhada pela cinética através de espectroscopia de infravermelho.

Os dados encontrados para as constantes de velocidade e tempos de indução da oxidação térmica da degradação do PIS na ausência e na presença de alguns sais de cobre estão apresentados na Tabela 26. Observa-se que o tempo de indução da reação de degradação do PIS na presença de 0,1% do oleato ou do palmitato de cobre é semelhante ao valor calculado para o PIS na ausência desses sais. As constantes de velocidade de formação de hidroperóxido e de carbonila diminuíram, apesar da constante de velocidade para consumo de dupla ligação do PIS não parece ser alterado. O PIS na presença de 0,1% da mistura dos sais oleato/palmitato de cobre apresenta uma diminuição considerável do tempo de indução τ_i e um aumento significativo nas constantes de velocidade, em especial da $k_{C=O}$.

Tabela 26 - Parâmetros cinéticos da degradação térmica oxidativa do poli(1,4-cis-isopreno) sintético a 140°C na ausência e na presença de 0,1% de cobre e de sais de ácidos graxos.

PIS	τ_i (min)				Constante aparente de velocidade		
	OOH	C=O	C=C	$\tau_{\text{médio}}$	$k_{\text{OOH}} \times 10^2$ (min^{-1})	$k_{\text{C=O}} \times 10^5$ (min^{-2})	$k_{\text{C=C}} \times 10^2$ (min^{-1})
Puro	99	95	89	94 ± 7	3,7 ± 0,2	4,3 ± 0,6	3,0 ± 0,5
+ 0,1% Cu(Palm) ₂	105	89	87	94 ± 8	2,6 ± 0,3	2,7 ± 0,3	3,2 ± 0,4
+ 0,1% Cu(Ol) ₂	97	84	96	92 ± 8	2,6 ± 0,3	3,3 ± 0,4	3,5 ± 0,2
+ 0,1% Cu(Palm) ₂ / Cu(Ol) ₂	61	50	58	56 ± 5	3,6 ± 0,6	7,5 ± 0,3	5,8 ± 0,5

A presença de 0,1% da mistura de oleato/palmitato de cobre (razão molar 2:1) reduz o tempo de indução da reação quase pela metade, 56 ± 5 minutos. As constantes de velocidade de formação de grupos carbonílicos e de consumo de ligações duplas, assumem valores da ordem de 1,7 e 1,9 vezes maiores, respectivamente. A constante de velocidade de formação de hidroperóxidos não parece ser alterada pela presença dos sais.

A mistura dos sais apresenta efeito diferente daquele observado para os sais isoladamente, com uma clara ação oxidante. Comparando-se com os dados para o ácido e éster, na mesma concentração de 0,1% (Tabela 27), a ordem do tempo de indução é:

ac. palmítico > ac. esteárico > palmitato de cobre \approx PIS > estear. de metila.

Com relação ao efeito médio sobre as constantes a ordem é diferente: estear. de metila \approx PIS > ac. palmítico > ac. esteárico > palmitato de cobre.

Tabela 27 - Parâmetros cinéticos da degradação térmica oxidativa do poli(1,4-cis-isopreno) sintético a 140°C na ausência e na presença de 0,1% do sal, do éster e de ácidos graxos.

PIS	t_i (min)	Constante aparente de velocidade			
		$k_{OOH} \times 10^2$ (min ⁻¹)	$k_{C=O} \times 10^5$ (min ⁻²)	$k_{C=C} \times 10^2$ (min ⁻¹)	k_o/k média
Puro	94 ± 7	$3,7 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,6$	$3,0 \pm 0,5$	
+ Estearato de Metila	64 ± 6	$4,1 \pm 0,2$	$4,6 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,1$	0,97
+ Palmitato de Cobre	94 ± 8	$2,6 \pm 0,3$	$2,7 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,4$	1,32
+ Ácido Palmítico	135 ± 8	$2,9 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,1$	1,17
+ Ácido Esteárico	102 ± 7	$2,7 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,1$	1,23

5 - CONCLUSÕES

- A presença do MAB no PIS provocou um aumento no tempo de indução da oxidação térmica a 140°C, mostrando uma concordância com os resultados obtidos por Feitosa e col.¹⁶⁹ sobre a ação desse material na BN da maniçoba.
- Todos os ácidos graxos saturados apresentaram efeito estabilizante da degradação térmica do PIS em todas as concentrações estudadas. Este efeito aumenta com a concentração do ácido.
- Análise das variações de $k_{C=O}$, k_{OOH} , $k_{C=C}$ e τ_i indica que o mecanismo de ação independe do ácido saturado.
- O grau de insaturação da cadeia do ácido graxo também afeta o seu efeito sobre o polímero.
- Os ácidos linoléico (C_{18:2}) e linolênico (C_{18:3}) apresentaram efeito estabilizante maior do que o ácido oléico (C_{18:1}) nas concentrações mais baixas. Na concentração de 2,0%, o efeito dos ácidos poli-insaturados foi o menor, provavelmente devido à contribuição da sua auto-oxidação, maior nesta concentração.
- A baixa eflorescência dos ácidos graxos demonstra que a sua migração para a superfície, com a possível formação de uma barreira protetora, não deve ser um dos fatores responsáveis pelo efeito estabilizante observado.
- O efeito anti-oxidante dos ácidos graxos saturados parece estar associado à quantidade e tamanho do seu agregado, segregado do PIS em razão da sua baixa solubilidade no polímero.
- Os ácidos graxos saturados devem alterar o mecanismo de reação do PIS com o oxigênio, seja por interações com radicais R·, RO· e RO₂· ou com ROOH.
- O efeito dos ácidos graxos insaturados sobre a degradação termo-oxidativa do PIS é muito mais complexo do que o dos ácidos saturados.
- A análise termogravimétrica revela que a adição de ácido graxo provoca estabilização do PIS quando degradado termicamente em atmosfera de nitrogênio e desestabilização, quando em atmosfera de ar sintético.

- A diferença entre os resultados de FTIR e TGA em ar reforça a idéia de que em 140°C (FTIR) a auto-oxidação é pequena e o efeito estabilizante é causado pela ação dos próprios ácidos. Em temperaturas mais elevadas (> 300°C, na TGA) o efeito desestabilizante é devido à ação dos produtos de auto-oxidação dos ácidos.
- Estudos realizados com éster e sais de cobre dos ácidos graxos mostram que o efeito depende do tamanho e da insaturação da cadeia e da concentração dos ácidos graxos, como também do grupo COOH.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Enciclopédia de Conhecimentos - Ed. LTDA, São Paulo, **4**, 1980.
- 2) <http://www.iac.br>, 2001.
- 3) <http://www.borrachanatural.agr.br>, 2003.
- 4) <http://www.cepea.esalq.usp.br>, 2003.
- 5) <http://www.iac.br>, CONAB M. A., 1999.
- 6) Nova Enciclopédia Barsa, Encyclopaedia Britannica do Brasil Publicações Ltda., **3**, 60, 1997.
- 7) Bezerra, C. C., Dissertação de Mestrado: "Efeito da Cera de Carnaúba Sobre a Degradação Térmica da Borracha Natural Maniçoba (*Manihot glaziovii*)", UFC, Fortaleza, 1994.
- 8) Fisher, L. H., "*Chemistry of Natural and Synthetics*", Chapman & Hall Ltda, London, Reinhold Publishing Corporation, 1957.
- 9) Santos, J. M. P., Tese de Doutorado: "Determinação da Microestrutura de Poli-Isoprenos de Látices Naturais". UFRJ, Rio de Janeiro, 1988.
- 10) Tanaka, Y., "NMR and Macromolecules", em ACS Symposium Series, **247**, 233, 1984.
- 11) Mano, E. B., Mendes, L. C., *Introdução a Polímeros*, Edgard Blücher LTDA, **2**, 35, 1999.
- 12) Senyer, M. L., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. **8**, p. 554, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1987.
- 13) Tanaka, Y., Proc. Int. Rubb. Conf. 1985, Kuala Lumpur, **2**, 73, 1985.
- 14) Tanaka, Y., Proc. Int. Rubb. Conf., Kyoto, Japan, 141, 1985.

- 15) Rodrigues, J. F., Rodrigues, A. S., Cardoso, A. L. H., *J. nat. Rubb. Res.*, **6**, 134, 1991.
- 16) Tanaka, Y., *Prog. Polym. Sci.*, **14**, 339, 1989.
- 17) Eng, A. H., Ejiri, S., Kawahara, S., Tanaka, Y., *J. Appl. Polym. Sci., Appl Polym. Symp.*, **53**, 5, 1994.
- 18) Kawahara, S., Nishiyama, N., Kakubo, T., Tanaka, Y., *Rubb. Chem. Technol.*, **69**, 600, 1996.
- 19) Tanaka, Y., *Anais do 3º Congresso Brasileiro de Polímeros*, p. 702, Rio de Janeiro, 1995.
- 20) Hasma, H., Subramaniam, A., *J. nat. Rubb. Res.*, **1**, 30, 1986.
- 21) Kawahara, S., Kakubo, T., Sakdapipanich, Y., Isono, Y., Tanaka, Y., *Polymer*, **41**, 7483, 2000.
- 22) Whitby, K. J., Dolid, J., Yorston, F. M., *J. Chem. Soc.*, 1448, 1926.
- 23) Altman, R. F. A., Kraay, G. M., *Rubb. Chem. Technol.*, **13**, 750, 1940.
- 24) Tristram, G. R., *Rubb. Chem. Technol*, **16**, 536, 1943.
- 25) Resing, W. L., *J. Rubb. Res. Inst. Malaya*, **13**, 141, 1951.
- 26) Smith, R. H., *J. Rubb. Res. Inst. Malaya*, **14**, 169, 1953.
- 27) Smith, R. H., *Biochem. J.*, **57**, 140, 1953.
- 28) Dunphy, P. J., Whittle, K. J., Pennock, J. F., Morton, R. A., *Nature*, **207**, 521, 1965.
- 29) Kakubo, T., Matsuura, A., Kawahara, S., Tanaka, Y., *Rubb. Chem. Technol.*, **71**, 70, 1998.
- 30) Gent, A. N., *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **30**, 139, 1954.

- 31) Burfield, D. R., *Polymer*, **25**, 1823, 1984.
- 32) Burfield, D. R., Tanaka, Y., *Polymer*, **28**, 907, 1987.
- 33) Ho, C. C., Subramaniam, A., Yong, W. M., *Proc. Int. Rubb. Conf. Kuala Lumpur*, **2**, 441, 1975.
- 34) Enciclopédia Delta Universal, Editora Delta S. A., Rio de Janeiro, 1394, 1982.
- 35) Herdan, J. M., Giurginca, M., *Polym. Degrad. and Stab.*, **41**, 157, 1993.
- 36) Ismail, M. N., Yehia, A. A., Korium, A. A., *Polym. Degrad. and Stab.*, **74**, 247, 2001.
- 37) Abdel-Bary, E. M., Moawad, E. B., Helaly, F. M., Abdelaal, M. Y., Rashed, W. F., *Polym. Degrad. and Stab.*, **57**, 283, 1997.
- 38) Pustoshnaya, L. S., Pustoshny, V. P., Mazitova, A. K., Khamaev, V. K., Davydov, E. Ya., Zaikov, G. E., Minsker, K. S., *Polym. Degrad. and Stab.*, **70**, 39, 2000.
- 39) Bickel, A. F., Kooijman, E. C., *J. Chem. Soc.*, **18**, 3211, 1953.
- 40) Furlan, L. T., Rodrigues, M. A., De Paoli, M. A., *Polym. Degrad. and Stab.*, **13**, 337, 1985.
- 41) Zeinalov, E. B., Kofmehl, G., *Polym. Degrad. and Stab.*, **71**, 197, 2001.
- 42) Scott, G., *Atmospheric oxidation and antioxidants*, Amsterdam: Elsevier, 1965.
- 43) Gan, S. N., Ting, K. F., *Polymer*, **34**, 10, 1993.
- 44) Davies, R. T., Pendle, R. T., *Rubb. Chem. Technol.*, **66**, 578, 1993.

- 45) Bateman, L., Sekhar, B. C., *J. Rubb. Res. Inst. of Malaya*, **19**, 133, 1966.
- 46) Farley, P. S., Banthorp, D. V., Porter, M., *J. nat. Rubb. Res.*, **7**, 157, 1992.
- 47) Ricardo, N. M. P., Dissertação de Mestrado: "Efeito de Antioxidantes e de Metais de Transição Sobre a Degradação Térmica da Borracha Natural de *Manihot glaziovii*", UFC, Fortaleza, 1989.
- 48) Uri, N., "Autoxidation and Antioxidants", W. O Lindberg (ed), Wiley-Interscience, New York, **1**, 1961.
- 49) Reich, L., Stivala, S. S., "Elements of Polymer Degradation"; Mc Graw Hill, New York, 1971.
- 50) Janssen, K., *Polym. Degrad. and Stab.*, **49**, 127, 1995.
- 51) Emanuel, N. M., *Angew. Chem.*, **8**, 97, 1969.
- 52) Scott, G., *British Polym. J.*, **3**, 24, 1971.
- 53) Kochi, J. K., Rust, F. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2017, 1961.
- 54) Bolland, J. L., *Q. Ver. Chem. Soc.*, **3**, 1, 1949.
- 55) Bernard, D., Bateman, L., Cunneen, J. I. and Smith, J. F., *Oxidation of Olefins and Sulphides, The Physics and Chemistry of Rubber-like Substances* (Bateman, L., ed.), Chapter 17. London: MacLaren and Sons, 1963.
- 56) Tobolsky, A. V., Prettyman, I. B., Dillon, J. H., *J. appl. Phys.*, **15**, 380, 1944.
- 57) Lee, L-H., Stacy, C. L., Engel, R. G., *J. appl. Polym. Sci.*, 1966.
- 58) Chovin, P., *Rubb. Chem. Technol.*, **18**, 607, 1945.

- 59) Scott, G., *The Role of Peroxides in the Photo-degradation in Polymer Degradation, Developments in Polymer Degradation* (Grassie, N., ed.), Chapter 7, 205, London: Applied Science Publications, 1977.
- 60) Hasma, H., Othman, A. B., *J. nat. Rubb. Res.*, **5**, 1, 1990.
- 61) Boon, A. J., *J. nat. Rubb. Res.*, **3**, 2, 90, 1988.
- 62) Enciclopédia Mirador Internacional, Encyclopaedia Britannica do Brasil Publicações Ltda., São Paulo-Rio de Janeiro, **4**, 1488, 1982.
- 63) Grassie, N., Scott, G., *Polymer Degradation Stabilization*, 1st edition, Cambridge University Press, pp 1, 1985.
- 64) Nishiyama, T., Sugimoto, T., Miyamoto, N., Uezono, M., Nakajima, Y., *Polym. Degrad. and Stab.*, **70**, 103, 2000.
- 65) Zlatkevich, L., *Polym. Degrad. and Stab.*, **83**, 369, 2004.
- 66) Emanuel, N. M., Buchachenko, A. L., *Chemical physics of polymer degradation and stabilization*, Utrecht, The Netherlands: VNU Science Press, 1987.
- 67) Zlatkevich, L., *Proc. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Mater Sci. Eng.*, **86**, 212, 2002.
- 68) Cracco, F., Arvia, A. J., Dole, M., *J. Chem. Phys.*, **37**, 2449, 1962.
- 69) Zlatkevich, L., editor, *Luminescence techniques in solid state polymer research*, New York: Marcel Dekker, 1989.
- 70) Gugumus, F., *Polym. Degrad. Stab.*, **53**, 161, 1996.
- 71) Chien, J. C. W., *J. Polym. Sci. Part A-1*, **6**, 375, 1968.
- 72) Chien, J. C. W., Jabloner, H. J., *J. Polym. Sci. Part A-1*, **6**, 393, 1968.
- 73) Zlatkevich, L., *Polym. Degrad. and Stab.*, **19**, 51, 1987.

- 74) Shlyapnikov, Y. A., Bogaevskaya, T. A., Kiryushkin, S. G., Monakhova, T. V., *Eur. Polym. J.*, **15**, 737, 1979.
- 75) Agnélli, J. A. M., Sousa, J. A., Júnior, S. V. C., *Boletim da Associação Brasileira de Polímeros*, **6**, 24, São Paulo, 1991.
- 76) Schnabel, W., *Polym. Degrad.*, Macmillan Publishing Co., Inc., New York, 1981.
- 77) <http://www.iac.br>, Vasques Cortez, J., 1998.
- 78) Vulic, I., Vitarelli, G., Zenner, J. M., *Polym. Degrad. and Stab.*, **78**, 27, 2002.
- 79) Keen, F. E., Lehrle, R. S., Jacob, E., Szekely, T., *Polym. Degrad. and Stab.*, 219, 1992.
- 80) Madorsky, S. L., *Thermal Degradation of Organic Polymers*, John Wiley, Inc., New York, 213, 1964.
- 81) Nishiyama, T., Sugimoto, T., Miyamoto, N., Uezono, M., Nakajima, Y., *Polym. Degrad. and Stab.*, **70**, 103, 2000.
- 82) Zweifel, H., *Stabilization of polymeric materials*, Heidelberg: Springer-Verlag, 1998.
- 83) Keller, W., *J. Polym. Sci. Part A*, **24**, 2467, 1986.
- 84) Burton, G. W., Doba, T., Gabe, E. J., Hughes, L., Lee, F. L., Prasad, L., Ingold, K. U., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7053, 1985.
- 85) Pryor, W. A., In: Armstrong, D., Sohal, R. S., Culter, R. G., Slater, T. F., editors. *Free radical in molecular biology, aging and disease*, New York: Raven, 13, 1984.
- 86) Niki, E., Iwatsuki, M., Komuro, E., *Bull. Chem. Soc., Jpn*, **68**, 629, 1995.

- 87) Keen, F. E., Lehrle, R. S., Jacob, E., Szekely, T., *Polym. Degrad. and Stab.*, **219**, 1992.
- 88) Verdu, J., Rychly, J., Audouin, L., *Polym. Degrad. and Stab.*, **79**, 503, 2003.
- 89) Pospisil, J., *Polym. Degrad. and Stab.*, **39**, 103, 1993.
- 90) Kendall, F. H., *J. Polym. Sci.*, **19**, 503, 1956.
- 91) Al-Malaika, S., *Polym. Prep.*, **34**, 2, 172, 1993.
- 92) Klemchuck, P. P., *Antioxidants*, In: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, v. A3, 5 ed, p. 507, 1985.
- 93) Braun, J., Omeis, J., *Additives*, In: *Lubricants and lubrication*, Cap. 2, Edited by Theo Mang and Wilfried Dresel, 85, 2001.
- 94) Rosenwald, R. H., Hoatson, J. R., Chenicek, J. A., *Ind. and Eng. Chem.*, **42**, 165, 1950.
- 95) Basfar, A. A., Abdel-aziz, M. M., Mofti, S., *Polym. Degrad. and Stab.*, **66**, 191, 1999.
- 96) Vulic, I., Vitarelli, G., Zenner, J. M., *Polym. Degrad. and Stab.*, **78**, 27, 2002.
- 97) Federov, B. P., Lukovnikov, A. F., Mamedov, R. M., *Izv, A. N., SSSR, Seria Khim*, **2**, 268, 1966.
- 98) Al-Malaika, S., Scott, G., *Degrad. and Stab. of Polym.*, 247, 1983.
- 99) Karpukhin, G. V., Emanuel, N. M., *DAN SSSR*, **276**, 1163, 1984.
- 100) Meskina, M. Ya., Karpukhin, G. V., Maizus, Z. K., *DAN SSSR*, **213**, 1127, 1974.

- 101) Kurashov, V. I., Kubysheva, N. I., Pobedimskii, D. G., *Vysokomol Soed*, B22, 219, 1980.
- 102) Penketh, G. E., *J. Appl. Chem.*, **7**, 512, 1957.
- 103) Howard, J. A., Ingold, K. U., *Can. J. Chem.*, **41**, 2800, 1963.
- 104) Scott, G., *Chem. and Ind.*, **41**, 271, 1963.
- 105) Kajiyama, T., Ohkatsu, Y., *Polym. Degrad. and Stab.*, **71**, 445, 2001.
- 106) Yamaguchi, K., Ohkatsu, Y., *Sekiyugakkaishi*, **39**, 273, 1996.
- 107) Kajiyama, T., Ohkatsu, Y., *Polym. Degrad. and Stab.*, **75**, 535, 2002.
- 108) Litwinnienko, G., Kasprzycka, T., Jamanek, D., *Thermochimica Acta*, **331**, 79, 1999.
- 109) Lehninger, A. L., Nelson, D. L. and Cox, M. M., *Principles of Biochemistry*, 2^a ed., Worth Publishers, Inc., New York, 179, 1995.
- 110) Fenselau, C., *Mass spectrometry for the characterization of microorganisms*, Ed., ACS, Symposium Series 541: Washington D. C., 1994.
- 111) Swern, D., *Bailey's industrial oil and fat products*, Ed., 4th ed., John Wiley & Sons: New York, 1979.
- 112) Vianni, R., Braz-Filho, R., *Química Nova*, **19**, 4, 1996.
- 113) Belda, M. C. R., Campos, M. A. P., *Cien. Technol. Aliment.*, **11**, 5, 1991.
- 114) Bloomfield, M. M., *Chemistry and the living organism*, 5th ed., John Wiley & Sons: New York, 1992.
- 115) Topfer, R., Martín, N., Schell, J., *Sci.*, **268**, 681, 1995.

- 116) Food and Agriculture Organization of the United Nations-Rome; Dietary fats oils in human nutrition: a joint FAO/WHO report, 1977.
- 117) Pigott, G. M., Tucker, B. W., *Food Reviews International*, 105, 1987.
- 118) Rezanka, T., Vokoun, J., Slavicek, J., Podojil, M., *J. of Chrom.*, 268, 1993.
- 119) Shorland, F. B., *Worl Rev. Nut. Diet.*, **57**, 126, 1988.
- 120) Hartman, L., *Bol. SBCTA*, **27**, 55, 1993.
- 121) Mounts, T. L., Warner, K. A., List, G. R., Fredrich, J. P., Koritala, S., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 345, 1978.
- 122) Kim, K. J., VanderKooi, J., *International Polymer Processing*, **18**, 2, 156, 2003.
- 123) Hussain, A. I., El-Sabbagh, S. H., Abadir, F. I., *J. of Elastomers and Plastics*, **35**, 2, 161, 2003.
- 124) Sirisinha, C., Prayoonchatphan, N., *Polymer-Plastics Technol. and Eng.*, **40**, 4, 577, 2001.
- 125) Ismail, H., Ho, C. L. Lim, C. C., *Polymer-Plastics Technol. and Eng.*, **40**, 4, 505, 2001.
- 126) Choi, S. S., Park, S., *Korea Polym. J.*, **9**, 2, 92, 2001.
- 127) Dimopoulos, M., Choudhury, N. R., Ginic-Markovic, M., Matisons, J., Williams, D. R. G., *J. of Adhesion Sci. and Technol.*, **12**, 12, 1377, 1998.
- 128) Sahoo, N. G., Das, C. K., Panda, A. B., Pramanik, P., *Macromolecular Research*, **10**, 6, 369, 2002.

- 129) AbdelAziz, M. M., Youssef H. A., ElMiligy, A. A., Yoshii, F., Makuuchi, K., *Polymers & Polymer Composites*, **4**, 429, 1996.
- 130) Datta, S., De, S. K., Kontos, E. G. Wefer, J. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 177, 1996.
- 131) Hummel, K., Rodriguez, F. J. S., *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **54**, 122, 2001.
- 132) Gonzales, L., Rodriguez, A., del Campo, A., Marcos-Fernandez, A., *Rubb. Chem. and Technol.*, **73**, 89, 2000.
- 133) McGill, W. J., Shelver, S. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 1013, 1999.
- 134) McGill, W. J., Shelver, S. R., *J. of Appl. Polym. Sci.*, **72**, 999, 1999.
- 135) Jurkowski, B., Jurkowska, B., *J. Macromolecular Science-Physics*, B37, 2, 135, 1998.
- 136) Karak, N., Gupta, B. R., *Indian J. of Chem. Technol.*, **7**, 91, 2000.
- 137) Wootthikanokkhan, J., Tunjongnawin, P., *Polymer Testing*, **22**, 305, 2003.
- 138) Wootthikanokkhan, J., Clythong, N., *Rubb. Chem. Technol.*, **76**, 1116, 2003.
- 139) Ismail, H., Kamal, S. K., Mark, S. E., *J. Elastomers and Plastics*, **33**, 100, 2001.
- 140) Kawamura, Y., Nakajima, A., Yamada, T., *J. Food Hygienic Soc. of Japan*, **42**, 179, 2001.
- 141) Ismail, H., Salmiah, I., Tsukahara, Y., *Polymer International*, **44**, 523, 1997.
- 142) Ismail, H., Ng, C. T., Ishiaku, U. S., Ishak, Z. A. M., *Polymer-Plastics Technol. and Eng.*, **38**, 127, 1999.

- 143) Ismail, H., Anuar, H., *Polymer Testing*, **19**, 349, 2000.
- 144) Ismail, H., Anuar, H., Tsukahara, Y., *Polymer International*, **48**, 607, 1999.
- 145) Ismail, H., Ruhaizat, T. A., *Iranian Polym. J.*, **6**, 97, 1997.
- 146) Ismail, H., *Polymer-Plastics Technol. and Eng.*, **38**, 805, 1999.
- 147) Ismail, H., *J. of Elastomers and Plastics*, **32**, 33, 2000.
- 148) da Costa, H. M., Abrantes, T. A. S., Nunes, R. C. R., Visconte, L. L. Y., Furtado, C. R. G., *Polymer Testing*, **22**, 769, 2003.
- 149) Nandan, V., Joseph, R., Francis, D. J., *J. of Elastomers and Plastics*, **28**, 326, 1996.
- 150) Nishiyama, N., Kawahara, S., Kakubo, T., Hwee, E. A., Tanaka, Y., *Rubb. Chem. Technol.*, **69**, 608, 1996.
- 151) Kawahara, S., Kakubo, T., Suzuki, M., Tanaka, Y., *Rubb. Chem. Technol.*, **72**, 174, 1999.
- 152) Kawahara, S., Isono, Y., Kakubo, T., Tanaka, Y., Hwee, E. A., *Rubb. Chem. Technol.*, **73**, 39, 2000.
- 153) Kawahara, S., Kakubo, T., Nishiyama, N., Tanaka, Y., Isono, Y., Sakdapipanich, J. T., *J. App. Polym. Sci.*, **78**, 1510, 2000.
- 154) Tanaka, Y., *Rubb. Chem. Technol.*, **74**, 355, 2001.
- 155) Tajika, S., Sugita, A., Uemoto, K., Tasaka, S., *Kobunshi Ronbunshu*, **60**, 101, 2003.
- 156) Okieimen, F. E., *Indian J. Chem. Technol.*, **9**, 188, 2002.
- 157) Malaika, S. A., *Polymer & Polymer Composites*, **8**, 537, 2000.
- 158) Enoki, M., Doi, Y., Iwata, T., *Biomacromolecules*, **4**, 314, 2003.

- 159) Enoki, M., Doi, Y., Iwata, T., *Macromolecular Bioscience*, **3**, 668, 2003.
- 160) Sato, S., Honda, Y., Kuwahara, M., Watanabe, T., *Biomacromolecules*, **4**, 321, 2003.
- 161) Sulekha, P. B., Joseph, R., *J. of Elastomers and Plastics*, **35**, 85, 2003.
- 162) Arnold, A. R., Evans, P., *J. nat. Rubb. Res.*, **6**, 2, 1991.
- 163) Bruson HA, Sebrell LB, Vogt WW, *Ind Eng Chem*, **19**, 1187, 1927.
- 164) Nadarajah, M., Tirimane, A. S. L., Coomarasamy A, Kasinathan S, *Quart J.*, **48**, 202, 1971.
- 165) Keller, R. W., Winkler, D. S., Stephens, H. L., *Rubb. Chem. Technol.*, **54**, 115, 1981.
- 166) Keller, R. W., Stephens, H. L., *Rubb. Chem. Technol.*, **55**, 161, 1982.
- 167) Schloman, W. W., McIntyre, A. S., Beinor, R. T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1015, 1996.
- 168) Keller, R. W., *Rubb. Chem. Technol.*, **58**, 637, 1985.
- 169) Feitosa, J. P. A., Ricardo, N. M. P. S., Silveira, E. R., Almeida Neto, M., *Polym. Bull.*, **46**, 107, 2001.
- 170) Golub M. A., Rosenberg M. L., Gemmer R. V., *Application of Polymer Spectroscopy*, Brame AG Jr ed, Academic Press Inc, New York, chapter 7, 1978.
- 171) Bikiaris, D., Prinos, J., Panayiotou, C., *Polym. Degrad. and Stab.*, **56**, 1, 1997.
- 172) Hu, Z. S., Dong, J. X., Chen, G. X., *Tribology International*, **31**, 355, 1998.

- 173) Ozawa, T., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **38**, 1881, 1965.
- 174) Lederer, D. A., Kear, K. E., Kuhls, G. H., *Rubb. Chem. Technol.*, **55**, 1482, 1982.
- 175) Che Man, Y. B. and Setiowaty, G., *Food Chemistry*, **66**, 109, 1999.
- 176) Blyholder, G., Adhikar, C., Proctor, A., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **105**, 151, 1995.
- 177) Silverstein, R. M., Bassler, G. C., Morrill, T. C., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, Editora Guanabara Koogan S.A., 5^a ed., 1994.
- 178) Bellamy, L. J., *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, vol. 1, 3th ed., New York, 1975.
- 179) Bueno, W. A., *Manual de Espectroscopia Vibracional*, São Paulo: McGraw-Hill, 1989.
- 180) Naz, S., Sheikh, H., Siddiqi, R., Sayeed, S. A., *Food Chemistry*, xxx, xxx, 2004. (disponível on line)
- 181) Sánchez-Oneto, J., Portela, J. R., Nebot, E. and Martínez-de-la-Ossa, E. J., *Chem. Eng. J.*, **100**, 43, 2004.
- 182) Brydwell, W. C. and Neff, W. E., *J. of Chromatography A*, **905**, 85, 2001.
- 183) Shen, L. and Alexander, K. S., *Thermochimica Acta*, **340**, 271, 1999.
- 184) Poh, B. T., Lee, K. S., *Eur. Polym. J.*, **30**, 17, 1994.
- 185) Bateman, L., (Ed) *The Chemistry and Physics of Rubber – like Substances*, *Appl. Sci.*, London, 513, 1963.
- 186) Lemayev; N. V., Kurbatov; V. A., Liakumovich, A. G., *Polym. Sci. URSS*, **23**, 419, 1981.

- 187) Wilkins, R. G., *Kinetics and Mechanism of Reaction of Transition Metal Complexes*, VCH, Germany, 1991.
- 188) Rodrigues, J. F., Bezerra, C.C.; *Polym. Bull.*, **36**, 347, 1996.
- 189) Li, S.-D., Chen, Y., Zhou, J., Li, P.-S., Zhu, C.-S., Lin, M.-L., *J. of Appl. Polym. Sci.*, **67**, 2207, 1998.
- 190) Sircar, A. K., *Rubb. Chem. Technol.*, **50**, 71, 1977.
- 191) Brazier, D. W., *Rubb. Chem. Technol.*, **53**, 437, 1980.
- 192) Bhowmick, A. K., Rampalli, S., Gallagher, K., Seeger, R. & McIntyre, D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1125, 1987.
- 193) Ivan, G., Meghea, A., Giurginca, M., Iftimie, N., *Polym. Degrad. and Stab.*, **80**, 397, 2003.
- 194) Tamura, S., Murakami, K., Kuwazoe, H., *J. of Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1122, 1987.
- 195) Pakdel, H., Pantea, D. M., Roy, C., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **57**, 91, 2001.
- 196) Chen, F., Qian, J., *Fuel*, **81**, 2071, 2002.
- 197) Groves, S. A., Lehrle, R. S., Blazso, M., Szekely, T., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **19**, 301, 1991.
- 198) Chieng, J. C. W., Kiang, J. K. Y., *Eur. Polym. J.*, **15**, 1059, 1979.
- 199) Cunliffe, A. M., Williams, P. T., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **44**, 131, 1998.
- 200) Lehrle, R. S., Pattenden, C. S., *Polym. Degrad. Stab.*, **63**, 153, 1999.
- 201) Bolland, J. L., Gee, G., *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 236, 1946.
- 202) Farmer, E. H., Sundralingham, A., *J. Chem. Soc.*, **147**, 121, 1942.

- 203) Shelton, J. R., in *Stabilization and Degradation of Polymers*, Allara, D. L. and Hawkins, W. L., Eds., Adv. Chem. Ser. 169, Am. Chem. Soc., Washington, D. C., 1978.
- 204) Bhowmick, A. K., Rampalli, S., McIntyre, D., *J. of Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2367, 1985.
- 205) Moreno, M. C. M. M., Olivares, D. M., López, F. J. A., Adelantado, J. V. G., Reig, F. B., *J. of Molecular Structure*, **482**, 551, 1999.
- 206) Moreno, M. C. M. M., Olivares, D. M., López, F. J. A., Adelantado, J. V. G., Reig, F. B., *Talanta*, **50**, 269, 1999.
- 207) Tobolsky, A. V., *Properties and Structure of Polymers*, Wiley, New York, 1960; Tobolsky, A. V. and Mercurio, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5539, 1959.
- 208) Odion, G., "*Principles of Polymerization*", McGraw Hill, Inc., New York, 1970.
- 209) Roberts, A. D., *Natural Rubber Science and Technology*, Oxford, 927, 1988.
- 210) Almeida Neto, M. P., Dissertação de Mestrado: "Isolamento e Caracterização dos Antioxidantes Naturais da Borracha Maniçoba (*Manihot glaziovii*)", UFC, Fortaleza, 2003.
- 211) Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., *Polymer Handbook*, 4th Ed., 1999.
- 212) Kawahara, S., Tanaka, Y., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, Ed. 33, 753, 1995.
- 213) Rodolfo Jr., A., Nunes, L. R., Ormanji, W., *Tecnologia do PVC*, Braskem, 2002.
- 214) Sircar, A. K., *J. of Therm. Anal.*, **49**, 293, 1997.

- 215) Feitosa, J. P. A., Magalhães, A. S. G., da Silva, D. S., da Silva, D. A., Costa, F. M. L. L., Rodrigues, F. H. A., Leitinho, J. L., Silva Jr., J. B. A. and da Cunha, P. L. R., *Química Nova*, submetido à publicação, 2004.
- 216) Soares, S., Camino, G., Levchik, S., *Polym. Degrad. and Stab.*, **49**, 275, 1995.
- 217) Kanis, L. A., Viel, F. C., Crespo, J. S., Bertolino, J. R., Pires, A. T. N. and Soldi, V., *Polymer*, **41**, 3303, 2000.
- 218) Day, M., Cooney, J. D., Mackinnon, M., *Polym. Degrad. and Stab.*, **48**, 341, 1995.
- 219) Lake, G. J. and Mente, P. G., *J. nat. Rubb. Res.*, **7**, 1, 1992.
- 220) Santos, E. F., Dissertação de Mestrado: Eflorescência e efeito antiozonante cera de carnaúba em borracha natural, UFC, Fortaleza, 1999.
- 221) Kaoru, C., *Am. Chem. Soc.*, (CHEMTECH), **20**, 10, 620, 1990.
- 222) Choi, S. S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1821, 1998.