

Universidade de Brasília - UnB
Instituto de Química - IQ
Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQ

**Efeito da adição do líquido da castanha
do caju nas propriedades térmicas, ópticas, mecânicas e
morfológicas da borracha natural**

Dissertação de Mestrado
Rodolfo Alexandre Lima Cavalcante

Orientadora: Dra. Maria José Araújo Sales

Brasília-DF

2013



Universidade de Brasília – Instituto de Química

COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **Rodolfo Alexandre Lima Cavallante**, matrícula nº **11/0165055**, intitulada **“Efeito da Adição do Líquido da Castanha do Caju nas Propriedades Térmicas, Ópticas, Mecânicas e Morfológicas da Borracha Natural.”**, apresentada no Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 10 de dezembro de 2013.

Prof^a Dr^a Maria José Araújo Sales
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof^a Dr^a Elaine Rose Maia
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof^a Dr^a Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes
Membro Titular (UnB - Gama)

Prof^a Dr^a Nizamara Simenremis Pereira
Membro Suplente (IFB)

Em 10 de dezembro de 2013.

*Esta dissertação é dedicada em memória de:
Francisco Alexandre Alves – Um grande homem,
um grande pai, um grande avô.
Zilma Cavalcante Alves – Uma grande mulher,
uma grande mãe, uma grande avó.*

Agradecimentos

À professora Maria José A. Sales e ao professor Floriano Pastore pela grande dedicação e apoio aos seus alunos.

Ao João Romcy Araújo, ao Tiago Pereira, ao Alexandre Freire Moreira e à Iracema Indústria e Comércio de Castanha de Caju LTDA pelo apoio e fornecimento do LCC para pesquisa.

Ao Josefino de Freitas Fialho, ao Dalmir e à Embrapa Cerrados pelo apoio e fornecimento do látex para a pesquisa.

À Ana Cristina Meneses do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) da Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia – CENARGEM pelo apoio e realização das análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Ao Marcílio Soares de Souza e ao Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) pelo apoio a coleta de dados para este trabalho.

À Tereza Pastore, Eliete, Pedro e toda a equipe do Laboratório de Produtos Florestais do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – LPF/ IBAMA pelo apoio a esta pesquisa na realização dos ensaios de IV e Teor de Borracha Seca.

À Vanda Ferreira, Marcelo Soares, Larissa Chaperman, Érika Marques, Sara, Águida Maiara e toda a equipe do Laboratório de Tecnologia Química – Lateq/IQ/UnB pelo apoio, durante a realização deste trabalho e pelos bons momentos que passamos juntos no dia-a-dia no laboratório.

À Profa. Artemis Marti Ceschin, do Depto. De Engenharia Elétrica da FT-UnB, por possibilitar a realização dos ensaios de DMA com a aquisição do equipamento analisador dinâmico-mecânico (DMA) da TA Instruments, como coordenadora do Projeto Fotovoltaico-CNPq.

À Michele Ávila dos Santos pelo grande apoio e realização das análises dinâmico-mecânicas (DMA).

À Raissa Alarcão pelo apoio e participação direta nesta pesquisa, Taynara, Priscila, Marcos, Jessica, Ana Ramirez, Camila, Amanda, Faustino, Professor Leonardo Paterno, Professora Nizamara Simenremis Pereira e toda a equipe do Laboratório de Pesquisa em Polímeros – LabPol/IQ/UnB que compõem uma grande equipe talentosa e dedicada. Parabéns!

Ao Douglas Herlerman, pelo apoio na escolha dos tensoativos utilizados nessa pesquisa e a toda a equipe da Fábrica Escola de Química – Fesq pelos grandes momentos que passamos juntos. Em especial ao Sr. Pedro pelo apoio às pesquisas com látex realizadas pelo Lateq.

À Professora Sueli Pedrosa por sugerir novos horizontes a esta pesquisa.

À professora Nágila Maria Pontes Silva Ricardo da Universidade Federal do Ceará (UFC) pelo apoio a esta pesquisa.

Aos técnicos da Central Analítica do IQ Arilson e Luiz pela ajuda na utilização dos equipamentos.

Aos amigos: Liziane Maria Batista Teles, Cleber Pereira de Castro, Paulo Sérgio, Mildrid Cruz Chaves, Glauco Alves e Santos, Kelen Ferreira Anselmo, Wiliam Ribeiro de Souza, Márcia Aparecida Sousa e Weder de Araújo Martins. Por que com eles vamos mais longe.

À minha grande companheira de tantas pedaladas Rosilene Oliveira.

*O sábio não é o homem que fornece as verdadeiras respostas:
é o que formula as verdadeiras perguntas.*

Lévi-Strauss

RESUMO

A borracha natural (BN) é um polímero que tem propriedades únicas e por isso possui uma importância comercial muito grande, sendo utilizada em muitas aplicações no dia-a-dia. Desde a sua descoberta, este material despertou o interesse de muitos pesquisadores. Ao longo do tempo, algumas substâncias têm sido adicionadas à BN visando melhorar suas propriedades físico-químicas e dependendo das aplicações desejadas. Muitas substâncias usadas como aditivos aumentam a eficiência do processo de vulcanização e protegem da sua degradação térmica e oxidativa. O uso de aditivos de origem natural aos materiais poliméricos é uma excelente alternativa para minimizar custos e toxicidade. Este trabalho investiga os efeitos da adição do líquido da castanha do caju (LCC) nas propriedades da BN proveniente do látex da *Hevea brasiliensis*. Métodos espectroscópicos (FTIR, UV-Vis), análises térmicas (TG e DSC), mecânicas (DMA) e morfológicas (MEV) foram utilizados neste estudo. Os resultados indicaram que o LCC adicionado, em concentrações de até 3% (p/p), reduziu a absorção de água pelo material, aumentou a absorção no UV-Vis, reduziu os efeitos da foto-oxidação por exposição à radiação UV e elevou a estabilidade térmica. O estudo cinético da decomposição térmica, pelo método não-isotérmico de Ozawa, indicou que o LCC aumenta a energia de ativação do processo de decomposição térmica, tanto em atmosfera inerte como em atmosfera oxidante, confirmando a sua contribuição para o aumento da estabilidade térmica do polímero. A presença do aditivo teve pouca influência na temperatura de transição vítrea da BN. Entretanto, análises dinâmico-mecânicas inferiram que a adição do LCC contribuiu para uma diminuição no módulo de elasticidade do material, proporcionando a obtenção de um material mais rígido. Análises morfológicas indicaram que a presença do aditivo na matriz polimérica foi percebida pelo surgimento de grânulos, que aumentam em quantidade com o incremento da concentração. Portanto, o uso do aditivo natural otimiza várias propriedades da matriz polimérica utilizada neste trabalho, destacando que o LCC é um produto originado de um recurso renovável e abundante, principalmente, na região Nordeste do Brasil.

ABSTRACT

The natural rubber (NR) is a polymer which has unique properties and therefore it is very important commercial product, being used in many applications in day-to-day. Since its discovery, this material aroused the interest of many researchers. Over time, some substances have been added to the NR in order to improve its physicochemical properties according to the desired applications. Many substances used as additives in NR increase the efficiency of vulcanization process, and protect their thermal and oxidative degradation. The use of additives of natural origin is an excellent alternative for the production of rubber, to minimize cost and toxicity. This study investigates the effects of adding of the cashew nut shell liquid (CNSL) in the properties of the NR of latex from *Hevea brasiliensis*. Spectroscopic methods (FTIR, UV-Vis), thermal analysis (TG and DSC), mechanical (DMA) and morphological (SEM) were used in this study. Results indicated that the CNSL added in concentrations of up to 3% (wt/wt) reduced the absorption of water by this material, reduced the effects of photo-oxidation by exposure to UV radiation and increased the thermal stability. The kinetic study of thermal decomposition by non-isothermal Ozawa method noted that the CNSL increases the activation energy of the thermal decomposition, under inert atmosphere and in oxidizing atmosphere, confirming its contribution to increase the thermal stability of polymer. The presence of the additive had little influence on the glass transition temperature of the NR. However, dynamic mechanical analysis inferred that the addition of CNSL increased the modulus of elasticity of this material, providing the obtaining of a more rigid material. Morphological analysis indicated that the addition of the additive in the polymer matrix was noted by the presence of granules which increase in number with increasing concentration. Therefore, the use of a natural additive optimizes several properties of the polymer matrix used in this work, noting that the CNSL is a product originated from a renewable and abundant resource, especially in the Northeast region of Brazil.

SUMÁRIO

Agradecimentos	IV
Resumo	VII
Abstract	VIII
Lista de figuras	XI
Lista de tabelas	XIV
Lista de siglas e abreviaturas	XVI
Capítulo 1	1
1. Introdução e objetivos	2
1.1. Introdução	2
1.2. Objetivo geral	3
1.3. Objetivos específicos	3
Capítulo 2	5
2. Revisão Teórica	6
2.1. A Borracha Natural – BN	6
2.2. O látex	9
2.3. O Líquido da Castanha do Caju – LCC	11
2.4. Degradação de polímeros	17
2.5. Oxidação da BN	19
2.5.1. Aplicação de Oxidantes na BN.....	23
2.5.2. Derivados Fenólicos	27
Capítulo 3.....	30
3. Parte Experimental	31
3.1. Materiais	31
3.2. Instrumentação utilizada	31
3.3. Metodologias utilizadas	31
Capítulo 4	36
4. Resultados	37
4.1. Caracterização da BN.....	37

4.1.1. Teor de sólidos totais (TSC) e de teor de borracha seca (DRC).....	37
4.1.2. Absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	37
4.1.3. Absorção no ultravioleta (UV).....	39
4.1.4. Análise termogravimétrica (TG).....	39
4.1.5. Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	40
4.2. Caracterização do LCC.....	41
4.2.1. Absorção no FTIR.....	41
4.2.2. Análise por TG.....	42
4.3. Caracterização do Dodecil Sulfato de Sódio (DSS).....	43
4.3.1. Absorção no FTIR	43
4.3.2. Análise por TG	44
4.4. Caracterização dos Filmes de BN e BN-LCC.....	45
4.4.1. Ensaio de Intumescimento.....	46
4.4.2. Absorção no FTIR	47
4.4.3. Absorção no UV-Vis	48
4.4.4. Degradação por radiação UV	48
4.4.5. Análise por TG	52
4.4.5.1 Análise por TG em atmosfera inerte	52
4.4.5.1.1. Estudo da cinética de decomposição térmica pelo método não-isotérmico de Ozawa, em atmosfera inerte	54
4.4.5.2. Análise por TG em atmosfera oxidativa.....	58
4.4.5.2.1. Estudo da cinética de decomposição térmica pelo método não-isotérmico de Ozawa, em atmosfera oxidativa	60
4.4.6. Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	64
4.4.7. Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	65
4.4.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	68
Capítulo 5	71
5. Conclusões e Perspectivas	72
5.1. Conclusões	72
5.2. Perspectivas	72
6. Referências Bibliográficas	73
Anexos	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do poli(cis)isopreno e poli(trans)isopreno.....	6
Figura 2. Primeiro desenho botânico da <i>Hevea Brasiliensis</i> , em 1872.....	7
Figura 3. Imagem digital de um tronco da <i>Hevea Brasiliensis</i> da Embrapa Cerrados, cujo látex foi utilizado neste trabalho.....	8
Figura 4. Representação da estrutura das partículas de látex.....	10
Figura 5. Dois modelos propostos para descrever a estrutura das partículas de látex – (a) Modelo de dupla camada e (b) modelo de mistura de estruturas entre proteínas e fosfolipídios.....	10
Figura 6. Estrutura proposta para a borracha natural após coagulação.....	11
Figura 7. Imagem digital do fruto do cajueiro.....	12
Figura 8. Primeira ilustração conhecida do cajueiro e seus frutos.....	12
Figura 9. Ilustração do processo de descarboxilação do ácido anacárdico.....	14
Figura 10. Principais constituintes do LCC.....	14
Figura 11. Sítios reacionais da molécula do cardanol.....	16
Figura 12. Estrutura do poli(cis)isopreno. Em destaque as posições (a) alfa e (b) beta.....	19
Figura 13. Peróxido cíclico peroxihidroperoxi proposto por Bolland.....	20
Figura 14. Estrutura do radical dihidroxí peróxido cíclico proposto por Bevilacqua.....	20
Figura 15. Ilustração da ação dos antioxidantes CB-A e CB-D.....	25
Figura 16. Esquema da ação antioxidante da hidroxibenzofenona.....	26
Figura 17. Esquema de atuação de um quencher.....	27
Figura 18. Estrutura básica dos principais aditivos fenólicos.....	28
Figura 19. Espectro de absorção no FTIR do filme de BN.....	38
Figura 20. Estrutura do poli(cis)isopreno.....	38
Figura 21. Espectro de absorção no UV do filme de BN.....	39
Figura 22. Curvas TG, DTG e DTA do filme de BN.....	40
Figura 23. Curva DSC do filme de BN.....	40
Figura 24. Espectro de absorção no FTIR do LCC Técnico utilizado nos experimentos.....	42
Figura 25. Curvas TG, DTG e DTA do LCC.....	43

Figura 26. Representação da estrutura do DSS	44
Figura 27. Espectro de FTIR do DSS utilizado nos experimentos.....	44
Figura 28. Curvas TG, DTG e DTA do DSS.....	45
Figura 29. Imagem digital dos filmes de BN-LCC: (a) 0,5%, (b) 1%, (c) 2% e (d) 3% de LCC.....	46
Figura 30. Absorção de água nos filmes BN e BN-LCC, primeiro ensaio.....	47
Figura 31. Absorção de água nos filmes BN e BN-LCC, BN-LCC, segundo ensaio.....	47
Figura 32. Espectros no FTIR dos filmes de BN e BN-LCC	47
Figura 33. Espectros de absorção no UV-Vis dos filmes de BN e BN- LCC.....	48
Figura 34. Espectros no FTIR da degradação do filme de BN por radiação UV, a cada 24 h.....	49
Figura 35. Espectros no FTIR da degradação do filme de BN-LCC 3% por radiação UV, a cada 24 h.....	50
Figura 36 Espectros no FTIR dos filmes BN e BN-LCC, submetidos à fotodegradação, durante 120 h de exposição à radiação UV.....	50
Figura 37. Espectros de absorção no UV-Vis dos filmes de BN-LCC, após exposição à radiação UV, durante 120 h.....	51
Figura 38. Imagens digitais das amostras de filmes de BN e BN-LCC: (a) antes da Exposição à luz UV e (b) depois da exposição à Luz UV.....	52
Figura 39. Curvas TG dos filmes BN e BN-LCC, em atmosfera inerte.....	52
Figura 40. Curvas DTG dos filmes BN e BN-LCC, em atmosfera inerte.....	53
Figura 41. Curvas DTA dos filmes BN e BN-LCC, em atmosfera inerte.....	53
Figura 42. Curvas TG do filme da BN, nas diferentes taxas de aquecimento: 5, 10, 20 e 30 °C·min ⁻¹ , em atmosfera inerte.....	55
Figura 43. Curvas TG do filme da BN-LCC 3%, nas diferentes taxas de aquecimento: 5, 10, 20 e 30 °C·min ⁻¹ , em atmosfera inerte.....	55
Figura 44. Gráfico de Log β versus T ⁻¹ do filme de BN, submetido às diferentes taxas de aquecimento: 5, 10, 20 e 30 °C·min ⁻¹ , em atmosfera inerte.....	56
Figura 45. Gráfico de Log β versus T ⁻¹ do filme de BN-LCC 3%, submetido às diferentes taxas de aquecimento: 5, 10, 20 e 30 °C·min ⁻¹ , em atmosfera inerte.....	56
Figura 46. Curvas TG dos filmes BN e BN-LCC, em atmosfera oxidante.....	58

Figura 47. Curvas DTG dos filmes BN e BN-LCC, em atmosfera oxidante.....	59
Figura 48. Curvas DTA dos filmes BN e BN-LCC, em atmosfera oxidante.....	59
Figura 49. Curvas TG do filme da BN, nas diferentes taxas de aquecimento: 5, 10, 20 e 30 °C·min ⁻¹ , em atmosfera oxidante.....	61
Figura 50. Curvas TG do filme BN-LCC 3%, nas diferentes taxas de aquecimento: 5, 10, 20 e 30 °C·min ⁻¹ , em atmosfera oxidante.....	61
Figura 51. Gráfico de Log β versus T ⁻¹ do filme de BN, submetido às diferentes taxas de aquecimento: 5, 10, 20 e 30 °C·min ⁻¹ , em atmosfera oxidante.....	62
Figura 52. Gráfico de Log β versus T ⁻¹ do filme de BN-LCC 3%, submetido às diferentes taxas de aquecimento: 5, 10, 20 e 30 °C·min ⁻¹ , em atmosfera oxidante...	62
Figura 53. Curva DSC dos filmes BN e BN-LCC.....	65
Figura 54. Curvas tan δ versus T de filmes de BN e BN-LCC.....	66
Figura 55. Variação do E' (Log E') em função de T para os filmes BN e BN-LCC....	67
Figura 56. Representação das regiões do comportamento viscoelástico de um polímero amorfo (Figura adaptada da referência 48).....	68
Figura 57. Micrografias por MEV dos filmes: (a) BN, (b) BN-LCC 1%, (c) BN-LCC 2% e (d) BN-LCC 3% x1000; (e) BN, (f) BN-LCC 1%, (g) BN-LCC 2% e (h) BN-LCC 3% x3000.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química do látex.....	9
Tabela 2. Composição química do LCC natural e LCC técnico.....	15
Tabela 3. Composição dos componentes fenólicos do LCC natural, com relação ao número de insaturações, na cadeia	15
Tabela 4. Produção de castanhas de caju no Brasil, no Nordeste e nos principais estados produtores, em toneladas, nos últimos 5 anos. Fonte: IBGE - Produção Agrícola Municipal.....	17
Tabela 5. Principais produtos formados pela oxidação do poli(<i>cis</i>)isopreno.....	21
Tabela 6. Teor de sólidos totais e teor de borracha seca.....	37
Tabela 7. Principais bandas de absorção no IV para o filme de BN.....	38
Tabela 8. Resultados obtidos das curvas TG, DTG e DTA da BN.....	40
Tabela 9. Características do LCC de acordo com testes realizados no laboratório de controle de qualidade da Iracema Indústria e Comércio de Castanhas de Caju Ltda.....	41
Tabela 10. Principais bandas de absorção no FTIR para o LCC.	42
Tabela 11. Resultados obtidos das curvas TG, DTG e DTA para o LCC.....	43
Tabela 12. Principais bandas de absorção no IV para o DSS.	44
Tabela 13. Resultados obtidos das curvas TG, DTG e DTA para DSS.....	45
Tabela 14. Dados das medidas da espessura (em mm) dos filmes de BN e BN-LCC.....	46
Tabela 15. Resultados obtidos das curvas TG e DTG para os filmes BN e BN-LCC.....	54
Tabela 16. Valores das E_a parciais e do seu valor médio da etapa de decomposição térmica estudada, para o filme de BN, em atmosfera inerte (N_2).....	57
Tabela 17. Valores das E_a parciais e do seu valor médio da etapa de decomposição térmica estudada, para o filme de BN-LCC 3%, em atmosfera inerte (N_2).....	57
Tabela 18. Parâmetros cinéticos obtidos para os filmes de BN e BN-LCC 3%, em atmosfera inerte.....	58
Tabela 19. Resultados obtidos das curvas TG, DTG para os filmes BN e BN-LCC.....	60
Tabela 20. Valores das E_a parciais e do seu valor médio da etapa de decomposição térmica estudada, para o filme de BN, em atmosfera oxidante.....	63

Tabela 21. Valores das E_a parciais e do seu valor médio da etapa de decomposição térmica estudada, para o filme de BN-LCC 3%, em atmosfera oxidante.....	63
Tabela 22. Parâmetros cinéticos obtidos para os filmes de BN e BN-LCC 3%, em atmosfera inerte.....	64
Tabela 23. Valores das T_g encontrados para os filmes de BN e BN-LCC.....	65
Tabela 24. Valores das faixas de temperatura e do calor envolvido no segundo evento das curvas DSC dos filmes de BN e BN-LCC.....	65
Tabela 25. Valores de T_g para os filmes de BN e BN-LCC, obtidos por DMA.....	66

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BN – Borracha natural

BN-LCC – Borracha natural-líquido da castanha de caju.

CB-A – *Chain breaking acceptors* (antioxidantes inibidores aceptores de quebra de cadeia)

CB-D – *Chain breaking donors* (antioxidantes doadores de quebra de cadeia)

CG/MS – Cromatografia gasosa/Espectroscopia de massa

CV – Coeficiente de variação

DMA – Análise dinâmico-mecânica

DRC - *Dry rubber content*

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

DSS – Dodecil sulfato de sódio

EMBRAPA – Empresa brasileira de pesquisa agropecuária

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

GPC- Cromatografia de permeação em gel

IBGE – Instituto brasileiro de geografia e estatística

IV – Infravermelho

LCC – Líquido da castanha do caju

LPF – Laboratório de produtos florestais

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MTB – Ácido mercaptobenzotiazole

PD-C – Antioxidantes preventivos decompositores peroxi catalíticos

PD-S – Antioxidantes preventivos decompositores peroxi estequimétricos

TG –Termogravimetria

TSC - *Total solids content*

UV - Ultravioleta

UV-Vis – Ultravioleta-Visível

Capítulo 1
Introdução e Objetivos

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

A borracha natural (BN) é um polímero de origem natural baseado no poli(*cis*-1,4-isopreno) e apresenta propriedades únicas devido à sua estrutura intrínseca, alta massa molar e presença de outros componentes minoritários como proteínas, carboidratos lipídios e minerais presentes no látex, que agem como surfactantes naturais. Devido a essas propriedades, a BN não pode ser substituída em algumas aplicações por borrachas sintéticas.¹

A BN vem sendo usada em mais de 50 mil produtos com diversas aplicações. Muitos estudos têm sido desenvolvidos com o objetivo de sintetizar materiais que possam simular ou melhorar suas propriedades.¹

O látex proveniente da *Hevea brasiliensis* é responsável por cerca de 99% da produção da BN e é um sistema polidisperso, onde micelas de caráter polar estão em suspensão em um soro. Cerca de metade da composição do látex é água e 25% a 45% corresponde ao poli(*cis*-1,4-isopreno). Outros componentes minoritários: enzimas proteínas e lipídios, que correspondem até 3% de sua composição e são responsáveis por atribuir as propriedades elastoméricas únicas à BN.¹

Os materiais elastoméricos, em geral, possuem características primárias em comum, como larga deformação sem ruptura e a capacidade de retornar às suas dimensões originais mesmo após a ação de uma força de deformação.² Porém, quando em presença de água ou outros solventes, comumente, a BN tem as suas dimensões alteradas.

Em algumas aplicações, a BN tem o seu uso limitado em virtude da deterioração causada pela presença de oxigênio do ar.³ O alto grau de insaturação do poli(*cis*)isopreno favorece a ocorrência de várias reações, entre elas, a degradação por oxidação. Esta pode ocorrer por meio da presença de fontes de luz e calor, sendo potencializada pela ação do oxigênio e ozônio, provocando modificações importantes nas propriedades do material. A eficiência da ruptura das cadeias do polímero se eleva com o aumento da temperatura. Entretanto, de acordo com Rodrigues e De Paoli, a BN apresenta maior estabilidade do que a borracha sintética.⁴

Nos casos onde as condições de operação são muito drásticas à BN, faz-se necessário a aplicação de antioxidantes. A presença de antioxidantes favorece a

manutenção das propriedades físicas da BN durante longos intervalos de tempo em uso constante.³

O líquido da castanha do caju (LCC) faz parte de aproximadamente 25% do peso da castanha do caju, fruto do *Anacardium occidentale* L, e é considerado um subproduto do agronegócio do caju, com baixo valor agregado. O LCC é composto, basicamente, de lipídios fenólicos não-isoprênicos de origem natural: ácidos anacárdicos, cardóis, cardanóis e 2-metil cardóis. Quando submetido a altas temperaturas, acima de 180 °C, os ácidos anacárdicos sofrem reação de descarboxilação, convertendo-se em cardanóis. O seu produto comercial descarboxilado é denominado LCC técnico.⁵

O LCC e seus derivados possuem boas propriedades antioxidantes, vulcanizantes e plastificantes que podem ser adicionadas aos materiais elastoméricos, como aditivos químicos. Essas propriedades têm grande potencial para aplicações industriais.⁵ Por esse motivo, os efeitos da adição desses componentes nas propriedades da BN devem ser melhor investigados.

1.2. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral investigar o efeito da adição do LCC de grau técnico nas propriedades físico-químicas e morfológicas da BN. Dessa forma, pretende-se obter um novo material a partir de fontes de origem renovável, com importante papel social, excelente qualidade, várias aplicações e viabilidade comercial.

1.3. Objetivos Específicos

- Caracterizar a BN e o LCC por espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TG)/termogravimetria derivada (DTG)/análise calorimétrica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

- Preparar filmes de BN e BN-LCC nas proporções 0,5%, 1%, 2% e 3% (m/m),
- Caracterizar os filmes de BN e BN-LCC por absorção de água, FTIR, espectroscopia no UV-Vis, TG/DTG/DTA, DSC, análise dinâmico-mecânica (DMA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

- Investigar a influência da adição do LCC nas propriedades da BN, usando FTIR, UV-Vis, TG/DTG/DTA, DSC, DMA e MEV.

- Realizar o estudo cinético da decomposição térmica dos filmes de BN e BN-LCC, em atmosfera inerte e atmosfera oxidativa.
- Submeter os filmes de BN e BN-LCC à oxidação por radiação com fonte de luz UV (254 nm) e analisá-los, após oxidação, por FTIR e UV-Vis.

Capítulo 2
Revisão Teórica

2. REVISÃO TEÓRICA

2.1. Borracha Natural (BN)

A borracha natural (BN) se destaca dos demais polímeros porque possui propriedades únicas. Ela tem a propriedade da elasticidade, ou seja, a sua estrutura permite grande deformação sobre baixa tensão e, quando removida a força, a estrutura retorna à situação inicial.¹ A BN apresenta massa molar em torno de $10^5 - 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; densidade igual a $0,92 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; temperatura de transição vítrea (T_g) próxima a $-72 \text{ }^\circ\text{C}$ e o seu monômero é o poli(*cis*)isopreno.²

O polímero da BN presente na forma *cis* apresenta baixa cristalinidade. Quando encontrado na forma *trans* apresenta-se altamente cristalino e mais rígido, não borrachoso (Figura 1).²

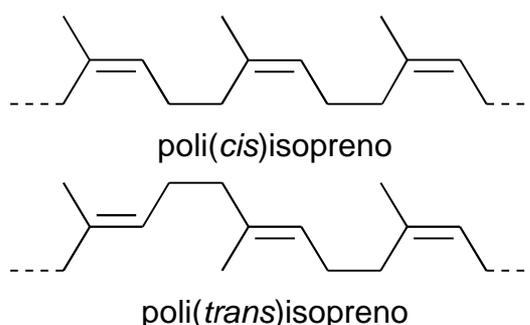


Figura 1. Estruturas do poli(*cis*)isopreno e poli(*trans*)isopreno.

A principal fonte de BN, baseada no poli(*cis*)isopreno, é a *Hevea brasiliensis*, enquanto a principal fonte de poli(*trans*)isopreno é a *Palaquim oblongifolium* (Gutta percha) e a *Mimusops bidentada* (balata).²

Os primeiros relatos sobre a utilização da borracha provêm da América Central, onde bolas e outros objetos de borracha eram produzidos a partir do látex de árvores do gênero *Castilla*, em meados do século XVIII.⁶ Essas espécimes de borracha também eram chamadas de *caoutchouc* ou *hevé*. Os ingleses perceberam que a goma de borracha era ideal para apagar escritos e a batizaram de *rubber*, que provém do verbo *to rub*, que significa friccionar.⁷ A primeira denominação do termo borracha deve-se a John Priestley (1733 –1804), que usou com sucesso a borracha para apagar erros de redação feita a lápis ou a tinta. A ele é, geralmente, atribuída a descoberta do oxigênio, tendo em vista que ele isolou a substância em seu estado

gasoso, em 1774, apesar de outros cientistas também terem reivindicado a descoberta.^{3,8}

No Brasil, as árvores que se assemelhavam à *Castilla* eram denominadas Pau-Seringa. Em 1807, F. G. Sieber, enviou uma espécime de pau-seringa para o diretor do Jardim Botânico de Berlim, Carl Ludwing Willdenow, que em 1811 a chamou de *Hevea brasiliensis*.⁶ Esta espécie era encontrada e explorada ao longo dos cursos d'água, onde era visível as suas sementes flutuando nas águas. O primeiro desenho botânico da *Hevea brasiliensis* está apresentado na Figura 2.



Figura 2. Primeiro desenho botânico da *Hevea brasiliensis*, em 1872.⁶

No início de sua exploração, a *Hevea brasiliensis* podia ser encontrada ao longo da margem direita do rio Amazonas, a oeste de Manaus, chegando até o sul do Mato Grosso, Acre, norte da Bolívia e leste do Peru. As espécies possuíam de 30 a 50 m e não eram encontradas mais do que 2 a 3 espécies exploráveis por hectare.⁶

A Figura 3 ilustra o tronco de uma *Hevea brasiliensis* da Embrapa Cerrados, no momento da retirada do látex, utilizado neste trabalho.



Figura 3. Imagem digital de um tronco da *Hevea Brasiliensis* da Embrapa Cerrados, cujo látex foi utilizado neste trabalho. Foto de arquivo pessoal.

A *Hevea brasiliensis* pertence à família das *Euphorbiaceae*, que abrange outros gêneros importantes de culturas tropicais, entre elas: *Ricinus* (mamona) e o *Manihot* (mandioca). Existem 11 espécies do gênero *Hevea*, mas apenas a *Hevea brasiliensis* possui capacidade produtiva de látex e resistência a doenças. Atualmente, a produção de látex a partir da *Hevea brasiliensis* representa 99% da produção mundial de BN.¹

Até 1880, a Amazônia brasileira foi o único fornecedor de BN em larga escala no mundo. Em 1876, Sir. Henry Wickham promoveu a disseminação de sementes de *Hevea brasiliensis* ao redor do mundo. A partir de 1912, houve intenso desenvolvimento no cultivo da espécie em países do sudeste asiático, tais como a Malásia e a Indonésia, que passaram a ser os maiores produtores mundiais de BN atualmente.⁶

Atualmente, 90% da produção mundial de BN se encontra nos países do sudeste asiático.¹ Em 2011, a produção mundial de BN foi de aproximadamente 10.974 toneladas, dos quais mais de 8.577 toneladas são originárias do sudeste asiático, onde a Tailândia representou 30,93%, a Indonésia 22,66%, Malásia 9,08%, a Índia 8,10% e o Vietnã 7,40%.⁹

2.2. Látex

O látex é um sistema coloidal polifásico e polidisperso que contém moléculas de poli(*cis*)isopreno em suspensão. A estabilidade do látex deve-se à presença de proteínas insolúveis em água e lipídios que agem como surfactantes naturais.¹⁰ O látex possui, em média, 35% de poli(*cis*)isopreno. Mais da metade, cerca de 55% do látex, é composta por água.¹¹ A Tabela 1 apresenta a composição média do látex.

Tabela 1. Composição química do látex.¹¹

Substância química	Concentração (%)
Água	55,0
Poli(<i>cis</i>)isopreno	35,0
Proteínas	4,5
Lipídios e aminoácidos	0,2
Quebracitol	1,0
Sais Inorgânicos	0,4
Outros	3,9
Total	100,0

As funções do látex são: o transporte e reserva de materiais nutritivos; proteção à planta, ajudando na cicatrização de feridas ou controlando o ataque de insetos; compor reserva de suprimento de água para ser utilizada nos períodos de estiagem; e prover os tecidos de suprimento contínuo de derivados da ciclopentose, devido ao metabolismo cíclico do fosfato-pentose, essencial ao desenvolvimento da árvore.¹²

Logo após a coleta, o látex apresenta pH entre 7,0 e 7,2. Quando em contato com o ar, após 12 a 24 h, o pH é reduzido para 5,0 devido à produção de ácido láctico, que provoca a sua coagulação, levando à formação da BN. Por esse motivo, é usado o hidróxido de amônio para estabilização do látex, facilitando o seu armazenamento por longos períodos.¹¹

As proteínas e lipídios existentes no látex, em presença de água, se agrupam formando micelas (Figura 4). Essas micelas possuem uma porção polar, mais externa, constituída de grupos hidrofílicos e uma porção apolar, interna, formada por grupos hidrofóbicos. Devido à sua característica apolar, as moléculas de poli(*cis*)isopreno se estabilizam no interior das micelas.¹³

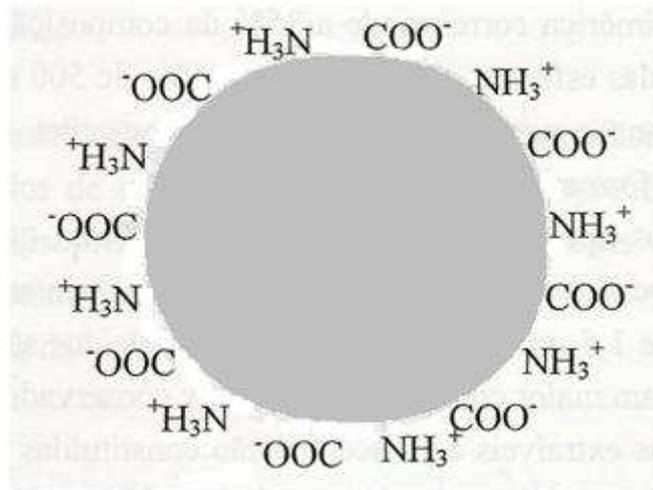


Figura 4. Representação da estrutura das micelas de látex.¹³

Recentemente, com a evolução das técnicas de análise, principalmente, a microscopia eletrônica de transmissão (MET) e a microscopia de força atômica (MFA), vários trabalhos publicados mostram que existem duas possibilidades para descrever a estrutura das micelas de látex, baseada também na presença de fosfolipídios.¹⁴ Um modelo é baseado na presença de uma camada de proteína mais externa e uma segunda camada formada por fosfolipídios. O segundo modelo propõe uma camada externa apenas formada por uma mistura de proteínas e fosfolipídios, devido ao arranjo espacial das estruturas (Figura 5).¹⁴

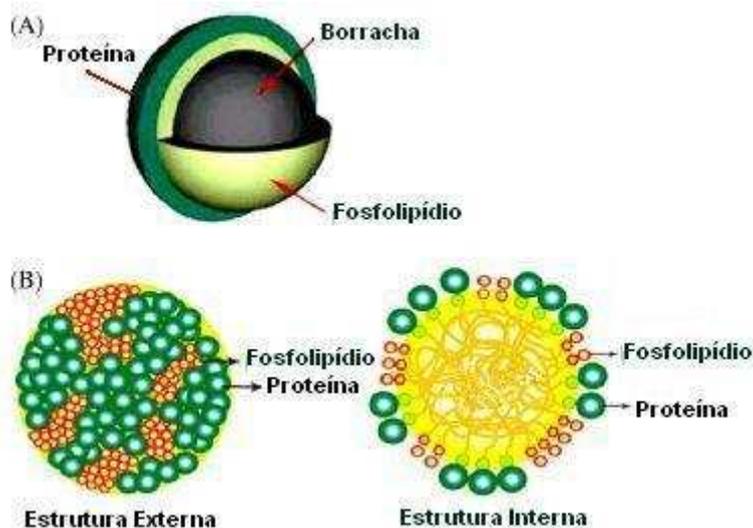


Figura 5. Dois modelos propostos para descrever a estrutura das micelas de látex: (a) modelo de dupla camada e (b) modelo de mistura de estruturas entre proteínas e fosfolipídios.¹⁴

Após a coagulação do látex, a BN formada possui a estrutura proposta por Kawahara e colaboradores¹⁵, mostrada na Figura 6. A presença de proteínas e lipídios, formando pontes entre as moléculas de poli(*cis*)isopreno e poli(*trans*)isopreno, são responsáveis pelas propriedades únicas da BN.

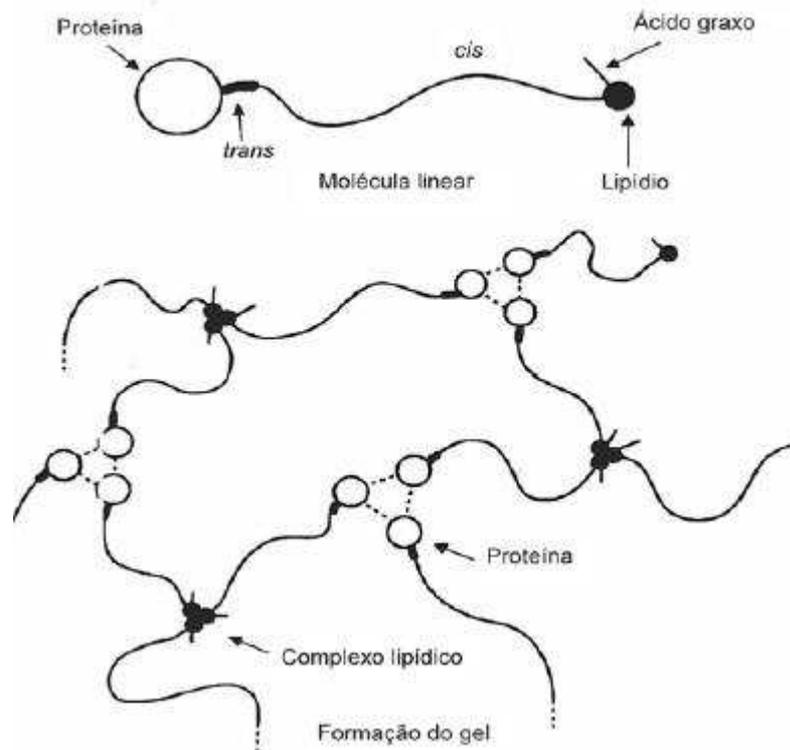


Figura 6. Estrutura proposta para a BN, após coagulação.¹⁵

2.3. Líquido da Castanha de Caju (LCC)

O cajueiro (*Anacardium occidentale L.*) é o vegetal brasileiro de maior aproveitamento dos produtos nutritivos do seu fruto, do pedúnculo e dos produtos químicos presentes em sua composição.¹⁶ O nome original da planta *Anacardium* é *Acâyú*, originário do idioma tupi, e significa: *aca* – pomo e *yú* – amarelo, sendo portanto o fruto amarelo. Outros autores também citam a denominação *acajuá*, onde *a* – fruta; *jú* – amarela e *aca* – de chifre, ou seja, fruta amarela de chifre, ilustrado a Figura 7.¹⁷



Figura 7. Imagem digital do fruto do cajueiro.¹⁸

O cajueiro pertence à família de árvores e arbustos tropicais e subtropicais denominados *Anacardiaceae*, que é composta por mais de 60 gêneros e 400 espécies.¹⁷ No Brasil, existem diversos relatos de que a espécie já era presente em boa faixa de Mata Atlântica do litoral Brasileiro, desde a chegada dos colonizadores, a partir do século XVI. Espécies também foram encontradas em regiões da América Central. Das espécies de *Anacardium*, somente a *occidentale* sofreu um processo de domesticação por parte do homem. As diversas partes da planta possuem várias aplicações.¹⁷ A Figura 8 mostra a primeira ilustração do cajueiro e seus frutos.

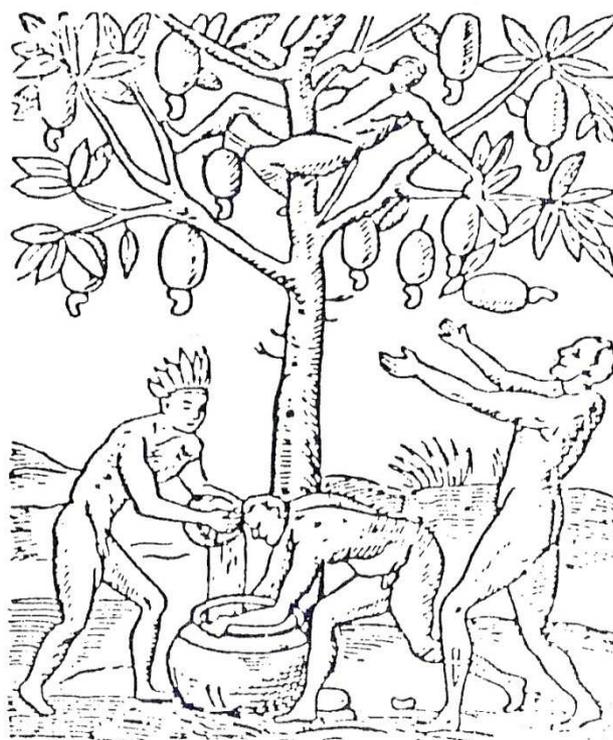


Figura 8. Primeira ilustração conhecida do cajueiro e seus frutos.¹⁷

Das raízes do cajueiro se obtém aperitivos ou purgativos, conforme o modo de preparação. As raízes de espessura mediana são usadas como suporte de madeira para transporte de produtos. As folhas novas servem para curtume e para dar resistência aos fios e redes de pesca. Possuem elevado teor de tanino. A madeira possui boa resistência à água do mar e é usada na fabricação de pequenas embarcações e em peças de componentes de jangadas. É muito empregada na produção de carvão e pouco utilizada na construção civil. A resina do cajueiro, quando submetida a tratamento alcalino adequado, forma soluções homogêneas e límpidas que apresentam bom poder de colagem, semelhante à goma arábica ou similares. Artesanalmente, é preferida pelos encadernadores por sua ação preservativa contra o ataque de insetos.¹⁷

O pedicelo, ou pedúnculo, pseudofruto do cajueiro é uma importante fonte de alimento, consumido *in natura* ou processado na forma de polpas. Possui elevado teor de vitamina C (ácido ascórbico). O suco do caju apresenta teores consideráveis de açúcares, taninos e minerais, destacando-se entre eles, cálcio, ferro e fósforo. O derivado do pedúnculo de maior importância econômica é o suco industrializado, de grande aceitação no mercado brasileiro, chegando a concorrer com o suco de laranja. Em segundo lugar, são apresentados os doces industrializados. Os pedúnculos imprestáveis para consumo e o bagaço resultante da extração do suco são utilizados na alimentação de animais domésticos. Quando secos ao sol e moídos, se transformam em uma farinha nutritiva, utilizada como complemento nutricional.¹⁷

A castanha é o fruto verdadeiro do cajueiro e é composta, basicamente, de três partes: a casca, a película e a amêndoa. A casca, ou pericarpo, é formada pelo conjunto epicarpo, mesocarpo e endocarpo, enquanto que a película (tegumento da amêndoa) e a amêndoa formam a semente propriamente dita do cajueiro. A amêndoa é a parte comestível da castanha. É muito rica em carboidratos, proteínas e vitaminas. O óleo da amêndoa é composto basicamente de óleos graxos: ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico e linoleico. A principal forma de consumo da amêndoa da castanha do caju é assada e salgada. Muito utilizada como tira-gosto, e também muito utilizada na preparação de bolos, doces e chocolates, enriquecendo o sabor e o aspecto.¹⁷

A película da castanha possui elevados teores de carboidratos e proteínas, permitindo a sua utilização em rações para aves e bovinos. Outras aplicações

sugeridas são a aplicação em curtumes, devido à presença de taninos e a utilização como fonte de obtenção de pigmentos para a fabricação de tintas.¹⁷

A casca da castanha do caju corresponde, em média, a 70% do peso total da castanha. É preenchida com um líquido viscoso, castanho escuro, facilmente inflamável, denominado líquido da casca da castanha (LCC). O LCC *in natura* é composto por uma mistura de, aproximadamente, 14 a 20% de um difenol, chamado cardanol, e de 70 a 90% de ácido anacárdico. Depois de submetido ao processo de aquecimento, o ácido anacárdico perde o radical carboxila (COOH), transformando-se em cardanol (Figura 9). Estudos realizados desde 1940 demonstraram que a cadeia alifática do radical alquila presente no ácido anacárdico, cardol e cardanol não é uma dioleifina homogênea, mas sim uma mistura de oleifinas com diferentes graus de insaturação (Figura 10).^{5,17}

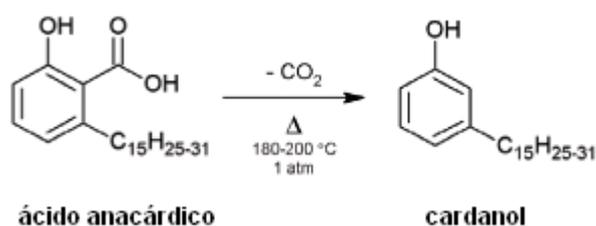


Figura 9. Ilustração do processo de descarboxilação do ácido anacárdico.⁵

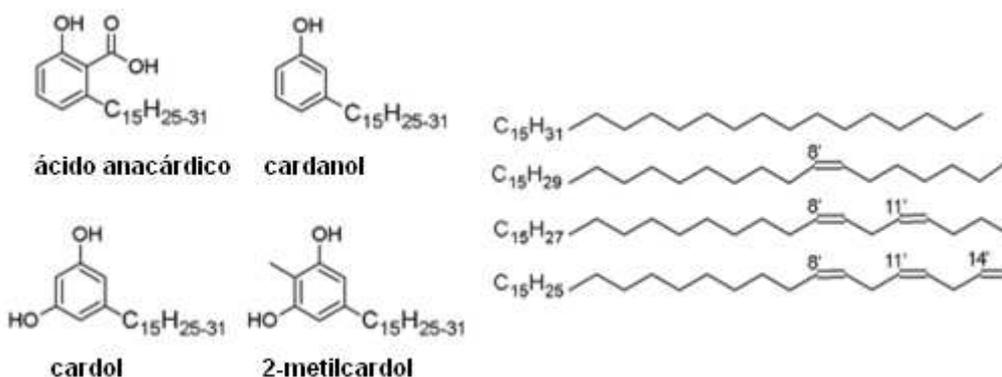


Figura 10. Principais constituintes do LCC.⁵

O LCC teve a sua importância econômica reconhecida a partir de 1941, em trabalhos realizados durante a segunda guerra mundial. O início das operações de processamento industrial se deu no ano de 1943.¹⁷

A Tabela 2 apresenta os principais constituintes do LCC natural e técnico. O LCC natural é rico em ácido anacárdico, que pode ser convertido em cardanol durante

processo de descarboxilação. O LCC descarboxilado é denominado LCC técnico. A Tabela 3 a composição dos componentes fenólicos do LCC natural, obtida por cromatografia gasosa e espectroscopia de massa - CG/MS, em relação ao número de insaturações.

Tabela 2. Composição química do LCC natural e LCC técnico.⁵

Componentes fenólicos	LCC natural (%)	LCC técnico
Ácido anacárdico	71,70 - 82,00	1,09 - 1,75
Cardanol	1,60 - 9,20	67,82 - 94,60
Cardol	13,80 - 20,10	3,80 - 18,86
2-Metilcardol	1,65 - 3,90	1,20 - 4,10
Componentes minoritários	2,20	3,05 - 3,98
Material polimérico	-	0,34 - 21,63

Tabela 3. Composição dos componentes fenólicos do LCC natural, obtida por CG/MS em relação ao número de insaturações na cadeia.⁵

Constituinte	Ácido anacárdico (%)	Cardanol (%)	Cardol (%)	2-metilcardol (%)
Saturado	2,2 - 3,0	3,9 - 4,4	0,2 - 2,7	0,9 - 1,3
Monoeno (C8)	25,0 - 33,3	21,6 - 32,2	8,4 - 15,2	16,3 - 25,3
Dieno (C8 e C11)	17,8 - 32,1	15,4 - 18,2	24,2 - 28,9	20,6 - 24,4
Trieno (C8, C11 e C14)	36,3 - 50,4	45,2 - 59,0	36,5 - 67,2	49,8 - 62,2

Dentre as aplicações industriais conhecidas, o LCC é utilizado na obtenção de resinas fenólicas, pós de fricção para automóveis, revestimento de lonas de freio e combustível de caldeiras. O desenvolvimento da medicina e da farmacologia permitiu o surgimento da utilização do LCC como matéria prima na obtenção de medicamentos.^{5,17}

O LCC e seus derivados, obtidos a partir de diferentes reações químicas são utilizados na fabricação de tintas, vernizes, esmaltes, inseticidas, fungicidas, plastificantes e antioxidantes.^{5,17}

Do ponto de vista químico, o LCC configura-se como uma matéria-prima versátil para uma série de transformações. A versatilidade do LCC é devida, principalmente, à natureza dualística dos seus lipídios fenólicos constituintes (caráter aromático e acíclico), associada à existência de diversos grupos funcionais no anel aromático e à presença de múltiplas insaturações na cadeia acíclica.⁵

Entre os derivados fenólicos do LCC, destaca-se o cardanol, devido à posição das duplas ligações e acessibilidade ao anel fenólico, permitindo inúmeras possibilidades de reação (Figura 11). O cardanol também apresenta como características propriedades antioxidantes, resistência à chama, hidrofobicidade, baixa volatilidade, ponto de ebulição elevado e não apresenta toxidez. Sendo considerado, portanto, uma matéria prima renovável.⁵

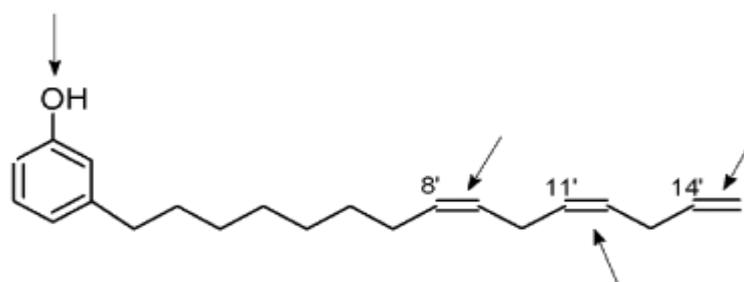


Figura 11. Sítios reacionais da molécula do cardanol.⁵

O baixo custo, a natureza química e a facilidade de obtenção dos lipídios fenólicos não-isoprenóides de *Anacardium occidentale* têm despertado o interesse de alguns grupos de pesquisa, que buscaram realçar, além do potencial biológico destes, a capacidade de utilização como material de partida para síntese de alguns compostos com atividade biológica reconhecida ou novas substâncias com características estruturais e propriedades importantes.⁵

Rodrigues *et al.*,¹⁹ estudaram a aplicação do LCC em poli(*cis*)isopreno sintético e concluíram que o LCC de grau técnico pode ser utilizado como antioxidante e possui maior efetividade, comparado aos seus derivados: cardanol, alquil cardanol e cardanol hidrolizado. O maior efeito antioxidante do LCC foi atribuído à contribuição dos vários derivados fenólicos presentes: 2-metilcardanol, cardol, cardanol e material polimérico. Eles também concluíram que o LCC é mais eficaz quando aplicado na concentração de 3% da borracha.

Alexander e Thachil²⁰ mostraram que o LCC técnico pode ser empregado como plastificante, ativador do processo de vulcanização da borracha e agente antioxidante.

Atualmente, o LCC é considerado como um subproduto da agroindústria do caju. Em 2012, foram produzidas 76.050 toneladas de castanhas de caju, dos quais 50,7% foram produzidos pelo estado do Ceará.²¹ Não existem dados com relação à produção de LCC, no Brasil. Projeções indicam que a capacidade instalada de

produção do LCC é em torno de 45 mil toneladas de LCC por ano. De acordo com dados do setor, a cadeia produtiva do caju é responsável por mais de 300 mil empregos, distribuídos na atividade agrícola, industrial e serviços.²²

Os dados da produção da castanha de caju no Nordeste, nos seus principais Estados produtores e no Brasil, de acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE)²¹ estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Produção de castanhas de caju no Nordeste, nos seus principais Estados produtores e no Brasil, em toneladas, nos últimos 5 anos. Fonte: IBGE - Produção Agrícola Municipal.²¹

	2008	2009	2010	2011	2012
Nordeste	240.124	217.567	101.478	227.191	76.050
Piauí	56.223	42.963	14.591	45.773	8.923
Ceará	121.045	104.421	39.596	111.718	38.574
Rio Grande do Norte	42.593	48.918	26.601	54.252	18.003
Brasil	243.253	220.505	104.342	230.785	76.050

2.4. Degradação de Polímeros

Ao longo do seu período de utilização, todos os polímeros podem sofrer algum tipo de modificação nas suas propriedades físicas ou químicas. Este processo é conhecido como degradação. A degradação pode ocorrer de várias maneiras: degradação química, fotoquímica, biológica, térmica, mecânica ou via radiação de alta energia. Muitas vezes, as várias formas de degradação são causadas por agentes ambientais.²³

Uma degradação mecânica, por exemplo, pode ser causada por ação de forças de tração ou compressão que, ao atuar no polímero, causam efeitos macroscópicos. A degradação química pode ser motivada pela ação de reagentes químicos que entram em contato com o polímero, sendo as suas reações dependentes da temperatura.²³

Os polímeros são sujeitos à degradação fotoquímica ou foto-degradação quando expostos à luz visível ou radiação UV. Os efeitos da degradação química são potencializados pela presença do oxigênio atmosférico.²⁴

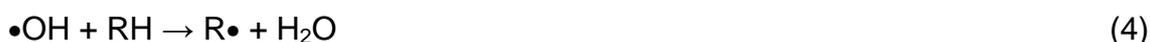
A maioria dos polímeros não absorve radiação mais forte do que 285 nm. Os polímeros mais sensíveis à foto-degradação são os hidrocarbonetos, em especial o polietileno, o poliisopreno e seus derivados.²⁴

Em condições de operação a altas temperaturas, hidroperóxidos são formados pela foto-degradação desses polímeros. Reações de fotólise de hidroperóxidos, com fraca absorção na região de 350 nm, levam à formação de derivados carbonila, que absorvem luz UV mais fortemente. A presença de oxigênio é essencial na foto-degradação de muitos polímeros hidrocarbonetos em baixas temperaturas. Foi observado que ocorre processo de foto-oxidação via presença de radicais livres.²⁴ Muitas vezes, este processo também é chamado de auto-oxidação, representado pelas Equações 1 e 2.



Em geral, uma cadeia de hidrocarboneto RH sofre oxidação, via radical livre, formando hidroperóxidos.

Na degradação de polímeros, a cadeia é atacada por radicais livres, fotoliticamente, a partir de hidroperóxidos. Posteriormente, a reação se propaga de maneira cíclica (Equações 3 e 4).²⁵



Essa reação provoca quebra na cadeia do polímero e pode levar a uma série de possibilidades de rotas de reação entre $RO\bullet$ e polímeros hidrocarbonetos semelhantes ao polipropileno, entre outros.²⁵

Quando a cadeia de um polímero é quebrada por foto-degradação, ocorre a redução da sua massa molar relativa, levando a modificações de suas propriedades mecânicas.

Polímeros insaturados oxidam facilmente porque os radicais intermediários formados durante as reações em cadeia adquirem estabilidade. Dentre os polímeros insaturados, o poli(*cis*)isopreno é um dos polímeros mais propensos à formação de peróxidos por foto-degradação, devido à presença de muitas ligações duplas ao longo de sua estrutura.²⁵

A degradação biológica de polímeros ocorre pela ação de enzimas nos ambientes onde o material está exposto. E a degradação térmica ocorre a partir da exposição de um polímero a altas temperaturas, provocando quebra nas suas cadeias.²⁵

2.5. Oxidação da Borracha Natural.

A degradação oxidativa da BN é um dos principais problemas existentes na indústria de borracha. Muitos produtos manufaturados a partir da BN possuem aplicações muito variadas, seja em ambientes internos ou externos. E, em ambientes externos, os materiais ficam expostos às diversas condições ambientais.

A insaturação da cadeia do poli(*cis*)isopreno faz com que a BN seja um dos materiais mais susceptíveis à oxidação. Isto ocorre porque a energia requerida para quebrar a ligação π em $C=C$ é muito baixa, favorecendo a formação de radicais livres. Geralmente, o processo de oxidação pode ser observado, ocorrendo de maneira lenta em temperatura ambiente.²⁵

Segundo Morand,²⁶ um dos primeiros estudos sobre a oxidação da BN, realizado em 1912, por Peachey, mostrou que os maiores grupos funcionais formados eram os peróxidos. Ainda segundo o mesmo autor, estudos realizados com aplicação de luz UV em alquenos e cicloalquenos na Alemanha, por Criegee e Mock, e confirmados por Farmer, na Inglaterra, em 1942, forneceram as bases da estrutura dos prováveis produtos formados após a reação de foto-oxidação. Farmer mostrou que grupos hidroxiperóxidos formados são atacados por dois radicais metilenos adjacentes a dupla ligação. A reação de hidroxiperoxidação teria provável origem na posição alfa, mostrada na Figura 12.²⁶

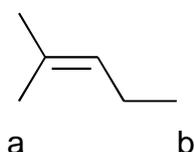


Figura 12. Estrutura do poli(*cis*)isopreno. Em destaque, as posições (a) alfa e (b) beta.

A reação na posição alfa, supostamente, poderia ocorrer facilmente, devido à maior facilidade para o ataque do oxigênio radicalar. Porém, estudos realizados por Bolland²⁶ após calcular a energia de dissociação da ligação C-H em olefinas assimétricas, concluiu que a reatividade do grupo metileno na posição beta poderia ser maior. Também foi observado que os hidroxiperóxidos formados na reação são

instáveis e facilmente dissociados por radicais livres. Este comportamento se repete várias vezes ao longo da cadeia da BN, levando a um processo de auto-oxidação.²⁶

Em 1949, Bolland²⁶ verificou a possibilidade de formação de peróxidos cíclicos ROOR com 6 membros como produto da reação de oxidação do poli(*cis*)isopreno, conforme Figura 13.

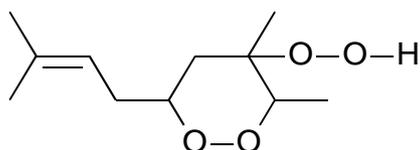


Figura 13. Estrutura do peróxido cíclico peroxihidroperoxi proposto por Bolland.²⁶

Bateman afirmou que este cicloperóxido pode ser formado na estrutura da borracha durante a propagação da sua oxidação.²⁶ Tobolsk sugeriu que a quebra do anel desse composto levaria à produção do 2,5-hexanodiona, como um dos produtos da reação.²⁶ Em 1955, Bevilacqua, ao estudar a oxidação da BN e o poliisopreno sintético, observou que produtos voláteis também são formados. Um dos principais produtos formados seria o levulinaldeído. Este composto tem sua origem a partir da quebra do composto hidroxiperóxido cíclico, formando um radical dihidróxiperóxido cíclico, apresentado na Figura 14.²⁶

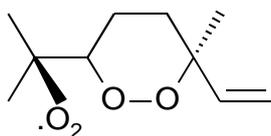


Figura 14. Estrutura do radical dihidróxiperóxido cíclico proposto por Bevilacqua.²⁶

Bevilacqua também sugeriu que os outros produtos voláteis que são formados na reação de oxidação da BN são a metacroleína e a metilvinilcetona,²⁶ ambos obtidos como resultado posterior do levulinaldeído. A identificação desses compostos voláteis foi confirmada pela técnica de RMN ¹H e ¹³C por Golub.²⁶ Também foram identificados, além da formação de compostos cíclicos derivados do RO₂, radicais presentes de hidroperóxidos, presença de grupos alcoóis e considerável número de epóxidos formados simultaneamente com radicais alquil RO•, pela adição do radical peróxido RO₂• em várias ligações duplas da cadeia do polímero. Os principais

produtos voláteis formados durante a oxidação do poli(*cis*)isopreno foram relacionados por Morand²⁵ e ilustrados na Tabela 5.

Tabela 5. Principais produtos formados pela oxidação do poli(*cis*)isopreno.²⁵

Produtos da oxidação da BN
Metacroleína
Metilvinilcetona
Levulinaldeído
4-hidróxi-2-butadiona
4-metil-4-vinil-butirolactona
4-hidróxi-4-metil-5-hexenal
5-hidroxi-6-metil-6-hepteno-2-ona

Bolland e colaboradores^{10,26} propuseram um mecanismo cinético para a oxidação do poli(*cis*)isopreno, em baixas temperaturas, ilustrado nas equações químicas 5 a 13. As etapas do processo dependem da natureza radicalar do oxigênio para a propagação e terminação dos radicais livres gerados na etapa inicial.¹⁰

Iniciação



Propagação



Terminação



A cinética da etapa de iniciação é dada pela Equação 14 que relaciona a velocidade da reação inicial v_i com a concentração de $[RO_2H]$:

$$v = v_i[RO_2H]^2 \quad (14)$$

A razão da oxidação bimolecular é proporcional a $[RO_2H]^2$.

Na etapa de propagação, o valor da constante k_2 é muito elevado, devido à fração de olefinas em decomposição ser muito pequena, em baixas temperaturas. A reação dos radicais alquila é independente da pressão de oxigênio. Nessas condições, a constante k_3 torna-se muito pequena também. Dessa forma, a etapa de terminação pode ser determinada pela interação dos radicais alquenila (Equação 15):

$$r = r_i^{1/2} \cdot k_2 \cdot k_4^{-1/2} [O_2] \quad (15)$$

Em 1985, Rodrigues e De Paoli⁴ estudaram a foto-degradação do poli(*cis*)isopreno natural e sintético, utilizando lâmpadas de mercúrio com radiação em 436, 405, 366 e 303 nm. Neste estudo, foi observado que o poli(*cis*)isopreno de origem natural (BN) apresentou maior estabilidade do que o poli(*cis*)isopreno sintético.⁴

Santos e colaboradores²⁷ estudaram, por FTIR, o processo de fotodegradação por UV, em 253, 300 e 350 nm, de várias amostras de BN e borracha sintética, nas formas *cis* e *trans*. Eles mostraram que o efeito da radiação UV na fotooxidação da BN depende do número de onda usado. A radiação em 253 nm provocou maior degradação no polímero do que as radiações em 300 e 350 nm. Foi observado ainda que o poliisopreno na forma *trans* é mais resistente à oxidação do que o polímero na forma *cis*.

A espectroscopia por FTIR se mostra uma eficiente técnica para estimar a degradação oxidativa na BN. Essa técnica tem sido muito utilizada para avaliar qualitativa e quantitativamente a ocorrência de grupos funcionais carbonila e hidroxila nas moléculas da BN durante a sua oxidação.

Vários autores^{4,18,25,27,28} mostraram que o processo de oxidação da BN provoca alterações na absorção por IV em torno de 1720 cm^{-1} , devido ao estiramento de grupos carbonilas, que aumentam de intensidade com a exposição à oxidação; e em 835 cm^{-1} , relativo à vibração angular fora do plano da ligação =C-H, presente na cadeia do polímero, que diminui de intensidade ao longo do tempo, indicando a

ocorrência da reação. Variações em 1666 cm^{-1} , relativo ao estiramento da ligação dupla -C=C- também podem indicar o desaparecimento das ligações duplas na cadeia do polímero.²⁵

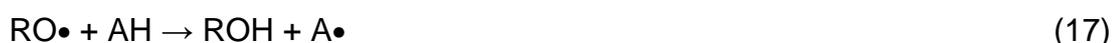
O número de ligações duplas consumidas no processo pode ser determinado a partir do conhecimento da curva de distribuição fornecida por cromatografia de permeação em gel (GPC).²⁸ Essa técnica pode determinar a massa molar do polímero. Para obter esse resultado, deve ser levado em consideração que a degradação ocorre apenas nas duplas ligações da cadeia do poliisopreno.

2.5.1. Aplicação de antioxidantes na BN

A degradação oxidativa da BN compromete a manutenção das suas propriedades físicas e mecânicas. Esse é um dos maiores problemas encontrados na tecnologia da borracha. A degradação da BN, que ocorre por meio de condições ambientais severas ou por envelhecimento, pode ser retardada pela adição de aditivos antioxidantes.

Antioxidantes têm a propriedade de reagir competitivamente com o oxigênio do ar, impedindo a ação de radicais livres na BN.²⁹ A atividade de um antioxidante vai depender de sua capacidade de capturar os radicais peróxidos e hidroperóxidos, bem como a sua compatibilidade com o polímero.^{30,31}

Hawkins³² descreveu a ação dos antioxidantes (A) conforme as Equações 16 a 19:



Em geral, os antioxidantes mais empregados em BN são os derivados aromáticos de aminas e fenóis, que possuem elevado poder de capturar radicais livres. O seu modo de atuar envolve a transferência de um átomo de hidrogênio para o radical alquilperóxil. O radical do antioxidante formado ($\text{A}\bullet$) desativa o radical $\text{ROO}\bullet$. Isto se deve à velocidade da reação, que é determinante no processo.³²

Os antioxidantes podem ser classificados de acordo com a maneira que interferem no processo de oxidação de um polímero: inibidores doadores de quebra

de cadeia (*Chain Breaking Donors* – CB-D); inibidores aceptores de quebra de cadeia (*Chain Breaking Acceptors* – CB-A) e os antioxidantes preventivos.³³

Os inibidores doadores (CB-D) são compostos capazes de competir com o substrato (RH) sobre os alquilperóxidos. Os fenóis e as aminas aromáticas, tal como as fenildiaminas são os mais importantes oxidantes encontrados. A utilização de aminas aromáticas tem a desvantagem de provocar considerável descoloração, quando adicionadas em alguns materiais poliméricos. Alguns antioxidantes de natureza biológica, por exemplo o tocoferol (Vitamina E), são conhecidos como doadores, conforme mecanismo da Equação 20.



A BN é conhecida por conter alguns antioxidantes muito eficientes, tais como aminoácidos, fenóis, fosfolipídios, tocotrienol e betaínas. Muitos desses compostos são eliminados durante os processos de purificação e vulcanização. A inibição envolve a transferência de um átomo de hidrogênio do AH para o radical alquilperóxido. O radical do antioxidante formado na reação A• desativa o radical ROO•.³³



Os inibidores aceptores (CB-A) são antioxidantes que têm a capacidade de competir com o oxigênio proveniente dos alquilradicais. As quinonas e os nitrocompostos são as espécies mais conhecidas. A benzoquinona foi um antioxidante muito utilizado.³³

A Figura 15 ilustra o esquema de ação dos antioxidantes CB-A e CB-D.

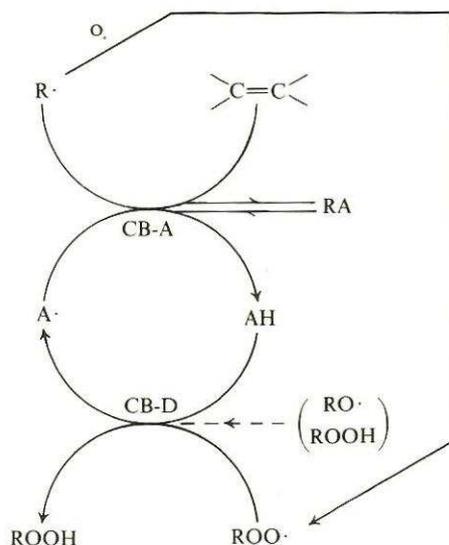


Figura 15. Ilustração da ação dos antioxidantes CB-A e CB-D.³³

Os antioxidantes preventivos se caracterizam por provocar a decomposição de hidroperóxidos em um processo onde não há a formação de radicais livres. Isso permite a estabilização do hidroperóxido, retardando a degradação do polímero. Os fosfitos ésteres e toda a família de compostos sulfurados fazem parte desta classe. Eles podem ser subdivididos em dois grupos: os decompositores peroxiestequimétricos (PD-S) e os decompositores peroxicatalíticos (PD-C).³³

Os antioxidantes PD-S, geralmente, são compostos derivados de fosfito ésteres, que agem reduzindo os hidroxiperóxidos em alcoóis. Os antioxidantes do tipo PD-C encontrados são derivados de compostos sulfurosos e possuem grande importância comercial. Mas, comparados aos antioxidantes CB-D, derivados de aminas e derivados fenólicos, se mostram menos eficientes. Por exemplo, os derivados do ácido mercaptobenzotiazole (MTB).³³

Os antioxidantes preventivos são mais eficientes quando aplicados para a proteção em altas temperaturas. Por outro lado, os antioxidantes CB-A e CB-D são mais eficientes em baixas temperaturas.³³

Durante a vida útil de um polímero, os seus antioxidantes são consumidos ao longo do tempo por perda química, devido às reações de degradação; e por meios físicos, devido à volatilização, ou por migração para as vizinhanças da superfície do polímero. Esses efeitos contribuem para a degradação lenta do polímero ao longo do tempo.^{32,33}

Além dos antioxidantes citados acima, outros compostos também podem ser empregados. São eles os protetores de radiação UV e os *quenchers*.

Os protetores de luz UV se caracterizam pela habilidade de absorverem energia. Para poderem ser empregados em polímeros, eles devem ser capazes de absorver a energia da radiação que possa estar provocando a degradação no polímero e ter a capacidade de dissipar essa energia absorvida por meio de um mecanismo que não promova outro tipo de degradação no polímero. Alguns dos meios de dissipação usual são os mecanismos de fluorescência e fosforescência. Além disso, é desejável que o composto seja miscível, resistente à degradação e possua grande capacidade de cobertura e proteção para poder ser aplicado.^{32,33}

A utilização de um determinado composto protetor de luz UV é limitada pela estabilidade do material à exposição da luz. Em geral, os compostos mais utilizados são os derivados da o-hidroxibenzofenona, o-hidroxibenzotriazola e o o-hidroxifenilsalicilato, com baixo peso molecular. Ambos possuem forte absorção na região próxima a 330 nm. Este fato pode estar associado à interação de grupos hidroxiperóxidos adjacentes às ligações C=O ou C=N, com a formação de ligação com H, dependendo da estrutura.^{32,33} Um esquema da ação antioxidante da hidroxibenzofenona está mostrado na Figura 16.

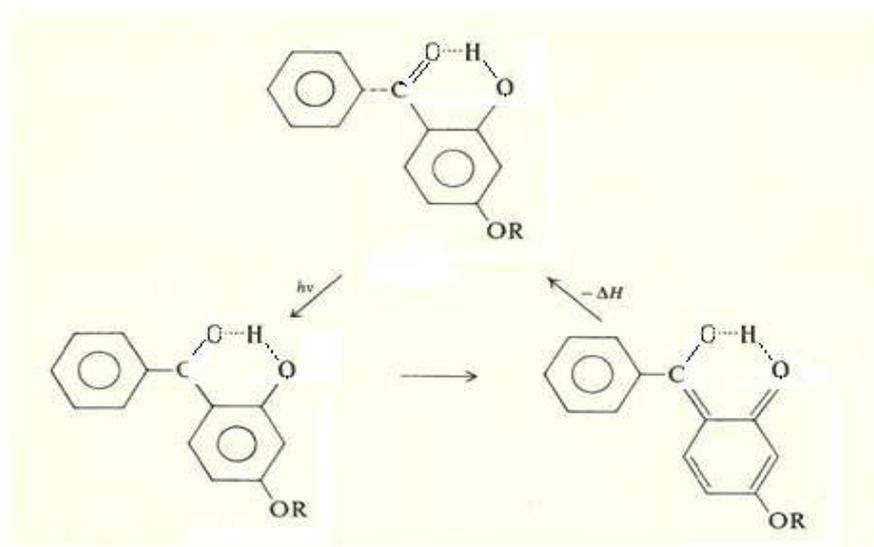


Figura 16. Esquema da ação antioxidante da hidroxibenzofenona.³³

Os *quenchers* são compostos utilizados para proteger polímeros do processo de fotodegradação. Eles agem desativando cromóforos em moléculas excitadas de polímeros através de um mecanismo de transferência de energia, antes que esse

material possa passar por uma reação que resulte em algum tipo de degradação (Figura 17). Quando está no estado excitado, alternativamente, um complexo pode ser formado. Esse complexo pode dissipar ou absorver energia na forma de luz ou calor.³²

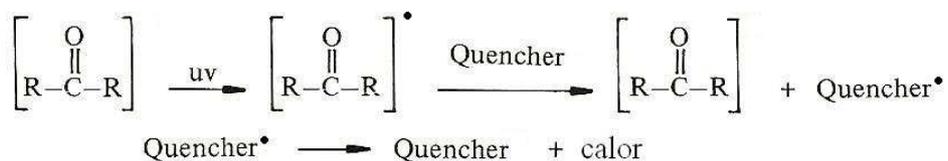


Figura 17. Esquema de atuação de um *quencher*.³²

Assim como as aminas estericamente protegidas, os *quenchers*, usualmente, não absorvem radiação UV quando o polímero é submetido a esta radiação. A principal função de um *quencher* é extrair a energia absorvida das moléculas de um determinado polímero excitado antes que suas moléculas sejam degradadas.³²

Compostos complexos formados por metais de transição com ligantes quelatos são os mais encontrados e utilizados. Esses compostos não possuem a propriedade de migrar através da extensão da cadeia do polímero de maneira significativa. Isto ocorre porque a sua mobilidade é baixa. Os *quenchers* são os estabilizantes mais eficazes, quando utilizados em materiais com características de ligações cruzadas ou fibras.³²

2.5.2. Derivados fenólicos

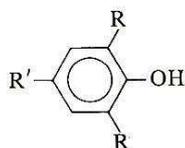
Os antioxidantes fenólicos possuem diversas variações de estrutura e são muito viáveis comercialmente. Eles têm a capacidade de reter a decomposição de polímeros com grande eficiência e surgiram como alternativa à utilização de antioxidantes derivados de aminas aromáticas, que apresentavam considerável toxicidade. Estes são uns dos vários motivos porque eles são largamente empregados na indústria.³²

Os antioxidantes fenólicos foram desenvolvidos para proteger polímeros sintéticos, derivados de hidrocarbonetos, quando a descoloração não pode ser tolerada na utilização do material. O negro de fumo foi um dos aditivos mais empregados em borracha para proteger contra a degradação. Mas sua utilização é limitada por atribuir a cor escura aos materiais poliméricos. A descoloração não é

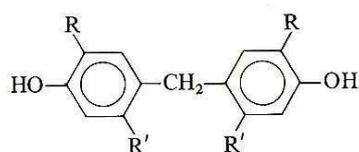
considerada importante nas composições de borracha que contém negro de fumo. A utilização dos derivados fenólicos permitiu a substituição do negro de fumo nas composições de borracha.³³

Na estrutura de um antioxidante fenólico, se destaca sempre a presença de um hidrogênio lábil propenso a reagir e pela maneira na qual um grupo hidróxi é protegido por cadeias, ou grupos funcionais muito volumosos são dispostos em uma ou duas posições orto do anel aromático. A principal característica desses compostos reside na capacidade deles agirem como antioxidantes doadores de hidrogênio (H). A Figura 18 ilustra algumas das principais estruturas mais utilizadas desses compostos.

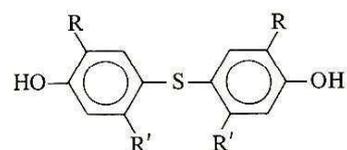
Fenóis Simples



Bisfenóis Metilénos



Tiobisfenóis



Fenóis Polihídricos

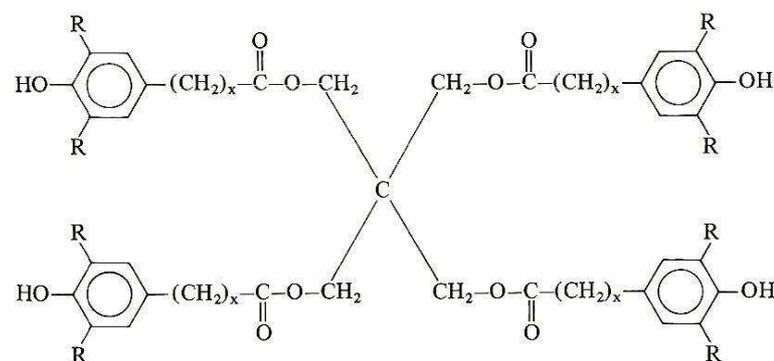


Figura 18. Estrutura dos principais aditivos fenólicos.³²

Nesse contexto, os derivados fenólicos encontrados no LCC destacam-se por pertencerem a esse grupo de compostos com propriedades antioxidantes

semelhantes. Aliado a isso, se destacam por possuir baixa toxicidade e serem biodegradáveis.⁵

Capítulo 3
Parte Experimental

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

O látex utilizado foi proveniente da *Hevea brasiliensis* do clone RIM 600, fornecido pela Embrapa Cerrados. O LCC utilizado é de grau técnico descarboxilado, fornecido pela empresa Iracema Indústria e Comércio de Castanhas de Caju LTDA, Fortaleza-CE.

O tensoativo dodecil sulfato de sódio (90%) (DSS) foi fornecido pela Vetec e os demais reagentes utilizados foram de grau analítico.

3.2. Instrumentação Utilizada

Espectrofotômetro FTIR Varian Modelo 640, com acessório *attenuated total reflectance* (ATR).

Espectrofotômetro de absorção UV-Vis-NIR Varian Cary 5000.

Analisador termogravimétrico Shimadzu, Modelo DTG-60H.

Calorímetro Shimadzu, Modelo DSC-60.

Analisador dinâmico-mecânico TA Instruments, Modelo Q800.

Microscópio eletrônico de varredura Zeiss, modelo DSM 962.

Balança analítica Mettler-Toledo Modelo AE 200S.

Micrômetro Mitutoyo, 0 – 2,5 mm.

Lâmpada ultravioleta UV-C Boitton, modelo BOIT-LUB01, de 6 W e 254 nm.

3.3. Metodologias Utilizadas

3.3.1. Determinação do teor de sólidos totais

O ensaio do teor de sólidos totais - *total solids content* (TSC) - foi feito de acordo com a norma ABNT NBR ISO 124 – 2012³⁴ e realizado no Laboratório de Produtos Florestais (LPF) - IBAMA. Neste ensaio, 2,0 g \pm 0,5 g de látex foram submetidos ao aquecimento a 70 °C \pm 2 °C por 16 h. Depois, a amostra foi levada a um dessecador, até atingir a temperatura ambiente. Posteriormente, a amostra foi colocada, novamente, na estufa a 70 °C por 30 min e resfriada em dessecador sucessivas vezes, até a massa entre duas pesagens consecutivas ser menor que 0,5 mg.

O resultado final é dado pela razão entre a massa de látex inicial (m_0) e a massa do produto seco obtido (m_1), em porcentagem.

$$\text{TSC} = (m_1/m_0) \times 100 \quad (23)$$

3.3.2. Determinação do teor de borracha seca

O ensaio teor de borracha seca - *dry rubber content* (DRC) - foi realizado no LPF - IBAMA. A determinação do teor de borracha seca é baseada na norma ABNT NBR ISO 126 – 2011³⁵ e requer o resultado prévio do ensaio de teor de sólidos totais. Nesse ensaio, cerca de 10 g de látex foram diluídos com água em um frasco cônico com tampa. A diluição foi necessária para se reduzir em 20% ± 1% em massa o teor de sólidos totais da amostra.

Para o látex preservado com amônia, foram adicionados 35 mL ± 5 mL de solução de ácido acético a 20 g·dm⁻³, por 5 min, sobre a borda do frasco. A amostra foi aquecida em banho-maria por 30 min. Em seguida, a amostra de borracha foi pressionada para formar uma folha, lavada com água corrente e levada para secar na estufa a 70 °C ± 5 °C, até que não houvesse mais manchas brancas. Então, a amostra foi resfriada em dessecador e pesada. O procedimento de secagem e pesagem foi repetido sucessivas vezes, até a perda de massa ser inferior a 1 mg, após aquecimento por 30 min.

O resultado foi dado pela relação de porcentagem entre a massa de látex (m_0) e a massa da amostra seca obtida (m_1).

$$\text{DRC} = (m_1/m_0) \times 100 \quad (24)$$

3.3.3. Preparação dos filmes de BN e BN-LCC

Antes da preparação dos filmes, hidróxido de amônio concentrado, 0,5 % em massa, foi adicionado ao látex, para sua estabilização.

Os filmes de BN-LCC foram preparados, usando as seguintes concentrações de LCC: 0,5%; 1%; 2% e 3%. Cada emulsão foi preparada com adição de 1% em massa de DSS e LCC, na proporção estabelecida, diretamente no látex. A mistura foi mantida sob agitação, por 1 h, a 2000 rpm, em agitador mecânico, com placas de metal para aumentar o cisalhamento, diminuindo assim o tamanho das micelas na emulsão. Posteriormente, cada emulsão foi mantida em repouso por 48 horas. Em seguida, foram adicionados 3 mL de cada emulsão em uma placa de Petri de 90 mm de diâmetro, limpa e seca. As placas de Petri foram deixadas em uma superfície

plana, secas ao ar e ao abrigo da luz, por 48 h. Para retirar os filmes das placas, elas foram mergulhadas em água destilada, a temperatura ambiente, por pelo menos 10 minutos. Os filmes de BN-LCC foram retirados por lixiviação. Depois disso, os filmes foram colocados em uma superfície de teflon e secos ao ar por 48h ao abrigo da luz e do calor. Filmes de BN, sem adição de DSS e LCC, também foram preparados para efeito de comparação com os filmes BN-LCC.

3.3.4. Ensaio de intumescimento

Para cada material BN e BN-LCC, foram preparados 6 filmes, um para cada intervalo de tempo de intumescimento. Antes do ensaio, o filme foi submetido à secagem em dessecador a vácuo por 15 minutos. Os filmes foram mergulhados em água destilada, em intervalos de tempo pré-definidos (15, 30, 60, 120, 240 e 360 min). Foram realizados 3 testes a cada 7 dias, sendo o primeiro ensaio realizado 14 dias, após a preparação dos filmes. O incremento de água foi determinado por pesagem dos filmes antes e depois do ensaio.

3.3.5. Análise por FTIR

Amostras de 2 cm² dos filmes BN e BN-LCC foram analisados por FTIR, em ATR, nas seguintes condições: cada espectro correspondendo a uma média de 32 interferogramas, com 4 cm⁻¹ de resolução, na faixa de 600 a 4.000 cm⁻¹. Foi considerada a média entre três medidas realizadas em três regiões diferentes da superfície dos filmes.

3.3.6. Análise por UV-Vis

Amostras de 2 cm² dos filmes BN e BN-LCC foram analisados por UV-Vis, por exposição direta do filme, nas seguintes condições: cada espectro na faixa de 200 a 800 nm. Foi considerada apenas uma medida realizada na região central dos filmes.

3.3.7. Degradação por radiação UV

Amostras de 2 cm² dos filmes BN e BN-LCC foram submetidas à radiação, usando uma lâmpada UV-C, de 254 nm, durante 5 dias. A cada 24 horas, os filmes foram analisados por FTIR/ATR, para monitoramento do processo de degradação oxidativa.

Os filmes de BN-LCC foram submetidos à radiação UV-C em uma lanterna de emissão de radiação UV Boitton, modelo BOIT-LUB01, com lâmpada de 6 W e 254 nm. Essa lâmpada foi adquirida especialmente para esta pesquisa e ainda não havia sido utilizada.

3.3.8. Termogravimetria (TG)

O látex e os filmes de BN e BN-LCC foram submetidos a ensaios por TG, obedecendo às seguintes condições: faixa de temperatura de ensaio de 30 °C a 600 °C, taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ e atmosfera de nitrogênio e ar sintético a 30 mL·min⁻¹. Foram utilizados cerca de 5 mg a 10 mg de cada amostra, em cela de platina aberta. As análises foram feitas em triplicata e de cada filme foram retiradas três porções de amostras, representando uma amostra da borda, uma do meio e outra do interior do filme. Foi considerada a média das três amostras, para o resultado final. A temperatura onde a velocidade de decomposição é máxima (T_d) foi determinada por DTG. E as entalpias envolvidas nos processos endotérmicos e exotérmicos, durante a reação de decomposição térmica dos materiais, foram determinadas pela curva DTA.

3.3.8.1. Estudo da cinética de degradação térmica – método não-isotérmico de Osawa

Para esse estudo, os filmes de BN e BN-LCC foram submetidos a ensaios por TG, obedecendo às seguintes condições: faixa de temperatura de ensaio de 30 °C a 600 °C, taxas de aquecimento de 5 °C·min⁻¹, 10 °C·min⁻¹, 20 °C·min⁻¹ e 30 °C·min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio e ar sintético a 30 mL·min⁻¹. Foram utilizados cerca de 5 mg a 10 mg de cada amostra, em cela de platina aberta.

O estudo cinético foi realizado pelo método não-isotérmico de Osawa, que é aplicável a polímeros de elevada massa molar, usando o software TA-60 V 2.20, fornecido pela Shimadzu, para obtenção das curvas de energia de ativação do processo de decomposição e os outros parâmetros cinéticos.

3.3.9. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os filmes de BN e BN-LCC foram submetidos a ensaios de DSC de acordo com as seguintes condições: faixa de temperatura de ensaio de -140 °C a 200 °C, taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ e atmosfera de hélio a 30 mL·min⁻¹. Foram utilizados

cerca de 5 mg a 10 mg de cada amostra, em cela de alumínio fechada. As amostras foram resfriadas com nitrogênio líquido e para as análises foram feitas duas varreduras de cada amostra. Para o estudo das transições termodinâmicas, foi considerada a segunda varredura. A temperatura média de mudança da capacidade calorífica nas curvas DSC foi considerada como a temperatura de transição vítrea (T_g).

3.3.10. Análise dinâmico-mecânico (DMA)

Para determinar o módulo de armazenamento (E') e a T_g , as amostras dos filmes de BN e BN-LCC foram submetidas ao modo de tensão, usando um equipamento DMA Q800 (TA *Instruments*). Os experimentos foram realizados no módulo Multi-Frequency-Strain com amostras retangulares (12,7645 mm x 6,7100 mm x 0,2600-0,4600 mm, comprimento x largura x espessura, respectivamente). A frequência de 1 Hz e uma tensão de 125% foram usadas, em uma faixa de temperatura de -100 °C a 40 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C · min⁻¹. A T_g foi determinada do pico das curvas de $\tan \delta$ versus T.

3.3.11. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise morfológica da superfície dos filmes de BN e BN-LCC foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Centro Nacional de Pesquisa de Recursos Genéticos e Biotecnologia (CENARGEN) da Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária (EMBRAPA). Foi utilizado um microscópio Zeiss, modelo DSM 962. A amostra foi colada em fita de carbono e recoberta com ouro em um metalizador da Emitech, modelo K550 e analisada em 10 kV. As amostras são recobertas com ouro para evitar acúmulo de carga negativa, pois são formadas por materiais não condutores.

Capítulo 4
Resultados e Discussões

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização da BN

4.1.1. Teor de sólidos totais (TSC) e de teor de borracha seca (DRC)

O TSC e o DRC do látex proveniente de espécimes da *Hevea brasiliensis* foi obtido de acordo com as Normas ABNT NBR ISO 124 – 2012,³⁴ ABNT NBR ISO 126 – 2011,³⁵ respectivamente, e os resultados estão ilustrados na Tabela 6, indicando a presença de elevado teor de borracha no látex, 47,21%, quantidade acima do esperado e apresentando característica próxima a de látex na forma centrifugada. Este resultado inesperado pode ser atribuído a pesquisas realizadas pela Embrapa, envolvendo melhoramentos genéticos no látex.

Tabela 6. Teor de sólidos totais e teor de borracha seca.

Amostra	TSC (%)	DRC (%)
01	49,73	47,26
02	49,95	47,27
03	50,15	47,09
Média	49,94	47,21
Desvio	0,21	0,10

O conhecimento do DRC foi um fator importante na preparação dos filmes de BN e BN-LCC, pois através dele podemos determinar a quantidade de polímero presente no látex e a quantidade necessária de LCC a ser adicionada.

4.1.2. Absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A partir do látex obtido e analisado foram produzidos filmes de BN, conforme descrito na Parte Experimental. Os filmes foram analisados por FTIR. A Figura 19 apresenta o espectro de absorção no FTIR da média de três medidas em três regiões diferentes do filme de BN, utilizando o acessório ATR. A Tabela 7 apresenta as principais bandas características da BN.³⁶

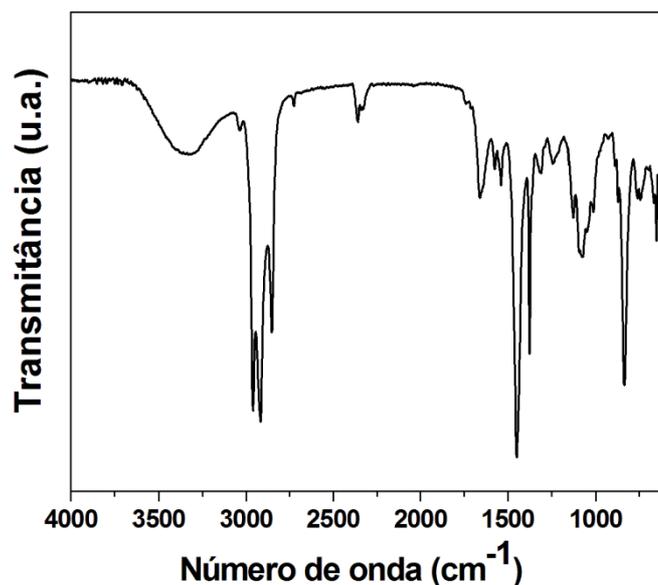


Figura 19. Espectro de absorção no FTIR do filme de BN.

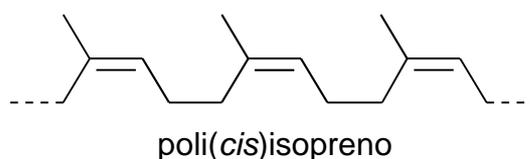


Figura 20. Estrutura do poli(*cis*)isopreno.

Tabela 7. Principais bandas de absorção no FTIR para o filme de BN.³⁶

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3350	Estiramento da ligação do grupo –OH
2960	Estiramento assimétrico C-H do grupo CH ₃
2916	Estiramento assimétrico C-H do grupo CH ₂
2851	Estiramento simétrico C-H do grupo CH ₂
1657	Estiramento C=C
1448	Deformação angular C-H do grupo CH ₂ fora do plano
1375	Deformação angular C-H do grupo CH ₃ fora do plano
836	Deformação =C-H

Os resultados indicaram forte presença de grupo funcional OH. Isto pode ser atribuído à presença do hidróxido de amônia utilizado, para preservar o látex durante o período de armazenamento. Os demais resultados apresentados são característicos das ligações do hidrocarboneto poli(*cis*)isopreno que compõe a BN.

Principalmente, os estiramentos assimétricos das ligações C-H, que aparecem com grande intensidade em 2960 cm^{-1} , 2916 cm^{-1} e 2851 cm^{-1} , como também o estiramento característico da ligação C=C, em 1657 cm^{-1} .³⁶

4.1.3. Absorção no ultravioleta (UV)

Os filmes de BN também foram avaliados por absorção no UV (Figura 21), mostrando uma banda de absorção entre 250 nm a 300 nm. A absorção abaixo de 200 nm não apresentou uma resolução satisfatória, devido provavelmente às condições experimentais.

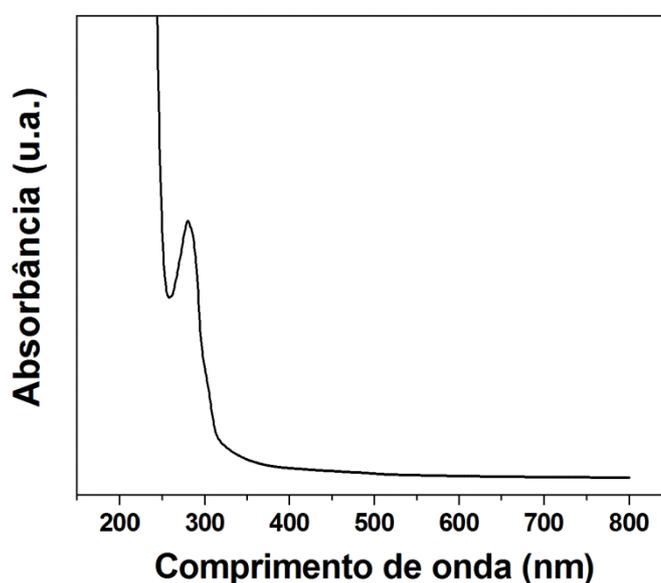


Figura 21. Espectro de absorção no UV do filme de BN.

4.1.4. Análise termogravimétrica (TG)

O filme de BN foi analisado também por TG, DTG e DTA (Figura 22). O ensaio demonstrou que a BN se decompõe em apenas uma etapa e, no decorrer da decomposição, ocorrem processos endotérmicos e exotérmicos, sendo que o calor absorvido na etapa de decomposição soma $77\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. O início da decomposição ocorre próximo a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, com T_{onset} em $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ e T_{endset} em $540\text{ }^{\circ}\text{C}$. O valor da T_d foi próximo a $378\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Tabela 8).

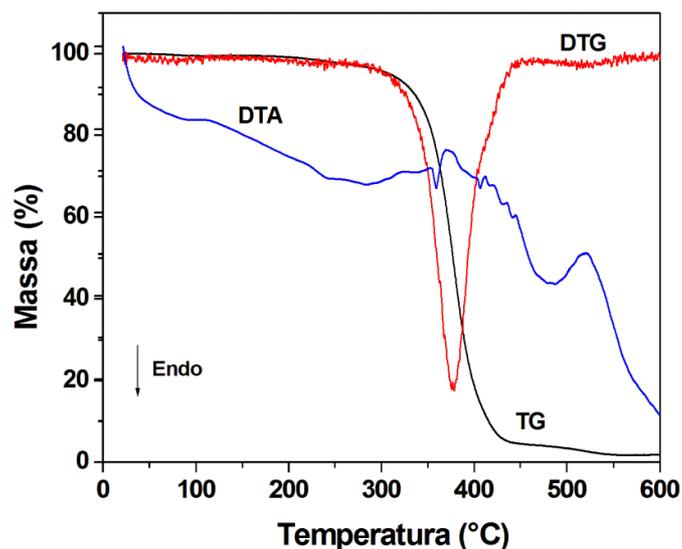


Figura 22. Curvas TG, DTG e DTA do filme de BN.

Tabela 8. Resultados obtidos das curvas TG, DTG e DTA da BN.

Amostra	T_{onset} (°C)	T_d (°C)	Perda de massa (%)	ΔH da etapa de decomposição ($J \cdot g^{-1}$)
BN	350	378	98	77

4.1.5. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na curva DSC da análise calorimétrica da BN (Figura 23), foi observado um primeiro evento endotérmico, próximo a -66 °C, que se supõe tratar-se da região de transição vítrea, valor característico da BN.² Um pequeno pico endotérmico ($\Delta H \cong 1$ $J \cdot g^{-1}$) é notado, em torno de -32 °C, e pode ser atribuído à fusão de outras substâncias presentes no látex utilizado.³⁷

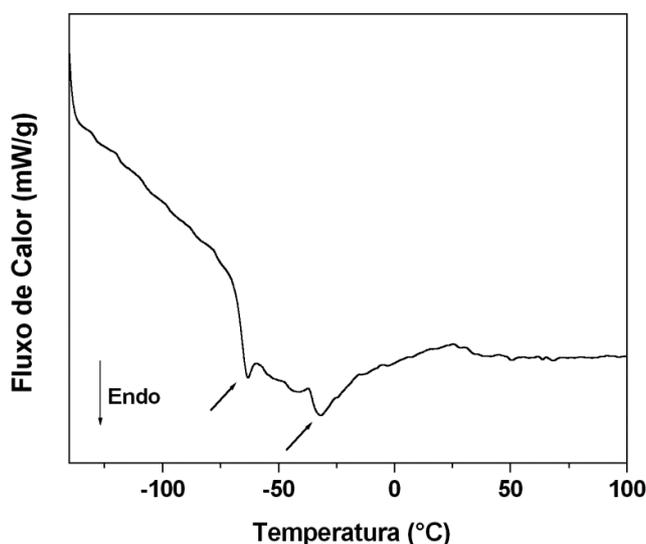


Figura 23. Curva DSC do filme de BN.

4.2. Caracterização do LCC

O LCC foi doado pela Iracema Indústria e Comércio de Castanhas de Caju Ltda, tendo as características descritas na Tabela 9. Essa Empresa destina a maior parte da produção de LCC para suprir o mercado de combustíveis inflamáveis industriais, principalmente para caldeiras.¹⁷

Tabela 9. Características do LCC de acordo com testes realizados no laboratório de controle de qualidade da Iracema Indústria e Comércio de Castanhas de Caju Ltda.³⁸

Propriedades	Características
Aparência	Líquido viscoso de cor castanho escura
Densidade a 25 °C	0,943 – 0,975 g/mL
Viscosidade a 25 °C	200 a 700 cps máximo
Teor de água (%)	1,0% máximo
Matérias estranhas (%)	1,0% máximo
Matérias voláteis (%)	2,0% máximo
Cinzas (%)	1,0% máximo
pH	6,0 mínimo
Ponto de Fulgor (°C)	230 °C
Tempo de polimerização a 130 °C	10 – 20 minutos
Tempo de endurecimento a 130 °C	7,5 – 16 minutos
Polimerização na proveta 177 °C	7 minutos – máximo
Solubilidade	Não miscível em água
Poder calorífico	9.310 Kcal mínimo / 39 a 40 MJ/Kg
Enxofre total	< 0,02%

4.2.1. Absorção no FTIR

A análise do LCC por FTIR mostrou a presença de bandas dos grupos funcionais característicos dos derivados fenólicos do LCC, em 3490 cm^{-1} e 1155 cm^{-1} , entre outros, conforme espectro apresentado na Figura 24 e atribuições das absorções descritas na Tabela 10.

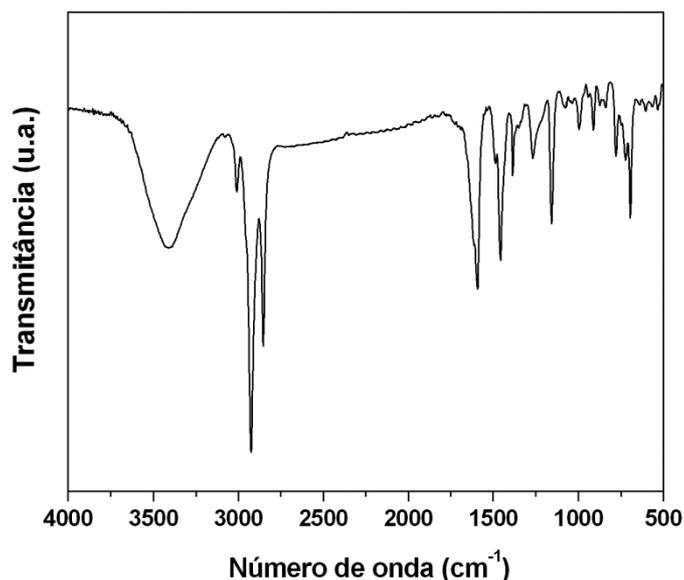


Figura 24. Espectro no FTIR do LCC técnico utilizado nos experimentos.

Tabela 10. Principais bandas de absorção no FTIR para o LCC.³⁶

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3490	Estiramento da ligação de grupo –OH
3009	Estiramento CH de cadeia aromática
2926	Estiramento assimétrico: C-H de grupo CH ₂
2853	Estiramento simétrico: C-H de grupo CH ₂
1590	Estiramento C=C da cadeia aromática
1456	Estiramento assimétrico: C-H de grupo CH ₃
1383	Deformação angular C-H de grupo CH ₃ fora do plano
1265	Estiramento da ligação C-O do grupo fenol
1155	Estiramento da ligação –C-O- do grupo fenol
911	Deformação C-H em alcenos
779	Deformação C-H de cadeia aromática
694	Estiramento assimétrico no plano C-H

4.2.2. Análise por TG

A Figura 25 apresenta a curva TG do LCC estudado. O LCC apresenta dois estágios bem distintos de decomposição térmica, sendo o primeiro entre 150 °C e 350 °C, atribuído à decomposição do componente majoritário cardanol, e o segundo na região de 400 °C a 520 °C, relacionado aos demais derivados fenólicos. Na primeira etapa de decomposição, ocorre uma transição endotérmica com $\Delta H = 273 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, enquanto, na segunda etapa, percebe-se inicialmente uma liberação de calor

($\Delta H = - 60 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$), seguida de uma absorção de calor correspondente a, aproximadamente, $100 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ (Tabela 11).

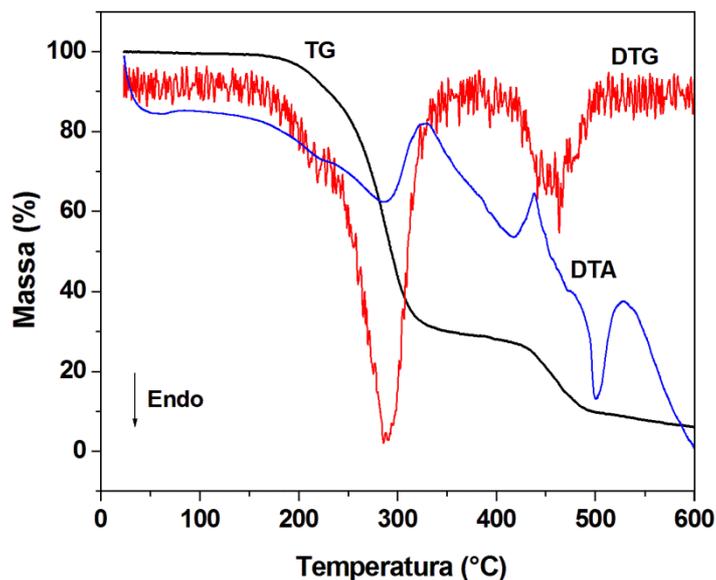


Figura 25. Curvas TG, DTG e DTA do LCC.

Tabela 11. Resultados obtidos das curvas TG, DTG e DTA para o LCC.

Amostra	T_{onset1} (°C)	T_d1 (°C)	Perda de massa 1 (%)	ΔH_1 (J·g ⁻¹)
LCC	279	286	69	273
	T_{onset2} (°C)	T_d2 (°C)	Perda de massa 2 (%)	ΔH_2 (J·g ⁻¹)
LCC	451	463	19	- 60 e 100

4.3. Caracterização do Dodecil Sulfato de Sódio (DSS)

4.3.1. Absorção no FTIR

O DSS, utilizado nos experimentos, que tem sua estrutura apresentada na Figura 26, foi analisado por FTIR e o espectro apresentou os grupos funcionais característicos da estrutura da substância. Conforme observado na Figura 27, os resultados mostram absorções em 1250 cm^{-1} e 1084 cm^{-1} , que são características da ligação S=O.³⁶ Essas e as demais atribuições das absorções do DSS estão apresentadas na Tabela 12. Também foram encontradas bandas de absorção entre 3400 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} relativo à deformação axial da ligação N-H simétrico e assimétrico, indicando a presença de compostos derivados de aminas como contaminante na amostra, tendo em vista que o grau de pureza do material utilizado foi de 90%.

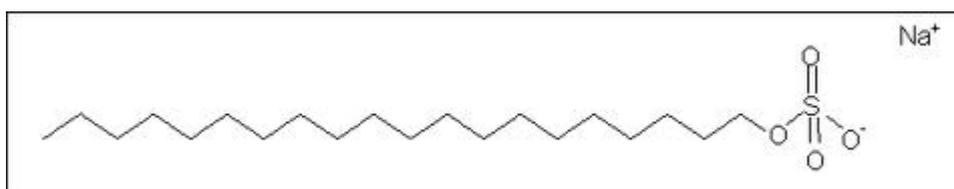


Figura 26. Representação da estrutura do DSS.

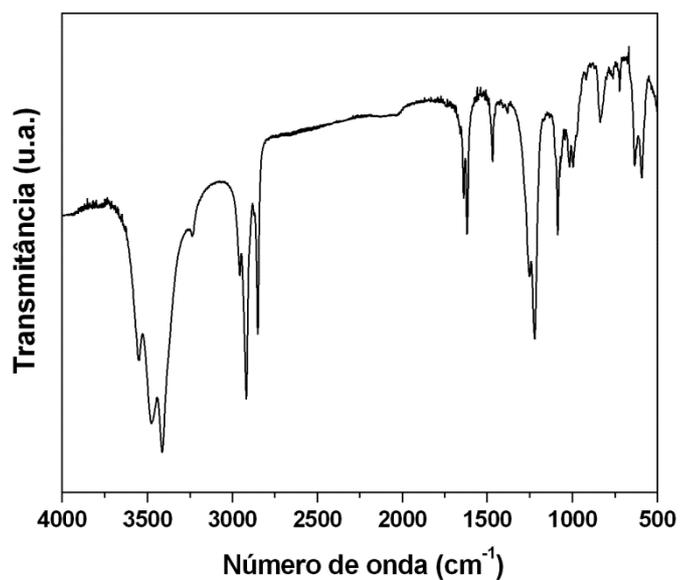


Figura 27. Espectro no FTIR do DSS, utilizado nos experimentos.

Tabela 12. Principais bandas de absorção no FTIR para o DSS.³⁶

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3552	Estiramento axial assimétrico de ligação N-H (contaminantes)
3477	Estiramento axial simétrico de ligação N-H (contaminantes)
2956	Estiramento assimétrico: C-H de grupo CH ₃
2918	Estiramento assimétrico: C-H de grupo CH ₂
2850	Estiramento simétrico: C-H de grupo CH ₂
1468	Estiramento assimétrico: C-H de grupo CH ₃
1250	Estiramento da ligação S=O
1219	Estiramento da ligação -C-O-
1084	Estiramento da ligação S=O
836	Estiramento da ligação C-O-S
721	Estiramento assimétrico no plano C-H

4.3.2. Análise por TG

O DSS também foi analisado por TG, DTG e DTA. Os resultados estão mostrados na Figura 28 e indicam que o DSS se decompõe em uma etapa, onde ocorrem reações que se sobrepõem entre 180 °C e 300 °C. A sobreposição é observada pela curva DTG. Durante essa etapa de decomposição, ocorrem três nítidos processos termodinâmicos endotérmicos, que totalizam 247 J·g⁻¹ (Tabela 13).

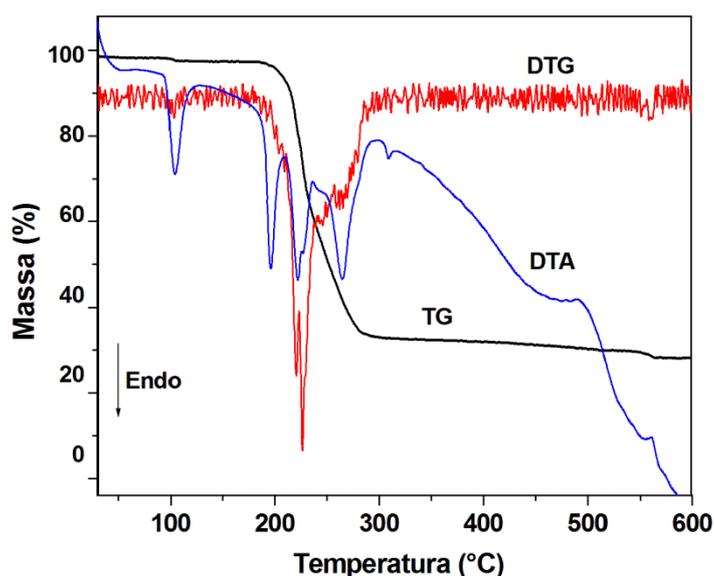


Figura 28. Curvas TG, DTG e DTA do DSS.

Tabela 13. Resultados obtidos das curvas TG, DTG e DTA para o DSS.

Amostra	T _{onset} (°C)	T _{ds} (°C)	Perda de massa (%)	ΔH _T [*] (J·g ⁻¹)
DSS	217	220 e 226	69	247

*Soma das quantidades do calor absorvido na etapa de decomposição térmica.

4.4. Caracterização dos Filmes de BN e BN-LCC

Após preparação dos filmes de BN e BN-LCC, suas espessuras foram verificadas em um micrômetro. Para isso, foram feitas medidas de cinco regiões diferentes de cada filme, mostrados na Figura 29. As regiões foram denominadas por A, B, C, D e E e foi considerada a média das cinco medidas (Tabela 14). O filme de BN apresentou uma espessura média de 0,35 mm. Os demais filmes apresentaram espessura que variou de 0,30 mm a 0,37 mm (Tabela 14). O filme BN-LCC 0,5% apresentou menor espessura (0,30 mm) e o filme BN-LCC 3% teve maior espessura (0,37 mm). A diferença percebida nas espessuras pode ser devida à influência de vários fatores experimentais, que podem ocasionar erro na medida. Entre eles,

destacam-se: a medida do volume de látex, no momento da preparação do filme; a diferença no tamanho das placas de Petri utilizadas; modificações que ocorrem na secagem dos filmes e a própria medida com o micrômetro.

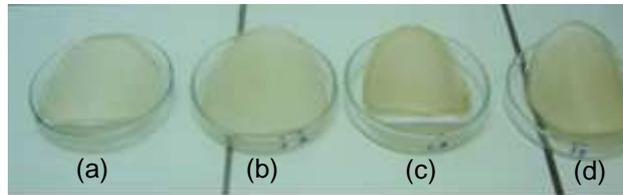


Figura 29. Imagem digital dos filmes de BN-LCC: (a) 0,5%, (b) 1%, (c) 2% e (d) 3% de LCC.

Tabela 14. Dados das medidas da espessura (em mm) dos filmes de BN e BN-LCC.

Amostra	A	B	C	D	E	Média	Desvio padrão
BN	0,35	0,36	0,34	0,36	0,36	0,35	0,0089
BN-LCC 0,5%	0,30	0,30	0,30	0,30	0,31	0,30	0,0045
BN-LCC 1%	0,36	0,36	0,35	0,35	0,36	0,36	0,0055
BN-LCC 2%	0,32	0,32	0,36	0,36	0,36	0,34	0,0219
BN-LCC 3%	0,38	0,38	0,36	0,36	0,35	0,37	0,0134

4.4.1. Ensaio de intumescimento

Os ensaios de intumescimento dos filmes de BN revelaram que a BN tende absorver até 29% de água nos primeiros 14 dias, após a preparação do filme. A partir deste período, o filme reduz a água absorvida. Foi observado, também, que a proporção de água absorvida, durante 6 h, diminui com o aumento do número de ensaios realizados no mesmo filme. Isto ocorre, provavelmente, em função das cadeias poliméricas continuarem se interligando, após esse período. O final deste processo pode ser indicado, quando cessa a absorção de água pelo filme de BN.

Nos testes de intumescimento dos filmes BN-LCC, pode-se dizer que a presença do LCC influenciou, significativamente, na quantidade de água absorvida. No primeiro ensaio, realizado com 14 dias, após a preparação dos filmes (Figura 30), foi percebido que os filmes BN-LCC absorveram mais água (cerca de 28%) do que os filmes de BN (20%).

Entretanto, no segundo ensaio, feito com 28 dias, após a preparação dos filmes (Figura 31), a absorção de água teve um decréscimo considerável, em relação às medidas realizadas com 14 dias. A BN apresentou absorção de 14%, enquanto que os filmes BN-LCC apresentaram redução mais significativa, exceto o filme BN-LCC

0,5%. O efeito observado foi mais pronunciado com o incremento da concentração do LCC. Enquanto o filme de BN teve um decréscimo de apenas 6%, na absorção de água, o filme BN-LCC 3% apresentou uma redução de, aproximadamente, 25%.³⁹

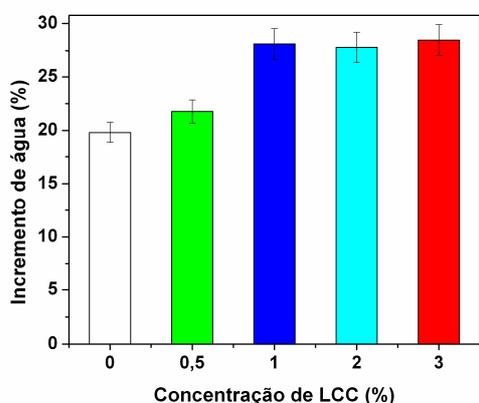


Figura 30. Absorção de água nos filmes BN e BN-LCC, primeiro ensaio.

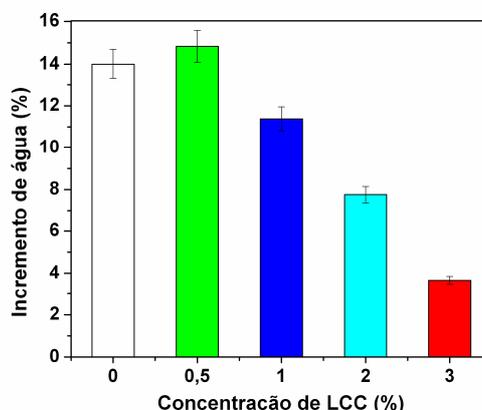


Figura 31. Absorção de água nos filmes BN e BN-LCC, segundo ensaio.

Estes resultados sugerem que a presença do LCC na BN pode auxiliar em um estudo cinético da formação dos filmes. No entanto, mais estudos deverão ser realizados, a fim de se verificar a influência do LCC na formação da estrutura do material.

4.4.2. Absorção no FTIR

Após preparação, os filmes de BN e BN-LCC foram analisados por FTIR. A análise dos espectros permitiu observar a adição do LCC à BN (Figura 32).

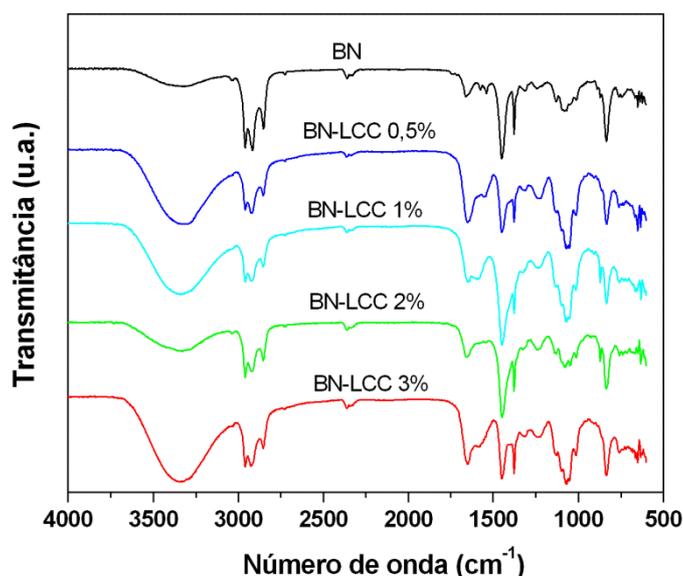


Figura 32. Espectros no FTIR dos filmes de BN e BN-LCC.

Na Figura 32, foi observado que o filme de BN apresenta os estiramentos característicos do poli(*cis*)isopreno, exceto pela absorção próxima a 3400 cm^{-1} , relativa ao preservante hidróxido de amônio, que possui grupamento OH. Os demais filmes apresentam um aumento na intensidade dessa banda, na mesma região, devido à presença dos derivados fenólicos do LCC. Também é possível observar a presença de uma absorção na região de 1200 cm^{-1} , associada à presença do grupo S-O do DSS.³⁶ Este tensoativo foi usado na preparação dos filmes BN-LCC e não foi adicionado ao filme de BN.

Durante os ensaios, não foi possível realizar um estudo para determinar o teor de LCC nos filmes por FTIR, em função da falta dos derivados fenólicos do LCC na sua forma pura, para construir uma curva de calibração.

4.4.3. Absorção no UV-Vis

Os filmes de BN e BN-LCC foram, também, analisados por espectroscopia no UV-Vis. Enquanto a análise por FTIR permitiu observar a adição do LCC à BN, independente do teor de LCC adicionado, os espectros de absorção no UV-Vis (Figura 33) evidenciaram o incremento de LCC na BN, ou seja, o aumento da quantidade de LCC no filme proporciona, de maneira geral, maior absorção, na região entre 250 nm e 400 nm. Além disso, na região acima de 400 nm, percebe-se que os filmes com LCC têm um discreto aumento na absorção da radiação.

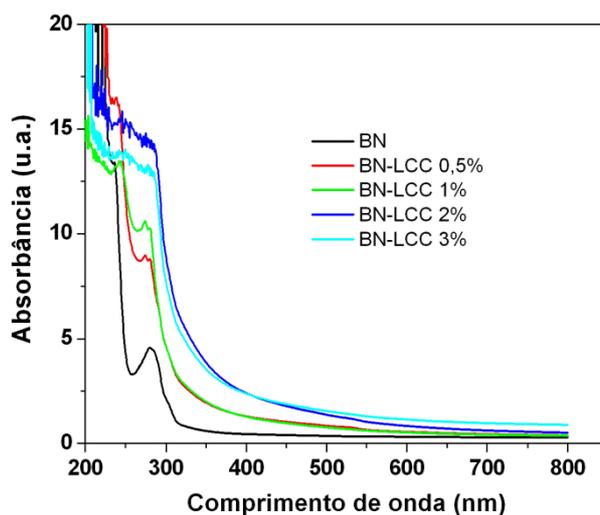


Figura 33. Espectros de absorção no UV-Vis dos filmes de BN e BN-LCC.

4.4.4. Degradação por radiação UV

Os filmes de BN e BN-LCC foram submetidos à radiação UV, por 120 h, usando uma lâmpada com comprimento de onda igual a 254 nm. A cada 24 h, os filmes foram analisados por FTIR.

A Figura 34 ilustra a evolução do processo de degradação do filme de BN, quando exposto à radiação UV, por meio dos seus espectros no FTIR, obtidos a cada 24 h de exposição à radiação. A oxidação dos filmes de BN é, nitidamente, percebida com o surgimento da banda próxima a 1720 cm^{-1} , associada ao estiramento da ligação C=O; ao aumento da banda larga em torno de 3350 cm^{-1} , devido ao estiramento da ligação do grupo -OH, e em 1070 cm^{-1} , atribuída a vibração de grupos C-O-C; à diminuição das bandas próximas a 2960 cm^{-1} (estiramento assimétrico C-H do grupo CH_3), 2916 cm^{-1} (estiramento assimétrico C-H do grupo CH_2), 1450 cm^{-1} (deformação angular C-H do grupo CH_2 fora do plano) e 1380 cm^{-1} (deformação angular C-H do grupo CH_2 fora do plano); e ao desaparecimento da absorção em 836 cm^{-1} , referente à deformação de =C-H. Essas modificações, nos espectros FTIR do filme de BN, tornam-se mais evidentes com o tempo de exposição à radiação. Vale salientar, que as modificações no filme de BN ocorreram com pouco tempo de exposição à radiação UV, ou seja, com apenas 48 horas, a oxidação do filme já ficou bastante evidenciada.

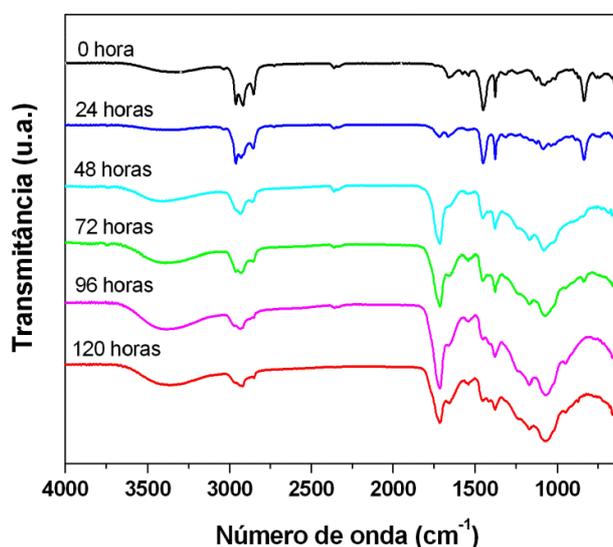


Figura 34. Espectros no FTIR da degradação do filme de BN por radiação UV, a cada 24 h.

A Figura 35 mostra, por espectroscopia no FTIR, a evolução da degradação fotoquímica do filme de BN-LCC 3%, usando radiação UV, a cada 24 h, durante 120 h. Comparando esses espectros aos do filme de BN, submetidos às mesmas

condições de degradação, pode-se verificar, praticamente, as mesmas modificações nos espectros, exceto em relação às bandas próximas a 2960 cm^{-1} (estiramento assimétrico C-H de grupo CH_3) e 2916 cm^{-1} (estiramento assimétrico C-H de grupo CH_2), que permaneceram quase sem modificações. Percebe-se também uma diminuição e um deslocamento da banda larga em torno de 3350 cm^{-1} , relativa ao estiramento dos grupos $-\text{OH}$. Isto sugere que a adição de LCC à BN minimiza os efeitos da fotodegradação.

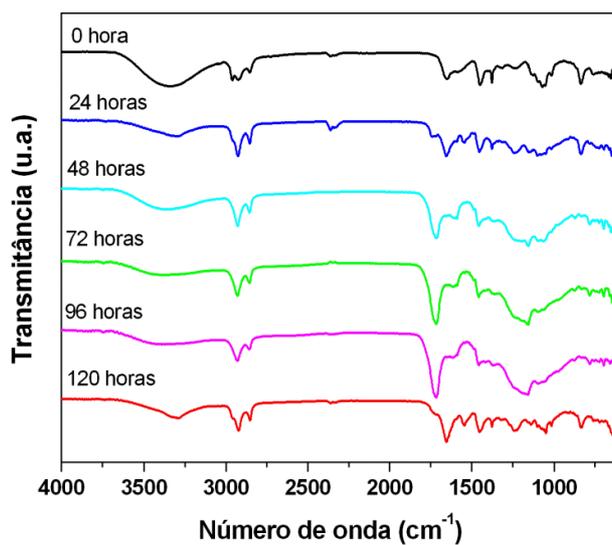


Figura 35. Espectros no FTIR da degradação do filme de BN-LCC 3% por radiação UV, a cada 24 h.

A comparação de todos os filmes submetidos à fotodegradação, durante as 120 h, está apresentada na Figura 36.

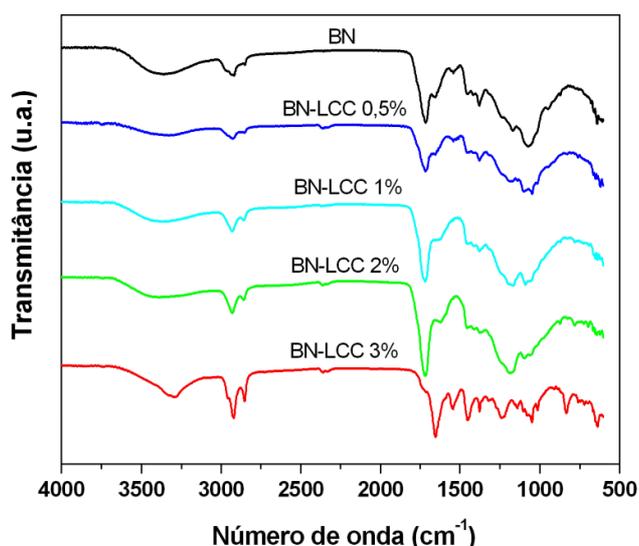


Figura 36. Espectros no FTIR dos filmes BN e BN-LCC, submetidos à fotodegradação, durante 120 h de exposição à radiação UV.

De acordo com a Figura 36, pode-se inferir que a fotodegradação foi reduzida no filme com maior teor de LCC. Percebe-se, no filme BN-LCC 3%, um pequeno aumento e um deslocamento da banda larga próxima a 3350 cm^{-1} , relativa ao estiramento dos grupos -OH . Porém, esse aumento com o incremento do teor de LCC pode ser devido, também, aos seus componentes fenólicos.

Após as 120 h de exposição à radiação UV (254 nm), os filmes também foram analisados por espectroscopia no UV-Vis (Figura 37).

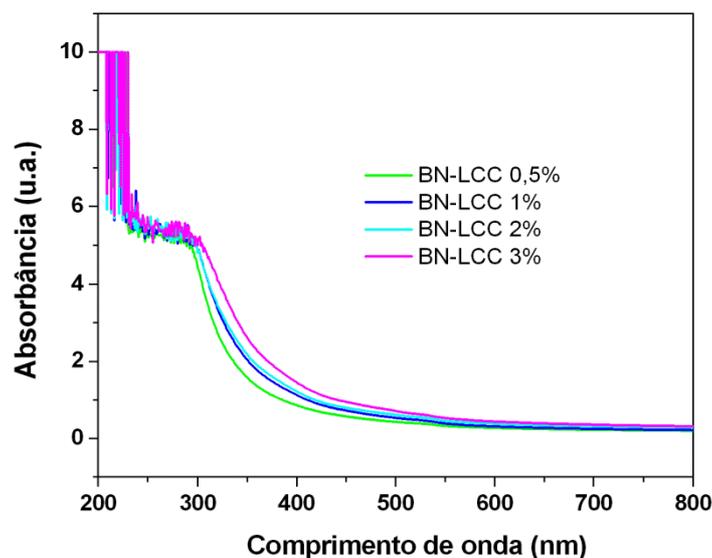


Figura 37. Espectros de absorção no UV-Vis dos filmes de BN-LCC, após exposição à radiação UV, durante 120 h.

Os espectros de absorção no UV-Vis dos filmes BN-LCC, após a fotodegradação apresentam-se diferentes dos espectros no UV-Vis, antes da exposição à radiação UV (Figura 33). Nota-se que ocorre uma redução na absorção de, aproximadamente, 10%, devido ao desaparecimento das ligações C=C . Além disso, ocorre uma modificação no formato da banda de absorção, entre 250 nm e 400 nm, e que a absorção aumenta um pouco com o aumento do teor de LCC no filme. Não foi possível obter o espectro no UV-Vis do filme de BN, em função do seu grau de degradação, pois ele apresentou-se com aspecto mole e pegajoso. Os filmes com LCC, embora enrugados, após fotodegradação, ainda apresentaram boas condições para a realização da análise, como pode ser visto na Figura 38.

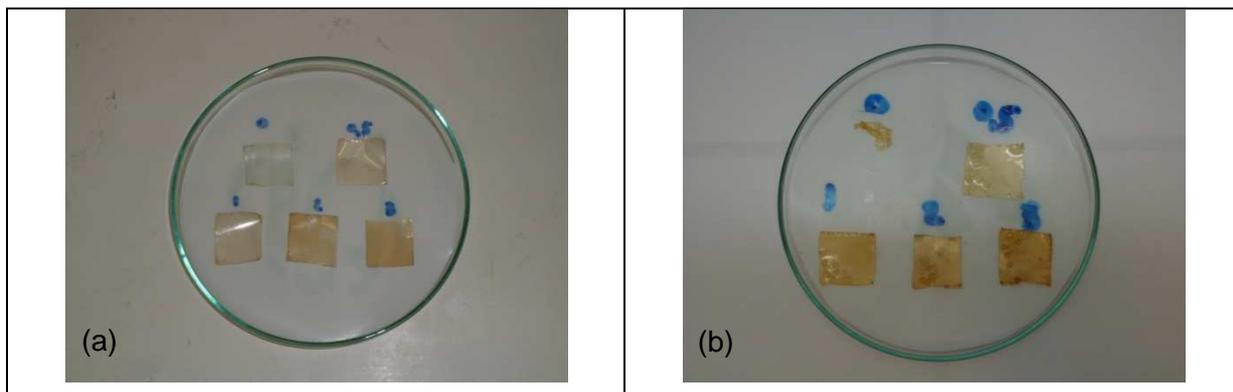


Figura 38. Imagens digitais das amostras dos filmes de BN e BN-LCC: (a) antes da exposição à radiação UV e (b) depois da exposição à radiação UV.

4.4.5. Análise por TG

4.4.5.1 Análise por TG em atmosfera inerte

As Figuras 39, 40 e 41 apresentam, respectivamente, as curvas TG, DTG e DTA dos filmes BN e BN-LCC.

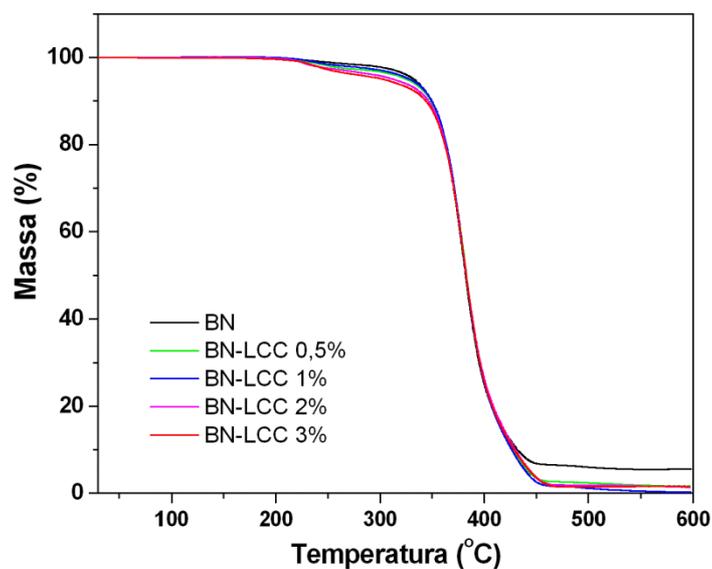


Figura 39. Curvas TG dos filmes BN e BN-LCC, em atmosfera inerte.

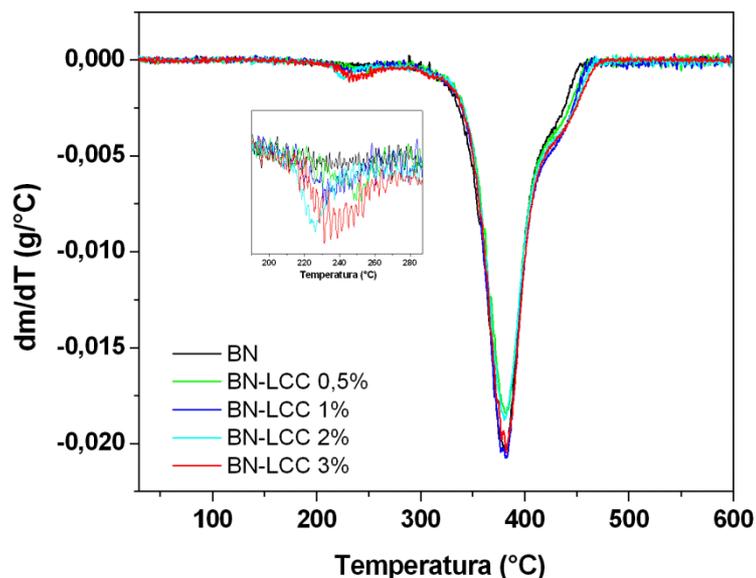


Figura 40. Curvas DTG dos filmes BN e BN-LCC, em atmosfera inerte.

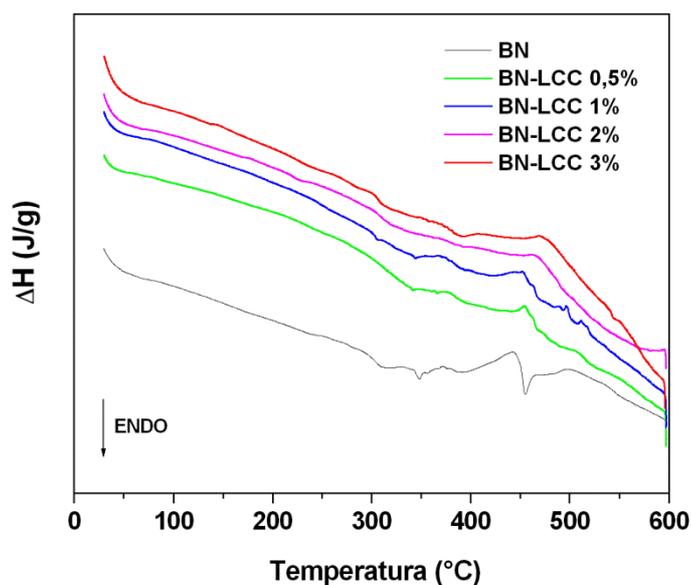


Figura 41. Curvas DTA dos filmes BN e BN-LCC, em atmosfera inerte.

Nas curvas TG e DTG, pode-se observar que todos os materiais apresentaram decomposição térmica em apenas um estágio de perda de massa, com T_{onset} variando de 360 °C no filme de BN e 370 °C no filme BN-LCC 3%, representando um aumento de 10 °C na estabilidade térmica da BN com a adição de apenas 3% de LCC (Tabela 15).³⁹

As curvas DTG mostram que os filmes apresentaram maior velocidade de decomposição térmica em torno de 380 °C (Tabela 15). Essas curvas mostram ainda

que os filmes com LCC têm outra região com um pequeno estágio de decomposição (percebido mais ainda no destaque da Figura 40, apesar da resolução não estar boa), próximo a 230 °C, relacionado à primeira etapa de decomposição térmica do LCC, confirmando a sua presença nos materiais.

As curvas DTA da Figura 41 mostraram mudanças no comportamento das energias envolvidas, durante a decomposição térmica à medida que aumenta o teor de LCC no filme, existindo eventos endotérmicos e exotérmicos não significativos, observados por mudanças na linha de base.

Tabela 15. Resultados obtidos das curvas TG e DTG para os filmes BN e BN-LCC.

Amostra	T _{onset} 1 (°C)	T _d 1 (°C)	Perda de massa 1 (%)	T _{onset} 2 (°C)	T _d 2 (°C)	Perda de massa 2 (%)
BN	-	-	-	360	379	92
BN-LCC (0,5%)	229	244	2,8	368	381	92
BN-LCC (1%)	231	245	3,5	366	381	94
BN-LCC (2%)	219	219	4,7	370	380	94
BN-LCC (3%)	236	244	5,0	370	382	93

Outra questão que merece destaque é a perda de massa. As Figuras 39 e 40 e a Tabela 15 mostram que a perda de massa total aumenta com o incremento do teor de LCC. Isso indica que, mesmo em atmosfera inerte, o LCC adicionado à BN contribui para a sua decomposição térmica, diminuindo assim o resíduo de BN, o que é um aspecto relevante em prol do meio ambiente.

4.4.5.1.1. Estudo da cinética de decomposição térmica pelo método não-isotérmico de Ozawa, em atmosfera inerte

O poli(*cis*)isopreno presente na BN se decompõe termicamente em apenas um estágio, no intervalo entre 300 °C e 500 °C, aproximadamente, conforme observado na Figura 42, independente da taxa de aquecimento. À medida que a taxa de aquecimento aumenta, ocorre um deslocamento das curvas TG para a direita, o que é esperado. Evidentemente, o mesmo acontece com o filme BN-LCC 3% (Figura 43), indicando um aumento na temperatura em que o material se decompõe.⁴⁰

Então, para o estudo cinético, em atmosfera inerte (N₂), foi utilizada essa etapa principal de decomposição térmica. Esse estudo foi feito apenas com os filmes de BN e BN-LCC 3%, utilizando o método não-isotérmico de Ozawa, na faixa de perda

de massa entre 8% e 95%, onde as curvas apresentam comportamento semelhante.⁴⁰

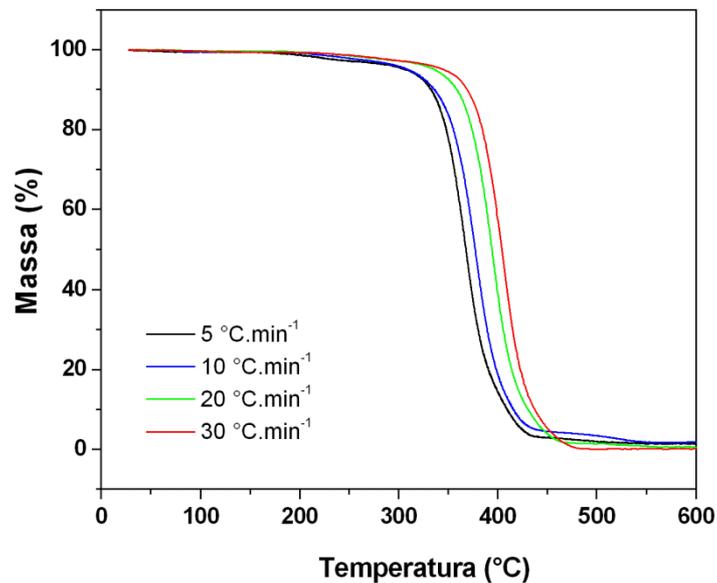


Figura 42. Curvas TG do filme da BN, nas diferentes taxas de aquecimento: 5, 10, 20 e 30 °C.min⁻¹, em atmosfera inerte.

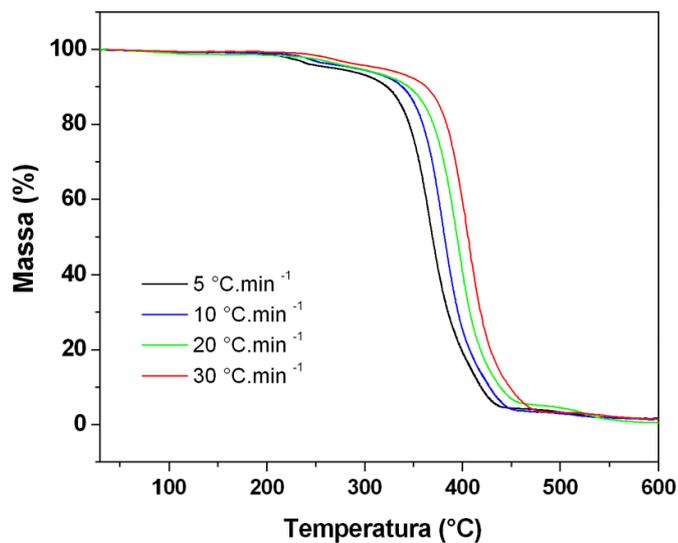


Figura 43. Curvas TG do filme da BN-LCC 3%, nas diferentes taxas de aquecimento: 5, 10, 20 e 30 °C.min⁻¹, em atmosfera inerte.

O estudo cinético feito pelo método não-isotérmico de Ozawa pode calcular a energia de ativação (E_a) da reação de decomposição térmica de uma determinada etapa, e o fator pré-exponencial (A), utilizando a equação de Arrhenius:

$$\beta = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \text{ que aplicando logaritmo, temos: } \ln\beta = \ln A - \frac{-E_a}{RT},$$

onde: β = taxa de aquecimento; A = fator pré-exponencial ou fator de frequência de colisões, E_a = energia de ativação, R = constante universal dos gases e T = temperatura.

Então, a E_a foi obtida pelo coeficiente angular dos gráficos $\log \beta$ versus T^{-1} . As Figuras 44 e 45 ilustram, respectivamente, os gráficos para obtenção das E_a do processo de decomposição térmica do filme de BN e do filme BN-LCC 3%.⁴⁰

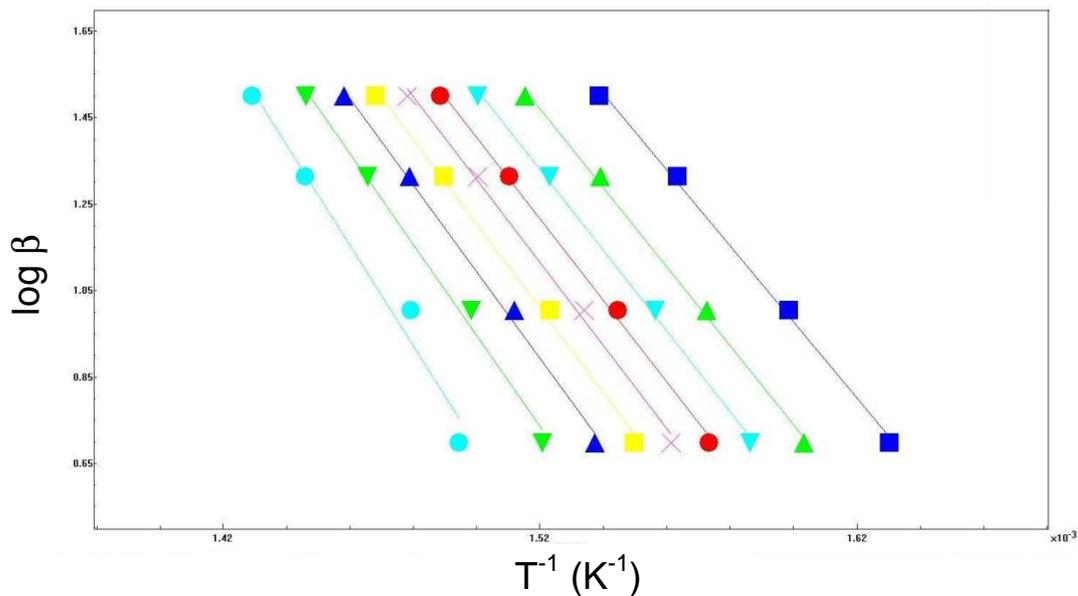


Figura 44. Gráfico de Log β versus T^{-1} do filme de BN, submetido às diferentes taxas de aquecimento: 5, 10, 20 e 30 °C·min⁻¹, em atmosfera inerte.

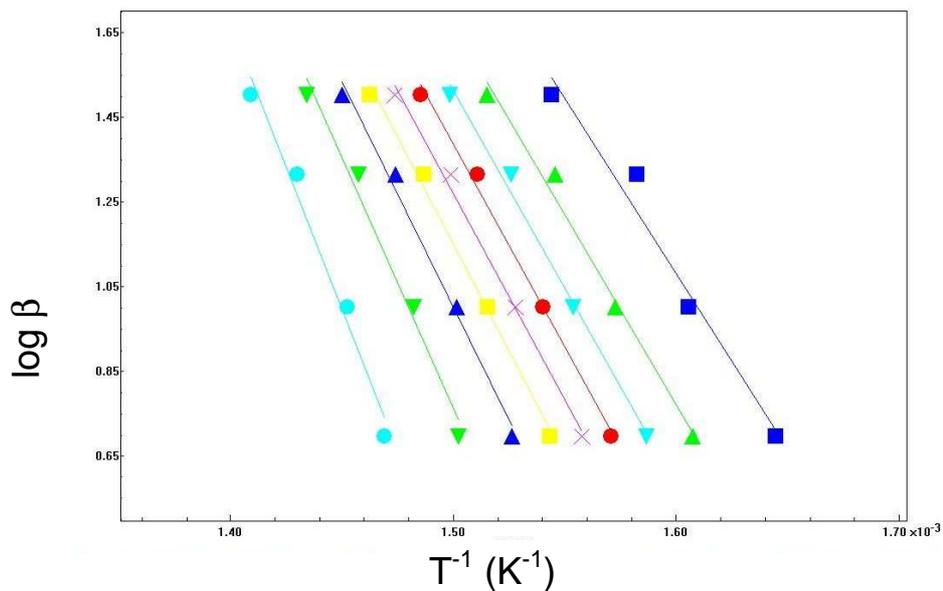


Figura 45. Gráfico de Log β versus T^{-1} do filme de BN-LCC 3%, submetido às diferentes taxas de aquecimento: 5, 10, 20 e 30 °C·min⁻¹, em atmosfera inerte.

As Tabelas 16 e 17 apresentam, respectivamente, os valores das E_a obtidos, usando o *software* TA60 do estudo cinético não-isotérmico de Ozawa, para o filme de BN e de BN-LCC 3% (Tabela 18). Além da E_a , este *software* calcula o A e a ordem de reação (n).

Tabela 16. Valores das E_a parciais e do seu valor médio da etapa de decomposição térmica estudada, para o filme de BN, em atmosfera inerte (N_2).

Etapa da perda de massa (%)	E_a (kJ.mol ⁻¹)
86,30	160,10
77,60	166,07
68,90	196,47
60,20	171,52
51,50	174,68
42,80	177,47
34,10	182,41
25,40	191,71
16,70	211,65
Média	178,34
Desvio Padrão	15,52
CV	8,70%

CV é o coeficiente de variação que é uma medida relativa da dispersão de um conjunto de dados. Quando CV é menor ou igual a 15% indica baixa dispersão.

Tabela 17. Valores das E_a parciais e do seu valor médio da etapa de decomposição térmica estudada, para o filme de BN-LCC 3%, em atmosfera inerte (N_2).

Etapa da perda de massa (%)	E_a (kJ.mol ⁻¹)
86,24	151,12
77,40	163,20
68,55	169,57
59,70	173,84
50,86	177,46
42,01	184,20
33,17	195,08
24,32	216,57
15,48	245,17
Média	186,25
Desvio Padrão	29,00
CV	15,59%

Os valores dos parâmetros cinéticos obtidos por este estudo, para a etapa de decomposição térmica, já mencionada, dos filmes de BN e BN-LCC 3%, estão listados na Tabela 18.

Tabela 18. Parâmetros cinéticos obtidos para os filmes de BN e BN-LCC 3%, em atmosfera inerte.

Amostra	E_a média (kJ.mol ⁻¹)	N	A (min ⁻¹)
BN	178,34	1,8	$1,13 \times 10^4$
BN-LCC3%	186,25	2,0	$3,85 \times 10^4$

Percebe-se que a adição de 3%, em massa, de LCC à BN elevou a E_a do processo de sua decomposição térmica de 178,34 kJ.mol⁻¹ para 186,25 kJ.mol⁻¹, além de aumentar também, em até 10 °C, a estabilidade térmica da BN, melhorando as propriedades térmicas do material estudado. A adição de LCC à BN também aumentou a ordem de reação, de 1,8 para 2,0 e o fator de frequência de colisões das moléculas, de $1,13 \times 10^4$ para $3,85 \times 10^4$ no processo de decomposição térmica da etapa estudada, devido ao aumento do número de espécies envolvidas.⁴⁰

4.4.5.2. Análise por TG em atmosfera oxidante

As Figuras 46, 47 e 48 apresentam, respectivamente, as curvas TG, DTG e DTA dos filmes de BN e BN-LCC, em atmosfera oxidante.

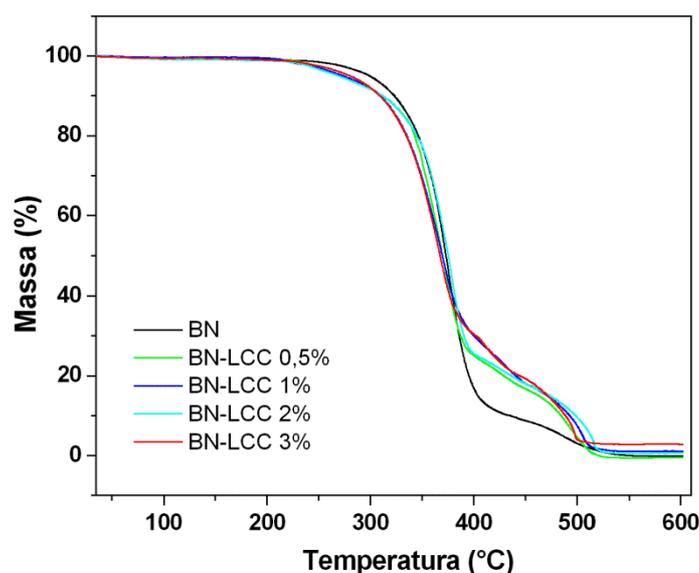


Figura 46. Curvas TG dos filmes BN e BN-LCC, em atmosfera oxidante.

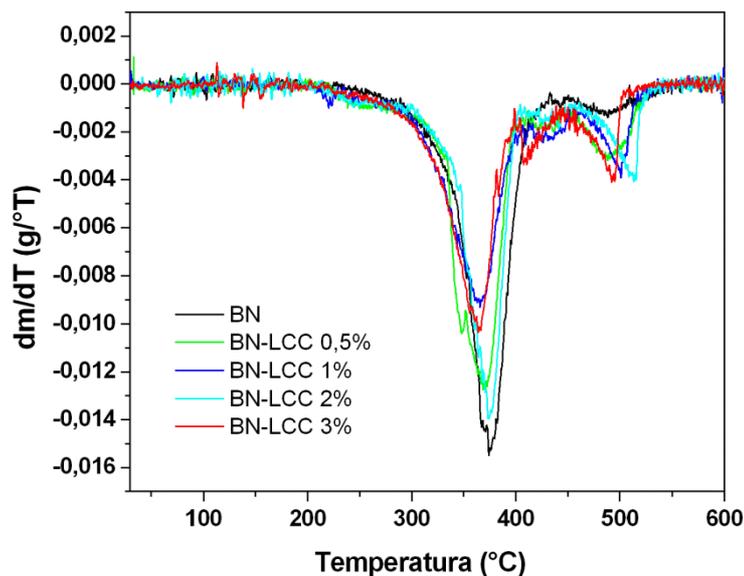


Figura 47. Curvas DTG dos filmes BN e BN-LCC, em atmosfera oxidante.

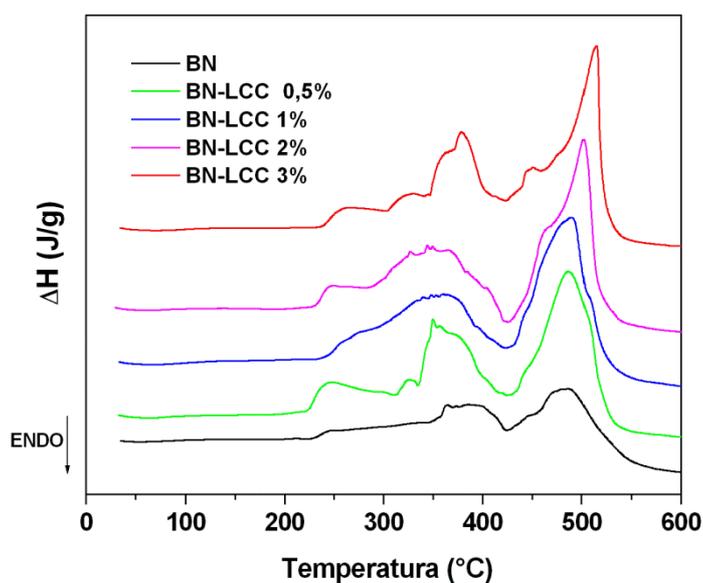


Figura 48. Curvas DTA dos filmes BN e BN-LCC, em atmosfera oxidante.

As curvas TG e DTG dos filmes de BN e BN-LCC (Figuras 46 e 47) mostraram que a decomposição térmica, em atmosfera oxidante, diferentemente da decomposição térmica em atmosfera inerte, ocorre em dois estágios. O primeiro estágio, para a BN, acontece entre 220 °C e 400 °C e o segundo entre 400 °C e 520 °C. Pode-se perceber que no primeiro estágio diminui a faixa de temperatura com o incremento do LCC na BN, pois, para os filmes com 0,5% e 1% de LCC, ele ocorre até 390 °C e, para os filmes com 2% e 3% de LCC, até 380 °C, aproximadamente.

Pode-se inferir ainda nessa primeira etapa, que a BN apresenta estabilidade térmica semelhante à dos filmes com LCC. Entretanto, o comportamento na segunda etapa se inverte. Ou seja, na segunda etapa a BN é bem menos estável em função da presença de oxigênio. Além de evidenciados nas curvas TG e DTG, esses dados são confirmados pelos valores descritos na Tabela 19. Deve-se destacar que esse segundo estágio refere-se à decomposição dos produtos formados durante a reação de oxidação do polímero.¹⁰

Tabela 19. Resultados obtidos das curvas TG, DTG para os filmes BN e BN-LCC.

Amostra	T _{onset1} (°C)	T _{d1} (°C)	Perda de massa 1 (%)	T _{onset2} (°C)	T _{d2} (°C)	Perda de massa 2 (%)	ΔH ₁ (kJ.g ⁻¹)	ΔH ₂ (kJ.g ⁻¹)
BN	363	374	89	479	488	9	1,0	1,5
BN-LCC 0,5%	360	369	80	400	488	19	2,0	3,0
BN-LCC 1%	322	366	82	467	493	18	2,2	3,2
BN-LCC 2%	353	366	80	502	501	18	3,3	3,8
BN-LCC 3%	338	374	80	495	513	18	2,0	3,0

As curvas DTA dos filmes, em atmosfera oxidativa, também apresentaram comportamento termodinâmico bem distinto, no que se refere às energias envolvidas nas decomposições térmicas, em relação às curvas DTA dos mesmos materiais, obtidas em atmosfera inerte. Todos os processos são exotérmicos e a quantidade de energia envolvida, nas duas etapas de decomposição, aumenta com o incremento do teor de LCC na BN.

4.4.5.2.1. Estudo da cinética de decomposição térmica pelo método não-isotérmico de Ozawa, em atmosfera oxidante

A BN e os filmes BN-LCC, quando submetidos à decomposição térmica, em presença de oxigênio, apresentam duas etapas bem distintas, visualizadas melhor ainda pelas curvas TG e DTG (Figuras 46 e 47). O perfil dessas curvas sugere que ocorrem duas reações diferentes de decomposição, em atmosfera oxidante.

À semelhança do estudo cinético feito em atmosfera inerte, um estudo cinético da decomposição térmica dos filmes de BN e BN-LCC 3%, em atmosfera oxidante, usando o método não-isotérmico de Ozawa, foi também realizado.

As Figuras 49 e 50 apresentam, respectivamente, as curvas TG dos filmes de BN e de BN-LCC 3%, nas diferentes taxas de aquecimento utilizadas para o estudo cinético. Percebe-se que o aumento na taxa de aquecimento aumenta também o

intervalo de perda de massa da primeira etapa de decomposição e diminui a perda de massa da segunda etapa, ocorrendo um deslocamento das curvas para a direita. Uma taxa de aquecimento mais lenta ($5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) permite observar a degradação térmica com maior resolução. Já foi mencionado que a degradação em dois estágios ocorre, devido à formação dos produtos da reação de oxidação do material. Os vários produtos formados elevam a massa e, em seguida, são degradados também.

Considerando a complexidade da decomposição térmica em atmosfera oxidante, o estudo cinético foi realizado apenas da primeira etapa de decomposição, usando como base, para delimitar as faixas de perda de massa a serem estudadas, a taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, que foram de 30% a 95%, para a BN, e de 40% a 95% para a BN-LCC 3%.

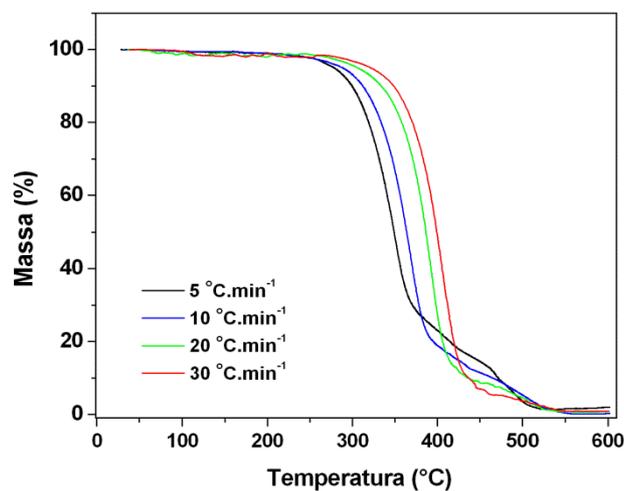


Figura 49. Curvas TG do filme da BN, nas diferentes taxas de aquecimento: 5, 10, 20 e 30 °C·min⁻¹, em atmosfera oxidante.

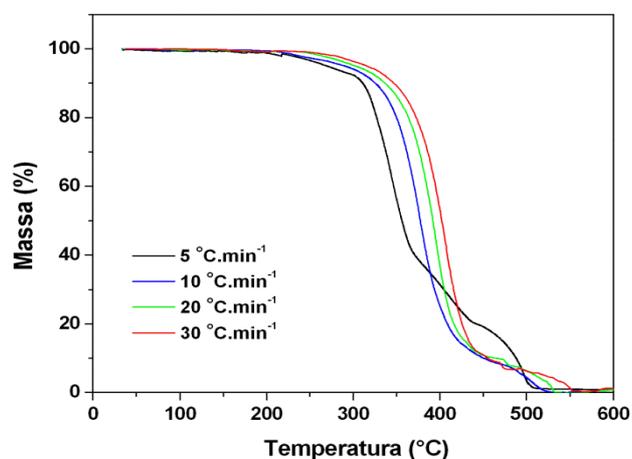


Figura 50. Curvas TG do filme BN-LCC 3%, nas diferentes taxas de aquecimento: 5, 10, 20 e 30 °C·min⁻¹, em atmosfera oxidante.

A E_a foi obtida pelo coeficiente angular dos gráficos $\log \beta$ versus T^{-1} . As Figuras 51 e 52 ilustram, respectivamente, os gráficos para obter as E_a do processo de decomposição térmica do filme de BN e do filme BN-LCC 3%.

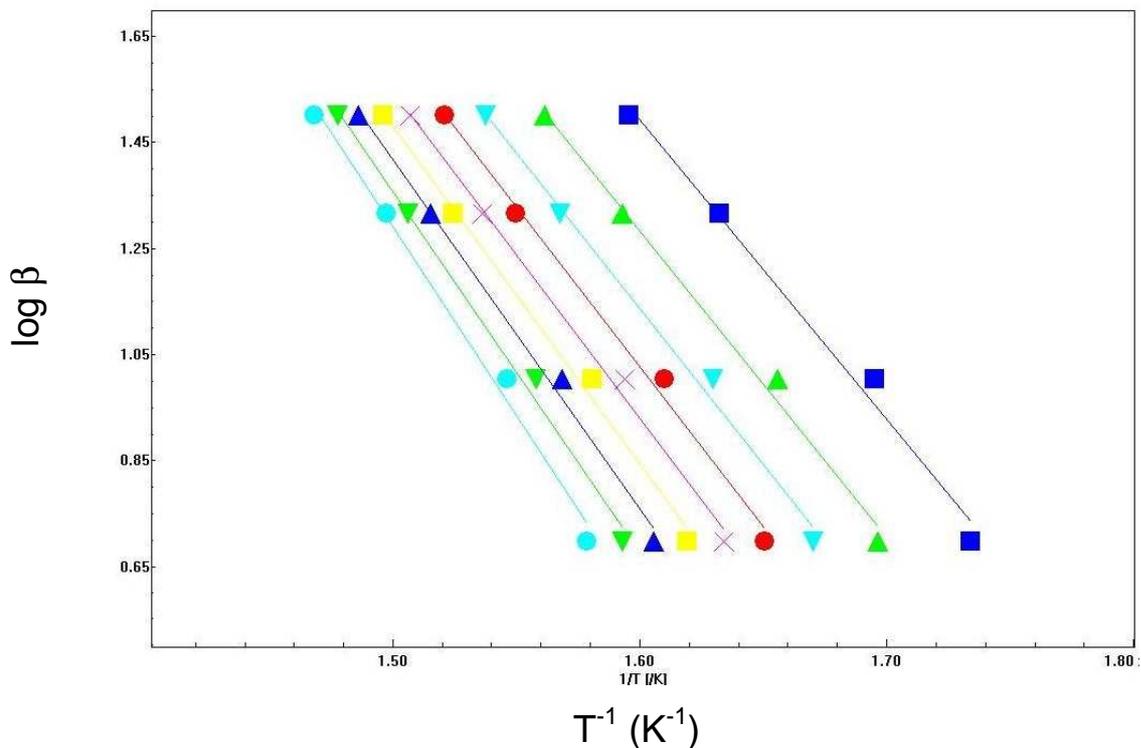


Figura 51. Gráfico de $\text{Log } \beta$ versus T^{-1} do filme de BN, submetido às diferentes taxas de aquecimento: 5, 10, 20 e 30 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera oxidante.

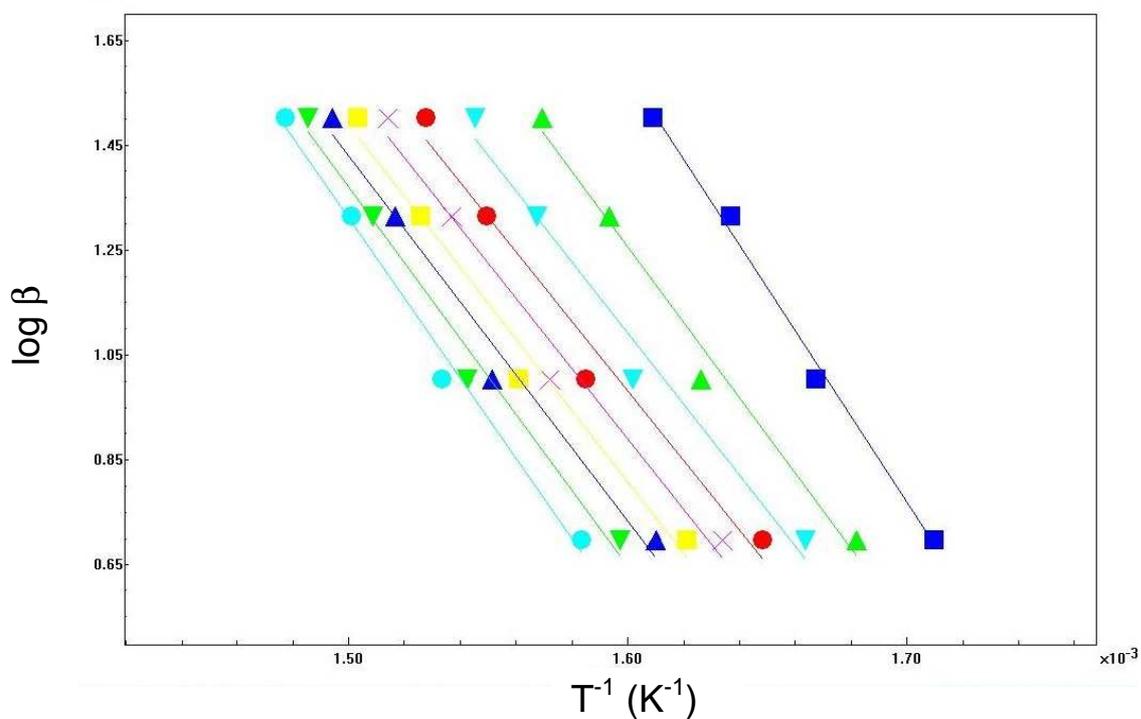


Figura 52. Gráfico de $\text{Log } \beta$ versus T^{-1} do filme de BN-LCC 3%, submetido às diferentes taxas de aquecimento: 5, 10, 20 e 30 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera oxidante.

Nas Figuras 51 e 52 observa-se que houve uma ligeira variação no coeficiente angular da reta nos pontos que representam a etapa de decomposição estudada, indicando clara variação na energia de ativação. As Tabelas 20, 21 e 22 mostram que a E_a obtida para o filme BN-LCC 3%, usando o *software* TA60 do estudo cinético não-isotérmico de Ozawa, foi de 129,77 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, o que representa 15,7 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a mais do que a E_a (114,07 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) do filme de BN.

Tabela 20. Valores das E_a parciais e do seu valor médio da etapa de decomposição térmica estudada, para o filme de BN, em atmosfera oxidante.

Etapa da perda de massa (%)	E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
88,50	103,07
82,00	104,81
75,50	107,08
69,00	109,03
62,50	112,62
56,00	115,90
49,50	119,77
43,00	123,86
36,50	129,88
Média	114,07
Desvio Padrão	9,08
CV	7,96%

Tabela 21. Valores das E_a parciais e do seu valor médio da etapa de decomposição térmica estudada, para o filme de BN-LCC 3%, em atmosfera oxidante.

Etapa da perda de massa (%)	E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
89,80	148,87
84,60	131,35
79,40	123,38
74,20	120,63
69,00	122,34
63,00	123,76
58,60	126,52
53,40	131,64
48,20	139,47
Média	129,77
Desvio Padrão	9,296
CV	7,16%

Os valores dos parâmetros cinéticos obtidos por este estudo, para as etapas de decomposição térmica mencionadas, dos filmes de BN e BN-LCC 3%, estão listados na Tabela 22.

Tabela 22. Parâmetros cinéticos obtidos para os filmes de BN e BN-LCC 3%, em atmosfera oxidativa.

Amostra	E_a média (kJ.mol⁻¹)	n	A (min⁻¹)
BN	114,07	0,9	$5,14 \times 10^8$
BN-LCC 3%	129,77	1,1	$8,10 \times 10^9$

Observa-se que a adição de 3%, em massa, de LCC à BN elevou a E_a do processo de sua decomposição térmica de 114,07 kJ.mol⁻¹ para 129,77 kJ.mol⁻¹, indicando que adição de LCC à BN aumentou a estabilidade térmica da BN, a ordem de reação e o fator de frequência de colisões das moléculas, no processo de decomposição térmica da etapa estudada.

Percebe-se ainda que os valores das E_a determinados para os materiais estudados, em atmosfera inerte, são maiores do que os valores obtidos em atmosfera oxidante (178,34 kJ.mol⁻¹ para a BN e 186,25 kJ.mol⁻¹ para BN-LCC 3%, Tabela 18). Isso significa que a estabilidade térmica dos materiais investigados é maior em atmosfera inerte, como era esperado. No entanto, a estabilidade térmica desses materiais, mesmo em atmosfera oxidante, é muito satisfatória, pois o processo de decomposição térmica exige uma grande quantidade de energia e eles suportam até 200 °C sem se decompor.

4.4.6. Análise por DSC

Os filmes de BN e BN-LCC foram submetidos a ensaios por DSC, em atmosfera inerte (He) (Figura 53), e apresentaram T_g próxima -66 °C, valor característico para a BN (Tabela 23), quando determinado por DSC.¹⁰ Os resultados indicaram que a presença do LCC não influencia no valor da T_g da BN. Na faixa compreendida entre -50 °C e 0 °C outro evento térmico endotérmico foi observado nos filmes. Os valores das energias associadas a este pico endotérmico, para cada filme, estão listados na Tabela 24. Este evento pode ser atribuído à fusão de substâncias presentes no látex, que foi utilizado para preparar os filmes. Foi observado ainda que a faixa de temperatura que ocorre esse segundo evento não tem uma relação direta com a quantidade de LCC utilizada.

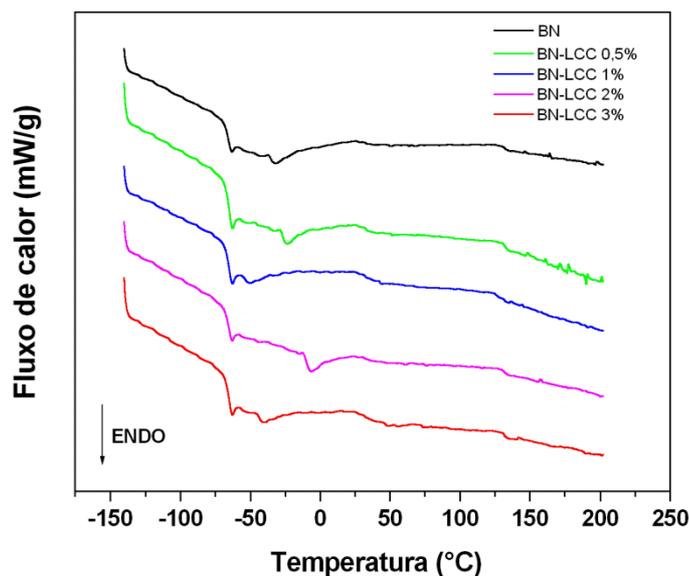


Figura 53. Curva DSC dos filmes BN e BN-LCC.

Tabela 23. Valores das T_g encontrados para os filmes de BN e BN-LCC.

Amostra	T_g (°C)
BN	- 66,7
BN-LCC 0,5%	- 65,8
BN-LCC 1%	- 66,0
BN-LCC 2%	- 66,9
BN-LCC 3%	- 66,0

Tabela 24. Valores das faixas de temperatura e do calor envolvido nos picos endotérmicos encontrados nas curvas DSC dos filmes de BN e BN-LCC.

Amostra	Faixa de Temperatura (°C)	ΔH (J.g ⁻¹)
BN	-37 a -16	0,4
BN-LCC 0,5%	-30 a -13	0,5
BN-LCC 1%	-57 a -36	0,5
BN-LCC 2%	-13 a 4	1,2
BN-LCC 3%	-46 a -24	0,5

4.4.7. Análise por DMA

As análises por DMA permitem compreender as propriedades plásticas e elásticas dos materiais poliméricos.⁴¹⁻⁴⁷ Muitos parâmetros importantes podem ser obtidos nesta análise, dentre eles o módulo de armazenamento (E'), o módulo de perda (E'') e a razão entre esses módulos, chamada de $\tan \delta$. Essa razão é entre a energia

perdida por ciclo (normalmente dissipada na forma de calor) pela energia máxima estocada por ciclo (totalmente recuperável) e é chamada amortecimento, atrito interno ou tangente de perda.⁴⁴⁻⁴⁷

O E' é relativo à componente elástica e E'' é relativo à componente plástica de um polímero.⁴³⁻⁴⁵ Portanto, a razão $\tan \delta = E''/E'$ é um indicativo do comportamento do material. Pelas curvas de $\tan \delta$ versus T é possível determinar com precisão a T_g de um determinado material.⁴¹⁻⁴⁷

A Figura 54 mostra a curva $\tan \delta$ em relação à variação de temperatura dos filmes de BN e BN com 1%, 2% e 3% de LCC.

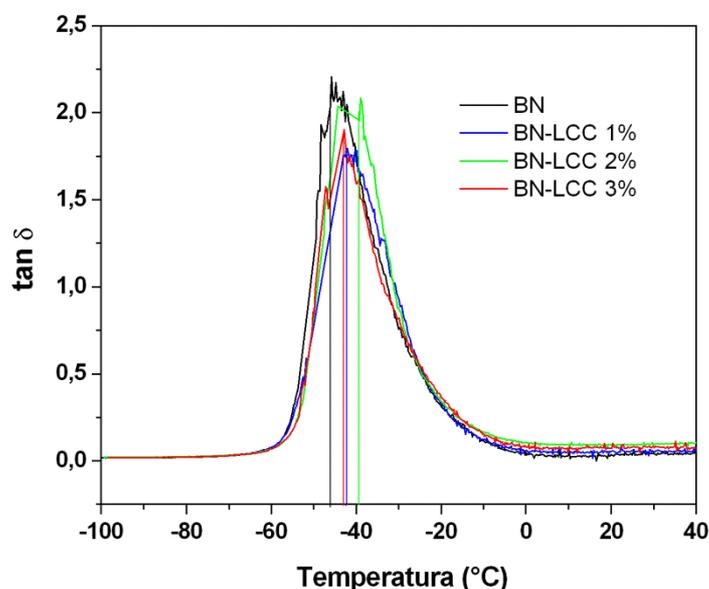


Figura 54. Curvas $\tan \delta$ versus T de filmes de BN e BN-LCC.

A Tabela 25 apresenta os valores das T_g obtidos das curvas $\tan \delta$ versus T , para os filmes avaliados por DMA (Figura 54). A T_g foi determinada a partir do máximo valor da $\tan \delta$ (representado por linhas das cores das respectivas curvas), conforme descrito na literatura.⁴⁴⁻⁴⁷

Tabela 25. Valores de T_g para os filmes de BN e BN-LCC, obtidos por DMA.

Amostra	T_g (°C)
BN	- 46
BN-LCC 1%	- 42
BN-LCC 2%	- 39
BN-LCC 3%	- 43

Os dados mostrados na Tabela 25 indicam que a adição do LCC à BN aumenta um pouco a T_g . Isso sugere que a parte elástica do material diminui com a adição do LCC, ou seja, o material fica mais resistente à deformação. A técnica de DMA mostrou ser mais sensível do que a técnica DSC, para determinação dos valores de T_g , pois os valores encontrados ficaram na faixa de - 46 °C a - 39 °C, enquanto que os resultados obtidos por DSC permaneceram em torno de - 66 °C. Além disso, a determinação da T_g por DMA permitiu verificar a influência da adição do LCC à BN nas suas propriedades mecânicas.

O E' é uma medida da energia mecânica que o material é capaz de armazenar, em determinadas condições experimentais, na forma de energia potencial ou elástica. As curvas de $\log E'$ em função da temperatura, para os filmes estudados por DMA, estão apresentadas na Figura 55.

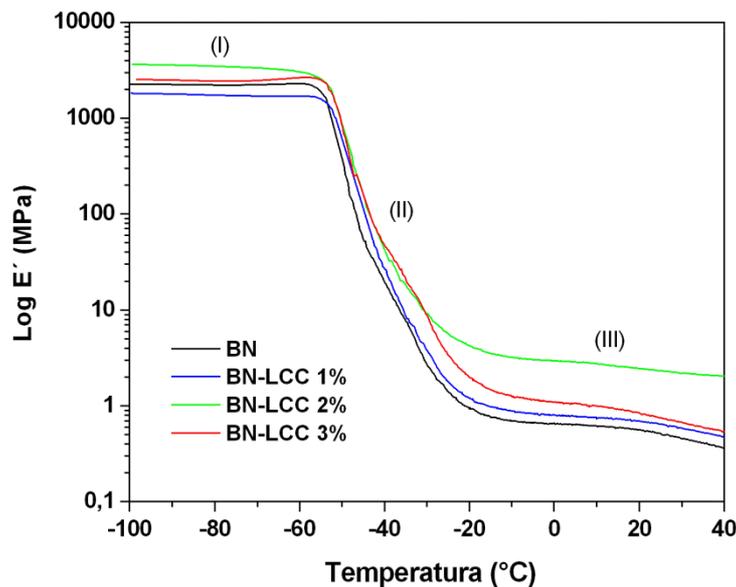


Figura 55. Variação do E' ($\log E'$) em função de T para os filmes BN e BN-LCC.

Nas curvas $\log E'$ versus T (Figura 55) estão representadas as regiões do comportamento viscoelástico dos materiais estudados por (I), (II) e (III). Estas regiões correspondem, respectivamente, a fase vítrea, à região de transição vítrea e a fase borrachosa ou elástica do material, ilustradas na Figura 56.⁴⁸

Estudos realizados por Cramer *et al.*,⁴⁹ estimam o grau de reticulação do material pelas informações do E' acima da região da T_g .

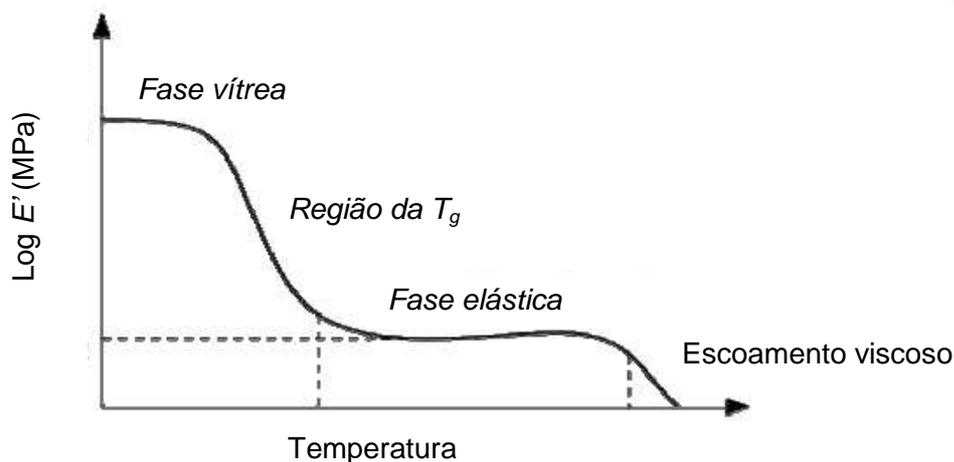


Figura 56. Representação das regiões do comportamento viscoelástico de um polímero amorfo (Figura adaptada da referência 48).

Nas curvas $\text{Log } E'$ versus T (Figura 55) foi observado que o E' manteve-se, praticamente, constante até próximo a $-60\text{ }^\circ\text{C}$, região (I). Em seguida, ocorreu uma diminuição rápida até próximo a $-24\text{ }^\circ\text{C}$, para o filme de BN; próximo a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ para o filme de BN-LCC 1%; próximo a $-17\text{ }^\circ\text{C}$ para o filme de BN-LCC 2% e próximo a $-15\text{ }^\circ\text{C}$ para o filme de BN-LCC 3%, região (II). Após essa rápida diminuição, o E' manteve-se praticamente constante até $40\text{ }^\circ\text{C}$, sendo essa parte da curva a região de fase elástica, região (III). As curvas $\text{Log } E'$ versus T indicam que o incremento de LCC na BN aumenta a faixa da região de T_g (II) e aumenta também o E' na fase elástica (III), confirmando os dados obtidos nas curvas $\tan \delta$ versus T (Figura 54).

4.4.8. Análise por MEV

Amostras de 2 cm^2 dos filmes de BN e BN-LCC 1%, BN-LCC 2% e BN-LCC 3% foram fraturadas em nitrogênio líquido, para obter imagens por MEV das suas superfícies fracionadas. As micrografias obtidas por MEV estão apresentadas na Figura 57.

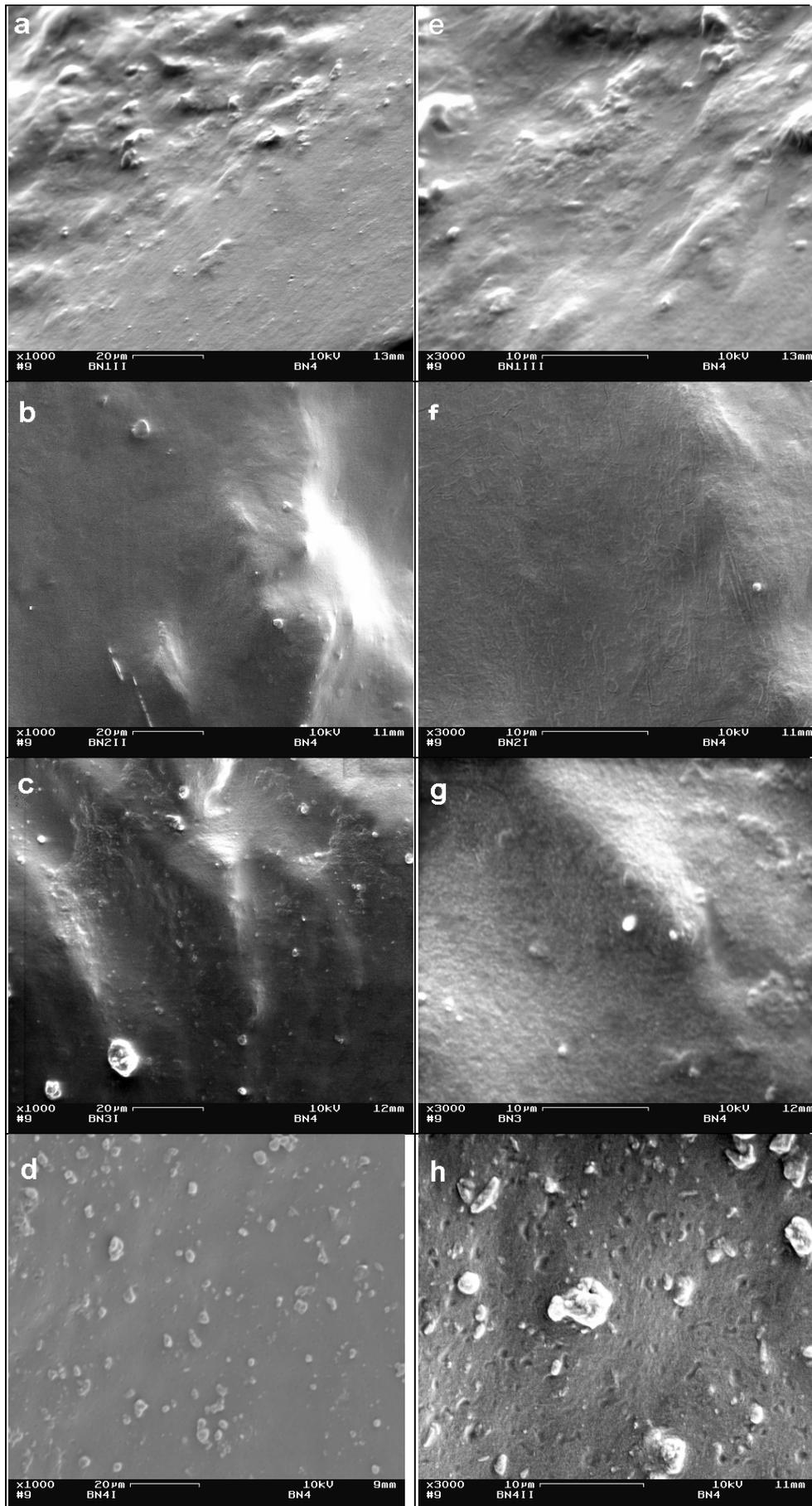


Figura 57. Micrografias por MEV dos filmes: (a) BN, (b) BN-LCC 1%, (c) BN-LCC 2% e (d) BN-LCC 3% x1000; (e) BN, (f) BN-LCC 1%, (g) BN-LCC 2% e (h) BN-LCC 3% x3000.

As micrografias mostram que o filme de BN apresenta superfície com fase contínua e ligeiramente ondulada, com morfologia regular proveniente da compactação das partículas durante a coagulação do látex.³⁷ Os filmes que têm LCC apresentam morfologia regular com superfície menos ondulada do que o filme de BN e com “grânulos” mais aparentes nos filmes com 3% de LCC. A densidade desses “grânulos” aumenta à medida que aumenta a concentração de LCC e a sua distribuição nos filmes não parece uniforme.

Capítulo 5
Conclusões e Perspectivas

4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1. Conclusões

Neste trabalho foi estudada a influência da adição do LCC sobre algumas propriedades da BN. Com os resultados obtidos dessa pesquisa, podem ser destacadas as seguintes conclusões:

- a adição de LCC na BN reduziu a sua capacidade de absorver água, ou seja, à medida que aumenta a concentração de LCC na BN menor é a absorção de água no material;
- o LCC adicionado à BN diminuiu os efeitos da radiação UV na sua degradação, portanto atuou como agente antioxidante;
- a estabilidade térmica da BN, em atmosfera inerte e em atmosfera oxidante, aumenta com a adição de LCC. Além disso, o LCC reduz a quantidade de resíduo ao final da decomposição térmica;
- o estudo da cinética de decomposição térmica, em atmosfera inerte e oxidante, mostrou que a adição de 3% de LCC na BN aumenta a energia de ativação do processo de decomposição térmica, confirmando o efeito do aumento da estabilidade térmica com a adição de LCC à BN;
- a adição de LCC à BN não alterou significativamente a faixa de temperatura onde ocorre a transição vítrea do material, quando utilizada a técnica DSC;
- o estudo por DMA mostrou que a adição de LCC à BN contribuiu para aumentar um pouco a T_g , tornando o material mais rígido, embora o E' indique que a parte elástica do material aumente com a adição do LCC. Nesse trabalho, a técnica de DMA se mostrou mais sensível do que a técnica DSC;
- o estudo morfológico por MEV mostrou a existência de “grânulos” não uniformes nos filmes de BN com LCC.

Portanto, o uso do LCC como aditivo na BN otimiza várias das suas propriedades, destacando que o LCC é um produto originado de um recurso renovável e abundante em várias regiões do Brasil, sendo economicamente viável.

5.2. Perspectivas

Este trabalho pretende despertar maior interesse na realização de mais estudos envolvendo a BN e o LCC, que otimizem os materiais aqui obtidos e possibilitem o seu uso.

A BN contendo LCC possui viabilidade econômica e comercial, permitindo o surgimento de mais aplicações para artefatos de borracha. Atualmente, este material possui mais de 50.000 aplicações. A adição do LCC poderá ampliar o número de aplicações possíveis ao material e permitirá a utilização em condições de operação mais severas.

Continuar e aprimorar os estudos com esses materiais e, dessa forma, unir as duas culturas, a heveacultura e a extração da castanha do caju, com o sonho da possibilidade de gerar empregos diretos e indiretos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Rippel, M. M.; Bragança, F. C.; *Quím. Nova*, **2009**, 32, 818.
2. Mano, Eloisa B.; *Introdução à Polímeros*, 2ª ed. Blücher: São Paulo, 1999,
3. Miles, D. C.; *Tecnologia dos Polímeros*, Polígono: São Paulo, 1975.
4. Rodrigues, M. A., De Paoli, M. A.; *Eur. Polym. J.*, **1985**, 21, 15.
5. Mazzuto, S. E.; Lomonaco, D.; *Quím. Nova*, **2009**, 32, 732.
6. Dean, W.; *A luta pela borracha no Brasil*; Nobel: São Paulo, 1989.
7. Weinstein, B.; *A borracha na Amazônia: Expansão e decadência 1850-1920*; Ed.; USP: São Paulo, 1993.
8. http://en.wikipedia.org/wiki/Joseph_Priestley, acessado em 21/06/2013.
9. <http://www.iac.sp.gov.br/areasdepesquisa/seringueira/importancia.php>, acessado em 31/05/2013.
10. Roberts, A. D.; *Natural Rubber Science and Technology*; Oxford University Press: Oxford, 1988.
11. Fisher, L. H.; *Chemistry of Natural and Synthetic Rubbers*; Chapman & Hall: Londres, 1957.
12. Buttery, B. R.; *Deficits hídricos e fluxo de látex*; Fundação Cargil: Campinas, 1985.
13. Lehninger, A.; *Princípios de Bioquímica*; 5ª Ed., Savier: São Paulo, 1989.

14. Newamawat, K.; Sakdapipanich, J. T.; Ho, C. C., Ma, Y.; Song, J.; Vancso, J. G.; *Colloid surface A*, **2011**, *390*, 157.
15. Kawahara, S.; Nishiyama, N.; Kakubo, T.; Tanaka, Y; *Rubb. Chem. Technol*, **1996**, *69*, 600.
16. Dos Santos, M. L.; Tese de Doutorado, UnB, Brasília, 1997.
17. Lima, V. P. M. S.; *A Cultura do cajueiro no Nordeste do Brasil*; Banco do Nordeste do Brasil; Fortaleza, 1988.
18. <http://www.plantasmedicinaisfitoterapia.com/plantas-mediciniais-castanha-de-caju-cajueiro.html>, acessado em 07/07/2013.
19. Rodrigues, F. H. A.; Feitosa, J. P. A.; Ricardo, N. M. P. S.; de França, F. C. F.; Carioca, J. O. B.; *J. Bras. Chem. Soc*, **2006**, *17*, 265.
20. Alexander, M; Thachil, E. T.; *Progr. Rubber Plast. Recycling Tech*. **2010**, *26*, 107.
21. Fonte: IBGE - Produção Agrícola Municipal, <http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/listabl.asp?c=1613&z=t&o=11>, acessado em 07/07/2013;
22. <http://sindicaju.org.br/perfil-do-setor/perfil-do-setor/>, acessado em 31/05/2013.
23. Koningveld, R.; Kleintjens, L. A.; Geerissen, H.; Wolf, B. A.; *Comprehensive Polymers Science*, Bevington & Allen, 1989.
24. Wayne, R. P.; *Principles and applications of photochemistry*, Oxford University Press: Oxford, 1988.
25. Narathichat, M.; Sahakaro, K.; Nakason, C., J.; *Appl. Polym. Sci.*, **2009**, *115*, 1702.
26. Morand, J. L.; *Rubber. Chem. Technol.*, **1977**, *50*, 373.
27. Dos Santos, K. A. M.; Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C.; *Polym. Degrad. Stabil*; **2005**, *90*, 34.
28. Tasakorn, P.; Amatyakul, W.; Koream J.; *Chem. Eng.*, **2008**, *25*, 1532.
29. Komethi, M.; Othman, N.; Ismail, H.; Sasidharan, S.; *J. Appl. Polym. Sci*, **2011**, *124*, 1490.
30. Hedan, J. M.; Giurginca, M.; *Polym. Degrad. Stabil*, **1993**, *41*, 157.
31. Ismail, M. N.; Yehia, A. A.; Horium, A. A.; *Polym. Degrad. Stabil*, **2001**, *74* 247.
32. Hawkins, W. L.; *Polymer Degradation and Stabilization*; Springer-Verlag: Germany, 1984.
33. Grassie, N.; Scott, G.; *Polymer Degradation and Stabilization*; Cambridge University Press: Cambridge, 1985.

34. Norma ABNT NBR ISO 124/2012, Látex, Borracha – Determinação de Sólidos Totais.
35. Norma ABNT NBR ISO 126/2012, Látex, Borracha – Determinação do Teor de Borracha Seca.
36. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; *Identificação espectrométrica de compostos orgânico*, 6. ed. Editora Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro: 2000.
37. Leal, A. P. P. R.; Tese de Doutorado, UnB, Brasília, 2002.
38. Ficha Técnica de Especificação de Biomassa do LCC – BIO ESP LCC – Iracema Indústria e Comércio de Castanhas de Caju LTDA.
39. Cavalcante, R. A. L.; Pastore Jr. F.; Sales, M. J. A.; 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECImat, Joinville, 2012.
40. Alarcão, R., G.; Cavalcante, R. A. L.; Pastore Jr. F.; Sales, M.; J.; A.; 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, Florianópolis, 2013.
41. Jorge, M. R.; Ferreira, T. M.; Picciani, P. H. S.; Gomes, A. S.; Nunes, R. C. N.; *Polímeros*, **2009**, *19*, 329.
42. Dall’Antonia, A.; Martins, M. A.; Moreno, R. M. B; Mattoso, L. H. C.; Job, A. E.; Ferreira, F. C.; Gonçalves, P. S.; *Polímeros*, **2006**, *16*, 239.
43. Dall’Antonia, A.; Martins, M. A.; Moreno, R. M. B; Mattoso, L. H. C.; Gonçalves, P. S.; Job, A. E.; *Polímeros*, **2009**, *19*, 63.
44. Lucas, E.; F.; Soares, B.; G.; Monteiro, E.; *Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*, e-papers, Rio de Janeiro, 2001.
45. Canevarolo Júnior, S. V.; *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber: São Paulo, 2004.
46. Wunderlich, B.; *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, Springer: New York, 2005.
47. Wetton, R. E. *Em Developments in Polymer Characterization*; Dawkins, J. V., ed.; Elsevier Applied Sci. Publishers: London, 1986, p. 179.
48. Sperling, L. H., *Introduction to Physical Polymer Science*, New York: John Wiley & Sons, 1986.
49. Cramer, N. B.; Bowman, C. N.; *J. Polym. Sci: Part A. Polym. Chem.*, **2001**, *39*, 3311.

ANEXOS

EFEITO DA ADIÇÃO DO LÍQUIDO DA CASTANHA DO CAJU (LCC) NA ABSORÇÃO DE ÁGUA E NA ESTABILIDADE TÉRMICA DA BORRACHA NATURAL (BN)

R. A. L. Cavalcante¹, F. Pastore Jr.², M. J. A. Sales¹

¹Laboratório de Pesquisa em Polímeros (LabPol) - Instituto de Química, Universidade de Brasília - UnB, Campus Darcy Ribeiro, Brasília-DF - CEP 70904-970, Caixa Postal 04478, rodolfo.alc@bol.com.br

²Laboratório de Tecnologia Química (Lateq) - Instituto de Química, Universidade de Brasília - UnB, Campus Darcy Ribeiro, Brasília-DF

RESUMO

Este estudo teve o objetivo de investigar o efeito da adição do líquido da castanha do caju (LCC) na estabilidade térmica e na absorção de água da borracha natural (BN), obtida do látex da Hevea brasiliensis. A BN é um polímero de origem natural baseado no poli(cis-1,4-isopreno) e apresenta propriedades únicas que tornam este polímero um dos mais importantes para a indústria, em vários segmentos. O LCC e seus derivados possuem boas propriedades antioxidantes, vulcanizantes e plastificantes que podem ser empregados em elastômeros. Os experimentos demonstraram que a adição de LCC, em até 3%, à BN aumenta a sua estabilidade térmica. Foi verificado também que a presença do LCC influenciou, significativamente, na absorção de água dos filmes BN-LCC.

Palavras-chave: látex, borracha natural, LCC, estabilidade térmica, intumescimento.

INTRODUÇÃO

A borracha natural (BN) é um polímero de origem natural baseado no poli(cis-1,4-isopreno) e apresenta propriedades únicas, devido à sua estrutura intrínseca, alta massa molar e presença de outros componentes minoritários como proteínas, carboidratos lipídios e minerais presentes no látex, que agem como surfactantes naturais. Devido a essas propriedades, a BN não pode ser substituída em algumas aplicações por borrachas sintéticas⁽¹⁾.

A BN vem sendo usada em mais de 50 mil produtos com diversas aplicações. Muitos estudos têm sido desenvolvidos com o objetivo de sintetizar materiais que possam simular ou melhorar suas propriedades⁽¹⁾.

O látex proveniente da *Hevea brasiliensis* é responsável por cerca de 99% da produção da BN e é um sistema polidisperso, onde partículas negativas estão em suspensão em um soro. Cerca de metade da composição do látex é água e 25 a 45% corresponde ao poli(*cis*-1,4-isopreno). Outros componentes minoritários: enzimas, proteínas e lipídios, correspondem até 3% de sua composição e são responsáveis por atribuir as propriedades elastoméricas únicas a BN⁽¹⁾.

Os materiais elastoméricos, em geral, possuem características primárias em comum, como larga deformação sem ruptura e a capacidade de retornar às suas dimensões originais, mesmo após a ação de uma força de deformação⁽²⁾. Porém, quando em presença de água ou outros solventes comumente utilizados, a BN tem as suas dimensões alteradas.

O Líquido da Castanha do Caju (LCC) faz parte de aproximadamente 25% do peso da castanha do caju, fruto do *Anacardium occidentale* L, e é considerado um subproduto do agronegócio do caju, com baixo valor agregado. O LCC é composto basicamente de lipídios fenólicos não-isoprênicos de origem natural: ácidos anacárdicos, cardóis, cardanóis e 2-metil cardóis. Quando submetido a altas temperaturas, acima de 180 °C, os ácidos anacárdicos sofrem reação de descarboxilação, convertendo-se em cardanóis. O seu produto comercial descarboxilado é denominado LCC técnico⁽³⁾.

O LCC e seus derivados possuem boas propriedades antioxidantes, vulcanizantes e plastificantes que podem ser adicionadas aos materiais elastoméricos, como aditivos químicos. Essas propriedades tem grande potencial para aplicações industriais⁽⁴⁾. Por esse motivo, o efeito da adição desses componentes devem ser melhor investigados.

O objetivo deste estudo foi investigar a influência da adição do LCC na estabilidade térmica e absorção de água na BN.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Para a preparação dos filmes, foi utilizado látex proveniente de *Hevea brasiliensis* do clone RIM 600, fornecido pela Embrapa Cerrados. Antes da preparação dos filmes, foi adicionado ao látex hidróxido de amônio concentrado, 0,5 % em massa, de para sua estabilização.

O LCC utilizado é de grau técnico descarboxilado, fornecido pela empresa Iracema Indústria e Comércio de Castanhas de Caju LTDA, Fortaleza-CE.

As emulsões foram preparadas, utilizando o tensoativo dodecilsulfato de sódio (90%) (DSS), fornecido pela Vetec.

Preparação dos filmes de BN e BN-LCC

Os filmes de BN-LCC foram preparados usando as seguintes concentrações de LCC: 0,5%; 1%; 2% e 3%. Cada emulsão foi preparada com adição de 1% em peso de DSS e LCC, na proporção estabelecida, diretamente no látex. A mistura foi mantida sob agitação, por 1h, a 2000 rpm, em agitador mecânico, com placas de metal para aumentar o cisalhamento. Posteriormente, cada emulsão foi mantida em repouso por 48 horas. Em seguida, foram adicionados 3 mL de cada emulsão em uma placa de Petri de 90 mm de diâmetro, limpa e seca. As placas de Petri foram deixadas em uma superfície plana, secas ao ar e ao abrigo da luz, por 48 horas. Para retirar os filmes das placas, elas foram mergulhadas em água destilada, a temperatura ambiente, por pelo menos 10 minutos. Os filmes de látex foram retirados por lixiviação. Depois disso, os filmes foram colocados em uma superfície de teflon e secos ao ar por 48h ao abrigo da luz e do calor. Filmes de BN, sem adição de DSS e LCC, também foram preparados para efeito de comparação com os filmes BN-LCC.

Termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG)

Os filmes de BN e BN-LCC foram submetidos a ensaios termogravimétricos (TG), obedecendo às seguintes condições: faixa de temperatura de ensaio, 25 °C a 600 °C; taxa de aquecimento, 10 °C·min⁻¹ e atmosfera de nitrogênio a 30 mL·min⁻¹. As curvas TG/DTG foram adquiridas em um analisador termogravimétrico Shimadzu, Modelo DTG-60H, utilizando de 5 mg a 10 mg de cada amostra, em cela de platina. As análises foram feitas em triplicata e de cada filme foram retiradas três porções de amostras, representando uma amostra da borda, uma do meio e outra do interior do filme. Foi considerada a média das três amostras, para o resultado final.

Ensaio de Intumescimento

Para cada emulsão BN-LCC, foram preparados 6 filmes, um para cada intervalo de tempo. Antes do ensaio, o filme foi submetido à secagem em

dessecador a vácuo por 15 minutos. Os filmes foram mergulhados em água destilada, em intervalos de tempo pré-definidos (15, 30, 60, 120, 240 e 360 minutos). Foram realizados 3 testes a cada 7 dias, sendo o primeiro ensaio realizado 14 dias, após a preparação dos filmes. O incremento de água foi determinado por pesagem dos filmes antes e depois do ensaio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 e 2 apresentam, respectivamente, as curvas TG e DTG dos filmes BN e BN-LCC.

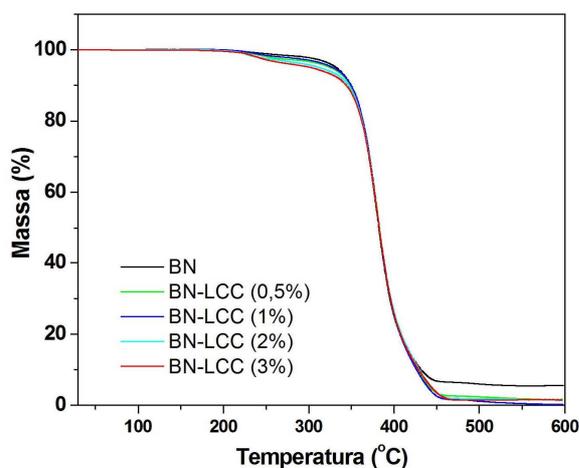


Fig. 1. Curvas TG dos filmes BN e BN-LCC.

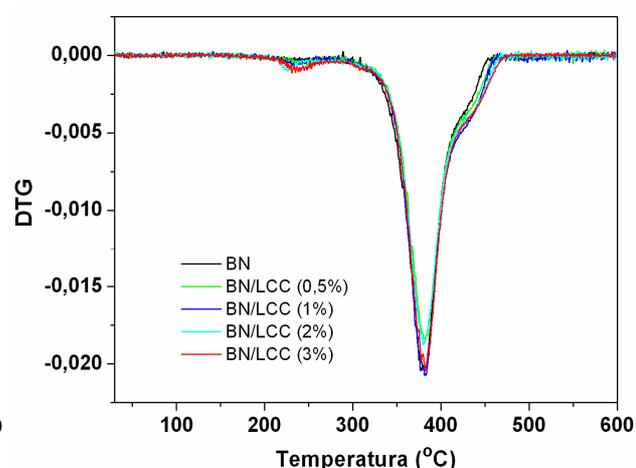


Fig. 2. Curvas DTG dos filmes BN e BN-LCC

Pode-se observar que todos os materiais apresentaram decomposição térmica em apenas um estágio de perda de massa, com T_{onset} variando entre 360 °C na BN e 370 °C no filme BN-LCC 3%, representando um aumento de 10 °C na estabilidade térmica da BN com a adição de 3% de LCC (Tab. 1).

As curvas DTG demonstram que todos os filmes apresentaram maior taxa de decomposição, em torno de 380 °C (Tab. 1). Porém, foi observado que os filmes com LCC possuem outra região com um pequeno estágio de decomposição, próximo a 230 °C, relacionado à decomposição térmica do LCC (Fig. 3), confirmando a sua presença nas blendas.

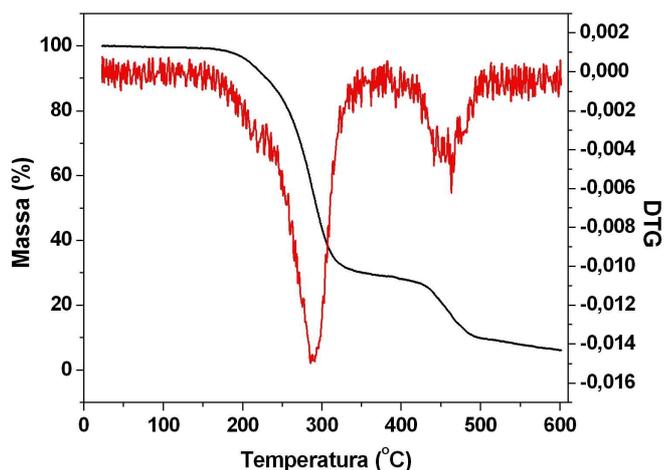


Fig. 3. Curvas TG e DTG do LCC.

Tab. 1. Resultados obtidos das curvas TG e DTG para os filmes BN e BN-LCC.

Amostra	T_{onset1}	T_{d1}	Perda de massa (%)	T_{onset2}	T_{d2}	Perda de massa (%)
BN	-	-	-	360	379	98,25
BN-LCC (0,5%)	229	244	2,21	368	381	89,45
BN-LCC (1%)	231	245	2,17	366	381	92,66
BN-LCC (2%)	219	219	2,75	370	380	93,93
BN-LCC (3%)	236	244	3,72	370	382	91,68

O LCC utilizado, também analisado por TG/DTG (Fig. 3), apresenta dois estágios bem distintos de decomposição térmica, sendo o primeiro entre 150 °C e 350 °C e o segundo entre 400 °C e 520 °C (Tab. 2).

Tab. 2. Resultados obtidos das curvas TG e DTG para LCC.

Amostra	T_{onset1}	T_{d1}	Perda de massa (%)	T_{onset2}	T_{d2}	Perda de massa (%)
LCC	279	286	68,96	451	463	19,25

Testes preliminares de intumescimento dos filmes de BN revelaram que a BN tende absorver até 29% nos primeiros 14 dias, após a produção do filme. A partir de 14 dias a BN diminuiu a quantidade de água absorvida. Foi observado que a proporção de água absorvida em 6 horas de teste diminuiu com o aumento do número de ensaios realizados no mesmo filme. Isto ocorre, provavelmente, em função das cadeias poliméricas continuarem se interligando, após esse período. O final deste processo pode ser indicado, quando cessa a absorção de água pelo filme de BN.

Nos testes de intumescimento dos filmes BN-LCC, pode-se dizer que a presença do LCC influenciou, significativamente, na quantidade de água absorvida.

No primeiro ensaio, realizado com 14 dias, após a preparação dos filmes (Fig. 4), foi percebido que os filmes BN-LCC absorveram mais água (cerca de 28%) do que os filmes de BN (20%).

Entretanto, no segundo ensaio, feito com 28 dias, após a preparação dos filmes (Fig. 5), a absorção de água teve um decréscimo considerável, em relação às medidas realizadas no 14º dia. A BN apresentou absorção de 14%, enquanto que os filmes BN-LCC apresentaram redução mais significativa, exceto o filme BN-LCC 0,5%. O efeito observado foi mais pronunciado com o incremento da concentração do LCC. Enquanto o filme de BN teve um decréscimo de apenas 6%, na absorção de água, o filme BN-LCC 3% apresentou uma redução de, aproximadamente, 25%.

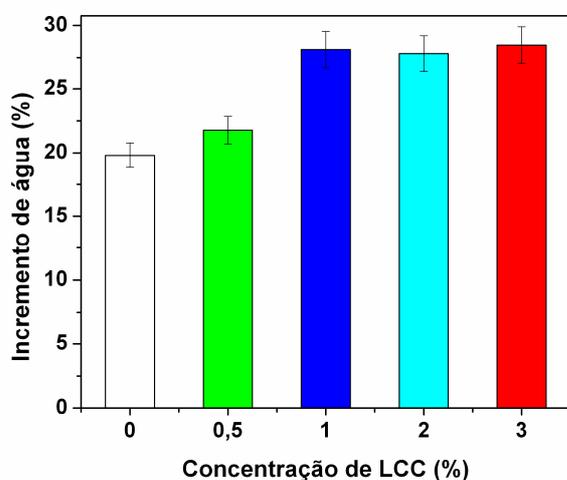


Fig. 4. Absorção de água nos filmes BN e BN-LCC, primeiro ensaio.

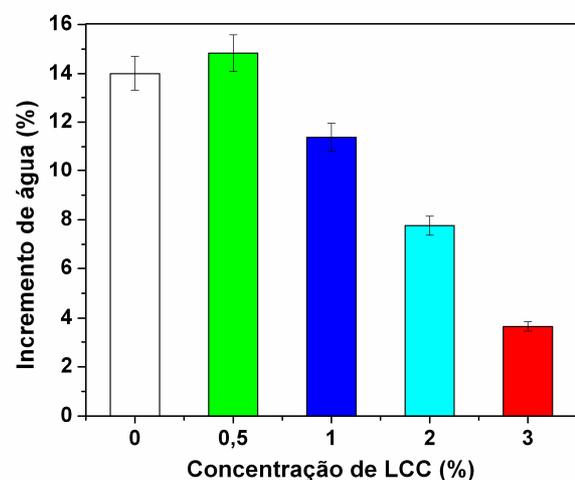


Fig. 5. Absorção de água nos filmes BN e BN-LCC, terceiro ensaio.

Estes resultados sugerem que a presença do LCC na BN pode auxiliar em um estudo cinético da formação dos filmes. Entretanto, mais estudos deverão ser realizados, a fim de se verificar a influência do LCC na formação da estrutura do material.

CONCLUSÕES

A presença do LCC na BN aumentou a sua estabilidade térmica, na etapa de decomposição térmica referente à BN. O T_{onset} desta etapa teve um aumento de até 10 °C com a adição do LCC, entretanto o valor da T_d não apresentou mudanças significativas. Os filmes BN-LCC apresentaram uma perda de massa de, aproximadamente, 3%, em torno de 220 °C, relacionada a ao primeiro estágio de decomposição do LCC. Mas, essa decomposição pode ser considerada quase

insignificante, em relação ao ganho de estabilidade térmica com a adição do LCC, nas concentrações estudadas, dependendo da utilização que seja dada a esse material.

A análise do intumescimento dos filmes estudados demonstrou que a presença do LCC contribuiu, significativamente, na redução de absorção de água do material, e esta redução é influenciada pela proporção de LCC e pelo tempo de preparação do filme.

AGRADECIMENTOS

À Embrapa Cerrados, pelo fornecimento do látex. À Iracema Indústria e comércio de castanhas LTDA, pelo fornecimento do LCC. Ao IQ/UnB, ao CNPq e FINATEC pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. RIPPEL, M. M.; BRAGANÇA, F. C.; Borracha Natural e Nanocompósitos com argila. ***Química Nova*, v.32, n.3, p.818-826, 2009.**
2. TURI, E. A.; ***Thermal characterization of polymeric materials***; Academic Press Inc., Orlando, 1981.
3. MAZZUTO, S. E.; LOMONACO, D.; Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidades industrial. ***Química Nova*, v.32, n.3, p.732-741, 2009.**
4. RODRIGUES, F. H. A.; FEITOSA, J. P.A; RICARDO, N. M. P. S.; DE FRANÇA, F. C. F.; CARIOCA, J. O. B.. Antioxidant Activity of Cashew Nut Shell Liquid (CNSL) Derivatives on the Thermal Oxidation of Synthetic *cis*-Polyisoprene. ***Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.17, n.2, p.265-271, 2006.**

EFFECT OF ADDITION OF CASHEW NUT SHELL LIQUID (CNSL) IN WATER ABSORPTION AND THERMAL STABILITY OF NATURAL RUBBER

ABSTRACT

This study aimed to investigate the effect of adding from cashew nut shell liquid (CNSL) in the thermal stability and water absorption of natural rubber (NR) obtained from latex of the *Hevea brasiliensis*. The NR is a polymer natural based on poly(*cis*-

1,4-isoprene) and has unique properties which make this one of the most important polymer industry, in several segments. The CNSL and its derivatives have good properties antioxidant, vulcanizing and plasticizers which may be employed in elastomers. The experiments showed that the addition of CNSL, up to 3%, in the BN increases their thermal stability. It was also verified that the presence of CNSL influence significantly on the water absorption of the films BN-LCC.

Keywords: latex, natural rubber, CNSL, thermal stability, swell.

ESTUDO CINÉTICO SOBRE A INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DO LCC NA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DA BORRACHA NATURAL

Rodolfo A. L. Cavalcante^{1*}, Floriano Pastore Jr.², Maria José A. Sales¹

¹Laboratório de Pesquisa em Polímeros (LabPol)

Instituto de Química, Universidade de Brasília - UnB, Campus Darcy Ribeiro, Brasília-DF
CEP 70904-970, Caixa Postal 04478 (rodolfo.alc@bol.com.br)

²Laboratório de Tecnologia Química (Lateq)

Instituto de Química, Universidade de Brasília - UnB, Campus Darcy Ribeiro, Brasília-DF

Resumo – O objetivo deste trabalho é investigar o efeito da adição do líquido da castanha do caju (LCC) na estabilidade térmica da borracha natural (BN), obtida do látex da *Hevea brasiliensis*, usando o estudo da cinética de decomposição térmica pelo método não-isotérmico de Ozawa. A BN é um polímero de origem natural baseado no poli(*cis*-1,4-isopreno) e apresenta propriedades únicas que tornam este polímero um dos mais importantes para a indústria, em vários segmentos. O LCC e seus derivados possuem boas propriedades antioxidantes, vulcanizantes e plastificantes que podem ser empregados em elastômeros. Os experimentos demonstraram que a adição de LCC, em até 3%, à BN aumenta a sua estabilidade térmica, promovendo um aumento no valor da energia de ativação do processo de decomposição térmica.

Palavras-chave: Borracha Natural, LCC, estabilidade térmica, cinética, Ozawa.

Introdução

A borracha natural (BN) é um polímero de origem natural baseado no poli(*cis*-1,4-isopreno) e apresenta propriedades únicas, devido à sua estrutura intrínseca, alta massa molar e presença de outros componentes minoritários como proteínas, carboidratos lipídios e minerais presentes no látex, que agem como surfactantes naturais. Devido a essas propriedades, a BN não pode ser substituída em algumas aplicações por borrachas sintéticas [1].

A BN vem sendo usada em mais de 50 mil produtos com diversas aplicações. Muitos estudos têm sido desenvolvidos com o objetivo de sintetizar materiais que possam simular ou melhorar suas propriedades [1].

O látex proveniente da *Hevea brasiliensis* é responsável por cerca de 99% da produção da BN e é um sistema polidisperso, onde partículas negativas estão em suspensão em um soro. Cerca de metade da composição do látex é água e 25 a 45% corresponde ao poli(*cis*-1,4-isopreno). Outros componentes minoritários: enzimas, proteínas e lipídios, correspondem até 3% de sua composição e são responsáveis pelas propriedades elastoméricas únicas da BN [1].

Os materiais elastoméricos, em geral, possuem características primárias em comum, como larga deformação sem ruptura e a capacidade de retornar às suas dimensões originais, mesmo após a ação de uma força de deformação [1].

O líquido da castanha do caju (LCC) faz parte de, aproximadamente, 25% do peso da castanha do caju, fruto do *Anacardium occidentale* L, e é considerado um subproduto do agronegócio do caju, com baixo valor agregado. O LCC é composto basicamente de lipídios fenólicos não-isoprênicos de origem natural: ácidos anacárdicos, cardóis, cardanóis e 2-metil cardóis. Quando submetido a altas temperaturas, acima de 180 °C, os ácidos anacárdicos sofrem reação de descarboxilação, convertendo-se em cardanóis. O seu produto comercial descarboxilado é denominado LCC técnico [2]. O LCC e seus derivados possuem boas propriedades antioxidantes, vulcanizantes e plastificantes que podem ser adicionadas aos materiais elastoméricos, como aditivos químicos. Essas propriedades têm grande potencial para aplicações industriais [3]. Por esse motivo, o efeito da adição desses componentes devem ser melhor investigados.

Os métodos termoanalíticos constituem uma boa ferramenta para avaliar a propriedades físico-químicas dos elastômeros [4].

Portanto, o objetivo deste trabalho é investigar a influência da adição do LCC na estabilidade térmica e na decomposição térmica da BN pelo estudo da cinética de decomposição térmica, utilizando método não-isotérmico de Ozawa.

Parte Experimental

Materiais

Para a preparação dos filmes, foi utilizado látex proveniente de *Hevea brasiliensis* do clone RIM 600, fornecido pela Embrapa Cerrados. Antes da preparação dos filmes, foi adicionado ao látex hidróxido de amônio concentrado, 0,5 % em massa, para sua estabilização.

O LCC utilizado é de grau técnico descarboxilado, fornecido pela empresa Iracema Indústria e Comércio de Castanhas de Caju LTDA, Fortaleza-CE.

As emulsões foram preparadas, utilizando o tensoativo dodecilsulfato de sódio (90%) (DSS), fornecido pela Vetec.

Preparação dos filmes de BN e BN-LCC

Os filmes de BN e BN-LCC foram preparados usando as seguintes concentrações de LCC: 0 e 3%. Cada emulsão foi preparada com adição de 1% em peso de DSS e LCC, na proporção estabelecida, diretamente no látex. A mistura foi agitada por 1 h, a 2000 rpm, em agitador mecânico, com placas de metal para aumentar o cisalhamento. Posteriormente, cada emulsão foi mantida em repouso por 48 h. Em seguida, foram adicionados 3 mL de cada emulsão em uma placa de Petri de 90 mm de diâmetro, limpa e seca. As placas de Petri foram deixadas em uma superfície plana, secas ao ar e ao abrigo da luz, por 48 horas. Para retirar os filmes das placas, elas foram mergulhadas em água destilada, a temperatura ambiente, por pelo menos 10 minutos. Os filmes de látex foram retirados por lixiviação. Depois disso, os filmes foram colocados em uma superfície de teflon e secos ao ar por 48h ao abrigo da luz e do calor. Filmes de BN, sem adição de DSS e LCC, também foram preparados para efeito de comparação com os filmes BN-LCC.

Termogravimetria (TG) e Estudo cinético da decomposição térmica pelo método não-isotérmico de Ozawa.

Os filmes de BN e BN-LCC 3% foram submetidos a ensaios termogravimétricos (TG), obedecendo às seguintes condições: faixa de temperatura de ensaio, 25 °C a 600 °C; taxas de aquecimento 5, 10, 20 e 30 °C·min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio a 30 mL·min⁻¹. As curvas TG foram adquiridas em um analisador termogravimétrico Shimadzu, Modelo DTG-60H, utilizando de 5 mg a 10 mg de cada amostra, em cela de platina. Foi utilizado o método de Osawa [5], que é aplicável a polímeros de elevada massa molecular, através da aplicação do software TA-60 V 2.20, fornecido pela Shimadzu, para obtenção das curvas de energia de ativação do processo de decomposição e dos parâmetros cinéticos.

Resultados e Discussão

O poli(*cis*)isopreno presente na BN se decompõe em apenas um estágio, conforme observado na Fig. 1. Dentro do intervalo entre 300 °C e 450 °C, aproximadamente. À medida que a taxa de aquecimento aumenta, observamos um deslocamento das curvas TG para a direita. Foi observado também que ao ser adicionado LCC à BN, também ocorre um deslocamento das curvas TG, com o aumento das taxas de aquecimento, para a direita, representado um aumento na temperatura em que se decompõe o material (Fig. 2). Além disso, percebe-se uma etapa de decomposição bastante sutil, nos filmes BN-LCC, próxima a 250 °C, que não ocorre nos filmes de BN. Entretanto, para o estudo cinético da decomposição térmica, foi considerada apenas a etapa principal.

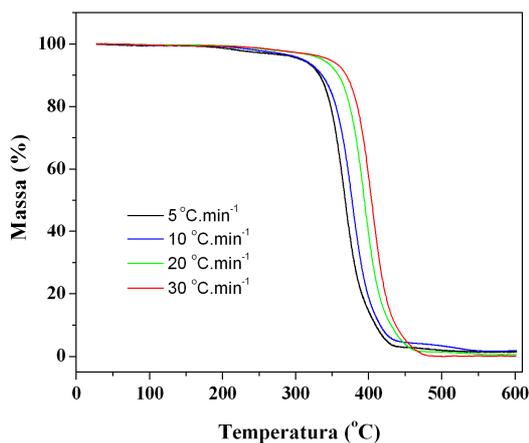


Figura 1 – Curvas TG dos filmes de BN a 5, 10, 20 e 30 °C·min⁻¹.

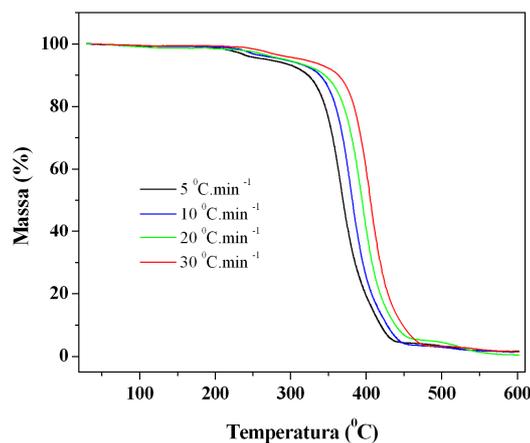


Figura 2 – Curvas TG dos filmes de BN/LCC 3% a 5, 10, 20 e 30 °C·min⁻¹.

As Figs. 3 e 4 ilustram $\text{Log } A \text{ versus } T^{-1}$ para cada etapa a cada 10% da decomposição, onde o coeficiente angular das retas representa o valor das energias de ativação (E_a) do processo. Observa-se na Tabela 1, que os valores obtidos de E_a para o filme de BN-LCC 3% são mais elevados do que as energias associadas ao filme de BN.

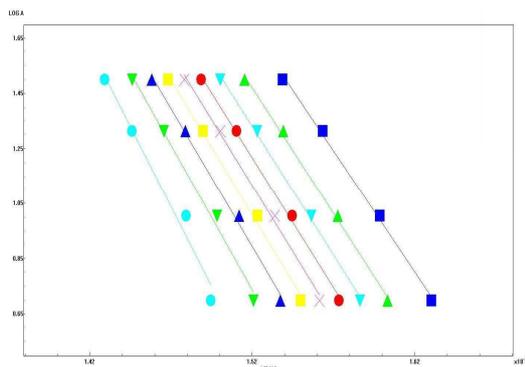


Figura 3 – Gráfico de Log A versus T^{-1} dos filmes de BN a 5, 10, 20 e 30 °C·min⁻¹.

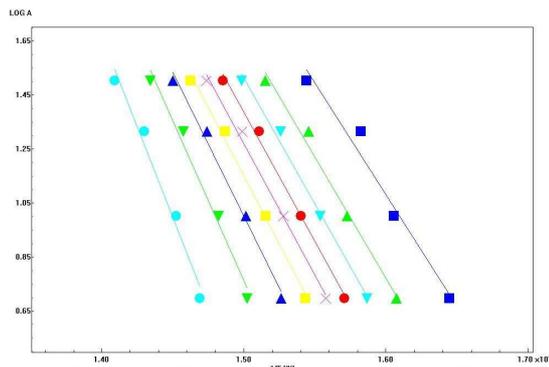


Figura 4 – Gráfico de Log A versus T^{-1} dos filmes de BN-LCC 3% a 5, 10, 20 e 30 °C·min⁻¹.

Tabela 1 - Energias de ativação parciais do processo de decomposição térmica obtidas para o filme de BN.

Etapa da perda de massa (%)	E_a (kJ.mol ⁻¹)
86,30	160,10
77,60	166,07
68,90	196,47
60,20	171,52
51,50	174,68
42,80	177,47
34,10	182,41
25,40	191,71
16,70	211,65
Média	178,34
Desvio Padrão	15,52
CV	8,70

Tabela 2 - Energias de ativação parciais do processo de decomposição térmica obtidas para o filme de BN-LCC 3%.

Etapa da perda de massa(%)	E_a (kJ.mol ⁻¹)
86,24	151,12
77,40	163,20
68,55	169,57
59,70	173,84
50,86	177,46
42,01	184,20
33,17	195,08
24,32	216,57
15,48	245,17
Média	186,25
Desvio Padrão	29,00
CV	15,59

Conclusão

A adição de 3%, em massa, de LCC à BN elevou a energia de ativação do processo de sua decomposição térmica de 178,34 kJ.mol⁻¹ para 186,25 kJ.mol⁻¹. E, também, elevou em até 10 °C a estabilidade térmica da BN, melhorando as propriedades térmicas do material estudado.

Agradecimentos

À Embrapa Cerrados, pelo fornecimento do látex. À Iracema Indústria e Comércio de Castanhas LTDA, pelo fornecimento do LCC. Ao IQ/UnB e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

1. M. M. Rippel; F. C. Bragança. *Quím. Nova*, 2009, 32, 818.
2. S. E. Mazzuto; D. Lomonaco. *Quím. Nova*, 2009, 32, 732.
3. F. H. A. Rodrigues; J. P. A. Feitosa; N. M. P. S. Ricardo; F. C. F. de França; J. O. B. Carioca. *J. Braz. Chem. Soc.* 2006, 17, 265.
4. E. A. Turi. *Thermal characterization of polymeric materials*; Academic Press Inc., Orlando, 1981.
5. T. Ozawa. *J. Thermal. Anal.* 1976, 9, 217.