UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Ilha Solteira

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

PREVULCANIZAÇÃO DO LÁTEX NATURAL EXTRAÍDO DA "*Hancornia Speciosa Gomes*" (MANGABEIRA) E DA "*Hevea Brasiliensis*" (SERINGUEIRA)

WILLIAN PEREIRA GOMES

Ilha Solteira – SP

março/2013

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Ilha Solteira

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Willian Pereira Gomes

"Prevulcanização do látex natural extraído da "*Hancornia Speciosa Gomes*" (Mangabeira) e da "*Hevea Brasiliensis*" (Seringueira)"

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia - UNESP – Campus de Ilha Solteira, para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.
Área de conhecimento: Química dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. José Antônio Malmonge

Ilha Solteira – SP
Março/2013

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

Gomes, Willian Pereira.
G633p Prevulcanização do látex natural extraído da "*hancornia speciosa gomes*" (mangabeira) e da "*hevea brasiliensis*" (seringueira) / Willian Pereira Gomes. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2013
97 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Ciência dos Materiais, Química dos Materiais, Polimeros, 2013

Orientador: José Antonio Malmonge
Inclui bibliografia

1. Borracha natural. 2. Seringueira. 3. Mangabeira. 4. Prevulcanização. 5. Misturas de látex.

unesp **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**

CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TITULO: Prevulcanização do látex natural extraída da "Hancornia Speciosa Gomes" (mangabeira) e da "Hevea brasiliensis" (seringueira)

AUTOR: WILLIAN PEREIRA GOMES

ORIENTADOR: Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO MALMONGE

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais, Área: QUÍMICA DOS MATERIAIS, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO MALMONGE
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Profa. Dra. ROSANGELA DA SILVA DE LAURENTIZ
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. ROGERIO MANOEL BIAGI MORENO
Embrapa Instrumentação Agropecuária

Data da realização: 27 de março de 2013.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Edson e Antonia pela luta incessante para me apoiar, minha irmã Priscila pelo incentivo e minha namorada Bruna pelo amor e dedicação a mim investida.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Edson e Antonia, pela incessante luta durante todo o tempo para proporcionar a mim e minha irmã, Priscila, uma vida de educação, respeito e dignidade.

A minha irmã Priscila pelo carinho e atenção a mim dedicada, mesmo que o momento não fosse de total harmonia. Aos meus primos, Raphael e Michele, e padrinhos, Benedito e Marcia, que considero sem dúvida alguma meus segundos irmãos e pais.

A minha namorada Bruna pelo amor, dedicação e carinho, pela ajuda nos momentos difíceis e sujos ocorridos durante esse quase um ano e meio de namoro.

Ao Prof. Dr. José Antonio Malmonge, que hoje não considero somente como meu orientador, mas sim como um grande amigo que pretendo levar pela vida inteira. Obrigado pela orientação, ensinamentos e conversas durante todo o tempo.

Aos Professores (a) Dr Luiz Francisco Malmonge, Dr.Walter Katsumi Sakamoto, Dra. Darcy Hiroe Fuji Kanda, Dra. Rosângela da Silva Laurentiz pelos ensinamentos e conselhos durante os meus anos de mestrado. Ao Professor Dr. Claudio Luiz Carvalho, por ter cedido gentilmente o moinho de bolas.

Ao técnico, Alonso, pela ajuda incessante na coleta dos látex.

Ao meu amigo, Mario Kawano Jr. pela ajuda durante o ensaio de dureza.

Aos meus amigos de Barretos, Felipe e Priscila, Priscila e Fernando, Allan, Fabricia, Filipe, Pillar, pelos momentos de descontração, nostalgia e alegria durante minhas visitas.

Aos meus amigos de Ilha Solteira, Frank, Jô, Gustavo, Elza, Felipe, Lucas, Vitor, William, Lucas Marini, Taise e Mauricio, Giovana, Isaac e Eduardo, Massayuki, Daniel, Regiane e Gisele, pelas conversas e momentos de descontração e amizade.

Aos meus amigos de laboratório Cicero, Gabriel, Éder, Felipe, Alex, Lincon, Ricardo Santin, Michael, Fabiana e Leili, pelas discussões visando à elaboração da minha dissertação e conversas sobre assuntos não científicos em momentos de descontração durante o café

Às empresas ORBITAL Aditivos para Látex Ltda. e LANXESS Ind. de Produtos Químicos e Plásticos Ltda. pela gentileza de ceder os agentes vulcanizadores.

Por fim agradeço a CAPES pelo financiamento que tornou essa pesquisa possível.

“Um sonho que se sonha só é apenas um sonho que se sonha só, mas um sonho que se sonha junto é realidade.”

Raul Seixas

RESUMO

A borracha natural é um dos polímeros mais consumidos mundialmente, onde seu principal mercado é o setor pneumático com cerca de três quartos do consumo total. A seringueira é a mais importante produtora de borracha natural, sendo responsável por cerca de 99% da produção mundial A mangabeira é também uma arvore lactescente produzida quase em sua totalidade de forma extrativista e visada somente para a produção do seu fruto, a mangaba. Embora já ter sido utilizada comercialmente em períodos emergenciais, hoje a borracha natural provinda da mangabeira não tem qualquer utilização tecnológica, pois é considerada uma borracha de qualidade inferior. Neste trabalho foram produzidos filmes de borracha prevulcanizada com o látex de seringueira, de mangabeira e também com a mistura (m/m) do látex de mangabeira no látex de seringueira, nas proporções de 95/5, 90/10, 80/20, 70/30 e 60/40. Os resultados mostraram que o número de ligações cruzadas, tensão na ruptura e dureza Shore A são dependentes do sistema de vulcanização convencional, semi-eficiente ou eficiente, e da temperatura e do tempo de cozimento do latex de ambas as fontes. Os valores dessas propriedades encontrados para a borracha da mangabeira foram inferiores ao da borracha da seringueira. O maior valor de tensão de ruptura, dureza Shore e deformação encontrada para a borracha de seringueira foi alcançado utilizando o sistema convencional com 3 horas de cozimento sob 80°C. Esses valores são: 22 MPa, 42 Shore A e 895% o que é aproximadamente 150%, 68% e 25%, respectivamente, maiores do que os maiores valores encontrados para a borracha da mangabeira (8,8 MPa, 25 Shore A e 714%) que foi obtido utilizando o sistema semi-eficiente. As borrachas obtidas da mistura dos látex apresentaram, para composições inferiores a 20%, em massa de borracha de mangabeira, um comportamento similar a da seringueira mostrando ser viável a sua utilização para fabricação de utensílios a partir do látex misturados. A tensão na ruptura para as misturas 95/05, 90/10 e 80/20 (borracha da seringueira/ borracha da mangabeira, em massa), utilizando o sistema convencional foram: 18,3 MPa, 17,5 MPa e 16,9 MPa, que é 1,5%, 5,4% e 8,5%, respectivamente, menores do que o encontrado na borracha de seringueira (18,7 MPa). O modulo de tensão a 300% apresentaram os valores similares à borracha da seringueira.

Palavras-chave: Borracha natural, seringueira, mangabeira, prevulcanização, misturas de látex.

ABSTRACT

Natural rubber is one of the most consumed polymer in the worldwide and pneumatic industry is responsible for approximately three fourths of total consumption. *Hevea brasiliensis* is the most important producer of natural rubber, being responsible for 99% of global production. The *Hancornia speciosa Gomes* is also produces white latex that can be tapped from the tree similarly to *Hevea.* Although it has been used commercially in emergency periods, nowadays *Hancornia* rubber has no technology use due to its low production and rubber quality. The latex blend can be a viable alternative to the use of mangabeira latex as one additional income besides of fruit commercialization. In this sense, the proposal of this work was to evaluate the influence of prevulcanization condition in the *Hancornia speciosa Gomes* (mangabeira) and *Hevea brasiliensis* (seringueira) latexes and also in its mixture, on the rubber proprieties. The latexes were prevulcanizated by conventional (CV), semi-efficient (SEV) and efficient (EV) vulcanization systems under temperatures of 60, 70 and 80 ° C. The crosslinked quantity was investigated by the swelling technique and the mechanical proprieties were obtained from tensile experiments and shore A hardness. The results showed that the quantity of crosslinked, stress at break and shore hardness are dependent of prevulcanization condition. The values of these proprieties found for mangabeira rubber were lower than the values found for the seringueira rubber. The highest stress at break, shore hardness and strain to seringueira and mangabeira rubber were obtained using the CV and SEV systems, respectively, under temperature of 80° C for 3 hours. Theses value are: 22 MPa, 42 shore A and 895% that are around 150%, 68% e 25%, respectively, higher than found to mangabeira rubber (8,8 MPa, 25 Shore A and 714%). The rubbers obtained from mixture of latex have the mechanical proprieties closed to the seringueira rubber for blends with 20%, in mass, of mangabeira rubber. The stress at break for rubbers with the composition (Hevea/Hancornia) 95/05, 90/10 and 80/20, in mass, using the best prevulcanization condition (CV, 80° C, 3 h) were: 18,3 MPa; 17,5 MPa and 16,9 MPa, that is 1,5%, 5,4% and 8,5%, respectively lower than neat Hevea rubber (18,7 MPa). The modulus at 300% showed similar value of neat Hevea rubber.

Keywords: Natural rubber, *Hevea brasiliensis*, Hancornia speciosa Gomes, prevulcanization, latex blend.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 Monômero do cis-1,4-isopreno..... **16**

FIGURA 2 Biossíntese do poli(cis-1,4-isopreno). (a) produção de mevalonato; (b) produção dos isoprenos ativados; (c) produção de esqualeno..... **18**

FIGURA 3 Estrutura da cadeia da borracha..... **23**

FIGURA 4 Estrutura dos fosfolipídios mais encontrados no látex de BN, (A) α-fosfatidilcolina e (B) fosfatidiletanolamina, onde R e R' são longas cadeias alquilas..... 24

FIGURA 5 Esquema de partículas de borracha, (A) modelo atual, (B) modelo proposto considerando a ligação entre os grupos terminais com as proteínas e fosfolipídios..... **25**

FIGURA 6 Plantação de seringueiras..... **28**

FIGURA 7 Foto de arvores de mangabeiras plantadas na Fazenda de Ensino e Pesquisa da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira..... **29**

FIGURA 8 Esquema do emaranhamento para borracha natural não-vulcanizada e vulcanizada..... **31**

FIGURA 9 Propriedades da borracha natural vulcanizada em relação a densidade de ligação cruzada..... **33**

FIGURA 10 Esquema da estrutura da BN após a formação das ligações cruzadas, onde X são fragmentos de aceleradores ou outros aditivos da vulcanização..... **35**

FIGURA 11 Esquema dos processos da vulcanização..... **38**

FIGURA 12 Equipamento para prevulcanização do látex..... **47**

FIGURA 13 Depósito do látex sobre a lâmina de vidro..... **48**

FIGURA 14 Curva de tensão-deformação e formação do pescoço..... **50**

FIGURA 15 Imagens dos tubos de ensaio contendo as frações sol-gel da borracha proveniente do látex de (a) mangabeira e (b) seringueira..... **52**

FIGURA 16 FTIR do látex de mangabeira..... **54**

FIGURA 17 Gráficos de Vr em função do tempo de prevulcanização para as temperaturas de 60, 70 e 80°C para o látex proveniente da seringueira para os sistemas (a) CV, (b) EV e (c) SEV..... **56**

FIGURA 18 Gráfico de Vr em função da temperatura de prevulcanização, com duração de uma hora, para os látex de (a) seringueira e de (b) mangabeira com os sistemas CV, EV e SEV..... **58**

FIGURA 19 Comparação dos gráficos de Vr por temperatura entre os látex proveniente de mangabeira e de seringueira para o tempo de 1 hora de prevulcanização e para os sistemas de prevulcanização (a) CV, (b) EV e (c) SEV..... **60**

FIGURA 20 Resultados da relação Vr por temperatura das misturas dos látex nas proporções de 95/5, 90/10, 80/20, 70/30 e 60/40 prevulcanizados nos sistemas CV (a), EV (b) e no SEV (c)..... **62**

FIGURA 21 Relação entre as diferentes misturas com a variação do Vr, mantendo as temperaturas de 60°C (a), 70°C (b) e 80°C (c) fixas..... **64**

FIGURA 22 Difratogramas de raios-X para os látex puro de mangabeira e seringueira; látex de mangabeira prevulcanizados nos sistemas CV e EV sob temperatura de 70°C por uma hora; látex de seringueira prevulcanizado no sistema EV por uma hora e sob temperatura de 70°C; agentes de prevulcanização utilizados no processo, o ZDEC, o enxofre e o ZnO..... **66**

FIGURA 23 Comportamento típico das curvas de tensão-deformação das borrachas de seringueira e mangabeira prevulcanizadas nos sistemas CV, SEV e EV, durante 1 hora e sob 70°C. **67**

FIGURA 24 Variação dos valores de tensão de ruptura da borracha de seringueira prevulcanizadas sob as temperaturas de (a) 60°C, (b) 70°C e (c) 80°C..... **72**

FIGURA 25 Valores de tensão de ruptura da borracha de seringueira prevulcanizadas sob as temperaturas de 60°C, 70°C e 80°C, nos sistemas de prevulcanização (a) CV, (b) SEV e (c) EV..... **73**

FIGURA 26 Resultados dos módulos de força com deslocamento a 300% para as borrachas de seringueira prevulcanizadas nos sistemas (a) CV, (b) SEV e (c) EV..... **74**

FIGURA 27 Variação dos valores de tensão de ruptura da borracha de mangabeira prevulcanizadas sob as temperaturas de 60°C, 70°C e 80°C..... **76**

FIGURA 28 Resultados dos módulos de força com deslocamento a 300% para as borrachas de mangabeira prevulcanizada com os sistemas CV, SEV e EV..... **76**

FIGURA 29 Variação dos valores de tensão de ruptura das misturas prevulcanizadas sob as temperaturas de (a) 60°C, (b) 70°C e (c) 80°C..... **79**

FIGURA 30 Valores de tensão de ruptura das misturas prevulcanizadas sob as temperaturas de 60°C, 70°C e 80°C, nos sistemas de prevulcanização (a) CV, (b) SEV e (c) EV..... **80**

FIGURA 31 Resultados dos módulos de força com deslocamento a 300% das misturas prevulcanizadas com os sistemas (a) CV, (b) SEV e (c) EV..... **81**

FIGURA 32 Relação entre os resultados das deformações para as borrachas de seringueira prevulcanizadas nos sistemas (a) CV, (b) SEV e (c) EV..... **83**

FIGURA 33 Relação entre os resultados das deformações para as borrachas de mangabeira prevulcanizada com os sistemas CV, SEV e EV..... **84**

FIGURA 34 Variação dos valores de tensão de ruptura das misturas prevulcanizadas com os sistemas (a) CV, (b) SEV e (c) EV..... **85**

FIGURA 35 Termogramas de DSC para os látex da seringueira pura, mangabeira pura e mangabeira prevulcanizada nos sistemas EV e CV a 1 hora, ambos sob a temperatura de 70°C..... **86**

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 Energia de ligação para os diferentes tipos de ligação cruzada..... **34**

TABELA 2 Formulação utilizada para os látex provenientes de mangabeira e seringueira..... **44**

TABELA 3 Dispersão de Enxofre a 50%. Tempo no moinho de bolas: 72 horas..... **44**

TABELA 4 Dispersão de ZnO a 50%. Tempo no moinho de bolas: 24 horas..... **44**

TABELA 5 Dispersão de ZDC a 50%. Tempo no moinho de bolas: 48 horas..... **45**

TABELA 6 Proporções das misturas entre os látex de seringueira e mangabeira..... **46**

TABELA 7 Porcentagem em massa do gel para a borracha proveniente do látex de mangabeira e seringueira..... **53**

TABELA 8 Valores analisados dos picos de FTIR com suas devidas atribuições..... **54**

TABELA 9 Valores obtidos de DRC durante 13 meses de coleta dos látex de seringueira e de mangabeira..... **55**

TABELA 10 Resultados obtidos da tensão-deformação e dureza para a borracha de seringueira..... **68**

TABELA 11 Resultados obtidos dos ensaios de tensão-deformação e dureza para amostras prevulcanizadas por 1 hora com a borracha de mangabeira..... **69**

TABELA 12 Resultados obtidos dos ensaios de tensão-deformação e de dureza para as borrachas obtidas através da prevulcanização durante 1 hora das misturas dos látex de seringueira e mangabeira..... **69**

TABELA 13 Média dos resultados dos ensaios de tensão de ruptura para as borrachas obtidas através da prevulcanização durante 1 hora das misturas dos látex de seringueira e mangabeira..... **77**

LISTA DE ABREVIAÇÕES

BN	Borracha natural
Acetil-CoA	Acetilcoenzima-A
RRIM 600	Rubber Research Institute of Malaysia de serie n° 600
MBT	Mercaptobenzotiazol
ZnO	Óxido de zinco
EV	Sistema Eficiente
CV	Sistema Convencional
SEV	Sistema Semi-Eficiente
ZDEC	Dietilditiocarbamato de zinco
DRC	Conteúdo de borracha seca
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho
Vr	Fração volumétrica de borracha na rede inchada
ASTM	American Society for Testing and Materials

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

1. Introdução..... **14**

CAPÍTULO 2

2. Revisão bibliográfica..... **16**

2.1 Borracha natural..... **16**

2.1.1 Biossíntese de borracha natural..... **17**

2.1.2 Contexto histórico..... **20**

2.1.3 Borracha natural na atualidade..... **22**

2.2 Látex de borracha natural..... **22**

2.3 Seringueira..... **26**

2.4 Mangabeira..... **28**

2.5 Vulcanização do látex..... **30**

2.5.1 Contexto histórico..... **31**

2.5.2 Propriedades da borracha vulcanizada..... **33**

2.5.3 Tipos de ligações..... **34**

2.5.4 Sistemas de vulcanização..... **35**

2.5.5 Processo da vulcanização..... **36**

2.6 Prevulcanização do látex..... **38**

CAPÍTULO 3

3. Objetivos..... **41**

CAPÍTULO 4

4. Materiais e Métodos **42**

4.1 Látex da seringueira e mangabeira..... **42**

4.2 Determinação do conteúdo de borracha seca – DRC..... **42**

4.3 Determinação da fase gel..... **43**

4.4 Sistemas de vulcanização..... **43**

4.5 Espectroscopia na região do infravermelho – FTIR..... **45**

4.6 Misturas entre os látex de mangabeira e seringueira..... **45**

4.7 Prevulcanização e preparação dos filmes..... **46**

4.8 Densidade das ligações cruzadas..... **49**

4.9 Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC..... **49**

4.10 Medidas de Tensão-Deformação..... **49**

4.11 Dureza Shore A..... **51**

4.12 Difração de raios-X – DRX **51**

CAPÍTUO 5

5. Resultados e Discussão..... **52**

5.1 Determinação da fase gel..... **52**

5.2 Espectroscopia na região do infravermelho - FTIR..... **52**

5.3 Conteúdo de borracha seca – DRC..... **55**

5.4 Prevulcanização dos látex e densidade de ligações cruzadas..... **55**

5.5 Difração de Raios-X – DRX..... **65**

5.6 Propriedades mecânicas..... **66**

5.7 Calorimetria Diferencial Varredura..... **86**

CAPÍTULO 6

6. Conclusão..... **87**

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

A demanda por artigos produzidos a partir de borracha natural (BN) tem aumentado a cada dia em função do crescimento populacional e do surgimento de novos tipos de manufaturados que requerem elasticidade, flexibilidade e resiliência. Atualmente, existem mais de 40 mil produtos em geral de borracha natural, sendo que, 400 destes são dispositivos médicos. A indústria pneumática consome aproximadamente três quartos da borracha produzida mundialmente.(1) Embora a seringueira *Hevea brasiliensis* seja uma planta nativa originária da Amazônia, desde a década de 50 o Brasil importa a cifra de pouco mais de 50% da borracha natural consumida no país. Atualmente, o Brasil contribui apenas com pouco mais de 1% da produção mundial de borracha natural, sendo o estado de São Paulo o maior produtor, atingindo aproximadamente 54% de toda produção nacional. (1)]. São conhecidas mais de 2500 espécies de plantas que produzem látex de borracha natural, mas muitas delas não produzem o polímero com alto peso molecular ou possuem uma baixa produtividade. (2) Atualmente o látex da *Hevea brasiliensis* basicamente é o único explorado comercialmente devido a diversos fatores como: a qualidade do látex, a facilidade no cultivo de clones de seringueira, e a relação custo-benefício da produção. Nestes últimos anos, tem crescido a atenção dada a planta guaiule (*Parthenium argentatum*), no intuito de tornar o seu látex viável para ser comercializado. Esta planta produz uma borracha com baixa quantidade de proteínas (3) não causando assim alergia em algumas pessoas, como acontece com a borracha da *Hevea brasiliensis*. No entanto, a sua produção ainda é em baixa escala, sendo direcionada principalmente para utensílios médicos. (4,5) A *Hancornia speciosa Gomes,* pertencente à família Apocinaceae, conhecida popularmente como mangabeira é outra planta brasileira que produz um látex que é possível fabricação de borracha natural, podendo ser encontrada em maior quantidade na região nordeste e centro-oeste. Seu fruto, a mangaba, é amplamente aceito no mercado alimentício, utilizado tanto para o consumo "*in natura*" quanto para a indústria de novos produtos, principalmente na produção de sucos em conserva e sorvetes. O látex extraído da mangabeira é um líquido branco de aspecto leitoso que em contato com o ar torna-se avermelhado. Em situações emergenciais, como foi durante a segunda guerra mundial, quando a quantidade de borracha natural provinda da seringueira tornou-se insuficiente para a produção mundial, a mangabeira foi também utilizada para a produção de

borracha em artefatos que requeriam menor qualidade, mas devido a sua baixa produção em relação a seringueira foi colocada em desuso pela indústria.(6,49)

CAPÍTULO 2

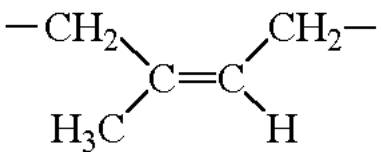
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Borracha natural

A borracha natural (BN) é um material agrícola de grande importância mundial, devido a sua variedade de aplicações em diferentes setores tais como: hospitalar, eletroeletrônicos, eletrodomésticos, autopeças, construção civil, naval, automobilística etc. A indústria pneumática consome aproximadamente três quartos da borracha produzida mundialmente. Atualmente, o Brasil contribui apenas com pouco mais de 1% da produção mundial, sendo o estado de São Paulo o maior produtor, atingindo, aproximadamente, 54% de toda produção nacional.(1)

A borracha natural apresenta propriedades únicas devido a sua estrutura e composição diferenciada, apresentando configuração do tipo cabeça-cauda, é altamente linear e possui alto peso molecular além da presença de outros componentes em menor quantidade. (8) É essencialmente composta pelo polímero poli(*cis*-1,4-isopreno), um hidrocarboneto insaturado de formula $(C_6H_8)_n$, como mostra a Figura 1, sendo que o numero de polimerização n chega ao valor aproximado de 1500. Quando a molécula encontra-se na conformação *trans* o material é cristalino não borrachoso, portanto, não apresenta as propriedades elásticas características da borracha, além de possuir uma dureza mais elevada. O peso molecular do poli(*cis*-1,4-isopreno) é da ordem de 10^6 g/mol e suas cadeias tem em media de 5 nm até 3000 nm, podendo chegar até 6.000 nm.(8,9) Possui uma alta regularidade estrutural conferindo assim alta flexibilidade das suas cadeias. (10) No que se refere às propriedades elétricas, a borracha natural é classificada como isolante elétrico, possuindo uma condutividade da ordem de 10^{-16} S/cm. (10)

Figura 1: Monômero do *cis*-1,4-isopreno



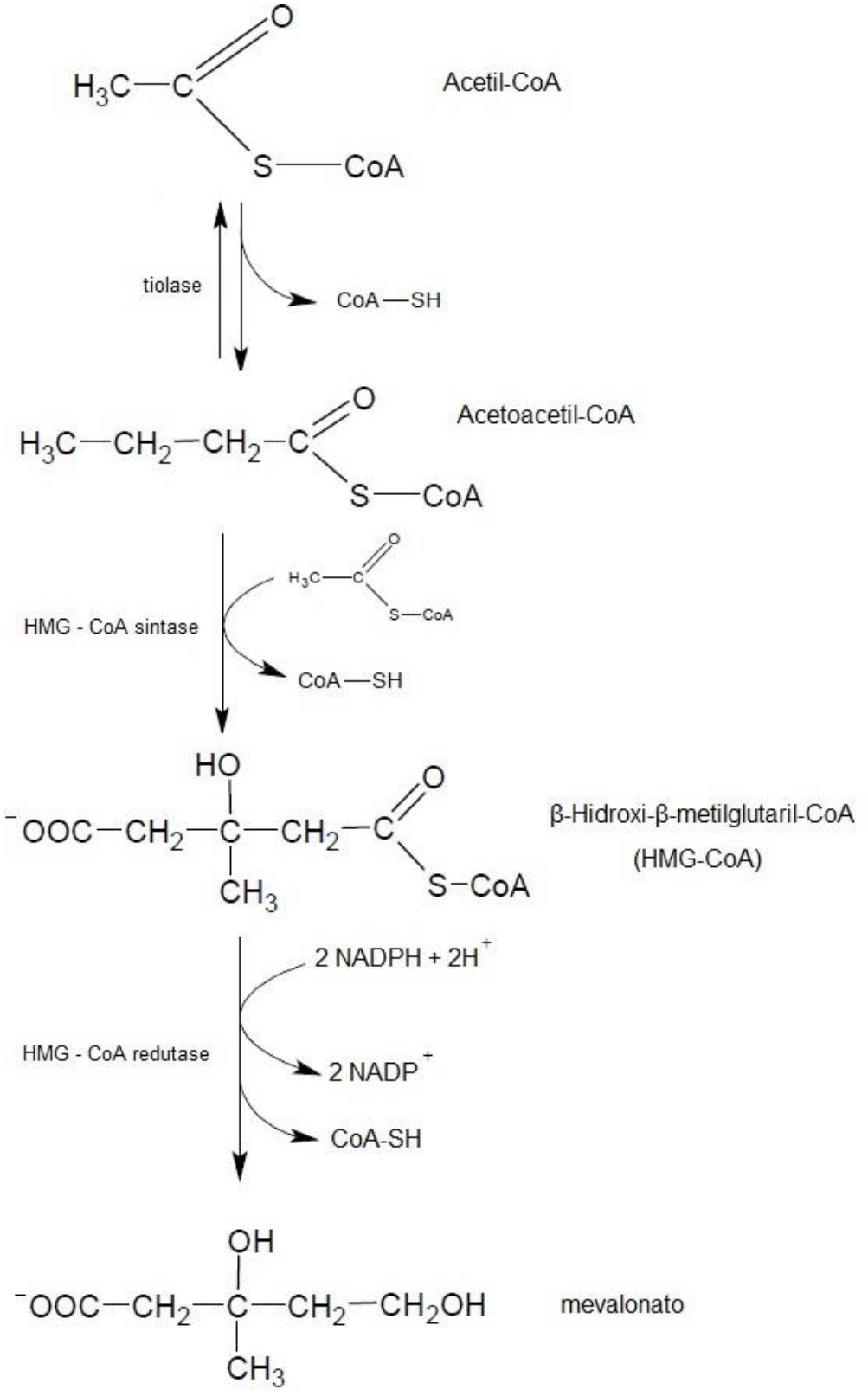
Fonte: Próprio autor.

2.1.1 Biossíntese da borracha natural.

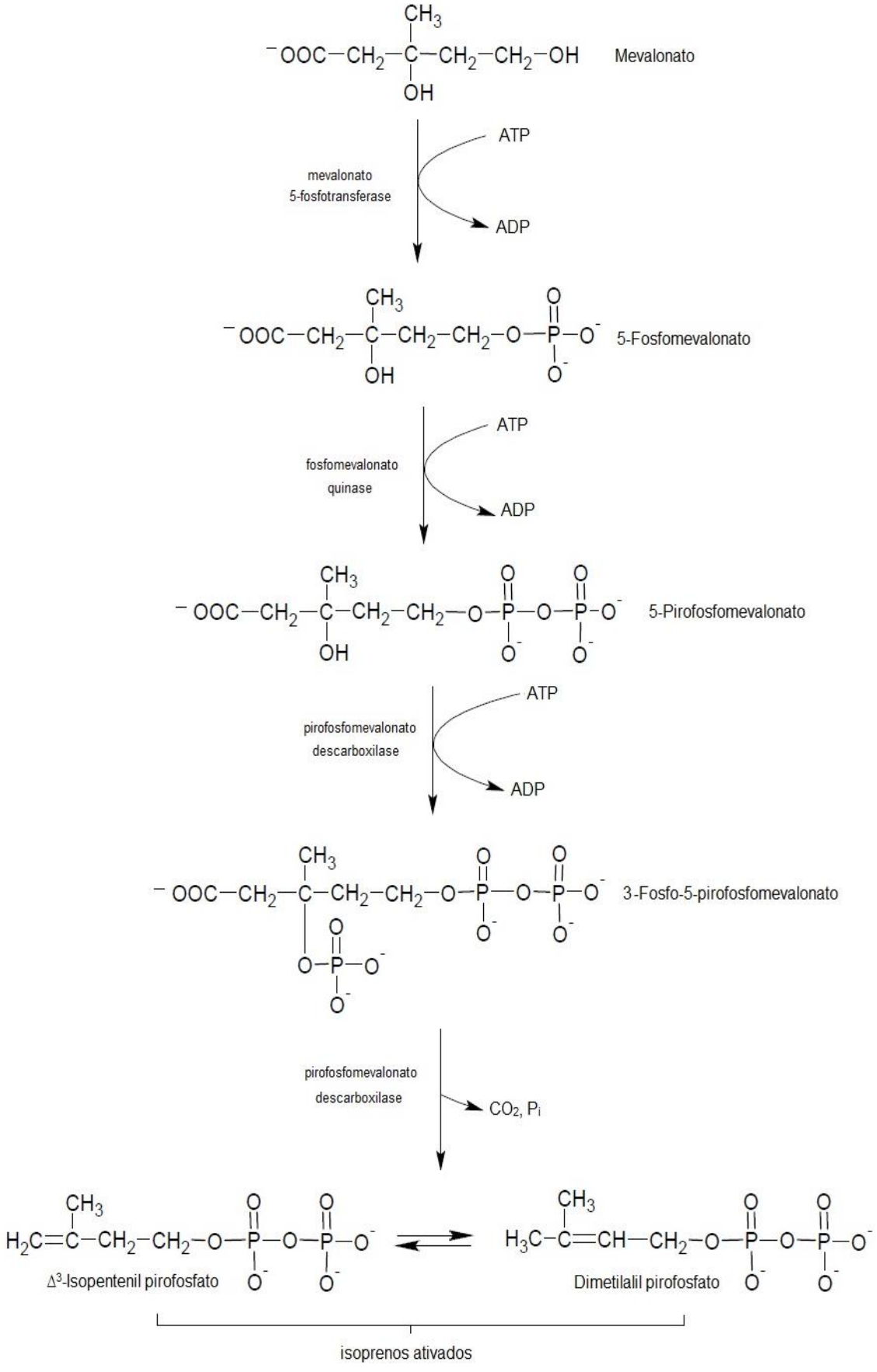
O isopreno, monômero do polisopreno, é sabido que não é o precursor da biossíntese da borracha natural, isso é demonstrado pelas seguintes razões: não há presença do isopreno isoladamente nas plantas produtoras de poli-isopreno e não há qualquer substancia que o isopreno possa ser sintetizado. (11,12)

Na Figura 2 é mostrado o processo da biossíntese do polisopreno na seringueira. O ânion acetato na forma do complexo acetilcoenzima (Acetil-CoA) age como o precursor principal da biossíntese da borracha natural, sofrendo diversas reações químicas e com a ação de enzimas, o Acetil-CoA produz o íon mevalonato (Figura 2a). Após sua formação o íon mevalonato inicia o processo de diversas fosforilações também executadas através de enzimas, por exemplo, a fosfomevalonato quinase, esse processo se estende até a formação do íon 3-fosfo-5-pirofosfomevalonato que sofre a descarboxilação e a desfosforilação produzindo os íons isopentenila pirofosfato e o dimetilalil pirofosfato (Figura 2b). A partir destes íons inicia-se o processo da polimerização de condensação, sendo a enzima rubber transferase a catalisadora da polimerização, e com eliminação dos grupos pirofosfatos até a formação da molécula de poli(*cis*-1,4-isopreno). Além da produção direta da borracha natural através dos íons isopentenila e dimetilalil pirofosfato, a produção também pode ser realizada pelos íons geranil pirofosfato (C_{10}) e farnesil pirofosfato (C_{15}), este ultimo é produzido através da reação entre os íons isopentenila pirofosfato e geranil pirofosfato (Figura 2c). Essa linha metabólica é semelhante com a utilizada por animais para a produção de esqualeno ou colesterol e também a utilizada por plantas para a formação de clorofila e carotenóides. Como os pirofosfatos que responsáveis pela polimerização do látex são todos hidrofílicos, o processo é todo realizado na superfície da partícula, onde as moléculas de borracha já produzidos serão empacotados no interior da mesma. (11-13)

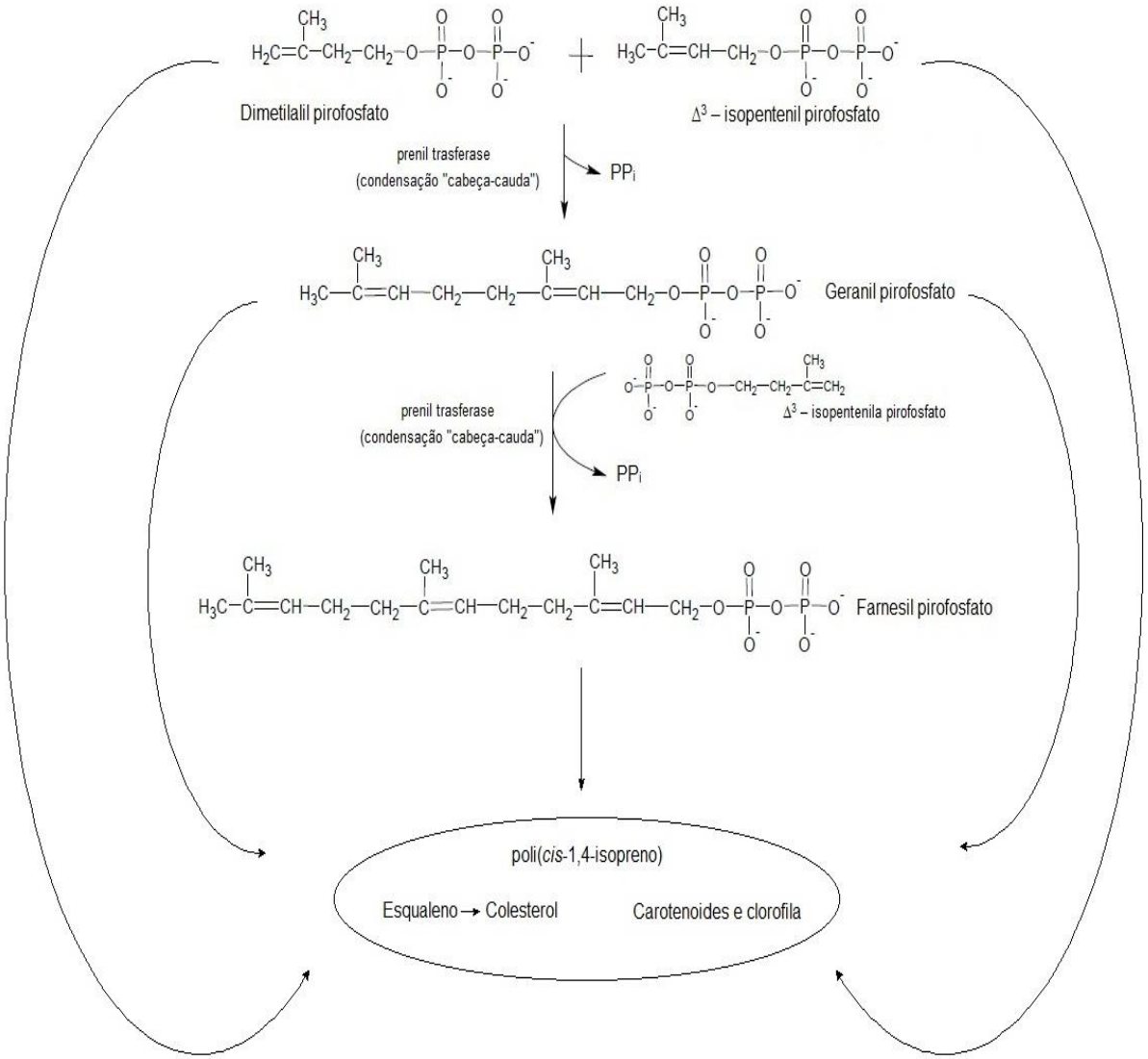
Figura 2: Biossíntese do poli(cis-1,4-isopreno). (a) produção de mevalonato; (b) produção dos isoprenos ativados; (c) produção de esqualeno.



(a)


Mevalonato
ATP
mevalonato 5-fosfotransferase
ADP
5-Fosfomevalonato
ATP
fosfomevalonato quinase
ADP
5-Pirofosfomevalonato
ATP
pirofosfomevalonato descarboxilase
ADP
3-Fosfo-5-pirofosfomevalonato
pirofosfomevalonato descarboxilase
CO2, Pi
Δ3-Isopentenil pirofosfato
Dimetilalil pirofosfato
isoprenos ativados

(b)



(c)

Fonte: Lehninger (2007). (13)[]

2.1.2 Contexto histórico

Os primeiros relatos sobre a borracha natural surgiram por documentos de P. d'Anghieria em 1525, onde diz ter visto nativos da América Central utilizando um material elástico para a produção de bolas e alguns outros utensílios. Inicialmente a fonte de extração da borracha era de uma arvore selvagem do gênero castilla ou caucho que se encontrava na região onde hoje é localizado o Peru. Charles de la Condamine foi o primeiro a realizar um estudo científico sobre esse material que conhecera em uma viagem a América do Sul em 1735. (14,15,16) O inicio da utilização da palavra "borracha" se deu em Portugal devido a uma das suas primeiras aplicações que era na fabricação de botijas para transporte de vinho, onde o material substituía excelentemente as borrachas de couro. Na Inglaterra a borracha recebeu o nome de "Índia rubber" que significa raspador ou apagador da Índia. Foi Magellan,

descendente de la Condamine quem propôs à borracha seu primeiro emprego, que foi como apagador. (15) Em 1775 o francês Fusée Aublet publicou um livro de seus estudos científicos sobre toda a flora nativa da Guiana Francesa, neste estudo ele apresenta uma arvore que produzia um liquido pastoso, e este, era utilizado por nativos como borracha, então chamou-a como *Hevea guianenses* sendo então a primeira arvore produtora de borracha nomeada cientificamente. (17)

Na Amazônia outra borracha chamava a atenção de estudiosos, sendo ela conhecida pelos habitantes do lugar como "seringa", aproveitando-se de sementes dessa espécie que chegou ao Jardim Botânico Real de Kew, em 1854, Jean Mueller von Argau estudou a arvore que era chamada popularmente de pau-seringa. Após realizar seus estudos, Jean Mueller, em 1865, publicou na *Linnaea Society of London*, um estudo onde estabeleceu o nome cientifico *Hevea brasiliensis* ao pau-seringa. (14) Conhecido algumas das suas principais propriedades, a borracha da *Hevea brasiliensis* tornou-se fonte das principais pesquisas envolvendo este tipo de material, além de iniciar sua utilização no ramo industrial, foi Macquer que continuando o trabalho de la Condamine quem, pela primeira vez, indicou um processo de fabricação de tubos flexíveis de borracha, (15) a partir daí começou a ser utilizar a borracha para a produção de gaxetas para maquinas a vapor, correias e tubos para maquinas e nos fios de telegrafo. Com isso a borracha acompanhou o crescimento do aço e do ferro durante o desenvolvimento industrial do século XIX . (15)

A borracha natural no Brasil foi uma das maiores responsáveis pelo desenvolvimento industrial, devido a sua vasta linha de aplicação e principalmente na indústria automobilística a borracha foi um dos produtos de maior importação durante metade do século XIX até o inicio do século XX, sendo que o pais detinha o monopólio sobre o produto e era na região Amazônica a principal fonte de produção nacional. Com isso o Norte do país começou a desenvolver-se e prosperar ainda mais com a ida de bancos e empresas estrangeiras para a região. (16)

Em 1876 com o contrabando de 70 mil sementes pelos ingleses, 2700 mudas foram plantadas em suas colônias asiáticas que possuíam clima parecido ao da Amazônia, elaborando melhorias para desenvolvimento dos processos de plantía, colheita e de produção em escala comercial sendo que enquanto isso o Brasil ainda produzia de forma extrativista, isso se deu a queda do domínio brasileiro na exportação de borracha natural. (15,16,18)

Em 1951 a borracha passa de um produto de exportação tornando-se um produto de importação. Nos anos 70 a produção brasileira de borracha natural permaneceu praticamente estagnada, atingindo um valor em torno de 24 mil toneladas/ano sendo que participava em

quase 70% do consumo nacional. Nos anos de 1980 até 1985 alcançou o valor de 40 mil toneladas/ano, onde a partir de 1986 esse valor começa a decair drasticamente chegando em 1992 ao valor de 26 mil toneladas/ano e com isso atingia somente 24% da demanda nacional. (19,20)

2.2 Borracha natural na atualidade.

Mundialmente a borracha natural continua crescendo em valor e função tecnológica podendo ser visto através dos valores da produção mundial da borracha em 2010, chegando no total de 10,200 mil toneladas produzidas, sendo o seu consumo de aproximadamente 10,700 mil toneladas. A borracha vem sendo utilizada em mais de 50 mil produtos, sendo que quando coletado 90% do látex é coagulado para ser comercializado sob a forma de fardos, mantas ou placas e os outros 10% permanecem em forma de liquido cuja principal aplicação é a área de saúde, onde são confeccionados artefatos que entrarão em contato com a superfície humana. Portanto, as aplicações gerais da borracha são como adesivos, luvas descartáveis, materiais cirúrgicos, pisos, revestimentos, preservativos, impermeabilização de fios e tubos, no setor têxtil e muitos outros, sendo o principal consumidor a indústria automobilística através da produção de artefatos pneumáticos. (11,14,16)

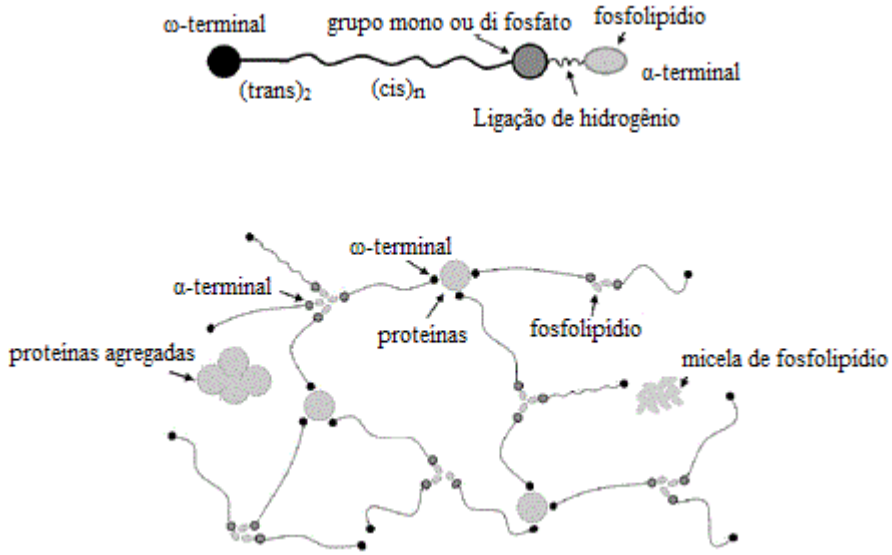
Atualmente, o Brasil importa a cifra de pouco mais de 50% da borracha natural consumida no país e contribui apenas com pouco mais de 1% da produção mundial sendo o estado de São Paulo o maior produtor, atingindo aproximadamente 54% de toda produção nacional. (1)

2.3 Látex de borracha natural

O látex da borracha natural pode ser encontrada em cerca de 2500 espécies diferentes de plantas, sendo que sua principal fonte é a *Hevea brasiliensis* (seringueira) com aproximadamente 99% da produção total. A guaiule ou *Parthenium argentatum*, a maniçoba ou *Manihot glaziovvi* e também a *Hancornia speciosa Gomes* conhecida como mangabeira, são outras fontes importantes para a obtenção do látex. (20) O látex encontra-se em minúsculos vasos laticíferos no córtex interno da planta formando um feixe helicoidal ascendente, estes os quais estão localizados abaixo do córtex externo, sendo a borracha localizada nas partículas de borracha citoplasmática. (11,21,22)

É constituído em sua grande maioria por três diferentes tipos de partículas negativamente carregadas suspensas em um soro, que juntos tornam o látex um sistema polidisperso mantendo as características coloidais. As partículas principais são as partículas de borracha, os lutóides e os complexos de Frey-Wyssling. (20,21,23) As partículas de borracha são compostas por varias cadeias de hidrocarbonetos do tipo polisopreno com configuração estrutural cabeça-cauda, compostas por uma repetição de milhares de unidades do monômero *cis*-1,4-isopreno e nas extremidades duas unidades de *trans*-1,4-isopreno com dois grupos terminais α e ω assim como mostra a Figura 3. (24,25)

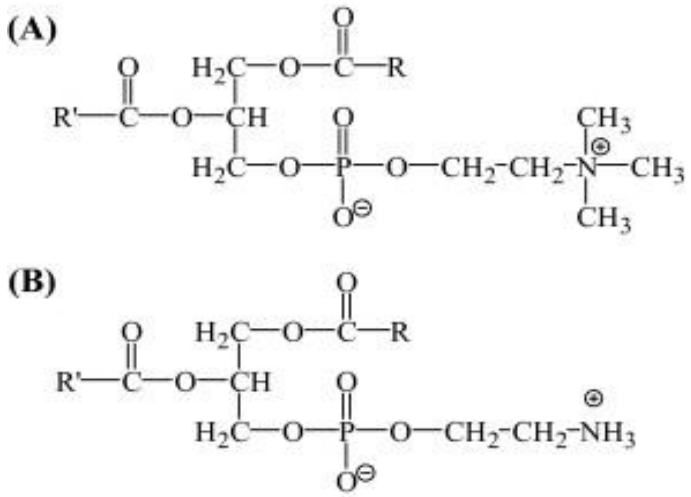
Figura 3: Estrutura da cadeia da borracha.



Fonte: Gonzalez (2010) (22)

Os grupos α são constituídos por unidades mono ou difosfato ligados a fosfolipídios que são principalmente os α-fosfatidilcolina e fosfatidiletanolamina, que atuam como protetor na estabilização do terminal fosfato, na Figura 4 esta demonstrada a estrutura química dos dois principais fosfolipídios presentes na borracha natural.

Figura 4: Estrutura dos fosfolipídios mais encontrados no látex de BN, (A) α-fosfatidilcolina e (B) fosfatidiletanolamina, onde R e R' são longas cadeias alquilas.

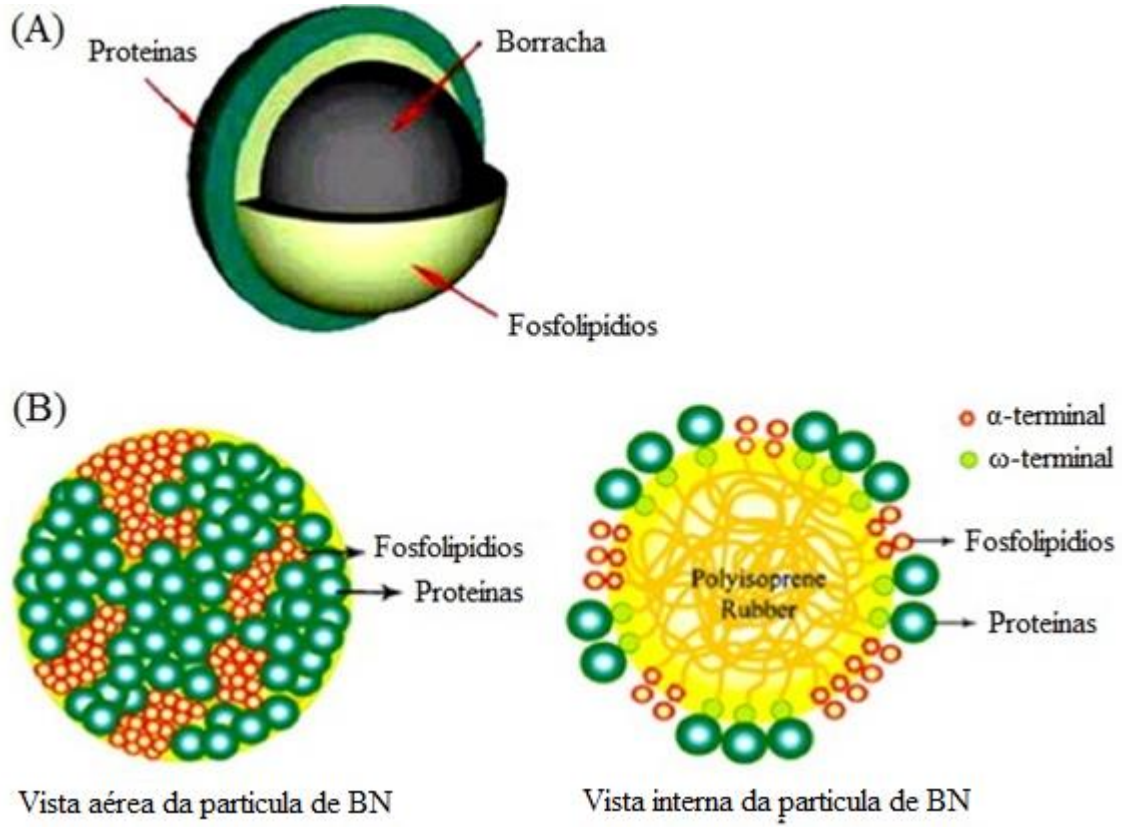


Fonte: Nawamawata (2011) (26)

O grupo ω é constituído de um dimetilalil modificado e ligado a grupos funcionais que interagem com as proteínas formando ligações cruzadas resultantes de ligações de hidrogênio. [28,29] As partículas de borracha também estão associadas com outros grupos químicos como triglicerídeos, esteróis e outros lipídios integradas aos fosfolipídios, α-fosfatidilcolina e fosfatidiletanolamina. (29,30)

As partículas de borracha são geralmente esféricas, embora em grandes casos esse formato pode variar e ser encontrado em forma de pera, isso acontece em diferentes clones da seringueira. (31)] Seu diâmetro varia de 5,0 a 3.000 nm, sendo que para maioria delas se encontram na faixa de 6000 nm. (32) Na Figura 5 esta apresentado o modelo atual da partícula de borracha, sendo que elas são envolvidas por uma camada interna de fosfolipídios e outra externa de proteínas, que confere carga negativa a partícula, mostra também um novo modelo proposto considerando os grupos terminais α e ω ligados com os fosfolipídios e proteínas respectivamente.

Figura 5: Esquema de partículas de borracha, (A) modelo atual, (B) modelo proposto considerando a ligação entre os grupos terminais com as proteínas e fosfolipídios.



Fonte: Nawamawata (2011). (26)

Como citado anteriormente, no látex há além da partícula de borracha os lutóides e o complexo Frey-Wyssling, sendo que os lutóides são o segundo grupo mais importante do látex, são constituídos de proteínas com ação floculante muita rápida sobre as partículas de borracha, fosfolipídios e sais minerais em forma de cátions, como o cálcio, o magnésio, potássio e cobre. A heveina é a principal proteína dos lutóides, onde é altamente solúvel em agua e possui alto teor de enxofre. Por ultimo os complexos Frey-Wyssling que são constituídos de carotenóides e lipídios, o que confere a coloração amarelada ao látex e acredita-se que possui função vital no metabolismo da biossíntese do látex. (33,34)

Além das partículas de borracha as camadas lipoproteicas e a água que é o maior constituinte do látex com cerca de 50 a 70% w/v, há substâncias solúveis chamadas de não-borracha que são os aminoácidos, sais inorgânicos, ácidos nucléicos, carboidratos, ácidos graxos, etc. A maioria destas substâncias é extraída por centrifugação a alta velocidade, permanecendo somente as proteínas e os lipídeos quimicamente ligados ao polímero. (35)

Para evitar a coagulação do látex, geralmente, utiliza-se a amônia, sendo o principal objetivo promover a hidrolise das proteínas onde há a formação de polipeptídios e aminoácidos, sendo o processo lento e muitas vezes nem ocorrendo, e a hidrolise dos lipídeos formando substancias como glicerol, ânions carboxilatos de cadeia longa, ânions fosfatos e bases orgânicas, processo esse mais eficiente que o anterior. O látex estabilizado com a amônia nada mais é do que as partículas de borracha envoltas com uma camada proteica e ácidos graxos de diferentes composições que se alteram com o envelhecimento do látex. (33,34. Portanto, o látex torna-se menos reativo após a adição de amônia devido aos grupos polares das proteínas e dos ácidos graxos que estão orientados para a fase aquosa e as cadeias apolares orientadas para a borracha, neutralizando a partícula. (36)

Devido a interação realizada pelas proteínas, fosfolipídios e as partículas não-borracha com os grupos terminais ω e α das cadeias poliméricas, ocorre a formação de partículas reticuladas, formando uma fase chamada fase gel além de também uma fase solúvel. Essa fase influenciará diretamente nas propriedades da borracha crua ou vulcanizada, sendo que possui a tensão mais elevada e correspondentemente uma baixa taxa de relaxação. (37)

A fase gel é caracterizada pela formação da alta quantidade de ramificações e certo número de ligações cruzadas entre a cadeia polimérica e as partículas não-borracha de alto peso molecular, por exemplo as proteínas. É possível a extração dessa fase gel envolvendo um solvente, pois fase solúvel ira dissolver em presença desse solvente e a fase gel intumesce e não dissolve. (38,39) Estudos realizados por Tangpakdee e Tanaka (40) mostraram que o látex estabilizado com amônia apresentou uma menor fase gel do que o látex recém coletado. Os autores adicionaram uma baixa concentração de etanol (1 a 2%) no toluol e observaram que o conteúdo do gel diminui, indicando que ocorreu uma reação de transesterificação e que devido a isso as ramificações formaram moléculas lineares. Através dos resultados obtidos foi possível sugerir que as ramificações e as ligações cruzadas presentes na fase gel são compostas por dois tipos de ligações, pela agregação ou associação de proteínas ou oligopeptídios e outro pelas ligações éster. (39)

2.4 Seringueira

A *Hevea brasiliensis*, conhecida popularmente como seringueira e nativa da região amazônica, é a espécie mais alta e importante do gênero Hevea e da família Euphorbiaceae, com crescimento rápido, podendo chegar a 50 metros quando esta em sua região de origem.

Normalmente em seringais chegam a atingir em torno de 25 metros, essa diferença se dá devido ao processo de sangria realizada na seringueira pra obtenção do seu látex, que é o principal do cultivo. (5,41)

Possui um tronco estreito com casca geralmente acinzentada e razoavelmente lisa, flores assexuais amarelas e pequenas, folhas pecioladas e repartidas em três folíolos, e frutos contendo três sementes. (5,41) As sementes da seringueira são geralmente grandes, normalmente pesando de 3,5 a 6,0 g com formato oval e superfície achatada, apresenta coloração marrom brilhante, sendo possível a identificação da arvore origem ou do clone matriz, através de detalhes característicos no fruto. (1)

O plantio da seringueira é favorável no inicio da estação das aguas utilizando mudas de raiz nua para evitar a formação de bolsões de ar, o ideal é haja um espaçamento de aproximadamente 3 metros entre as arvores e 7 metros entre as linhas de plantação. O solo deve se manter em nível e vegetado para evitar a erosão. (1) A Figura 6 mostra uma plantação de seringueiras com o espaçamento desejado.

Para que ocorra a evolução na produção de látex da seringueira, estratégias envolvendo melhorias genética estão sendo elaboradas através de estudos envolvendo clones de diferentes espécies de seringueira. O clone é formado por plantas obtidas da propagação de uma planta matriz, geralmente por enxertia, sendo que todas as arvores do mesmo clone possuem a mesma constituição genética, isso possibilita o desenvolvimento de características importantes e também o controle para uma maior produtividade. Os nomes de cada clone geralmente é formado pelas siglas da instituição de origem seguido por um numero de serie designado pelo melhorista responsável. (42,43) Atualmente existe em torno de 17 diferentes clones com alguma importância comercial, sendo o clone produzido pelo Rubber Research Institute of Malaysia de serie numero 600 (RRIM 600) o clone com maior aceitação no mercado, devido principalmente a sua alta produtividade. (1)

Figura 6: Plantação de seringueiras.

Fonte: Hevea Brasil (2012). (42)

2.5 Mangabeira

A *Hancornia speciosa Gomes*, ou mangabeira, é uma planta lactescente pertencente à família Apocinaceae, com porte variando entre 3 a 7 metros podendo chegar até 15 metros. Sua raiz é pivotante profunda e toda a planta exsuda látex de cor branca ou róseo-pálida. Possui folha simples, oposta, oval ou lanceolada, peciolada, glabra ou não, de consistência coriácea. Suas flores são hipocrateriformes, com um tubo floral relativamente longo e estreito, de coloração branca, campanuladas e aromáticas. O fruto possui um número de sementes variável com coloração amarela as vezes esverdeada e com ligeira pigmentação avermelhada. As sementes, recalcitrantes, são discóides, achatadas, de coloração castanho-claro e rugosas, com hilo central. (44,45) Florescem mais intensamente entre os meses de agosto a outubro, durante o período de seca no Nordeste, e o amadurecimento dos seus frutos ocorrem nos meses de verão, em janeiro, fevereiro e março. (46) Na Figura 7 é mostrada mangabeiras da Fazenda de Ensino e Pesquisa da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira.

Figura 7: Foto de arvores de mangabeiras plantadas na Fazenda de Ensino e Pesquisa da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira.

Fonte: Camilo (2005). (10)

A mangabeira é encontrada em varias regiões do Brasil, desde os Tabuleiros Costeiros e Baixadas Litorâneas do Nordeste, onde é mais abundante, até os cerrados das regiões Centro-Oeste, Norte e Sudeste. A maioria da mangabeira produzida no país é através do extrativismo, não existindo ainda um numero interessante de pomares organizados para a exploração.(44-47)

Seu fruto, a mangaba, é o principal interesse econômico da cultura, possui alta aceitação no mercado alimentício, sendo utilizado tanto para o consumo "*in natura*" quanto para a produção de sucos naturais e concentrados, geleias, doces e sorvete. (46-48) A mangaba possui um alto teor de acido ascórbico chegando a 139 mg/100 g de polpa, colocando-a entre os frutos ricos em vitamina C. (46)

O látex da mangabeira é obtido pelo método de sangria com corte em espiral no caule da arvore como feito na seringueira. O seu látex é um líquido branco de aspecto leitoso, assim como o da seringueira, que em contato com o ar torna-se avermelhado. Seu látex também é

constituído basicamente de poli(*cis*-1,4-isopreno) e agua, possui também aproximadamente 6% m/v de substâncias não borracha: como aminoácidos, sais inorgânicos, ácidos nucléicos e graxos, lipídeos, proteínas e carboidratos, portanto é adequado à produção de borracha. O látex também é usado tradicionalmente na medicina popular contra diversos males como, problemas relacionados à circulação sanguínea, tuberculose, ulcera e herpes. (49-50)

A quantidade de borracha seca varia de acordo com a época do ano, mas normalmente é sempre superior a 25% w/v. (50-52). Devido ao domínio da seringueira, o látex obtido da mangabeira atualmente não é utilizado comercialmente para a produção de borracha, mas em situações emergenciais, como foi durante a segunda guerra mundial, houve grande exportação desse produto. (52).

Na literatura encontram-se poucos trabalhos relacionado ao estudo do látex da mangabeira [48-52] e da qualidade de sua borracha para aplicação comercial. Em um ensaio de tensão-deformação feito por Marinho et al, (51) uma tensão de ruptura de 7,3 MPa foi encontrada para filmes da borracha obtido do látex puro da mangabeira, este resultado é próximo ao encontrado para a borracha obtida produzida pela seringueira.

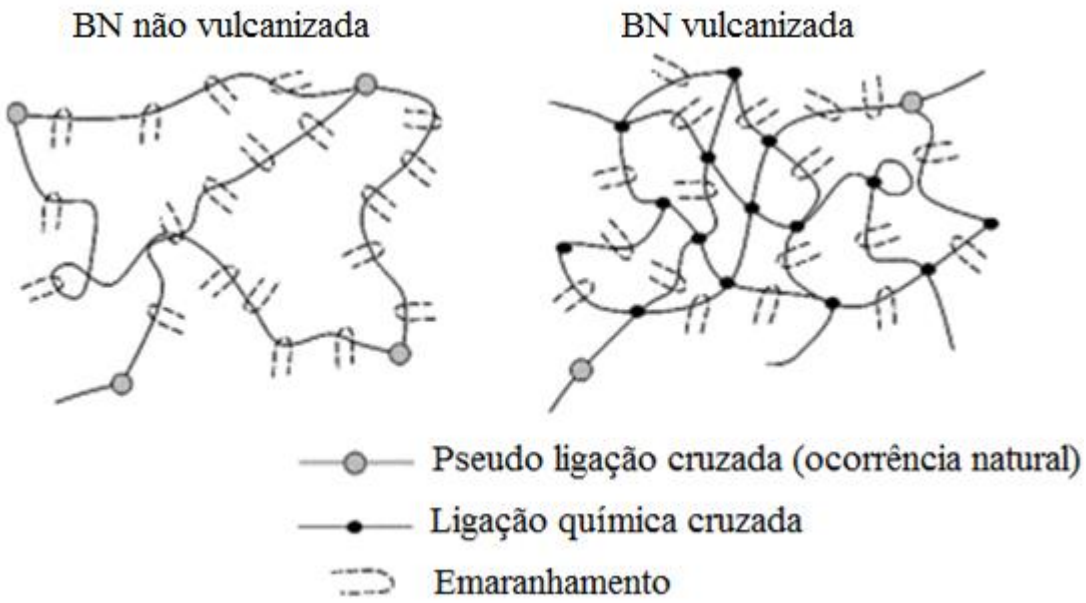
A borracha obtida da Mangabeira tem as propriedades dentro dos padrões exigidos pelas indústrias dentre elas um PRI médio de 64% e nitrogênio 0,065 %. (49) Possui também, uma temperatura da transição vítrea e condutividade elétrica similar a da borracha da seringueira (-62°C). (2) A borracha se encontra em forma de partículas com tamanho predominante na faixa de 1000 nm (49) como no látex da seringueira. A quantidade de proteínas no látex da mangabeira (1.900 μg/g) (49) é significantemente inferior ao do látex da seringueira (32.300 μg/g) o que pode ser a causa da menor estabilidade térmica da borracha da mangabeira quando comparada a da seringueira. (50)

2.6 Vulcanização do látex.

Para muitas aplicações, a borracha natural crua não é um produto viável industrialmente, pois é pegajosa à temperatura ambiente e degrada com intempéries. Suas propriedades mecânicas e de degradação são grandemente melhoradas com a vulcanização e uso de aditivos. A vulcanização é o processo de formação de ligações químicas cruzadas entre as cadeias poliméricas da borracha, formando uma rede tridimensional de ligações covalentes, intermoleculares e intramoleculares. (53,54) Na Figura 8 esta mostrado um esquema para o emaranhamento da borracha natural não vulcanizada e outro para a borracha vulcanizada. De inicio a palavra vulcanização era utilizada apenas para o processo utilizando enxofre como

agente vulcanizante, mas atualmente o termo também é utilizado para os processos mais modernos sem a utilização de enxofre, assim como no processo de vulcanização utilizando raios ionizantes. (1,53,55)

Figura 8: Esquema do emaranhamento para borracha natural não-vulcanizada e vulcanizada.



Fonte: Amnuaypornsr (2012) (28)

2.6.1 Contexto histórico

Na década de 40, Charles Goodyear nos Estados Unidos e, praticamente ao mesmo tempo, na Inglaterra Thomas Hancok, ambos desenvolveram um processo que consistia em misturar certa quantidade de enxofre na borracha natural e posteriormente aquece-los. Analisaram que quando a borracha passava por esse processo ela apresentava uma grande melhora nas propriedades químicas e físicas comparada com a borracha sem a vulcanização. (54,56) O material apresentava maior resistência a solventes e ataques químicos, aumentava a resistência mecânica e a elasticidade, além de minimizar a deformação permanente à compressão e a sensibilidade térmica, não amolecendo com o calor e não congelando ao contato de baixa temperatura. (54,57)

Em 1906 que o químico Karl Oenslager conseguiu perceber o efeito positivo que a anilina produzia quando adicionada ao processo da vulcanização. Com a adição da anilina a borracha não necessitava ser exposta a situações criticas, como: altas temperaturas, longo tempo de vulcanização e alta quantidade de enxofre na formulação. O resultado foi a redução

do afloramento do enxofre, maior resistência ao envelhecimento, artefatos com cores diferentes poderiam ser produzidos necessitando somente à adição de pigmentos desejados, e com a adição de negro de fumo e outras cargas as propriedades físicas da borracha foram melhoradas sem grande diferença no tempo de cura. (28) Apesar de Oenslager publicar o seu trabalho apenas depois da Primeira Guerra Mundial e a primeira patente para acelerador orgânico ter sido desenvolvida pela Bayer através dos químicos alemães William Wolfgang e Walter Oswald onde, testando bases orgânicas (aminas alifáticas, cicloalifáticas e hetero cíclicas) visando a antioxidação observaram um grande aumento na velocidade de vulcanização, a anilina foi considerada o primeiro acelerador orgânico. (53,57,58) Devido ao alto teor toxicológico da anilina, Oenslager substituiu seus estudos pela tiocarbanilida. (53,58)

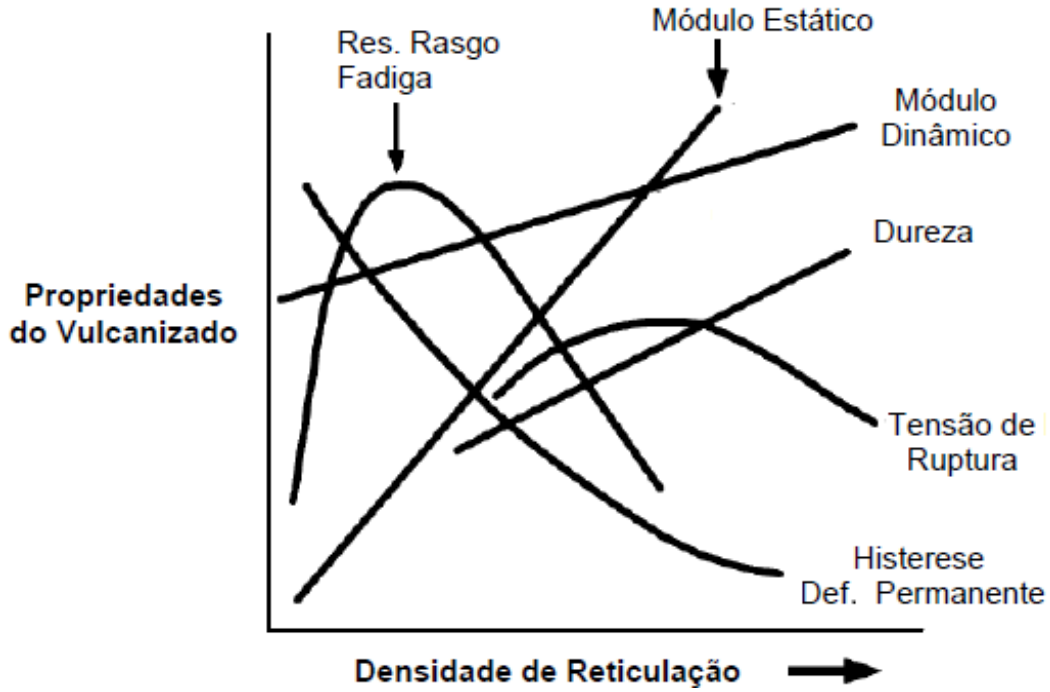
Aceleradores a base de guanidinas foram o primeiro grupo de produtos que teve relevância histórica, sendo que no inicio era largamente utilizado e ainda hoje é usado na indústria, principalmente como acelerador secundário. O grupo dos ditiocarbamatos foi utilizado a partir de 1918, aumentando a velocidade de vulcanização e isso ocasionava falhas de processo e perda de processabilidade. Devido a esses problemas foi desenvolvido através dos ditiocarbamatos um importante grupo de aceleradores, os sulfetos de tiuram. Em 1920 químicos americanos e italianos foram responsáveis pelo desenvolvimento de um dos grupos de aceleradores de maior importância cientifica e industrial até aquele momento, aceleradores a base de mercaptobenzotiazol (MBT), possuem vantagens funcionais sobre os ditiocarbamatos além de possuírem a possibilidade do controle do tempo de inicio da vulcanização. Foi através dos MBT que foi desenvolvida os aceleradores que possivelmente são os de maior consumo atualmente no mundo, as sulfenamidas, que possuem ainda um controle do tempo de inicio de vulcanização. (54,57,59)

Além dos aceleradores, outro importante fator para o desenvolvimento da vulcanização foi a descoberta do efeito do oxido de zinco em conjunto com ácidos graxos, geralmente, estearina. O ZnO age em vários fatores da vulcanização, como ativador dos aceleradores orgânicos, catalizador da reação de formação de precursores no processo, além de ocasionar melhorias nas propriedades do material como resistência a abrasão, nas propriedades dinâmicas e resistência ao envelhecimento, tornando-se imprescindível sua presença em formulações de borracha. (56,60)

2.6.2 Propriedades da borracha vulcanizada

As propriedades finais do vulcanizado são proporcionalmente dependentes da densidade e natureza das ligações cruzadas formadas pela vulcanização, sendo assim deve haver controle sobre alguns fatores pertinentes do processo, como por exemplo, os produtos utilizados (enxofre, aceleradores, ativadores, aditivos, cargas), o tempo do processo e a temperatura empregada. Na Figura 9 esta relacionando algumas propriedades da BN com a densidade de ligação cruzada.

Figura 9: Propriedades da BN vulcanizada em relação a densidade de ligação cruzada.



Fonte: Sperling (2006). (60)

Observa-se que há um aumento continuo dos módulos estático e dinâmico e da dureza conforme o aumento das ligações cruzadas. O módulo dinâmico é uma composição entre as respostas elásticas e viscosas do material, sendo que o modulo estático é medido apenas pelo resultado elástico. As ligações cruzadas alteram o comportamento viscoso ou plástico do material para um estado elástico, por isso o modulo estático é maior que o dinâmico. A dureza é proporcional ao numero das ligações cruzadas, ou seja, é diretamente afetada com a quantidade de enxofre. (61,63)

Para as propriedades como a resistência a rasgo, fadiga e tensão de ruptura há um valor ótimo para o acréscimo de ligações, já para a histerese e para deformação permanente, com o aumento das ligações estas sofrem uma queda característica para materiais vulcanizados. (56)

Com o aumento do numero de ligações cruzadas, as cadeias poliméricas aumentam seu tamanho e seu emaranhamento, fazendo que elas suportem maior carga e tensão aplicada, o valor ótimo é encontrado devido a alteração da mobilidade entre as cadeias, elas se realinham em resposta a uma tensão aplicada resultando em uma quantidade ótima de tensão de ruptura, rasgo e fadiga. (62)

2.6.3 Tipos de ligação

A natureza das ligações cruzadas, ou seja, o tipo de ligação sulfídica formada pela vulcanização também é outro fator determinante nas propriedades apresentadas anteriormente, sendo que as ligações variam praticamente de acordo com a quantidade de enxofre presente nelas, podendo ser monossulfídicas, dissulfídicas e polissulfídicas. As ligações chamadas de monossulfídicas (–C–S–C–) ocorrem quando somente um átomo de enxofre forma a ligação cruzada das cadeias poliméricas, para a ligação dissulfídica (–C–S–S–C–) há a presença de dois átomos formando a ligação cruzada e finalmente na ligação polissulfídica (–C–Sx–C–) há a presença de mais de dois átomos formando a ligação. As diferentes ligações sulfídicas apresentam características próprias e diferentes valores de energia necessária para suas formações, assim como monstra a Tabela 1. (64).

Tabela 1: Energia de ligação para os diferentes tipos de ligação cruzada. (64)

Tipo de ligação cruzada	**Energia de ligação (KJ mol^{-1})**
Monossulfídicas (–C–S–C–)	285
Dissulfídica (–C–S–S–C–)	267
Polissulfídica (–C–Sx–C–)	< 267

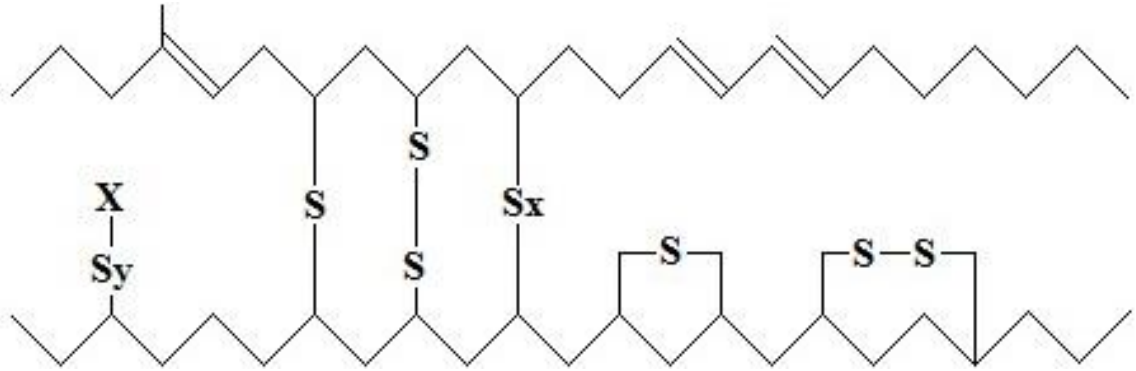
As ligações monossulfídicas e dissulfídicas são ligações de enxofre termicamente fortes, são conhecidas como sendo incapazes de troca, rearranjo ou ruptura para aliviar a tensão mecânica sem quebra da cadeia principal. Ligações polissulfídicas, por outro lado, são capazes de rearranjar-se sob tensão através de quebra ou rearranjo, o que é, em parte, associado à alta resistência mecânica. (63,64)

Quando se trata de mobilidade, também há diferença entre as diferentes ligações cruzadas, as ligação -C–C- da cadeia polimérica possuem uma rotação extremamente limitada, para as ligações -C–S–C- já apresenta uma maior capacidade de rotação, nas

ligações -C–S–S–C- aumenta a rotação e os movimentos lineares ainda não restringidos, diferentemente para as ligações -C–Sx–C- que apresentam liberdade de rotação e altos movimentos lineares devido a presença de pontes sulfídicas. (63,64)

A Figura 10 apresenta um esquema da possível estrutura da BN após o processo completo de vulcanização com a formação das ligações cruzadas. Nota-se a presença de ligações em que não há interação entre as diferentes cadeias de isopreno, essas ligações podem formar ciclos dentro da mesma cadeia e ligações com fragmentos de aceleradores ou outros aditivos utilizadas na vulcanização. As ligações cíclicas intramoleculares são grandes responsáveis pelo processo de envelhecimento da borracha, pois são termicamente mais fracas e sofrem inúmeras reações químicas ao longo do tempo, fazendo a borracha perder suas características iniciais. As ligações de enxofre com fragmentos (–Sy–X–) apresentadas são formadas possivelmente por um processo incompleto realizado durante a reação da vulcanização, veremos isso mais adiante, e são responsáveis pela inibição da ligação cruzada completa. (56)

Figura 10: Esquema da estrutura da BN após a formação das ligações cruzadas, onde X são fragmentos de aceleradores ou outros aditivos da vulcanização.



Fonte: Sánchez (2006). (64)

2.6.4 Sistemas de vulcanização

Um dos fatores mais importante para o controle da natureza das ligações cruzadas é a razão entre as quantidades de enxofre e acelerador utilizados em uma formulação elastomérica, sendo que ao longo dos anos foram desenvolvidos três diferentes sistemas padrões dessa relação e foram chamados de sistemas de vulcanização. São classificados como Sistema Eficiente (EV), Sistema Semi-Eficiente (SEV) e Sistema Convencional (CV). (63,65)

- **Sistema Eficiente (EV) -** utiliza alta quantidade de acelerador (entre 2,0 a 6,0 phr) e relativamente baixa quantidade de enxofre (0,3 a 1 phr). Esse sistema induz principalmente a formação de ligações mono e dissulfídicas que aumentam a resistência ao envelhecimento térmico e reduz o tempo de vulcanização. Há também a formação de ligações polissulfídicas, mas estas são apresentadas com um valor muito inferior as outras.

- **Sistema Semi-Eficiente (SEV) -** utiliza um teor de enxofre entre 1,0 a 2,0 phr e de acelerador entre 1,0 a 2,5phr. Este sistema apresenta maior numero de ligações mono e dissulfídicas do que ligações polissulfídicas, mas diferentemente do EV nesse sistema as ligações polissulfídicas são mais elevadas.

- **Sistema Convencional (CV) -** utiliza menor teor de acelerador (0,5 a 1,0phr), e maiores teores de enxofre (2,0 a 3,5phr). Neste caso há predominantemente ligações polissulfídicas. A vantagem deste sistema é que ocorre uma melhora principalmente nas propriedades mecânicas, ocasionada pela maior densidade de ligações cruzadas do vulcanizado devido a maior quantidade de enxofre empregada. A desvantagem do sistema CV é que o vulcanizado sofre queda em suas propriedades finais após o tempo, ou seja, tem sua resistência ao envelhecimento prejudicada.

2.6.5 Processo da vulcanização

Mesmo depois de anos utilizando a vulcanização, até hoje o estudo do processo de vulcanização continua sendo foco principal de vários estudos. Hoje a ideia principal é elaborar um esquema onde possa explicar a utilização de um sistema binário de aceleradores visando o comportamento sinérgico de ambos, observado através da combinação das melhores propriedades no sistema combinado. (66)

O esquema proposto para a vulcanização com apenas um acelerador ocorre conforme o esquema apresentado na Figura 11 e descrito logo abaixo. (66-69)

O primeiro passo é a formação de um complexo de acelerador ativo (Ac-Zn-Ac), através da reação do acelerador e do ativador, com a presença de ZnO solúvel em água;

$$2\ Ac + ZnO \rightarrow Ac\text{-}Zn\text{-}Ac$$

O complexo Ac-Zn-Ac reage em seguida com o enxofre elementar (S8) para formar um agente sulfurante ativo (Ac-Sx-Zn-Sy-Ac). Um dos mecanismos da fissão de um anel S8 é devido ao ataque de átomos nucleofílicos dos complexos de acelerador ativo;

$$\text{Ac-Zn-Ac} + \text{S8} \rightarrow \text{Ac-Sx-Zn-Sy-Ac}$$

Em seguida este agente sulfurante ativo reage com sítios insaturados, em particular, um carbono alílico na cadeia de borracha, de modo a formar um precursor de reticulação constituído por um grupo polissulfídico terminada com um fragmento pendente da molécula do acelerador ligado à cadeia de borracha (R-Sx-Ac).

$$\text{(Ac-Sx-Zn-Sy-Ac)} + \text{RH} \rightarrow \text{(R-Sx-Ac)} + \text{(H-Zn-Sy-Ac)} \qquad (x>4)$$

Estes precursores de reticulação subsequentemente reagem com sítios adicionais insaturados de outra cadeia de borracha, o que resulta em ligações cruzadas polissulfídicas (R-Sz-R) com z > 4. Neste período existem reações laterais, onde observar a formação de grupos monossulfídicas pendentes e sulfetos de zinco, o que ajuda na não formação de ligações cruzadas; Nota-se que essas reações não são dependentes somente da temperatura, mas do tipo de acelerador e da sua concentração.

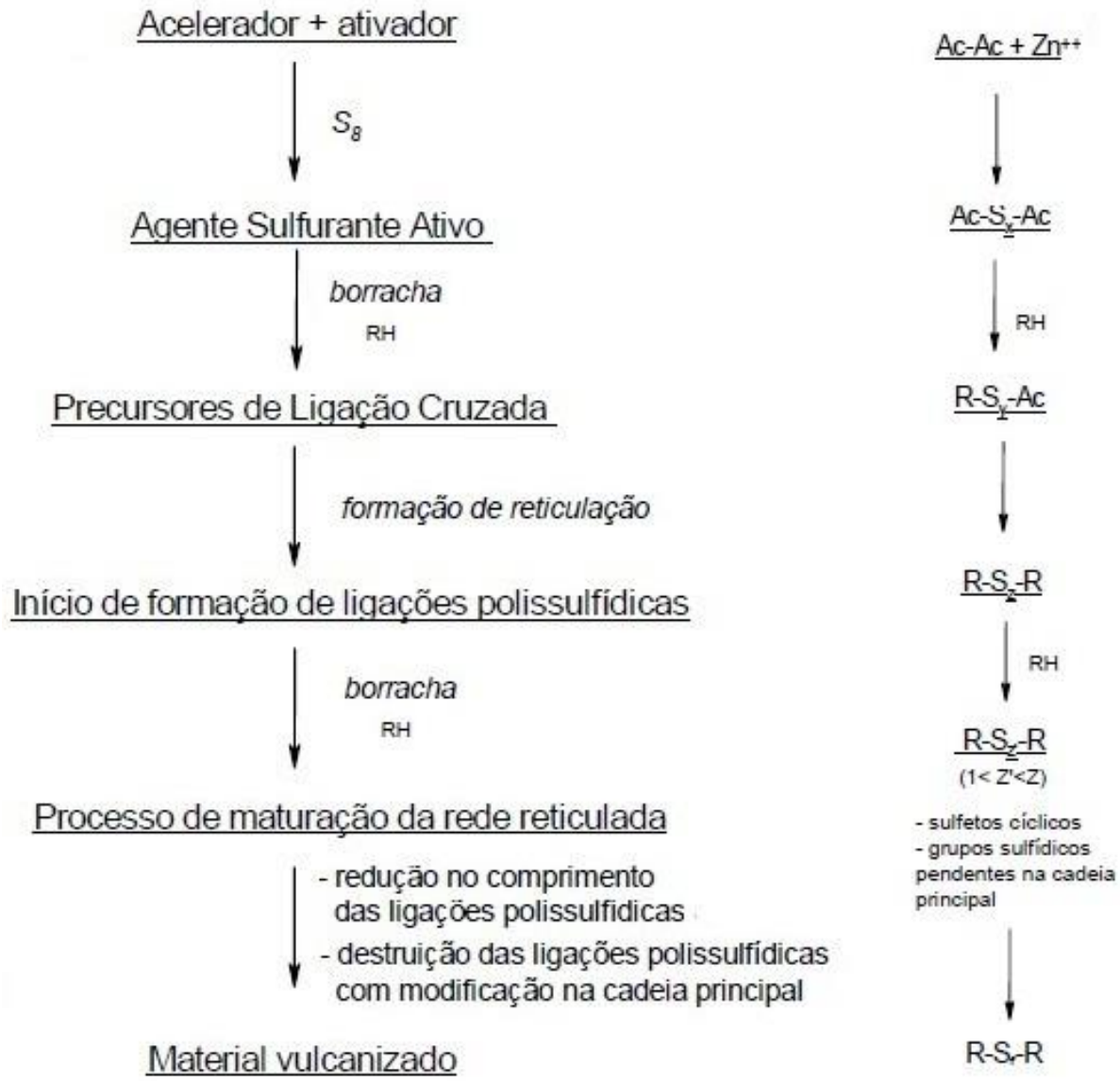
$$\text{(R-Sx-Ac)} + \text{RH} \rightarrow \text{(R-Sz-R)} \qquad (z>4)$$

As ligações cruzadas polissulfídicas longas podem, eventualmente, ao longo do tempo da vulcanização dessulfurizar para formar ligações cruzadas mais curtas, ou degradam a sulfuretos cíclicos ou modificam a cadeia principal o que pode causar a deterioração a longo prazo (reversão) de propriedades de vulcanizado.

$$\text{(R-Sz-R)} \rightarrow \text{(R-Sz'-R)} + \text{(R-S}_2\text{-R)} + \text{(R-S-R)} \qquad (z'>2)$$

A complexidade, devido ao grande numero de intermediários e a variedade de aditivos usados nas formulações, gerando ainda mais intermediários, é a principal dificuldade na elaboração de um esquema exato para a explicação dos processos da vulcanização. (67-69)

Figura 11: Esquema de apresentação os processos da vulcanização.



Fonte: Ding (1996). (67)

2.7 Prevulcanização do látex

Diferentes produtos como chupeta, luvas, bexigas e preservativos são obtidos por um processo diferente da vulcanização convencional, ambos são fabricados através de um sistema que se consiste na imersão de um molde, geralmente de material cerâmico, em uma solução que contem os agentes de vulcanização (enxofre, aceleradores e ativadores) e aditivos, além do próprio látex de borracha natural. O nome prevulcanização é o termo utilizado industrialmente para esse diferente processo de vulcanização, onde a borracha é mantida

sempre no seu estado inicial de látex. Este processo também é empregado na fabricação de adesivos, espumas e tecidos. (70)

A vantagem da prevulcanização é que após o processo algumas das características iniciais do látex não se alteram, por exemplo, a fluidez e a aparência mantem-se praticamente inalteradas, sendo que a característica mais importante é que látex continua no estado de dispersão facilitando a produção de artefatos como os citados anteriormente. Outro fator relevante da prevulcanização é que o custo é menor comparado com a vulcanização, pois a temperatura de processo atua em uma faixa menor, de 20°C a 90°C, com isso o gasto com energia elétrica, equipamentos para o processo e equipamentos de secagem são bem mais reduzidos. (70,71)

As propriedades mecânica e térmica do artefato da prevulcanização, assim como para a vulcanização, dependerá de fatores como: quantidade e tamanho da partícula de enxofre, se os aceleradores são insolúveis ou solúveis em água, sua natureza, tamanho e quantidade, da quantidade do ativador e da temperatura imposta para a reação. (72-74)

Durante a prevulcanização o processo da formação das ligações cruzadas ocorre dentro das partículas de borracha que, estão dispersas na fase aquosa do látex. A taxa de vulcanização e o tempo necessário para que ocorra ambos os métodos, segue de acordo com o tipo de sistema de vulcanização utilizado. (73,74) Estudos iniciais sugeriram que a prevulcanização ocorresse com o contato direto entre os agentes de vulcanização e a as partículas de borrachas, isso levando em consideração que os agentes de vulcanização utilizados como o enxofre, o óxido de zinco e o dietilditiocarbamato de zinco (ZDEC) são todos insolúveis em agua, (75) no entanto com a evolução dos estudos, notou-se que o enxofre e o ZDEC reagem inicialmente na fase aquosa para formar, assim como no processo da vulcanização, intermediários reativos antes de serem transportadas para as superfícies das partículas de borracha através de difusão sendo ai o inicio da formação das ligações cruzadas. (72)

Os acontecimentos após o contato dos agentes de vulcanização com a superfície das partículas de borracha são de grande importância para a estrutura das partículas, pois ela é dependente das taxas relativas de difusão dos reagentes e velocidade das reações para formar ligações cruzadas. Quando a velocidade de difusão dos reagentes é maior que a velocidade da formação de ligações cruzadas ocorre a difusão livre dos reagentes para o interior das partículas de látex, formando assim uma rede homogenia de ligações cruzadas total na partícula, o que seria o ideal para a prevulcanização, mas o que se é observado é a formação de ligações cruzadas mais rápida que a taxa de difusão dos reagentes, as ligações cruzadas se

formam incialmente na superfície da partícula e depois no núcleo da partícula, acarretando diferentes concentrações de ligações na partícula, além da existência de partículas com o núcleo não-vulcanizado rodeado por uma concha com um alto valor de ligações cruzadas. (73)

CAPÍTULO 3

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Os objetivos gerais do presente trabalho são:

- obter filmes prevulcanizados das borrachas de seringueira e de mangabeira utilizando os sistemas de vulcanização convencional (CV), eficiente (EV) e semi-eficiente (SEV) com diferentes tempos e temperaturas de prevulcanização.
- estudar as propriedades dos filmes prevulcanizados de borracha obtida da seringueira e da mangabeira, em função de parâmetros utilizados na prevulcanização.
- definir os melhores parâmetros utilizados no processo de prevulcanização para as borrachas de seringueira e mangabeira.
- produzir misturas com diferentes proporções entre as borrachas de seringueira e de mangabeira, e estudar suas propriedades em função dos mesmos parâmetros já utilizados.
- estabelecer qual a proporção ideal para produzir uma borracha prevulcanizada com a mistura entre os látex de seringueira e mangabeira.

Este estudo é importante, pois abre possibilidades para a utilização do látex da mangabeira como um produto secundário na obtenção de renda de famílias que vivem da exploração da mangaba. Além disso, este trabalho também é um complemento de trabalhos anteriores (10,49) onde realizou-se a caracterização física e química do látex e da borracha produzida pela mangabeira comparando-as com a da seringueira.

CAPÍTULO 4

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Látex da seringueira e mangabeira

Os látex utilizados neste trabalho foram extraídos de diferentes árvores de seringueira e mangabeira pelo método de sangria, as quais estão localizadas na Fazenda Experimental da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS/UNESP) na cidade de Selvíria – MS. Após a extração, os látices foram estabilizados com amônia em uma quantidade de 4,7 ml de amônia para 100 ml de látex, esse valor é a concentração utilizada industrialmente, e armazenados em um refrigerador sob a temperatura de 0 a 5 °C.

4.2 Determinação do conteúdo de borracha seca – DRC

A quantidade de sólidos presente no látex foi determinado pelo cálculo de DRC, onde o resultado foi apresentado em concentração massa por volume (m/v). Utilizando placas de pétri previamente taradas, foi depositado e pesado 2,0 mL de látex nos recipientes. Após a pesagem o látex foi estocado em uma estufa sob a temperatura de 60° C até que este adquirisse uma massa constante. O processo foi realizado em triplicata. O DRC foi determinado pelos resultados médios da Equação 1:

$$DRC = \frac{100 * mf}{2{,}0} \qquad (1)$$

Onde o mf é a massa final do látex. Apesar de o DRC ser um método utilizado industrialmente, deve-se relembrar que os sólidos totais encontrados no látex não são somente as partículas de borracha, afinal também há a presença de componentes não borracha que interferem no resultado final.

4.3 Determinação da fase gel

O conteúdo de gel dos látices proveniente da seringueira e da mangabeira foi realizado em triplicata e conforme descrito na literatura [34,40]. Pequenos pedaços de amostras de borracha foram produzidas através da secagem do látex na estufa, durante 5 dias sob temperatura de 60°C, posteriormente pesadas e colocadas em tubos de ensaio, em seguida adicionou-se o solvente tolueno de forma a obter uma concentração massa/volume de 0,6%. As amostra assim condicionadas foram mantidas no escuro durante 1 semana, sem agitação a temperatura ambiente. Os tubos foram então centrifugados em uma centrifuga HERMLE Z 216MK, da HERMLE Labor Techinik GmbH, a 3000 rpm durante 1 hora sob a temperatura de 20°C, para separar a fase gel da fase solúvel. O gel foi seco a vácuo por 4 horas à temperatura ambiente e depois pesado. O conteúdo gel foi determinado de acordo com a Equação 2:

$$\%gel = \frac{m_b - m_g}{m_b} x\ 100 \qquad (2)$$

Onde o m_b é a massa da borracha seca e o m_g é a massa do gel após a secagem.

4.4 Sistemas de Vulcanização

Preparou-se os sistemas de vulcanização: convencional (CV), semi-eficiente (SEV) e o eficiente (EV); para a prevulcanização do látex de mangabeira e de seringueira com quantidade de produto químico conforme descrito na Tabela 2. As dispersões de enxofre, óxido de zinco – ZnO e dietilditiocarbamato de zinco – ZDEC foram preparadas em um moinho de bolas com rotação constante e utilizando dezesseis bolas de alumina, sendo metade delas com massa de 7,53g e a outras oito com massa de 3,36g. A quantidade de cada reagente e o tempo utilizado para a produção de cada dispersão esta demonstrado nas Tabelas 3, 4 e 5.

Os produtos químicos enxofre, bentonita, ZnO e o ZDEC foram cedidos pela empresa ORBITALL Aditivos para Látex Ltda. O agente dispersante Emulvin AS foi cedido pela LANXESS Ind. de Produtos Químicos e Plásticos Ltda.

Tabela 2: Formulação utilizada para os látex provenientes de mangabeira e seringueira.

	Sistema Convencional (CV)*	**Sistema Semi-Eficiente (SEV)***	**Sistema Eficiente (EV)***
Látex – 60% mangabeira / seringueira	100	100	100
ZnO – 50%	1,5	1,5	1,5
Enxofre – 50%	2,8	1,4	0,7
ZDEC	0,8	2,2	4,0

***Todos os valores são dados em phr (peer hundred rubber)

Tabela 3: Dispersão de Enxofre a 50%. Tempo no moinho de bolas: 72 horas.

Produto	**Peso (g) – seco**
Enxofre	50,00
Emulvin AS (dispersante)	2,00
Bentonita	0,50
Agua destilada	47,50

Tabela 4: Dispersão de ZnO a 50%. Tempo no moinho de bolas: 24 horas

Produto	**Peso (g) – seco**
Oxido de Zinco	50,00
Emulvin AS (dispersante)	1,50
Amônia	0,15
Agua destilada	48,85

Tabela 5: Dispersão de ZDC a 50%. Tempo no moinho de bolas: 48 horas

Produto	Peso (g) – seco
Dietilditiocarbamato de zinco - ZDC	50,00
Emulvin AS (dispersante)	2,00
Bentonita	0,75
Agua destilada	47,50

4.5 Espectroscopia na região do infravermelho – FTIR

A analise de FTIR foi realizada na borracha de mangabeira utilizando um espectrômetro NEXUS 670 da Nicolet Instrument Corporation. O espectro foi obtido por transmitância, na resolução de 4 cm^{-1} e com 64 varreduras, no comprimento de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}, utilizando o processo de "dip coating" para elaboração do filme, onde placas de vidros foram mergulhadas na borracha de mangabeira e secas por 5 dias a 60°C.

4.6 Misturas entre os látex de mangabeira e seringueira

Utilizando os látex coletados das arvores de mangabeira e de seringueira, foi elaborado misturas com diferentes proporções em relação a massa de ambas (m/m). Considerou-se o látex de seringueira como o produto principal, ou matriz, e o látex de mangabeira aquele em menor proporção. O processo de prevulcanização ocorreu conforme os mesmos procedimentos realizados nos látex puros. Todo o processo de prevulcanização das misturas foi conduzido pelo tempo de 1 hora. A proporção dos látex de seringueira e mangabeira utilizados para a produção da mistura segue abaixo na Tabela 6:

Tabela 6: Proporções das misturas entre os látex de seringueira e mangabeira.

Mistura	Látex de seringueira*	Látex de mangabeira*
100/0	100 %	0 %
95/5	95 %	5 %
90/10	90 %	10 %
80/20	80 %	20 %
70/30	70 %	30 %
60/40	60 %	40 %

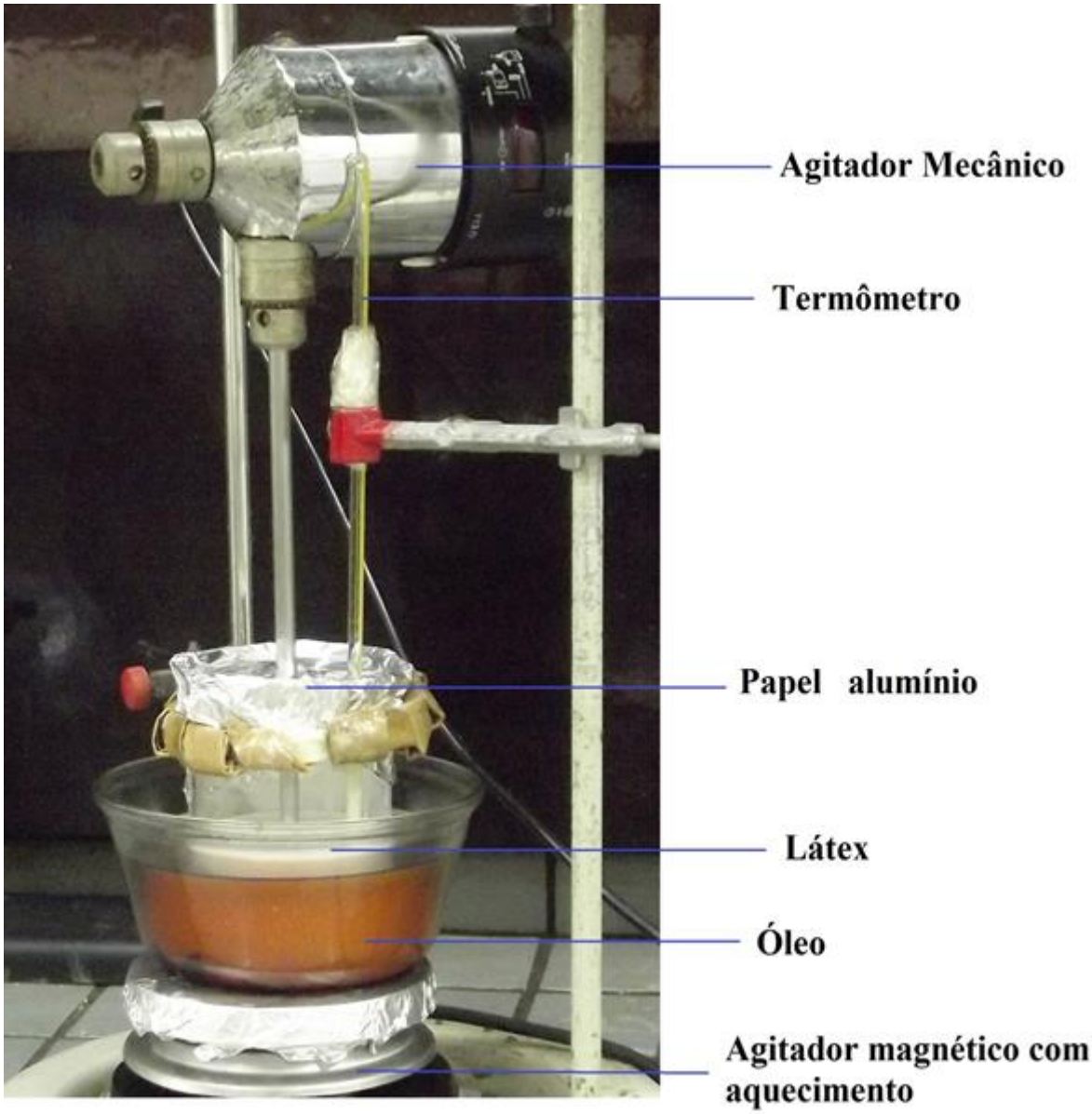
***** Valores em phr.

4.7 Prevulcanização e preparação dos filmes

Os látex de seringueira, mangabeira e todas as misturas, foram prevulcanizados nas temperaturas de 60, 70 e 80°C, utilizando os sistemas CV, SEV e EV. Para tanto, em um béquer o látex foi inicialmente misturado à dispersão vulcanizadora sob agitação constante na temperatura ambiente (aprox. 30°C) durante 10 minutos. Em seguida o béquer foi colocado em banho de óleo (Figura 12) e aquecida, sob agitação constante, até a temperatura desejada. Para os látex de seringueira o tempo de prevulcanização seguiu no intervalo de 1 a 4 horas e para o látex proveniente da mangabeira estipulou-se o tempo de 1 hora. Após o período de prevulcanização o látex foi deixado a temperatura ambiente (~30°C) e sob agitação durante 30 minutos.

A Figura 12 mostra a foto do sistema utilizado no processo de prevulcanização. O béquer foi recoberto com papel alumínio para minimizar a evaporação da amônia.

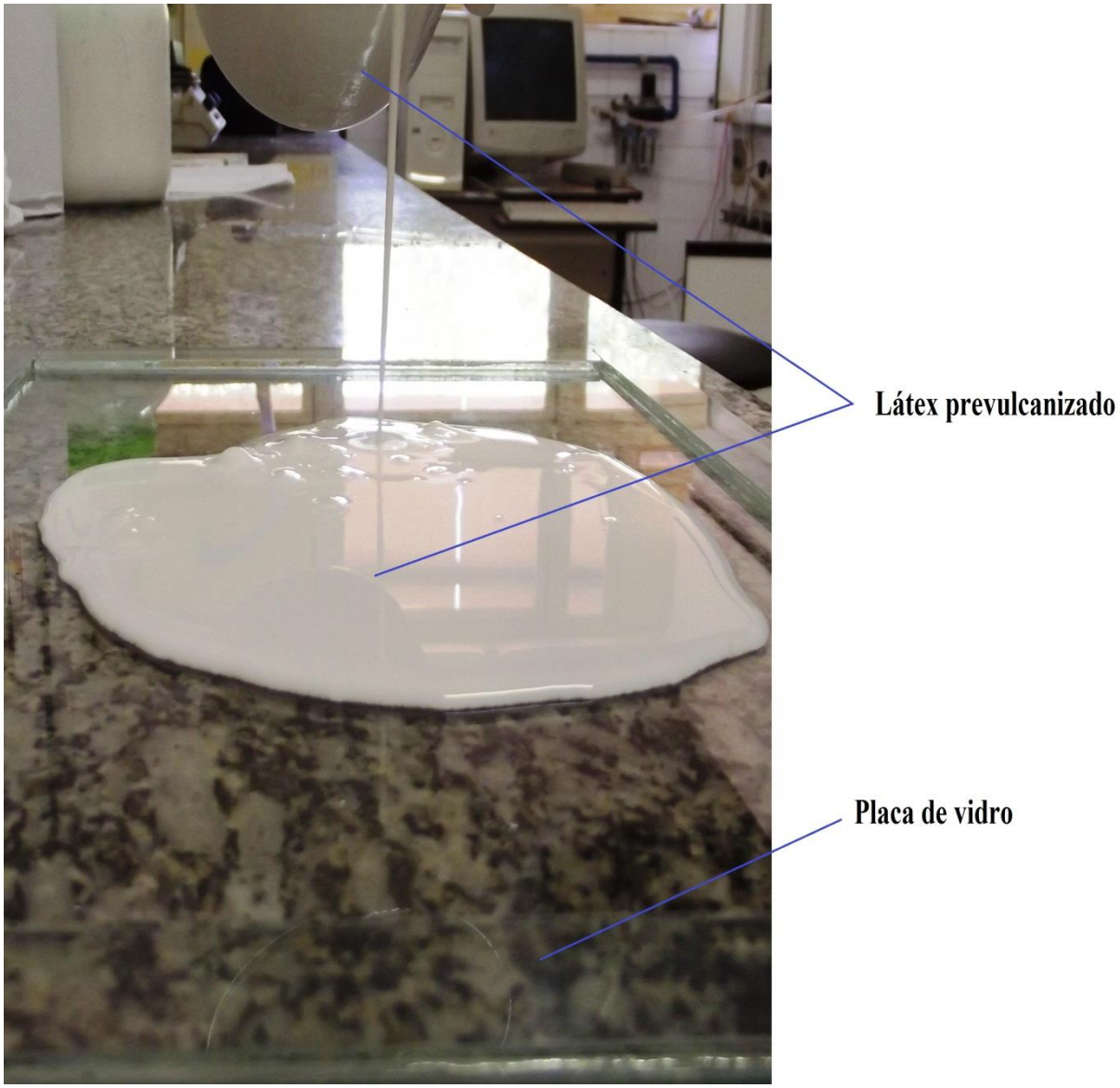
Figura 12: Equipamento para prevulcanização do látex.



Fonte: Próprio autor.

Em seguida o látex foi despejado sobre lâminas de vidro de 30 x 21 x 0,5 cm (C x L x E) previamente colocadas numa estufa. A Figura 13 mostra o processo de formação de filmes. Após 7 dias a temperatura de aproximadamente 30 °C os filmes de borracha foram destacados e armazenados para posterior estudo.

Figura 13: Despejo do látex sobre a lâmina de vidro.



Fonte: Próprio autor.

4.8 Densidade de ligações cruzadas

A densidade de ligações cruzadas do látex prevulcanizado determina grande parte das suas propriedades assim como também defini a sua aplicação. Uma das maneiras de estimar a densidade de ligação cruzada é utilizando a técnica de inchamento, fenômeno este que os polímeros reticulados sofrem quando são expostos a um solvente. Nesse processo as moléculas do solvente passam a adentrar no polímero, através da difusão, e se estabelecer entre as reticulações das cadeias poliméricas aumentando o volume do polímero. A relação

entre o movimento de difusão do solvente e a resistência exercida pela rede polimérica para que o solvente ocupe o menor volume possível, atingem um estado de equilíbrio onde a quantidade exata de solvente é retido. A teoria que relaciona o volume de solvente absolvido com a densidade de ligações cruzadas foi desenvolvida por Flory e Rehner em 1953. (73,74)

Foi estimada a densidade de ligações cruzadas através da medida de fração volumétrica de borracha na rede inchada (Vr). Os testes foram realizados em triplicata com corpos de prova de 20 x 10 x 2 mm (C x L x E) obtidos através dos filmes prevulcanizados secos. Os corpos de prova foram imersos em tolueno por um período de 10 dias, sendo que a cada 24 horas o solvente foi substituído para que não ocorresse a saturação do mesmo. Após o fim do ensaio, os corpos de prova foram pesados e depois secos a vácuo por 13 horas e pesados novamente, o valor de Vr será obtido pela Equação 3: (76)

$$Vr = \frac{M_f \times {\rho_r}^{-1}}{M_f \times {\rho_r}^{-1} + (M_i - M_f) \times {\rho_s}^{-1}} \quad (3)$$

Onde: M_f é a massa seca após o inchamento, Mi a massa inchada, ρ_r a densidade da borracha natural = 0,93g.cm^{-3} e ρ_s a densidade do solvente: tolueno = 0,867 g.cm^{-3}.

4.9 Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC

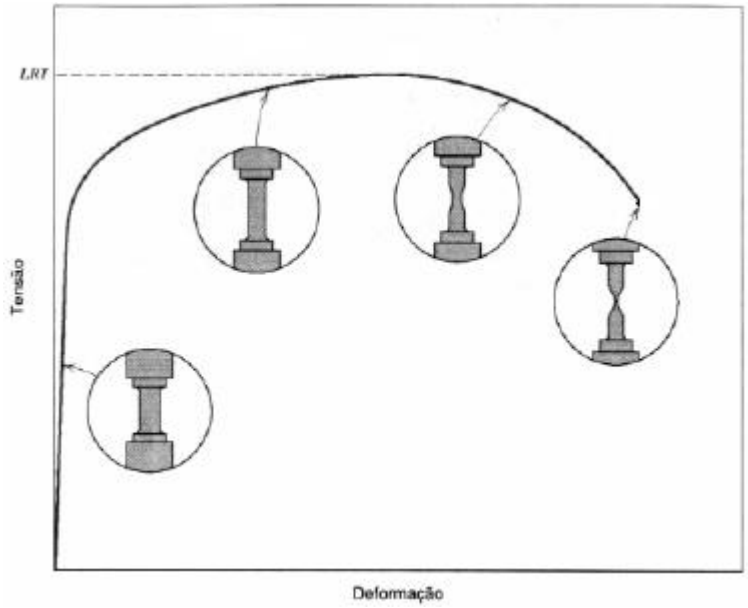
Medidas de DSC foram realizadas para avaliar a transição vítrea da borracha em função das condições de prevulcanização dos látex provenientes da seringueira e da mangabeira. Tais medidas foram realizadas com uma taxa de aquecimento de 10°C/min na faixa de temperatura de -100 a 100 °C em um equipamento fabricado pela TA Instruments, modelo MDSC 2920, multiusuário do DFQ. A quantidade de amostra utilizada foi aproximadamente de 14,7 mg.

4.10 Medidas de Tensão-Deformação

A propriedade mecânica é uma das principais propriedades quando lidamos com polímeros em geral ou principalmente falando em borracha natural, afinal, uma de suas grandes exigências é a possibilidade de se sujeitar a grandes forças e cargas, não sofrendo rasgos ou deformações consideráveis. (9)

Um dos ensaios utilizados para avaliar as propriedades mecânicas é a tensão-deformação, onde é utilizado a tração como ensaio mais comum. Uma amostra é deformada até sua ruptura mediante a uma carga de tração que cresce gradativamente aplicada uniaxialmente ao longo do eixo mais comprido do corpo de prova, que ao ser esticado há um "estrangulamento" ou o que pode ser chamado de formação de um "pescoço" conforme a Figura 14. (77).

Figura 14: Curva de tensão-deformação e formação do pescoço.



Fonte: Callister (2002). (77)

Os resultados obtidos durante o ensaio é registrado por um computador em relação a carga ou a força em função do alongamento, ambas são dependentes do tamanho da amostra utilizada. Para minimizar a dependência desses fatores, os valores são normalizados por seus parâmetros respectivamente de tensão de engenharia, ou simplesmente tensão, vista na Equação 3, e deformação de engenharia, ou também conhecida somente por deformação, demonstrada na Equação 4. (77)

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \tag{3}$$

Onde F é a carga aplicada e A_0 representa a área do centro do corpo de prova antes de qualquer deformação.

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (4)$$

Onde Δl é o alongamento da deformação e l_0 é o comprimento inicial do corpo de prova antes de qualquer aplicação de força.

Neste trabalho os ensaios de tensão-deformação foram realizados em 5 corpos de prova de cada amostra, utilizando um equipamento da marca Instrom modelo 3369. O ensaio seguiu conforme norma ASTM-D412, com uma cela de carga de 500 N, velocidade de deformação de 500 mm/min e sob temperatura ambiente.

4.11 Dureza Shore A

O ensaio de dureza Shore é outro método muito utilizado para a caracterização das propriedades mecânicas da borracha natural. Este método é baseado na penetração de uma agulha sobre a superfície do material utilizando uma carga constante, sendo a dureza inversamente proporcional à penetração da agulha, portanto, quanto maior a dureza do material, mais resistente ele é perante a penetração da agulha. Seus valores são expressos pela unidade Shore A e dentro de uma escala estabelecida que vai de 0 a 100 Shore A. (78)

O procedimento do ensaio de dureza foi realizado em triplicata, utilizando um durômetro Shore A, modelo 811-335 analógico, da marca Mitutoyo, conforme a norma ASTM D2240-05.

4.12 Difração de Raios-X – DRX.

Medidas de Difração de Raios-X foram realizadas nos filmes de borracha obtidos do látex puro e prevulcanizados de mangabeira e seringueira As medidas foram realizadas a uma taxa de 1°/min na faixa angular de 5 a 40° com comprimento de onda λ= 1,54056 Å utilizando um difratometro de raios-X fabricado pela Shimadzu, modelo XRD-6000.

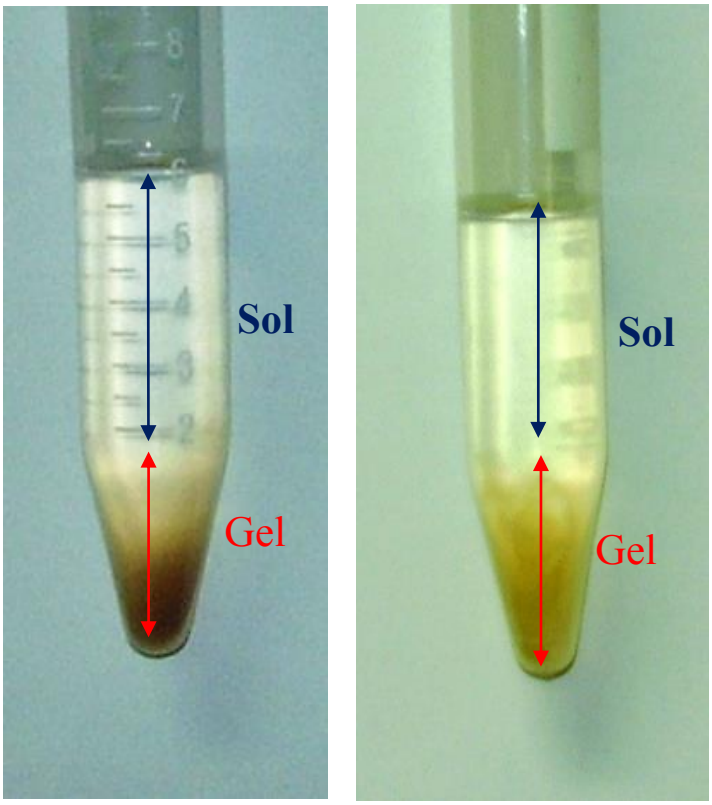
CAPÍTULO 5

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Determinação da fase gel

A Figura 15 mostra as imagens do tubo de ensaio contendo as frações sol-gel da borracha proveniente da seringueira (Figura 15b) e da mangabeira (Figura 15a). Os resultados da fração mássica do gel estão apresentados na Tabela 7.

Figura 15: Imagens dos tubos de ensaio contendo as frações sol-gel da borracha proveniente do látex de (a) mangabeira e (b) seringueira.



(a) (b)

Fonte: Próprio autor.

Tabela 7: Porcentagem em massa do gel para a borracha proveniente do látex de mangabeira e seringueira.

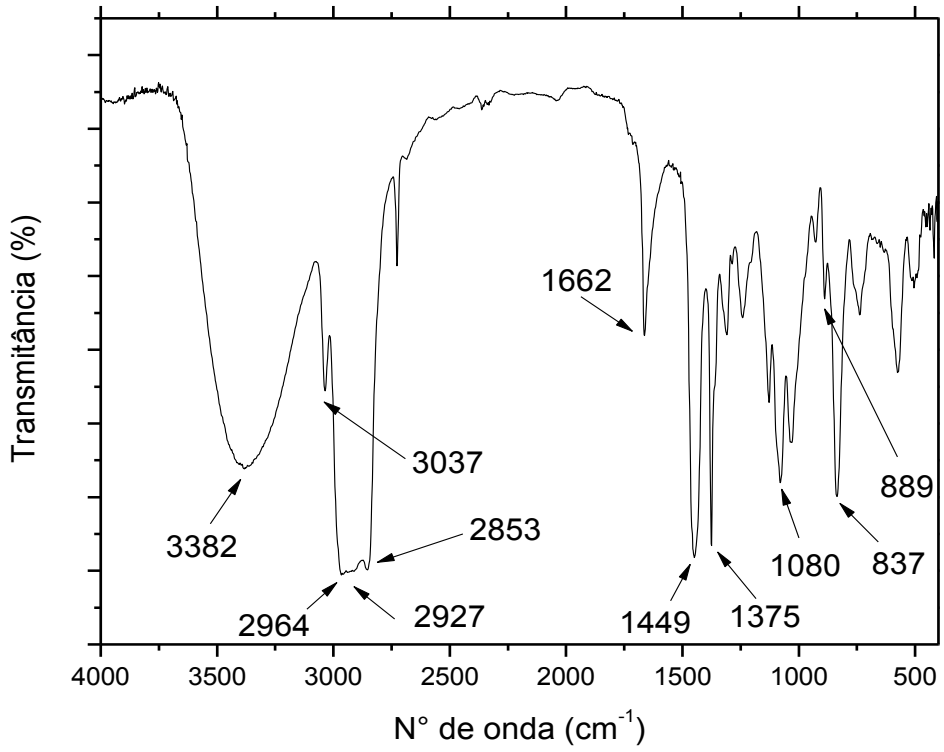
Látex	% de gel (m/m)
Mangabeira	31,3%
Seringueira	38,6%

A fase gel da borracha natural é composta por componentes não-borracha de alto peso molecular e que não são solúveis em solventes orgânicos, tais como proteínas e lipídios. Além disso, os grupos terminais da borracha natural, α e ω, ligam-se a alguns desses componentes ou com outras cadeias poliisoprênicas formando uma fase reticulada mesmo antes de qualquer processo de vulcanização. Os resultados apresentados pela Tabela 7 demonstra que a borracha proveniente da seringueira apresenta maior quantidade de gel, aproximadamente 19% maior do que a borracha proveniente da mangabeira. O conteúdo de gel diz a principio que a borracha da seringueira apresenta maior valor de ligações cruzadas formadas anteriormente a qualquer processo de vulcanização, estas ligações são interações entre cadeias e ligações de hidrogênio, e maior quantidade de material não borracha, sendo eles proteínas, lipídios e íons inorgânicos. Este resultado esta em concordância com os resultados encontrados por Malmonge et al, (49) onde foi demonstrado que o látex da seringueira apresenta uma quantidade muito maior de proteínas do que o látex da mangabeira.

5.2 Espectroscopia na região do infravermelho – FTIR

A Figura 16 apresenta o espectro de FTIR da borracha proveniente da mangabeira sendo que os principais picos estão listados na Tabela 8. Os picos da borracha de mangabeira foram comparados com espectros obtidos de borracha de seringueira apresentados pela literatura. (34,49,79,82-84) O espectro obtido é característico do poli(*cis*-1,4-isopreno) e similar ao obtido por Rippel. (34) Os picos apresentados em 3382 e 1080 são respectivamente νs O-H (ligação de hidrogênio) e ν C-O de éter alifático que são grupos funcionais dos compostos não-borracha que estão presentes entre as cadeias poliméricas (32) da borracha natural, onde esses compostos não borracha ajudam a definir algumas das propriedades únicas apresentada pela borracha natural frente a outros elastômeros, por exemplo pelo próprio poli(*cis*-1,4-isopreno) sintético.

Figura 16: FTIR da borracha de mangabeira



Fonte: Próprio autor

Tabela 8: Valores dos picos de absorção do espectro FTIR e suas atribuições.

Experimental (cm^{-1})	**Literatura (34,49,79,82-84) (cm^{-1})**	**Atribuições**
3037	3036	νs (=C-H)
2964	2962	νass C-H no CH_3
2927	2925	νass C-H no $–CH_2-$
2853	2854	νs C-H no $–CH_2-$
1662	1663	νs -C=O
1449	1450	δ $-CH_2-$
1375	1375	δs $-CH_3$
889	889	$-CH_3$ wag -C-H do $CH_2=C(CH_3)$
837	837	δ C=C-H

5.3 Conteúdo de borracha seca (DRC)

O DRC é um parâmetro fisiológico do látex que define a quantidade de borracha seca presente no látex extraído e sofre variações através de diferentes fatores, como a diferença entre os clones, sistema de sangria utilizado, época do ano, variações climáticas e produtos químicos que estimulam a produção de borracha. Altos valores de DRC pode resultar na dificuldade da produção do látex devido a alta viscosidade resultante de uma grande quantidade de borracha seca presente. (49,80). Neste trabalho a coleta de látex foi realizada entre dezembro de 2011 a dezembro de 2012, ou seja, durante 13 meses. A faixa dos valores e a media, obtidos para os látex provenientes de seringueira e mangabeira segue na Tabela 9.

Tabela 9: Valores obtidos de DRC durante 13 meses de coleta dos látex de seringueira e de mangabeira.

Látex	Média (%)	DRC (%)
Seringueira	37,1	35 - 41
Mangabeira	30,8	27 – 32

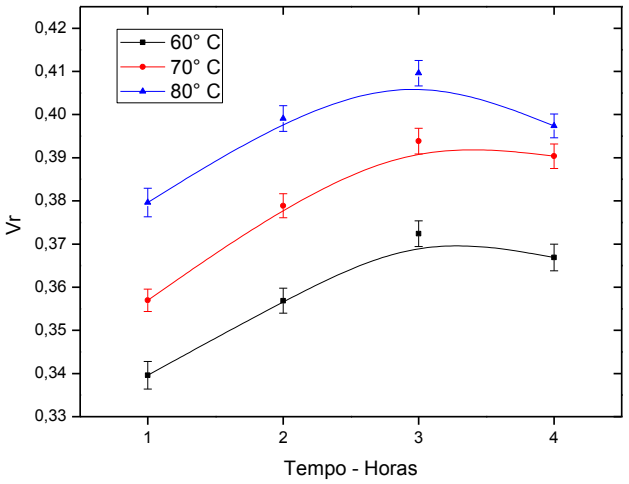
Observa-se que a média do DRC para o látex obtido da seringueira, 37,1%, é maior que para o látex de mangabeira, 30,8%. Essa característica era esperada afinal a seringueira é uma arvore especificamente dirigida para a produção de látex, já a mangabeira o foco principal é a produção de seu fruto, essa variância nos valores também foi observado por Malmonge et al. (49) O valor médio de 37,1% do DRC do látex de seringueira do clone RRIM 600 esta dentro da faixa entre 34% - 38% citada na literatura, (81), indicando que as arvores de seringueira utilizadas neste trabalho estão em ótimo momento de produção.

5.4 Prevulcanização dos látex e Densidade de ligações cruzadas

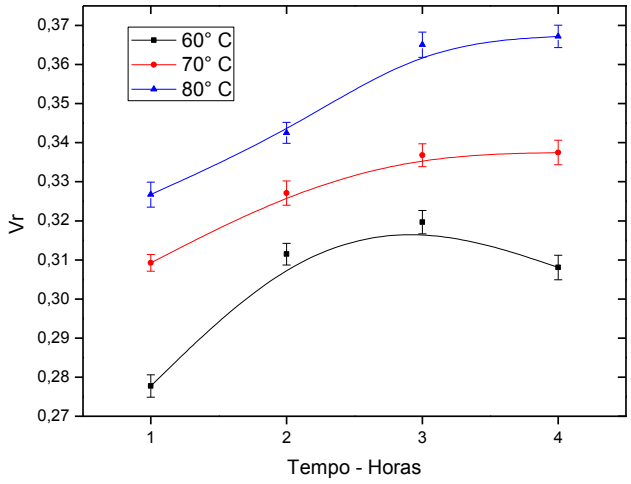
A qualidade final dos artefatos de borracha natural é dependente dos parâmetros utilizados durante o processo de prevulcanização, como a temperatura, o tempo e o sistema de vulcanização utilizado. Estes parâmetros foram controlados e a densidade de ligação cruzada foi estipulada através dos valores de volume de borracha na rede inchada utilizando o método de inchamento com a borracha de seringueira, utilizando os sistemas CV, EV e SEV, com o solvente tolueno. A Figura 17 mostra as curvas de volume de borracha na rede inchada (Vr)

em função do tempo de prevulcanização para as temperaturas 60, 70 e 80°C, do látex da seringueira com os sistemas CV, EV e SEV.

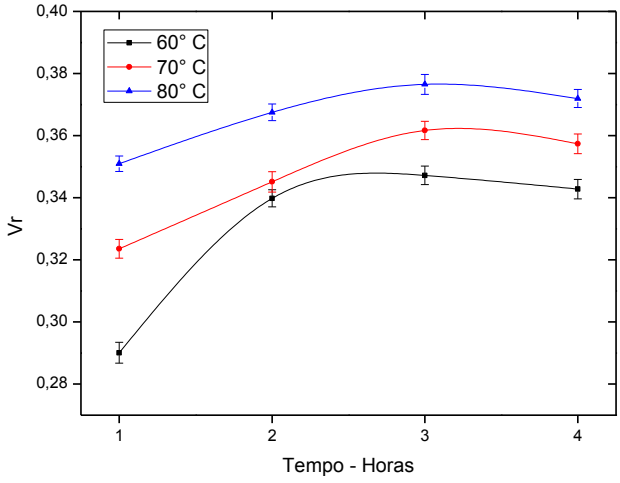
Figura 17: Gráficos de Vr em função do tempo de prevulcanização para as temperaturas de 60, 70 e 80°C para a borracha proveniente da seringueira para os sistemas (a) CV, (b) EV e (c) SEV.



(a)



(b)



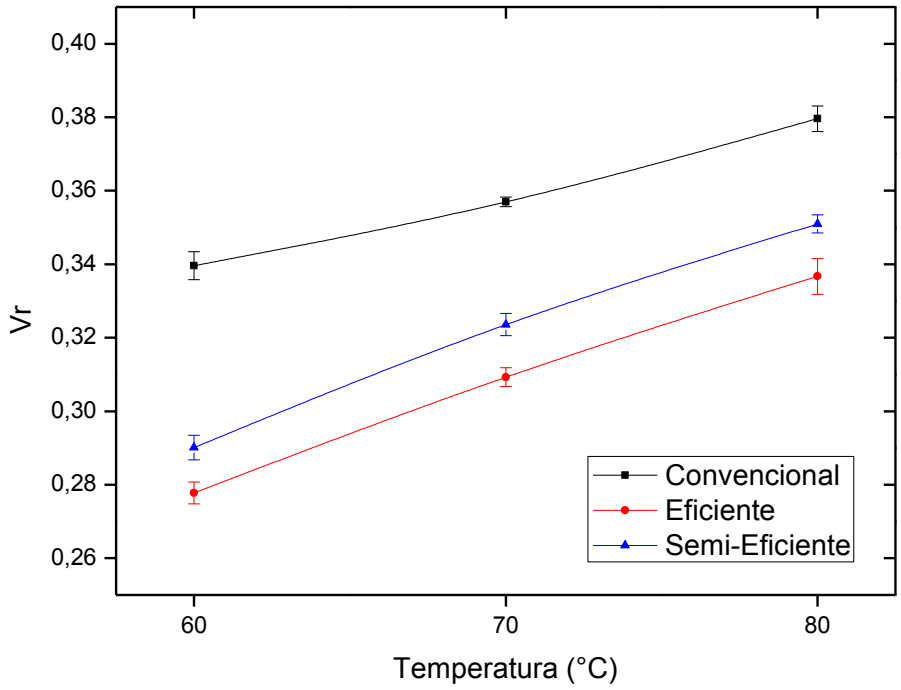
(c)

Fonte: Próprio autor.

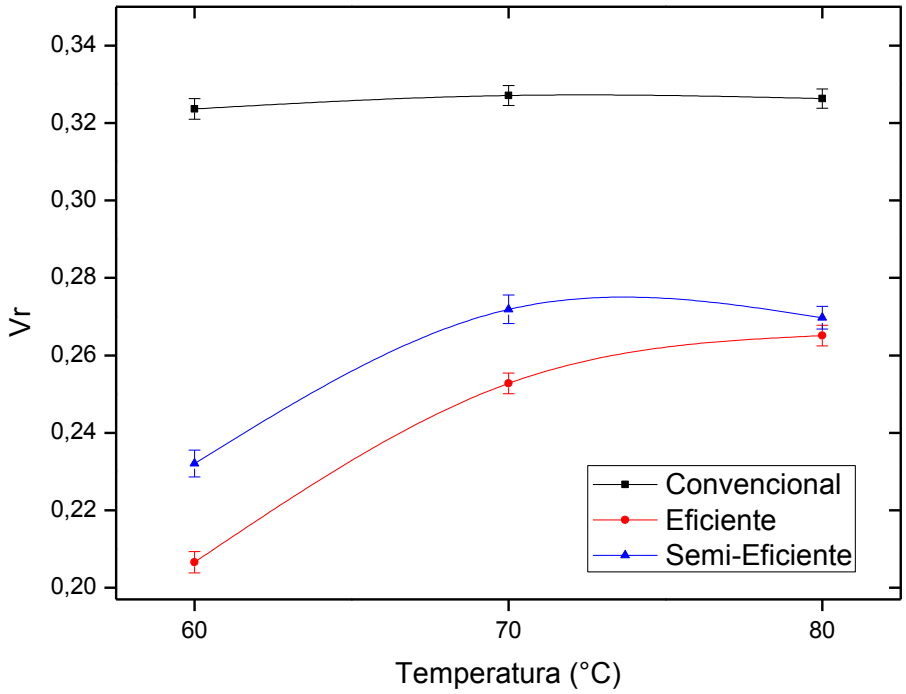
A Figura 17 (a), (b) e (c) mostra que em todos os sistemas de prevulcanização utilizados (CV, EV e SEV) observa-se um acréscimo no valor de ligações cruzadas até aproximadamente 3 horas de prevulcanização em todas as temperaturas, seguido de um decréscimo a partir desse tempo. Essa diminuição observada de ligações cruzadas deve-se a ocorrência de um processo de sobrecura, em que com o aumento da temperatura acarreta em uma serie de reações secundarias com as ligações cruzadas já formadas e com grupos pendentes, ocasionando a diminuição dessas ligações cruzadas ou até uma possível decomposição e perda das reticulações formadas. (71) No sistema EV após 3 horas de prevulcanização sob temperaturas de 70° e 80°C observa-se a formação de um patamar no valor de Vr mostrando tendência a uma queda se seguisse com o aumento do tempo de prevulcanização, comportamento este também observado por Sanches. (74) Outra observação a ser feita, é que o maior valor de Vr é encontrado no sistema CV seguido pelo sistema SEV e por ultimo no sistema EV, resultado este similar ao encontrado na literatura. (65) Os sistemas que se baseiam na maior quantidade de enxofre em sua composição, tende a facilitar a formação de mais ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas do que sistemas com menor concentração de enxofre e maior quantidade de acelerador, que se fixam no objetivo de uma prevulcanização mais rápida.

A Figura 18 apresenta a fração volumétrica (Vr) de borracha na rede inchada em relação à temperatura de vulcanização, para os três sistemas de prevulcanização utilizados, com 1 hora de cozimento nas temperaturas de 60 a 80°C, para o látex obtido da seringueira e mangabeira.

Figura 18: Gráfico de Vr em função da temperatura de prevulcanização, com duração de uma hora, para os látex de (a) seringueira e de (b) mangabeira com os sistemas CV, EV e SEV.



(a)



(b)

Fonte: Próprio autor.

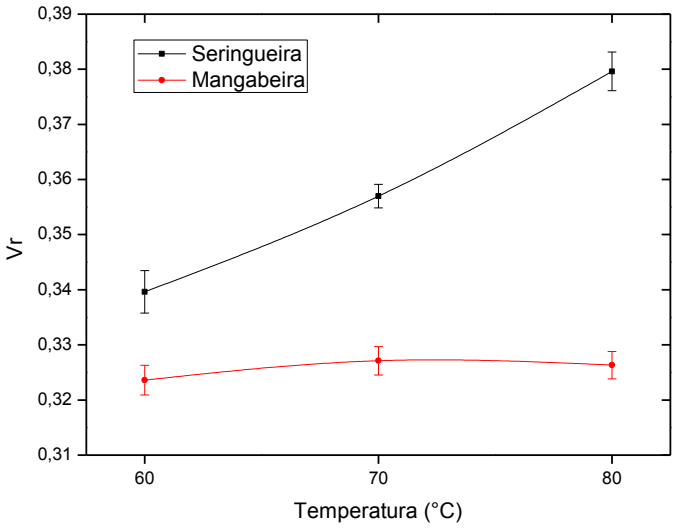
Para a borracha de seringueira, Figura 18a, ambos os sistemas são influenciados diretamente pela temperatura do processo. Com o aumento da temperatura o Vr dos sistemas CV, EV e SEV aumentam.

Para o látex obtido da mangabeira observa-se que a temperatura influenciou consideravelmente no sistema eficiente e no semi-eficiente, aumentando a formação de ligação cruzada com o aumento da temperatura até 70 ^{o}C (Figura 18b). Acima desta temperatura o aumento não foi significante para o EV, e no SEV ocorreu uma queda no Vr. Isso mostra que há um limite na temperatura utilizada na prevulcanização, sendo que de acordo com os resultados a temperatura ideal para o processo utilizando látex de mangabeira é próximo de 70°C. Acima dessa temperatura pode estar ocorrendo a quebra das ligações covalentes presente entre os átomos de carbono e enxofre da cadeia polimérica devido a alta temperatura estar fornecendo energia mais do que suficiente para romper as ligações.

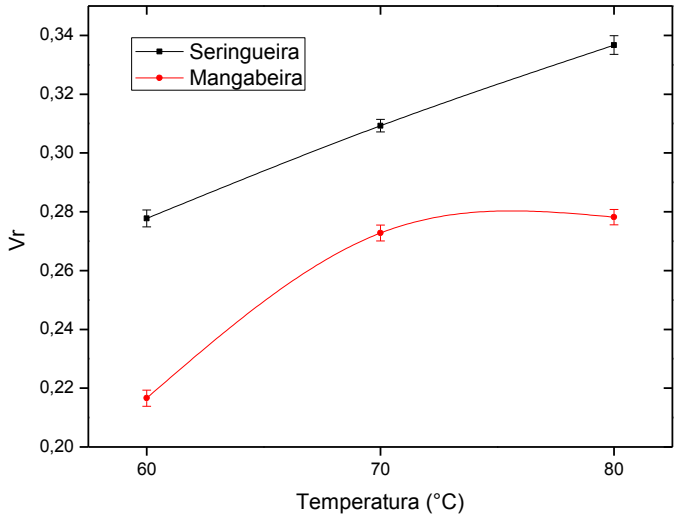
Para o sistema convencional a formação da ligação cruzada basicamente não foi influenciada pelo aumento da temperatura no intervalo de 60 a 80^{o}C. Observa-se também que o número de ligações cruzadas do sistema CV é maior do que os sistemas EV e SEV, comportamento este, semelhante ao encontrado para látex de seringueira como já mencionado. Outro fato observado foi que para o sistema convencional os filmes apresentaram “rachaduras”, isso se deve a uma possível saturação de ligações cruzadas na borracha, onde um valor excessivo de ligações sulfídicas foi formado e ocasionou a perda da uniformidade do filme.

A Figura 19 ilustra o volume de borracha na rede inchada para o sistema CV (a), EV (b) e SEV (c) comparando os látex proveniente da mangabeira e o látex proveniente da seringueira.

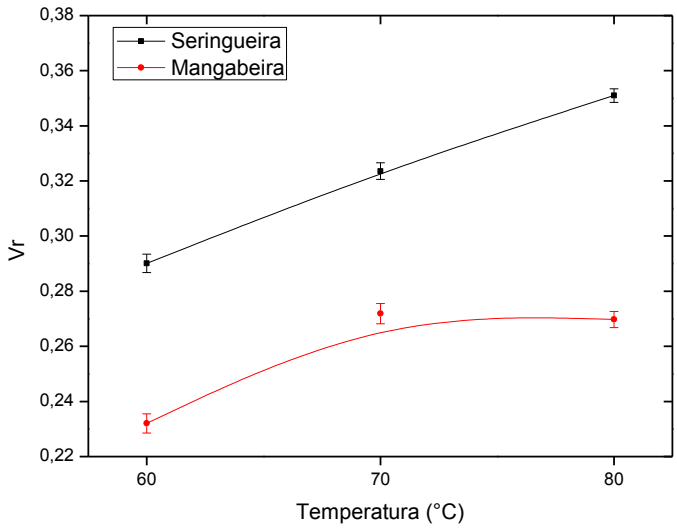
Figura 19: Comparação dos gráficos de Vr por temperatura entre os látex proveniente de mangabeira e de seringueira para o tempo de 1 hora de prevulcanização e para os sistemas de prevulcanização (a) CV, (b) EV e (c) SEV.



(a)



(b)



(c)

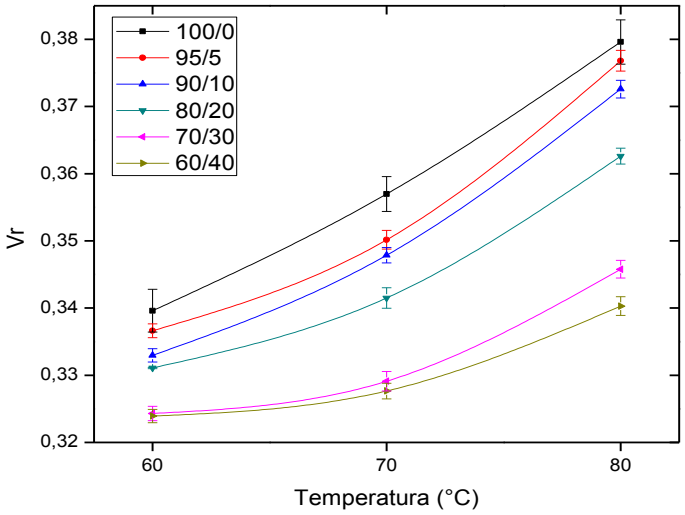
Fonte: Próprio autor.

Observa-se que a quantidade de ligações cruzadas é maior para a borracha obtida do látex prevulcanizado de seringueira do que para o látex prevulcanizado da mangabeira. Da literatura, sabe-se que a borracha no látex encontra-se em forma de partícula encapsuladas por membrana constituídas de ácidos graxos, proteínas e lipídios. Em trabalhos anteriores, Malmonge et al, (49) mostraram que a media da porcentagem de extrato acetônico encontrado para o látex mangabeira foi de 6,9% enquanto que para o látex da seringueira foi 2,59%. Isto mostra que a quantidade de lipídios envolvendo as partículas de borracha produzida pela mangabeira e muito maior do que a da seringueira, uma vez que no extrato acetônico o principal componente solúvel são os lipídios. Malmonge et al (49) também mostraram que o látex de mangabeira possui um valor menor de nitrogênio 0,065% que o encontrado para a seringueira 0,307%. A quantidade de nitrogênio presente em uma borracha indica diretamente a quantidade de proteína que a mesma possui, portanto, através desses valores, conclui-se que a quantidade de proteína presente no látex da mangabeira é bem menor ao encontrado no látex de seringueira, indicando que a composição da membrana das partículas de borracha são diferentes. Provavelmente isto seja uma das causas do diferente comportamento do volume de borracha inchada em função da temperatura para os dois látex além do fato da borracha oriunda da seringueira apresentar maior fase gel, indicando que antes do processo de prevulcanização, este látex apresentava quantidade maior de ligações cruzadas do que o látex de mangabeira.

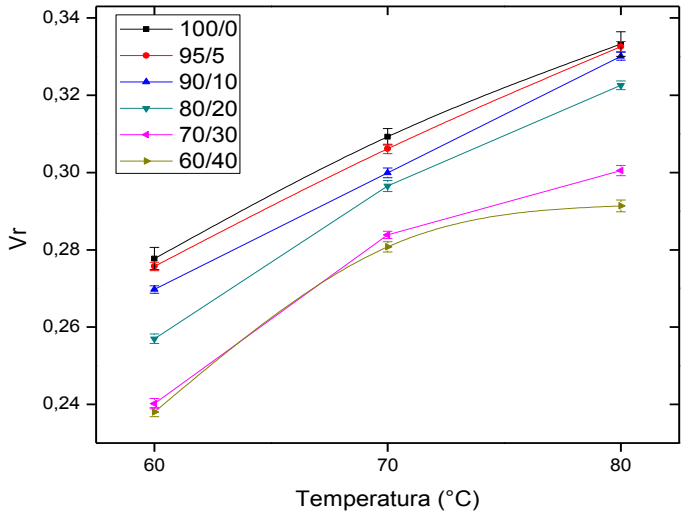
5.5 Prevulcanização dos látex misturados e densidade de ligações cruzadas

A mistura entre látex de diferentes fontes junto com o látex da seringueira pode ser uma boa opção para a produção de manufaturados que utilizam a borracha natural como sua matéria prima principal sem que haja mudanças na logística dos equipamentos da empresa. Neste sentido, estudou-se o efeito nas propriedades mecânicas da borracha advinda da mistura do látex da mangabeira e da seringueira. Primeiramente foi avaliada a variação da densidade de ligações cruzadas para as misturas, massa por massa (m/m), para os três sistemas CV, SEV e EV. As prevulcanizações seguiram por uma hora de cozimento utilizando as temperaturas 60°C, 70°C e 80°C, mesmas condições utilizadas anteriormente para a borracha de mangabeira. A Figura 20 mostra os resultados de Vr em relação as temperaturas nos sistemas CV, SEV e EV para as diferentes proporções das misturas.

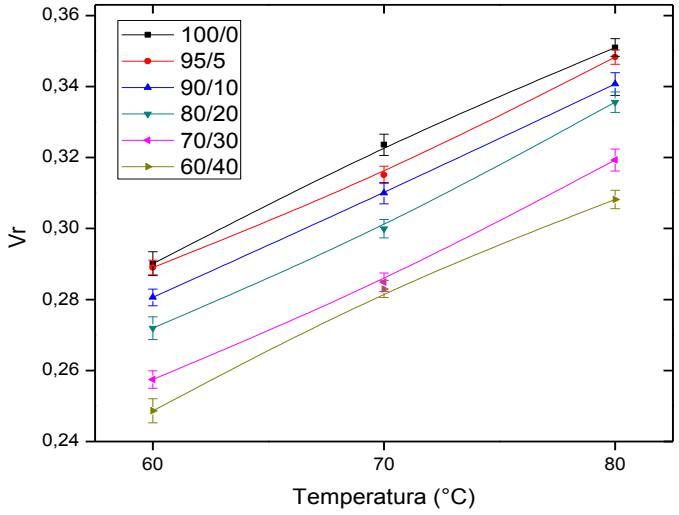
Figura 20: Resultados da relação Vr por temperatura das misturas dos látex nas proporções de 95/5, 90/10, 80/20, 70/30 e 60/40 prevulcanizados nos sistemas CV (a), EV (b) e no SEV (c).



(a)



(b)

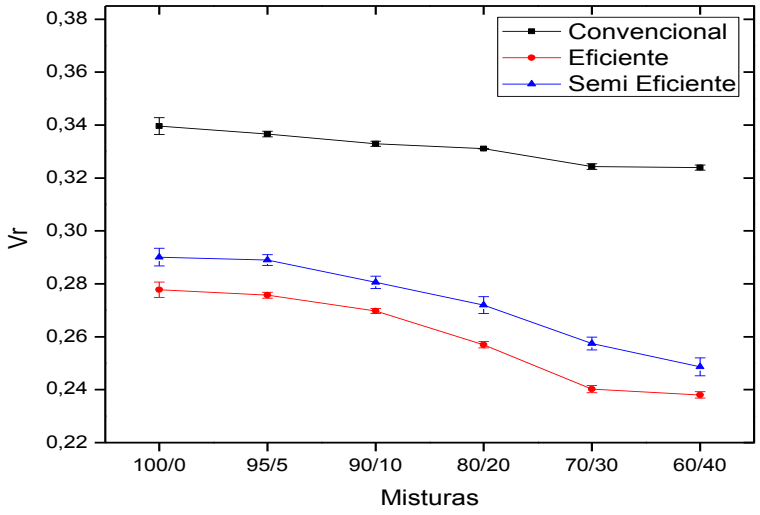


(c)

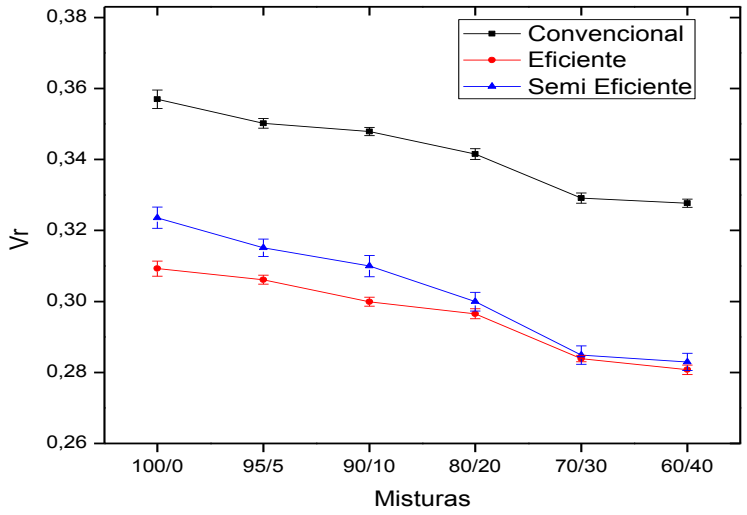
Fonte: próprio autor

Observa-se que os valores encontrados para Vr são intermediários entre os valores dos látex individuais e segue o mesmo comportamento apresentado pela borracha de seringueira principalmente para as composições abaixo de 30% de borracha proveniente da mangabeira como ilustrado na Figura 20. Em relação à borracha de seringueira, a densidade de ligação cruzada diminui à medida que o conteúdo de borracha da mangabeira aumenta na mistura. Observa-se uma diminuição mais acentuada acima de 20% para todos os sistemas, independente das temperaturas de cozimento. A Figura 21 mostra a relação entre o Vr e as diferentes proporções onde é enfatizado e percebido essa diminuição acima de 20% de mangabeira.

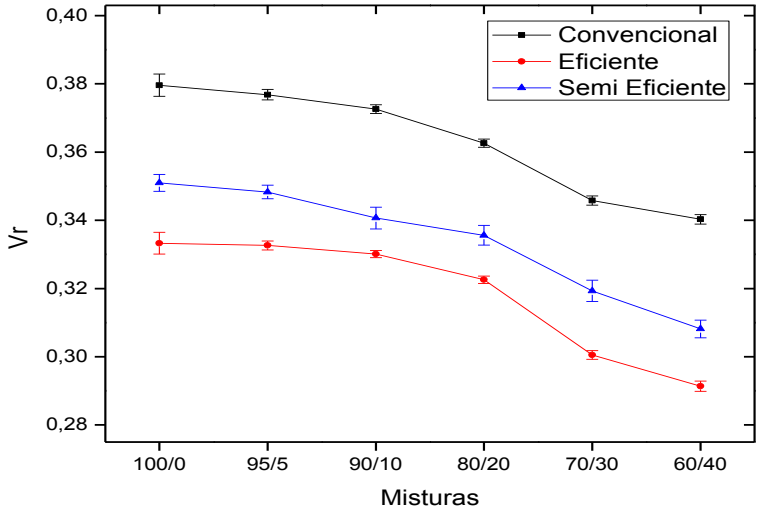
Figura 21: Relação entre as diferentes misturas com a variação do Vr, mantendo as temperaturas de 60°C (a), 70°C (b) e 80°C (c) fixas.



(a)



(b)



(c)

Fonte: próprio autor

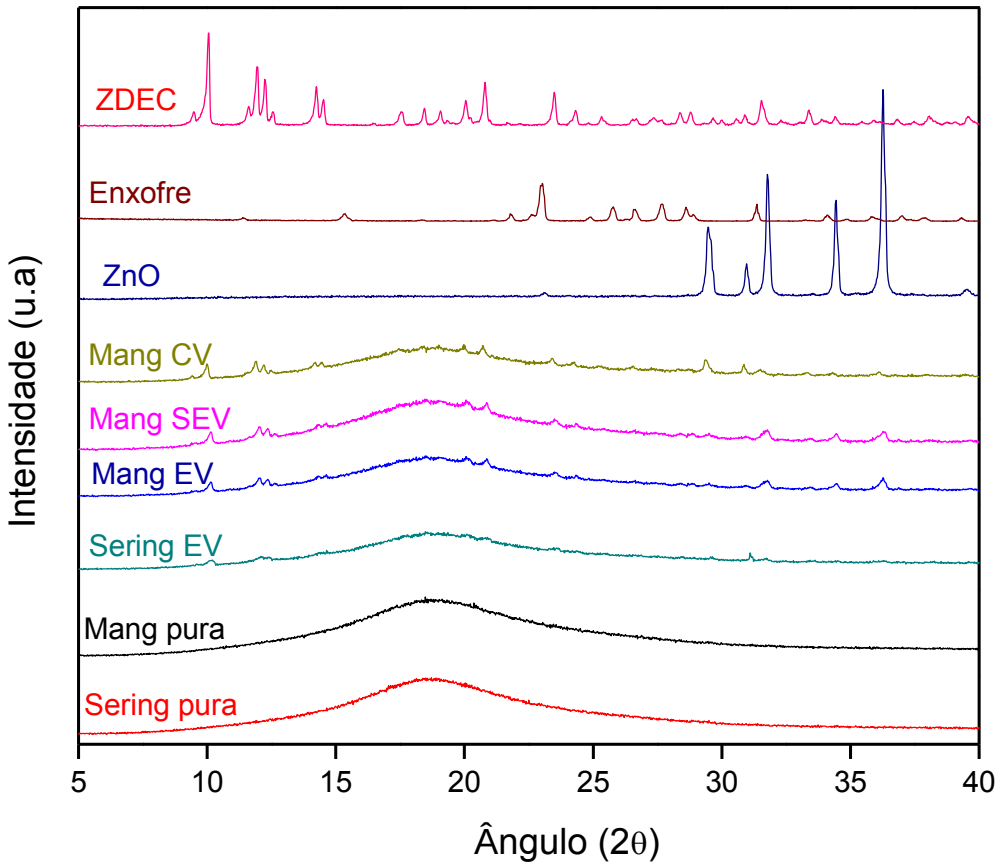
A queda é ocasionada pela presença em excesso de partículas de borracha da mangabeira junto das partículas de borracha de seringueira, onde a diferença entre ambas as partículas ocasiona uma maior dificuldade da mistura formar interações entre elas. Outro fator importante é a diferença entre os valores da fase gel dos dois látex, como mostra a Tabela 7, com o aumento na proporção de látex de mangabeira na mistura a quantidade de ligação cruzada inicial do látex de seringueira diminui, tendendo a um valor mais próximo ao encontrado no látex de mangabeira.

Portanto, para as diferentes proporções de misturas estudadas até aqui, visando uma mistura com características mais próximas ao encontrada na borracha de seringueira e com uma boa quantidade de látex de mangabeira na, a mistura ideal visando a quantidade de ligação cruzada é a proporção 80/20, afinal ela apresenta valores de Vr intermediários a borracha de seringueira e mangabeira, tendendo claramente para a borracha em maior proporção e com uma quantidade considerável do látex de mangabeira.

5.5 Difração de Raios-X – DRX.

O látex de borracha natural é um polímero amorfo, exibe uma banda de espalhamento centrado em aproximadamente 19,2° (83,85) assim como mostra a Figura 20. Todas as analises de DRX realizadas, apresentaram essa banda característica em 19.2° independentemente da fonte do látex ou do sistema de vulcanização utilizado. Os picos cristalinos apresentados pelos DRX dos látex prevulcanizados, de ambas as fontes, são todos referentes ao enxofre, ZDEC e ao ZnO.

Figura 22: Difratogramas de raios-X para os látex puro de mangabeira e seringueira; látex de mangabeira prevulcanizados nos sistemas CV e EV sob temperatura de 70°C por uma hora; látex de seringueira prevulcanizado no sistema EV por uma hora e sob temperatura de 70°C; agentes de prevulcanização utilizados no processo, o ZDEC, o enxofre e o ZnO.

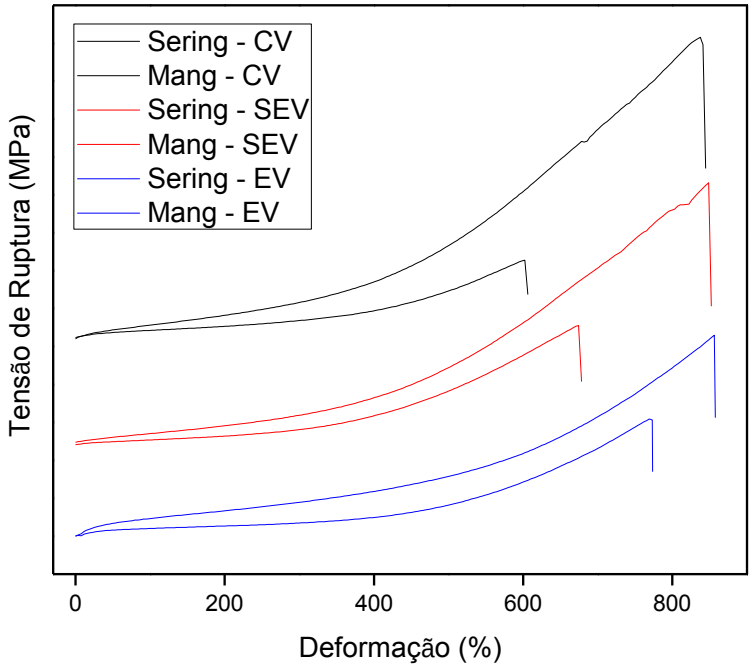


Fonte: Próprio autor.

5.5 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas das borrachas de seringueira, de mangabeira e da borracha obtida através das misturas de ambos os látex foram caracterizadas através de ensaios de tensão-deformação e de dureza Shore A. A curva típica representativa de tensão-deformação para os diferentes sistemas de prevulcanização está apresentada na Figura 23. Observa-se que o perfil das curvas de tensão-deformação para a mangabeira é similar ao da seringueira, como esperado, afinal ambos são compostos basicamente pelo mesmo polímero, poli(*cis*-1,4-isopreno).

Figura 23: Comportamento típico das curvas de tensão-deformação das borrachas de seringueira e mangabeira prevulcanizadas nos sistemas CV, SEV e EV durante 1 hora e sob 70°C.



Fonte: Próprio autor.

Nas Tabelas 10, 11 e 12, apresentam-se os valores da tensão na ruptura, o módulo de força a 300% de deformação, deformação máxima e a dureza Shore A, para as borrachas de seringueira, mangabeira e obtida através das misturas entre esses látex respectivamente. Observa-se que não houve variação significativa da dureza Shore A em relação à temperatura de prevulcanização nos três sistemas utilizados, tanto para a borracha da seringueira bem como da mangabeira. Isso ocorre devido à baixa sensibilidade do equipamento utilizado na medida de dureza Shore A, sendo incapaz de detectar a variação dessa propriedade em função do aumento da densidade de ligação cruzada com a alteração da temperatura para o mesmo sistema. No entanto, quando se compara a dureza Shore A entre os sistemas, observa-se uma nítida diferença entre eles. O sistema CV foi o que apresentou a maior dureza tanto para borracha proveniente da seringueira como da mangabeira. Este resultado esta de acordo com o encontrado para as densidades de ligação cruzadas dos diferentes sistemas onde se observa que o sistema CV apresentou maior densidade de ligação cruzada e também sendo maior para a borracha de seringueira do que da mangabeira. Entre as duas borrachas houve uma diferença expressiva na dureza sendo que a da seringueira apresentou um valor 50% maior do que a da mangabeira para o sistema CV.

Tabela 10: Resultados obtidos da tensão-deformação e dureza para a borracha de seringueira.

Sistema	Temper.	Tempo	Tensão de Ruptura (MPa)	Alongamento (%)	Módulo 300% (MPa)	Dureza Shore A
CV	60°C	1h	18,03 ± 0,15	871,2 ± 130,9	2,704	42 ± 2
		2h	19,90 ± 0,12	881,3 ± 125,3	2,723	42 ± 1
		3h	21,35 ± 0,17	895,8 ± 141,9	2,759	41 ± 3
		4h	19,15 ± 0,13	879,0 ± 97,4	2,715	43 ± 3
	70°C	1h	18,75 ± 0,16	876,3 ± 116,4	2,848	40 ± 3
		2h	19,99 ± 0,09	864,4 ± 123,6	2,871	43 ± 3
		3h	21,79 ± 0,14	870,1 ± 153,2	3,157	42 ± 2
		4h	19,02 ± 0,13	906,3 ± 136,4	3,015	41 ± 1
	80°C	1h	18,79 ± 0,17	874,3 ± 83,4	2,931	43 ± 2
		2h	19,13 ± 0,15	857,9 ± 74,6	3,132	42 ± 2
		3h	22,86 ± 0,20	910,2 ± 82,5	3,246	41 ± 1
		4h	20,92 ± 0,13	892,4 ± 94,7	3,171	43 ± 2
SEV	60°C	1h	13,37 ± 0,21	853,2 ± 93,9	2,661	36 ± 2
		2h	14,19 ± 0,19	882,1 ± 99,2	2,703	36 ± 2
		3h	15,21 ± 0,19	839,4 ± 94,1	2,881	37 ± 3
		4h	14,43 ± 0,13	857,7 ± 102,5	2,753	35 ± 1
	70°C	1h	13,90 ± 0,07	812,9 ± 75,4	2,722	36 ± 2
		2h	15,73 ± 0,16	855,0 ± 56,1	2,741	38 ± 3
		3h	16,48 ± 0,19	799,6 ± 74,7	3,094	36 ± 2
		4h	14,74 ± 0,17	803,9 ± 83,5	2,991	35 ± 2
	80°C	1h	14,82 ± 0,11	956,4 ± 99,2	2,896	36 ± 2
		2h	16,65 ± 0,18	881,3 ± 87,0	3,024	35 ± 2
		3h	17,24 ± 0,17	850,3 ± 97,6	3,125	36 ± 2
		4h	15,83 ± 0,21	893,2 ± 89,4	3,107	37 ± 1
EV	60°C	1h	12,17 ± 0,13	738,8 ± 93,2	2,603	33 ± 2
		2h	13,38 ± 0,16	784,6 ± 103,6	2,685	34 ± 2
		3h	14,86 ± 0,23	609,9 ± 82,4	2,773	35 ± 2
		4h	12,48 ± 0,14	814,4 ± 97,2	2,758	35 ± 2
	70°C	1h	12,97 ± 0,09	614,4 ± 94,5	2,707	34 ± 1
		2h	13,71 ± 0,08	731,9 ± 93,8	2,709	33 ± 2
		3h	15,83 ± 0,11	805,2 ± 86,3	2,881	33 ± 2
		4h	15,51 ± 0,16	814,5 ± 48,2	2,838	32 ± 3
	80°C	1h	14,39 ± 0,19	713,7 ± 64,2	2,841	36 ± 2
		2h	15,09 ± 0,24	825,1 ± 82,6	2,937	35 ± 3
		3h	16,43 ± 0,11	810,7 ± 84,4	2,977	34 ± 1
		4h	14,62 ± 0,19	824,3 ± 91,3	2,899	35 ± 1

Tabela 11: Resultados obtidos dos ensaios de tensão-deformação e dureza para amostras prevulcanizadas por 1 hora com a borracha de mangabeira.

Sistema	Temper.	Tensão de Ruptura (MPa)	Alongamento (%)	Módulo 300% (MPa)	Dureza Shore A
CV	60°C	5,201 ± 0,084	620,5 ± 112,6	0,965	27 ± 2
	70°C	4,853 ± 0,095	642,8 ± 139,4	1,003	27 ± 1
	80°C	4,750 ± 0,204	634,4 ± 120,2	1,152	29 ± 2
SEV	60°C	7,720 ± 0,340	680,5 ± 139,5	1,353	25 ± 2
	70°C	8,703 ± 0,264	732,3 ± 127,6	1,592	25 ± 2
	80°C	8,879 ± 0,171	714,0 ± 131,9	1,689	24 ± 1
EV	60°C	6,971 ± 0,259	774,3 ± 142,3	1,203	22 ± 2
	70°C	7,486 ± 0,167	769,3 ± 104,5	1,372	20 ± 1
	80°C	7,942 ± 0,195	783,4 ± 100,2	1,492	22 ± 1

Tabela 12: Resultados obtidos dos ensaios de tensão-deformação e de dureza para as borrachas obtidas através da prevulcanização durante 1 hora das misturas dos látex de seringueira e mangabeira.

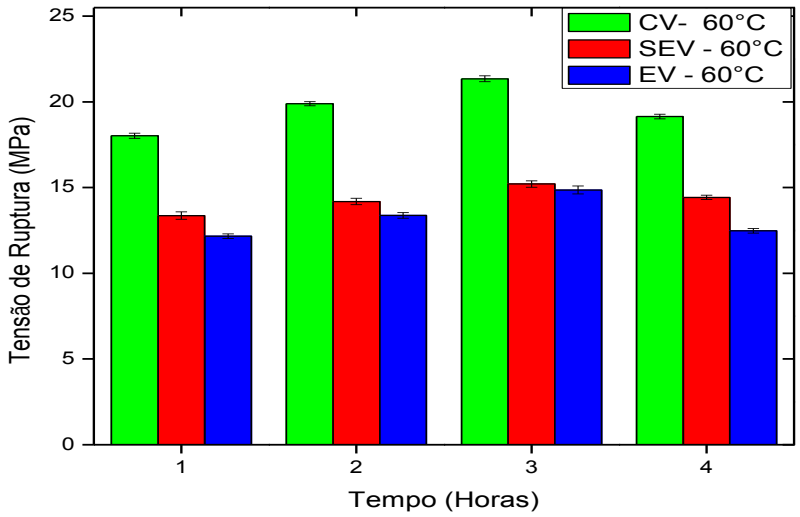
Mistura	Sistema	Temper.	Tensão de Ruptura (MPa)	Alongamento (%)	Módulo 300% (MPa)	Dureza Shore A
100/0	CV	60°C	18,03 ± 0,15	871,2 ± 130,9	2,704	42 ± 2
		70°C	18,75 ± 0,16	876,3 ± 116,4	2,848	40 ± 3
		80°C	18,79 ± 0,17	874,3 ± 83,4	2,931	43 ± 2
	SEV	60°C	13,37 ± 0,21	853,2 ± 93,9	2,661	36 ± 2
		70°C	13,90 ± 0,07	812,9 ± 75,4	2,722	36 ± 2
		80°C	14,82 ± 0,11	956,4 ± 99,2	2,896	36 ± 2
	EV	60°C	12,17 ± 0,13	738,8 ± 93,2	2,603	33 ± 2
		70°C	12,97 ± 0,09	614,4 ± 94,5	2,707	34 ± 1
		80°C	14,39 ± 0,19	713,7 ± 64,2	2,841	36 ± 2
95/5	CV	60°C	17,84 ± 0,15	868,3 ± 103,6	2,698	42 ± 2
		70°C	18,29 ± 0,12	893,1 ± 114,2	2,835	40 ± 3
		80°C	18,60 ± 0,16	792,2 ± 99,6	2,919	42 ± 2
	SEV	60°C	12,82 ± 0,17	812,5 ± 106,4	2,657	36 ± 1
		70°C	13,25 ± 0,20	830,3 ± 125,2	2,722	35 ± 3
		80°C	14,21 ± 0,19	883,7 ± 114,9	2,891	36 ± 2
	EV	60°C	11,03 ± 0,11	832,6 ± 105,3	2,594	32 ± 2
		70°C	12,65 ± 0,21	725,7 ± 125,8	2,696	32 ± 3
		80°C	13,64 ± 0,23	796,0 ± 99,2	2,833	33± 2

90/10	CV	60°C	17,01 ± 0,16	820,9 ± 113,7	2,683	41± 3
		70°C	17,65 ± 0,19	890,6 ± 119,0	2,809	38 ± 2
		80°C	17,90 ± 0,21	846,8 ± 104,1	2,911	39 ± 3
	SEV	60°C	12,47 ± 0,18	800,6 ± 121,2	2,645	35 ± 2
		70°C	12,89 ± 0,14	853,9 ± 114,4	2,708	35 ± 3
		80°C	13,54 ± 0,21	876,3 ± 103,5	2,882	34 ± 2
	EV	60°C	10,55 ± 0,23	829,4 ± 110,1	2,579	31 ± 3
		70°C	11,90 ± 0,17	902,4 ± 123,7	2,675	30 ± 3
		80°C	12,97 ± 0,19	894,2 ± 107,4	2,814	31 ± 1
80/20	CV	60°C	16,53 ± 0,10	839,4 ± 125,3	2,669	39 ± 2
		70°C	16,94 ± 0,14	873,0 ± 109,4	2,787	36 ± 1
		80°C	17,39 ± 0,17	867,5 ± 115,0	2,895	38 ± 2
	SEV	60°C	12,24 ± 0,22	891,3 ± 97,8	2,630	33 ± 1
		70°C	12,51 ± 0,21	869,7 ± 104,7	2,703	36 ± 2
		80°C	12,96 ± 0,25	865,4 ± 99,5	2,870	34 ± 2
	EV	60°C	10,49 ± 0,19	803,1 ± 107,9	2,569	31 ± 2
		70°C	11,55 ± 0,23	879,2 ± 121,6	2,596	29 ± 3
		80°C	12,01 ± 0,15	806,6 ± 120,5	2,814	28 ± 2
70/30	CV	60°C	15,51 ± 0,19	874,7 ± 124,6	2,640	34 ± 1
		70°C	16,03 ± 0,16	819,2 ± 107,2	2,758	33 ± 1
		80°C	16,34 ± 0,25	860,4 ± 104,9	2,860	33 ± 2
	SEV	60°C	11,15 ± 0,19	859,6 ± 111,2	2,602	30 ± 2
		70°C	11,08 ± 0,14	893,2 ± 105,7	2,681	31 ± 3
		80°C	12,01 ± 0,20	901,4 ± 115,2	2,849	32 ± 2
	EV	60°C	10,05 ± 0,16	855,9 ± 109,3	2,541	28 ± 2
		70°C	10,60 ± 0,13	900,4 ± 120,5	2,570	26 ± 2
		80°C	11,21 ± 0,18	899,3 ± 99,2	2,786	27 ± 2
60/40	CV	60°C	15,36 ± 0,19	876,4 ± 95,6	2,628	34 ± 1
		70°C	15,97 ± 0,17	842,0 ± 120,3	2,732	34 ± 2
		80°C	16,32 ± 0,20	870,3 ± 100,4	2,841	32 ± 2
	SEV	60°C	10,92 ± 0,16	833,6 ± 110,5	2,591	29 ± 2
		70°C	11,01 ± 0,20	895,3 ± 107,4	2,653	32 ± 2
		80°C	11,47 ± 0,17	899,1 ± 105,3	2,831	32 ± 3
	EV	60°C	10,03 ± 0,16	875,2 ± 120,2	2,536	27 ± 3
		70°C	10,60 ± 0,22	900,4 ± 103,8	2,557	28 ± 2
		80°C	10,89 ± 0, 19	891,8 ± 109,6	2,764	28 ± 1

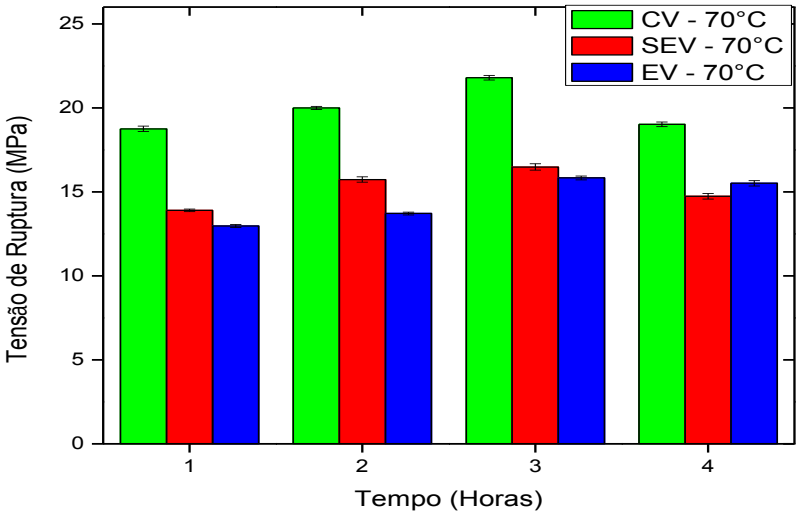
Para as borrachas obtidas das misturas dos látex, também não houve uma variação da dureza Shore A em função da temperatura de cozimento do látex, como mostra a Tabela 12. Como observado para as borrachas individuais à dureza varia em função do sistema de prevulcanização utilizado sendo que para uma dada mistura da borracha o sistema CV foi o que apresentou maior valor. Para a borracha obtida da mistura 95/05, a dureza é muito próxima a da borracha da seringueira pura, independente do sistema utilizado para prevulcanização. À medida que a quantidade do conteúdo de borracha da mangabeira aumenta, a dureza diminui de valor se distanciando do valor da borracha da seringueira. Essa diferença é mais acentuada para as composições 60/40 como esperado.

Na Figura 24 têm-se os gráficos dos valores da tensão de ruptura da borracha de seringueira para diferentes condições de prevulcanização do látex. Observa-se que para os três sistemas CV, SEV e EV, o valor da tensão na ruptura aumentou em função do tempo de prevulcanização até 3 horas, diminuindo para o tempo de 4 horas. Observa-se também que a borracha prevulcanizada com o sistema CV foi a que apresentou o maior valor de tensão na ruptura seguido do sistema SEV e EV. Outro fato a ser observado é que a tensão de ruptura aumenta com a temperatura de cozimento, como ilustra a Figura 25, sendo que o valor máximo obtido foi de aproximadamente 23 MPa utilizando o sistema CV, temperatura e tempo de cozimento de 80^{o}C e 3 horas, respectivamente. Esses resultados estão em concordância com os resultados da densidade de ligações cruzadas obtidas para as diferentes condições de prevulcanização como visto na Figura 17.

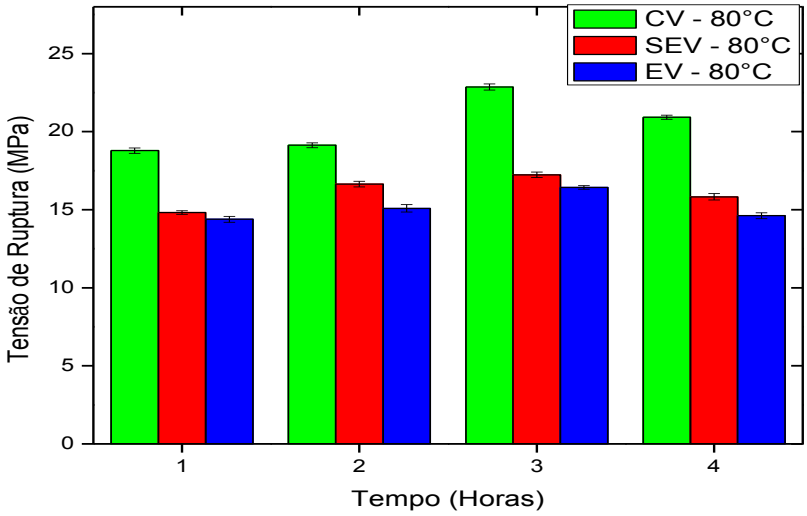
Figura 24: Variação dos valores de tensão de ruptura da borracha de seringueira prevulcanizadas sob as temperaturas de (a) 60°C, (b) 70°C e (c) 80°C.



(a)



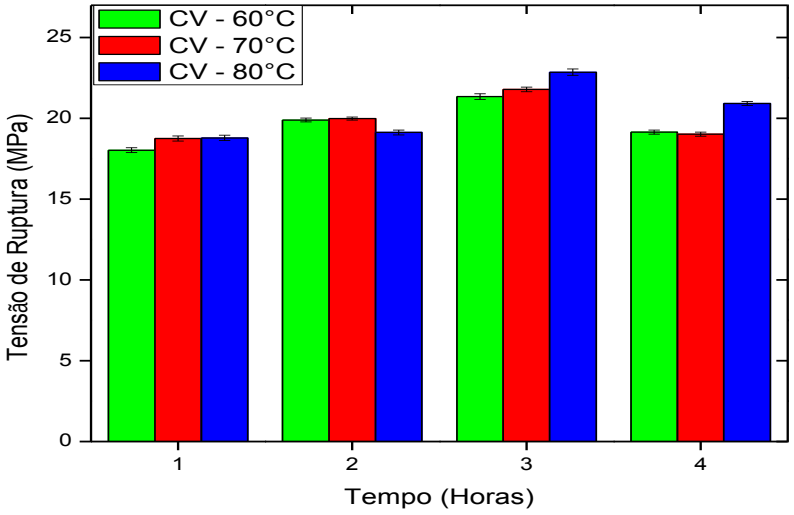
(b)



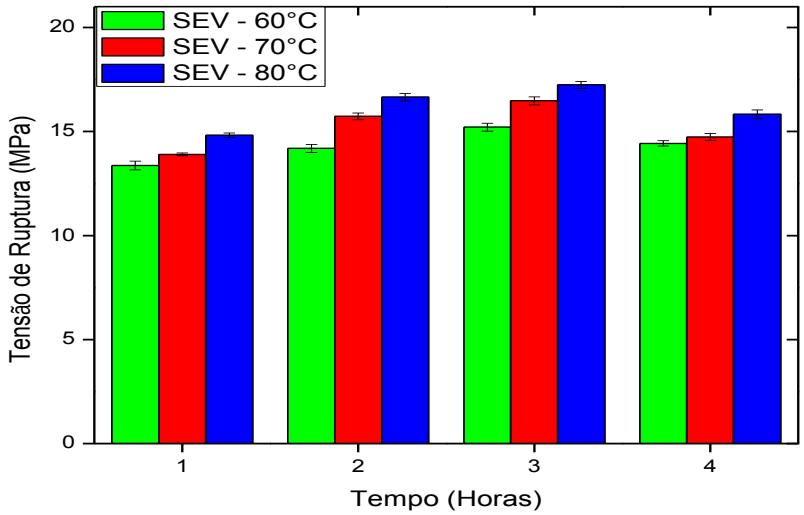
(c)

Fonte: Próprio autor.

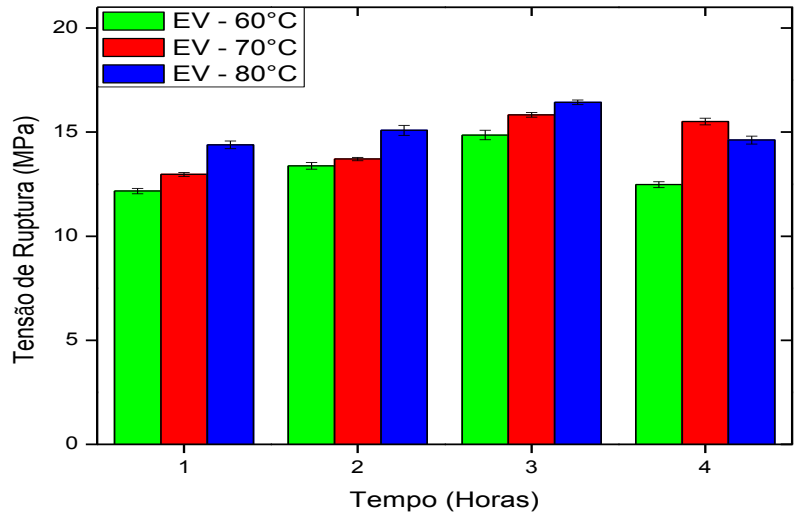
Figura 25: Valores de tensão de ruptura da borracha de seringueira prevulcanizadas sob as temperaturas de 60°C, 70°C e 80°C, nos sistemas de prevulcanização (a) CV, (b) SEV e (c) EV.



(a)



(b)

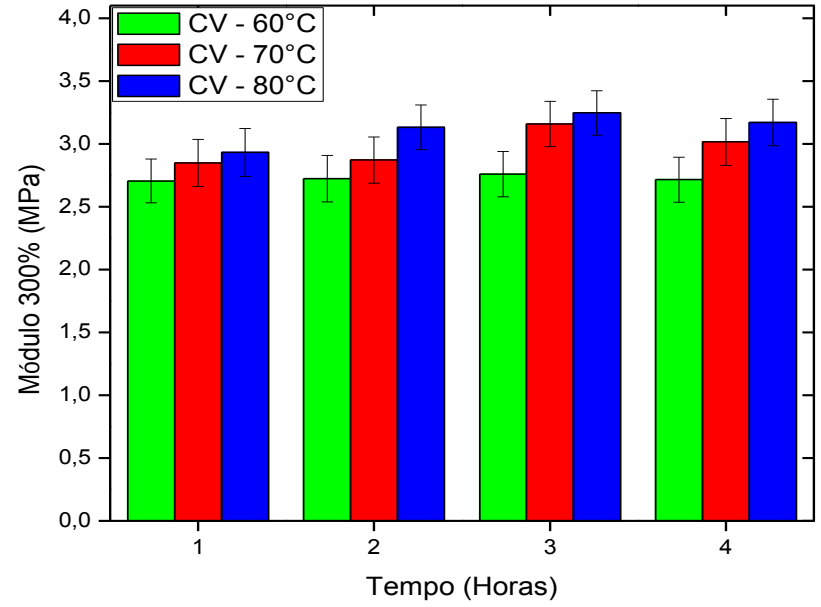


(c)

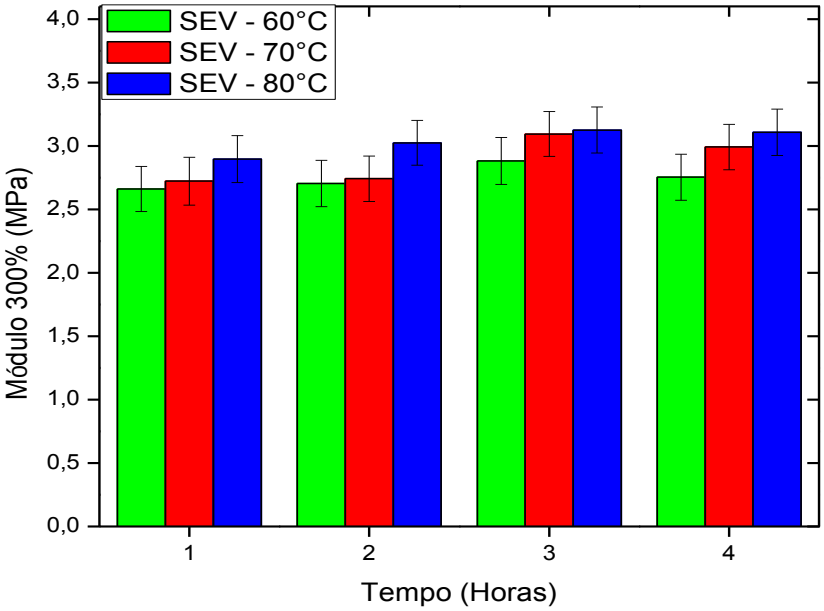
Fonte: Próprio autor.

O módulo de força a 300% de deformação independe dos sistemas, do tempo e da temperatura utilizados durante o processo de prevulcanização, isso é observado devido ao erro apresentado entre as medidas, como ilustrado na Figura 26. O sistema CV foi o que apresentou um pequeno acréscimo no módulo em comparação com o SEV e EV. O maior valor encontrado foi de, aproximadamente, 3,2 MPa na borracha prevulcanizada com o sistema CV durante 3 horas de processo.

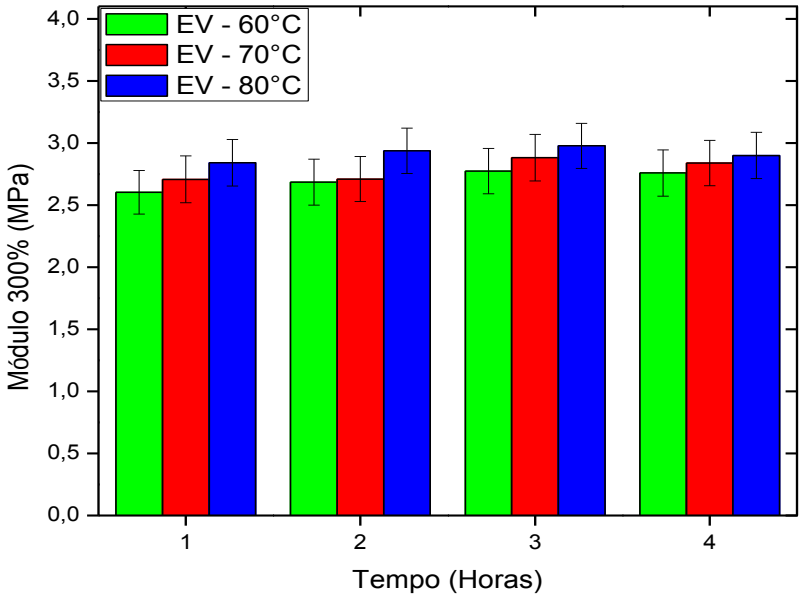
Figura 26: Resultados dos módulos de força com deslocamento a 300% para as borrachas de seringueira prevulcanizadas nos sistemas (a) CV, (b) SEV e (c) EV.



(a)



(b)

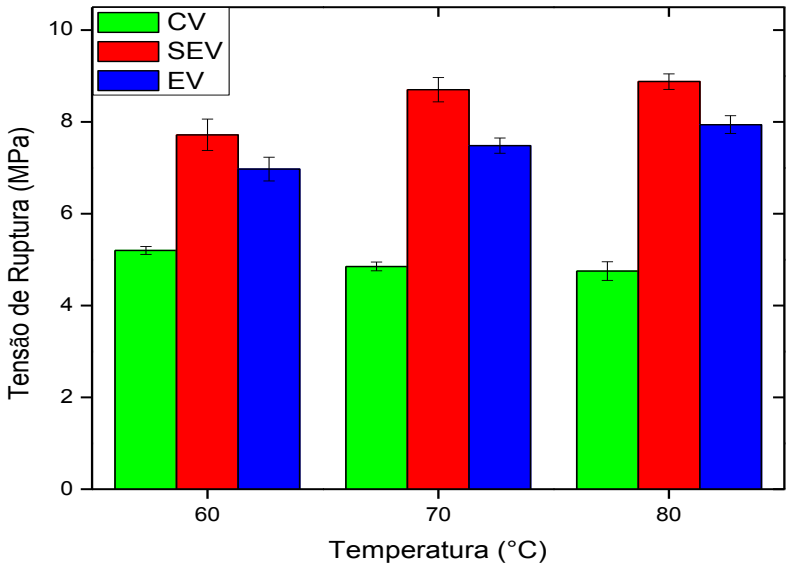


(c)

Fonte: próprio autor

Para a borracha da mangabeira observou-se um pequeno aumento da tensão de ruptura em função da temperatura de cozimento do látex para os sistemas SEV e EV e, praticamente permaneceu constante para o sistema CV, como ilustra a Figura 27. Este resultado esta em concordância com o ilustrado na Figura 17b, onde a densidade de ligações cruzadas também não variou em função da temperatura de cozimento para o sistema CV. Este comportamento esta relacionado à saturação de ligações cruzadas na borracha. Outro fato observado é que a borracha de mangabeira prevulcanizada com o sistema SEV apresentou maiores valores de tensões de ruptura do que as amostras prevulcanizadas com os sistemas CV e EV. Ao contrário do obtido para a borracha de seringueira, o sistema CV para a borracha de mangabeira, foi o que apresentou menores valores de tensão na ruptura. Por outro lado foi o sistema que apresentou maior valor de dureza Shore A em concordância com o fato de ser o sistema com maior densidade de ligação cruzadas. Para a mangabeira o maior valor de tensão de ruptura encontrado foi de aproximadamente 8,8 MPa o qual foi obtido para a borracha do látex prevulcanizado durante uma hora a 80°C utilizando o sistema SEV. Para efeito de comparação, nas mesmas condições de temperatura e tempo de cozimento, o maior valor encontrado para a borracha da seringueira foi de 18,7 MPa utilizando o sistema CV, ou seja, 52% maior que a mangabeira.

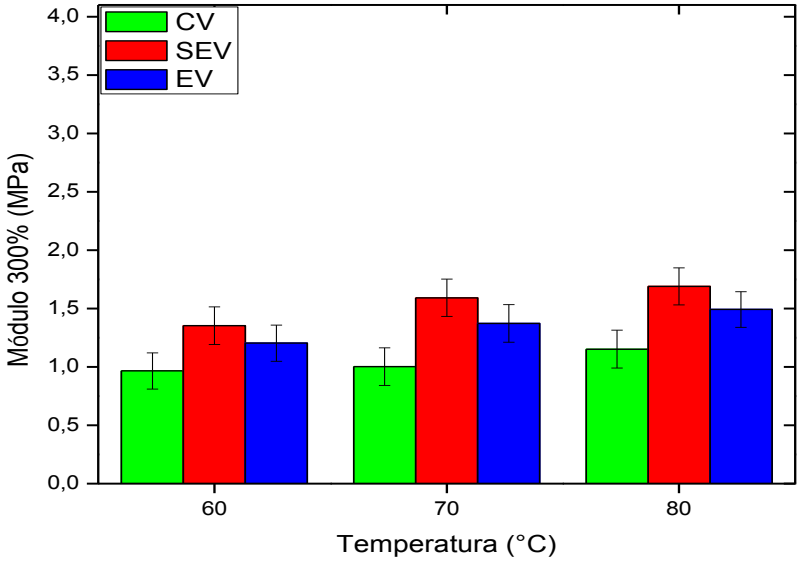
Figura 27: Variação dos valores de tensão de ruptura da borracha de mangabeira prevulcanizadas sob as temperaturas de 60°C, 70°C e 80°C.



Fonte: próprio autor

Comportamento similar foi observado para o módulo de força a 300% de deformação como ilustra a Figura 28. Houve um pequeno aumento no módulo em função da temperatura de cozimento sendo que o sistema SEV foi o que apresentou maior módulo independente da temperatura.

Figura 28: Resultados dos módulos de força com deslocamento a 300% para as borrachas de mangabeira prevulcanizada com os sistemas CV, SEV e EV.



Fonte: próprio autor

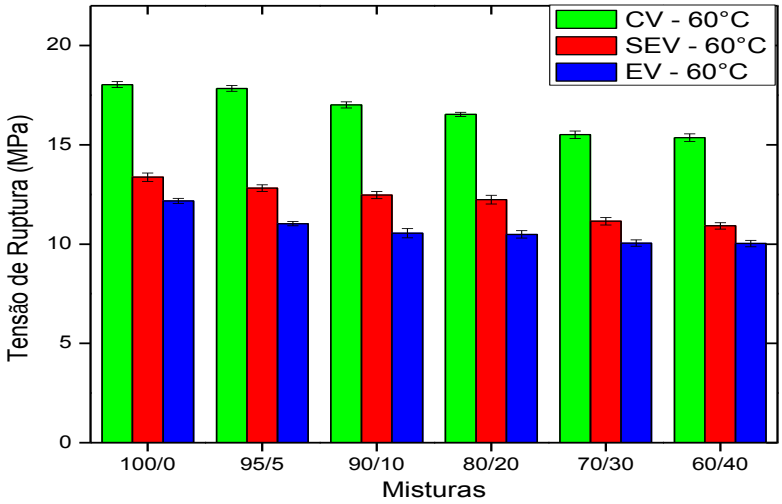
A tensão de ruptura para as borrachas obtidas das misturas dos látex prevulcanizados estão apresentadas na Tabela 12 e na Figura 29. Observa-se um decréscimo da tensão de ruptura com o aumento do conteúdo de borracha da mangabeira para os três sistemas, independente da temperatura de cozimento. Para as misturas, o sistema CV foi o que apresentou maior valor, seguido do sistema SEV e EV, comportamento este similar para a borracha da seringueira. O sistema CV foi o que apresentou menor queda da tensão em relação ao da seringueira pura atingindo um valor de 14% para a mistura 60/40 como ilustra a Tabela 12. A queda foi mais acentuada para o sistema EV atingindo 25% para a composição 60/40. Para os três sistemas observa-se que a partir da composição 80/20 a queda é maior quando comparada com a variação entre as composições 95/05 a 80/20. Este comportamento esta em concordância com os resultados da densidade de ligação cruzada como apresentado na Figura 21. Também é observado através Figura 30 que as borrachas das misturas sofrem um ligeiro aumento na tensão de ruptura com o aumento da temperatura de cozimento.

Tabela 12: Resultados obtidos dos ensaios de tensão-deformação para as borrachas obtidas através da prevulcanização durante 1 hora das misturas dos látex de seringueira e mangabeira.

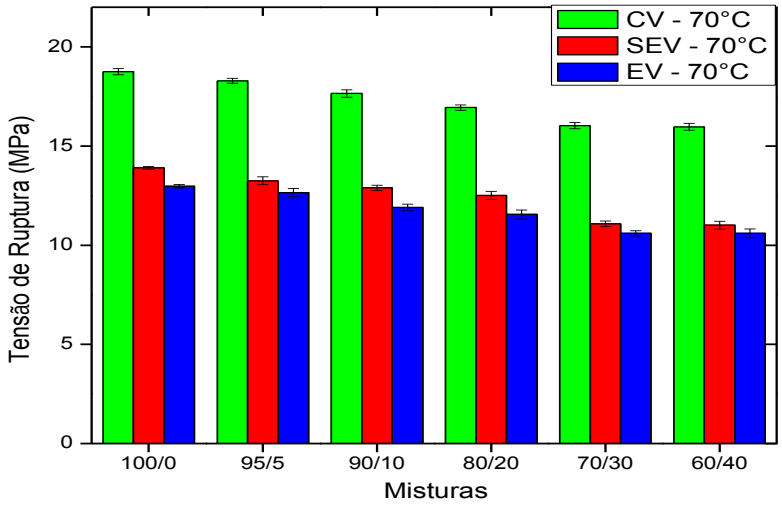
Mistura	Sistema	Temper.	Tensão de Ruptura (MPa)	Média (MPa)	Relação com borracha 100/0 (%)
100/0	CV	60°C	18,03 ± 0,15	18,52 ± 0,16	0
		70°C	18,75 ± 0,16		
		80°C	18,79 ± 0,17		
	SEV	60°C	13,37 ± 0,21	14,03 ± 0,13	0
		70°C	13,90 ± 0,07		
		80°C	14,82 ± 0,11		
	EV	60°C	12,17 ± 0,13	13,18 ± 0,14	0
		70°C	12,97 ± 0,09		
		80°C	14,39 ± 0,19		
95/5	CV	60°C	17,84 ± 0,15	18,24 ± 0,14	1,5
		70°C	18,29 ± 0,12		
		80°C	18,60 ± 0,16		
	SEV	60°C	12,82 ± 0,17	13,43 ± 0,19	3,2
		70°C	13,25 ± 0,20		
		80°C	14,21 ± 0,19		
	EV	60°C	11,03 ± 0,11	12,44 ± 0,18	5,6
		70°C	12,65 ± 0,21		
		80°C	13,64 ± 0,23		

90/10	CV	60°C	17,01 ± 0,16	17,52 ± 0,19	5,4
		70°C	17,65 ± 0,19		
		80°C	17,90 ± 0,21		
	SEV	60°C	12,47 ± 0,18	12,97 ± 0,18	7,6
		70°C	12,89 ± 0,14		
		80°C	13,54 ± 0,21		
	EV	60°C	10,55 ± 0,23	11,81 ± 0,20	10
		70°C	11,90 ± 0,17		
		80°C	12,97 ± 0,19		
80/20	CV	60°C	16,53 ± 0,10	16,95 ± 0,14	8,5
		70°C	16,94 ± 0,14		
		80°C	17,39 ± 0,17		
	SEV	60°C	12,24 ± 0,22	12,57 ± 0,23	10
		70°C	12,51 ± 0,21		
		80°C	12,96 ± 0,25		
	EV	60°C	10,49 ± 0,19	11,34 ± 0,19	14
		70°C	11,55 ± 0,23		
		80°C	12,01 ± 0,15		
70/30	CV	60°C	15,51 ± 0,19	15,96 ± 0,20	14
		70°C	16,03 ± 0,16		
		80°C	16,34 ± 0,25		
	SEV	60°C	11,15 ± 0,19	11,41 ± 0,18	18
		70°C	11,08 ± 0,14		
		80°C	12,01 ± 0,20		
	EV	60°C	10,05 ± 0,16	10,62 ± 0,16	19
		70°C	10,60 ± 0,13		
		80°C	11,21 ± 0,18		
60/40	CV	60°C	15,36 ± 0,19	15,88 ± 0,19	14
		70°C	15,97 ± 0,17		
		80°C	16,32 ± 0,20		
	SEV	60°C	10,92 ± 0,16	11,13 ± 0,18	21
		70°C	11,01 ± 0,20		
		80°C	11,47 ± 0,17		
	EV	60°C	10,03 ± 0,16	10,51 ± 0,19	25
		70°C	10,60 ± 0,22		
		80°C	10,89 ± 0, 19		

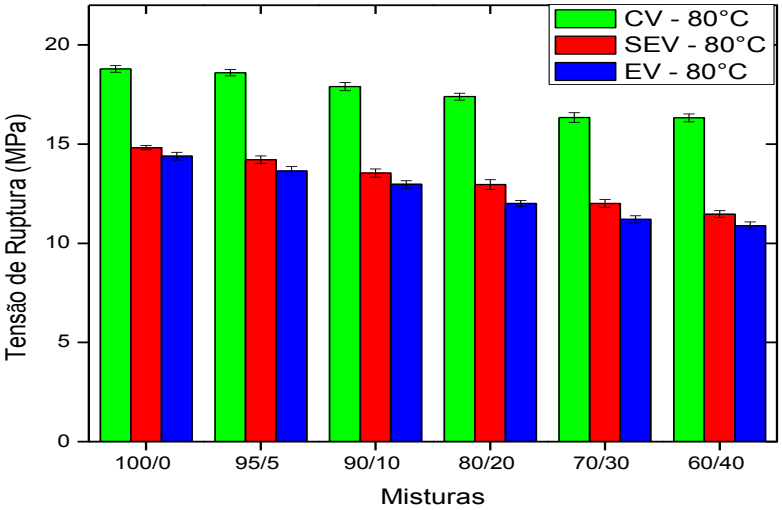
Figura 29: Variação dos valores de tensão de ruptura das misturas prevulcanizadas sob as temperaturas de (a) 60°C, (b) 70°C e (c) 80°C.



(a)



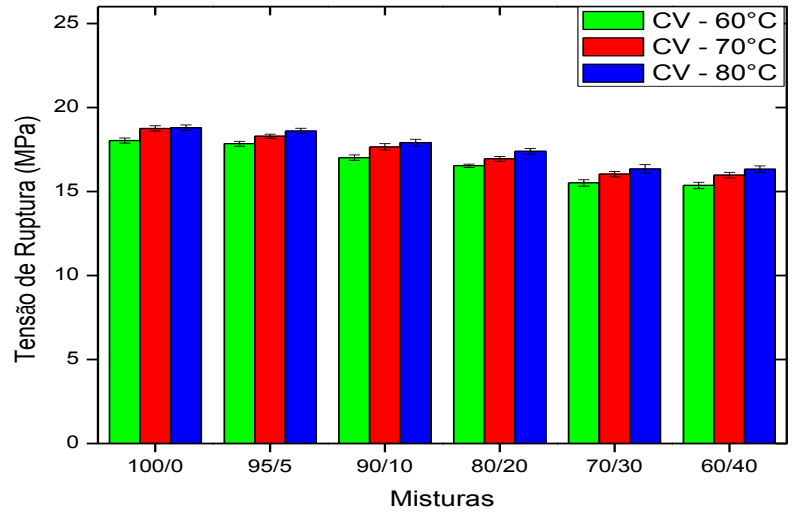
(b)



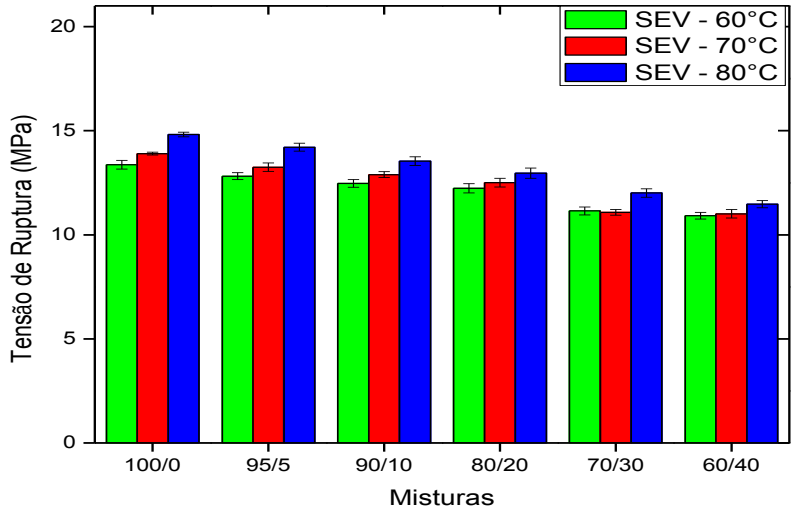
(c)

Fonte: Próprio autor

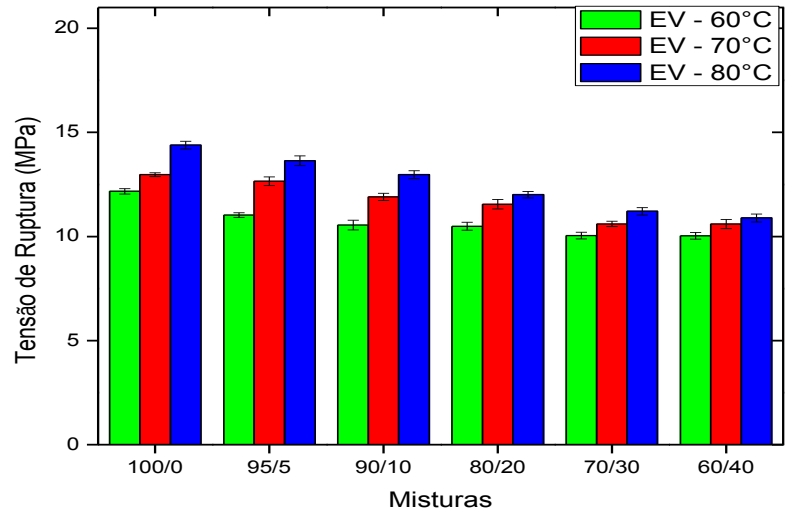
Figura 30: Valores de tensão de ruptura das misturas prevulcanizadas sob as temperaturas de 60°C, 70°C e 80°C, nos sistemas de prevulcanização (a) CV, (b) SEV e (c) EV.



(a)



(b)

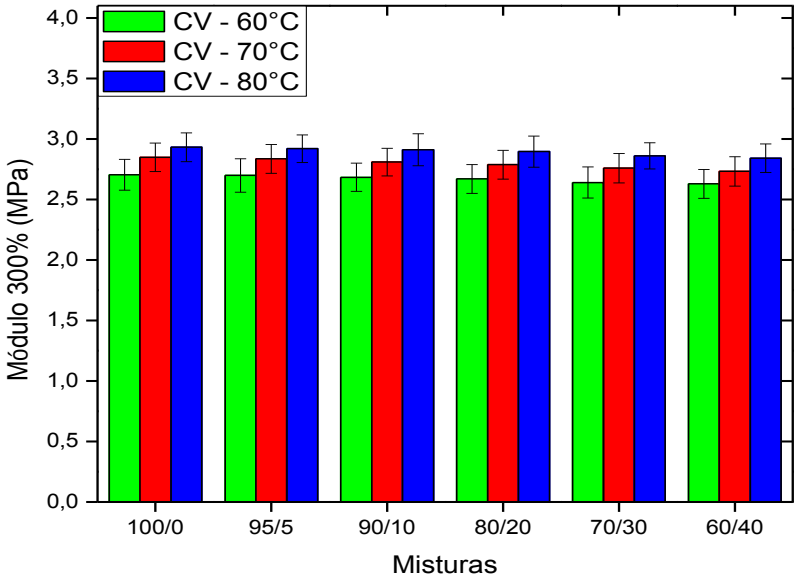


(c)

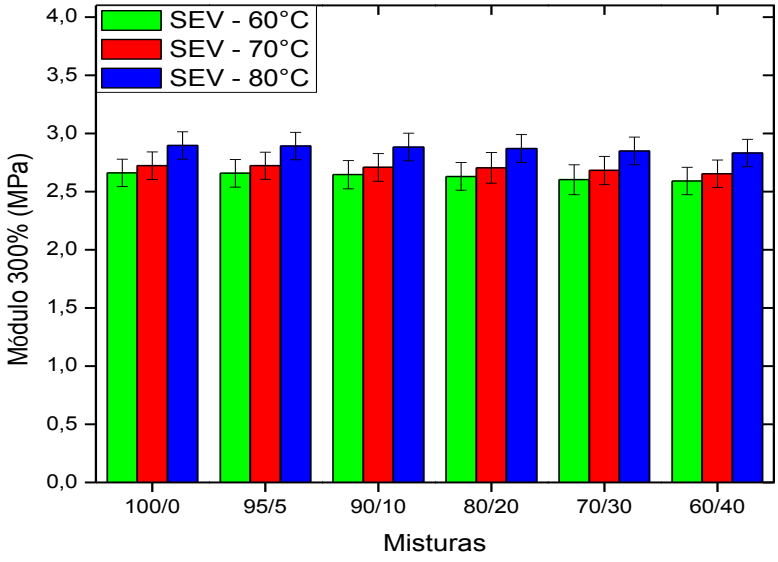
Fonte: Próprio autor.

O módulo de força a 300% de deformação das borrachas obtidas das misturas entre os látex seguiu um comportamento distinto da seringueira pura, onde os valores mantiveram-se inalteráveis em função da temperatura e do sistema utilizado como ilustra a Figura 31. Um fato interessante é que o módulo a 300% não sofreu variações com o aumento do conteúdo da borracha da mangabeira, independentemente do sistema utilizado, apresentando os valores muito próximos da borracha pura de seringueira.

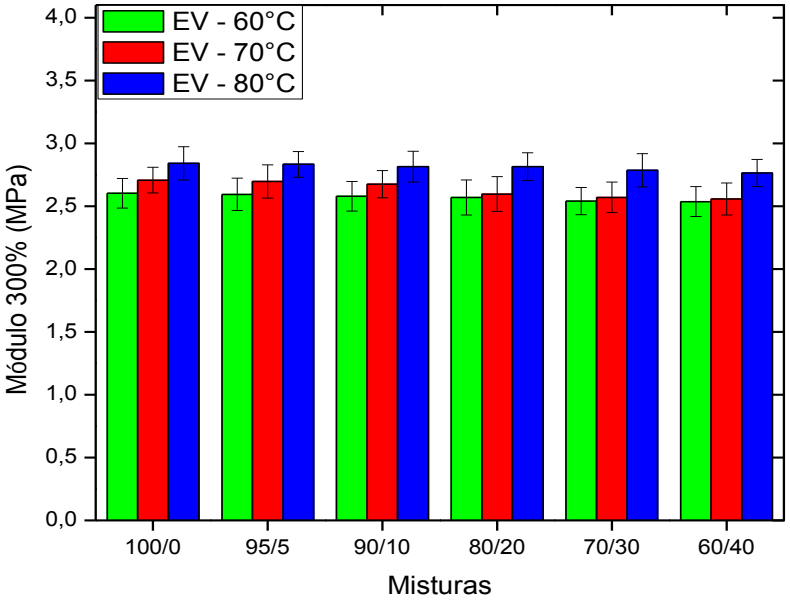
Figura 31: Resultados dos módulos de força com deslocamento a 300% das misturas prevulcanizadas com os sistemas (a) CV, (b) SEV e (c) EV.



(a)



(b)

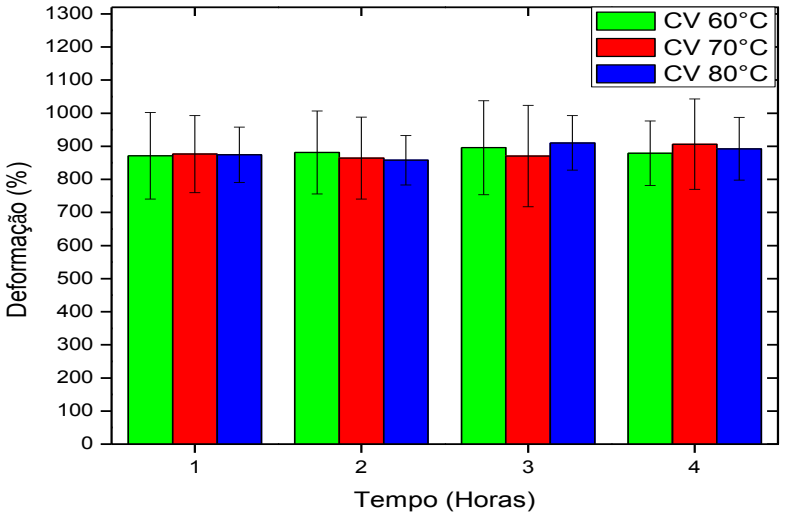


(c)

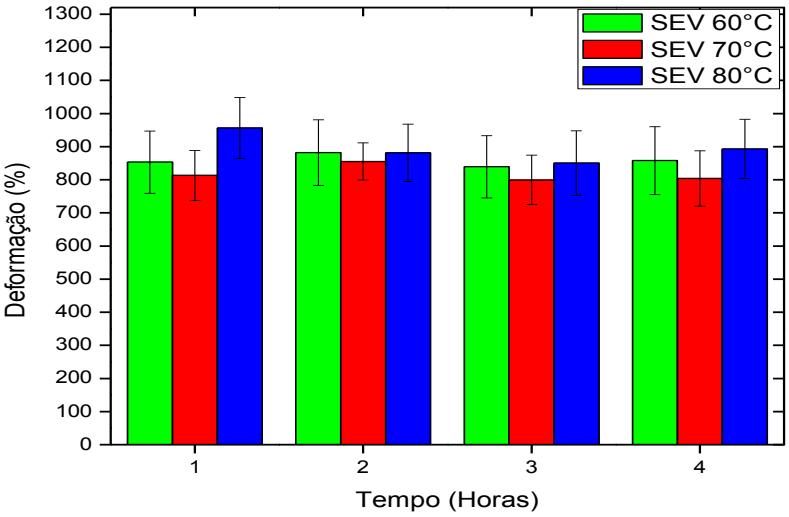
Fonte: próprio autor

A Figura 32 ilustra a deformação máxima da borracha da seringueira utilizando os diferentes sistemas de prevulcanização do látex. Observa-se que para o sistema CV a deformação não apresentou dependência em função da temperatura e nem do tempo de prevulcanização, atingindo um valor próximo de 900%. O sistema EV foi o que apresentou menor deformação. Para a mangabeira, o sistema EV foi o que apresentou maior deformação e o sistema CV o menor como ilustra a Figura 33. O valor máximo encontrado foi de aproximadamente 780%.

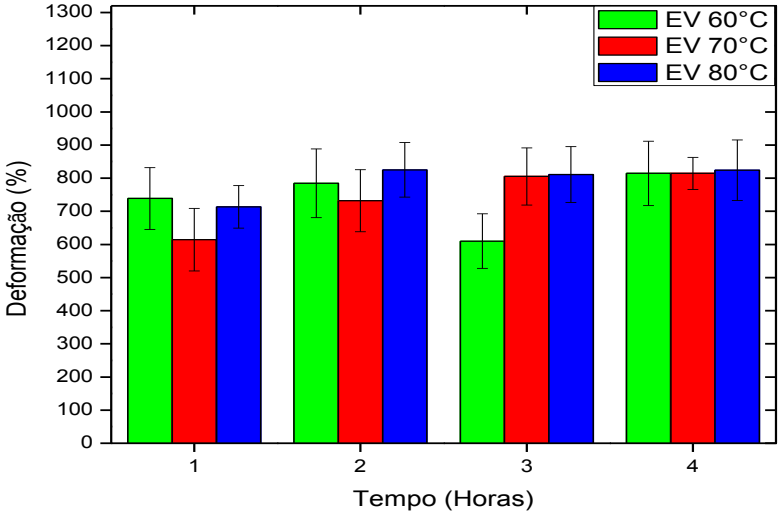
Figura 32: Relação entre os resultados das deformações para as borrachas de seringueira prevulcanizadas nos sistemas (a) CV, (b) SEV e (c) EV.



(a)



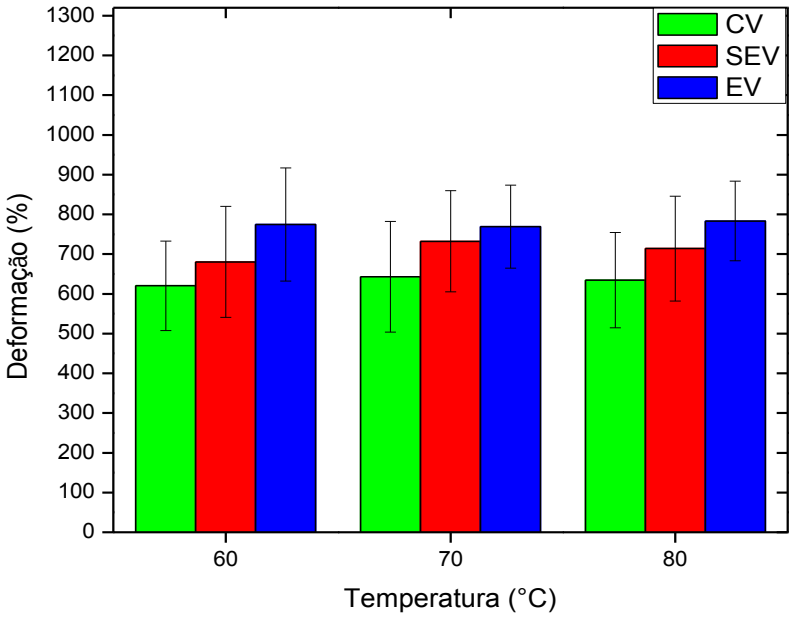
(b)



(c)

Fonte: próprio autor

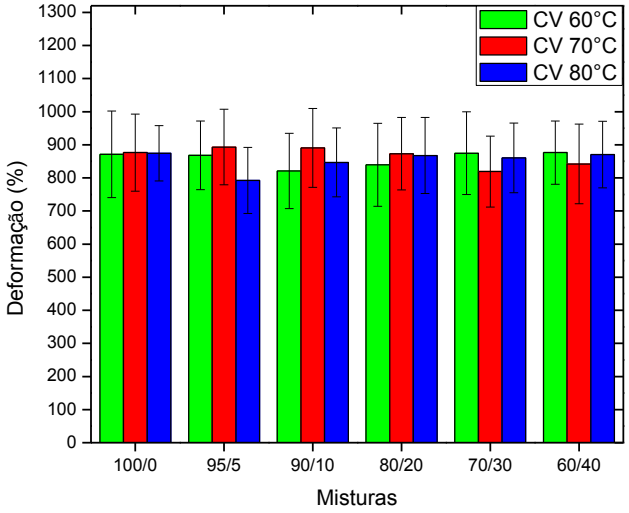
Figura 33: Relação entre os resultados das deformações para as borrachas de mangabeira prevulcanizada com os sistemas CV, SEV e EV.



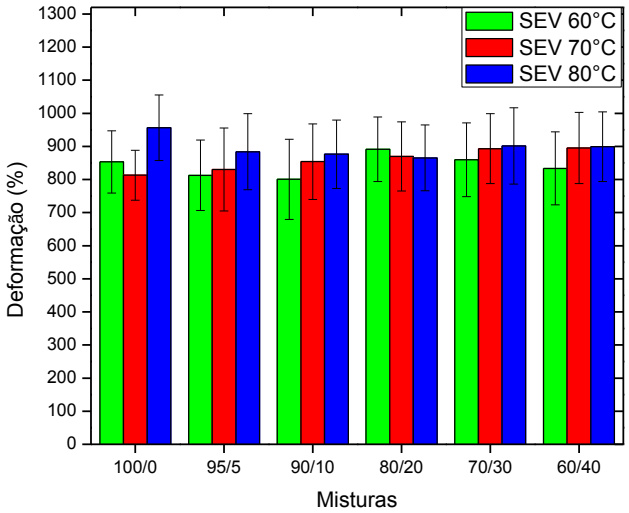
Fonte: próprio autor

As misturas prevulcanizadas com o sistema CV basicamente apresentaram a mesma deformação que a borracha de seringueira pura, como ilustra a Figura 34. Para o sistema SEV houve um pequeno decréscimo para a temperatura de cozimento de 80°C e para o sistema EV, as misturas apresentaram maior deformação do que a borracha de seringueira pura.

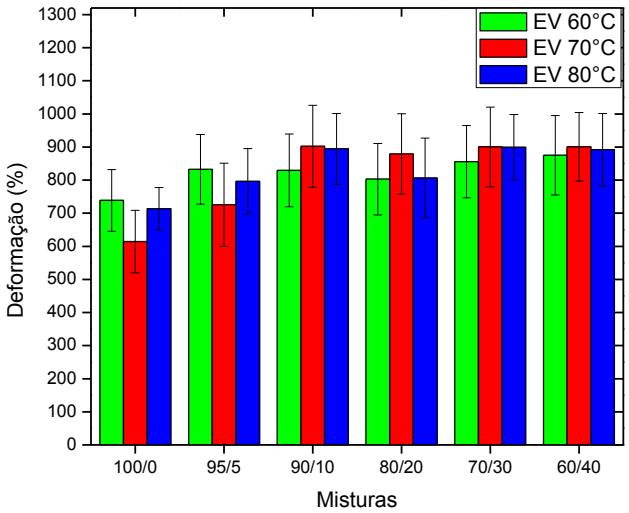
Figura 34: Variação dos valores de deformação das misturas prevulcanizadas com os sistemas (a) CV, (b) SEV e (c) EV.



(a)



(b)



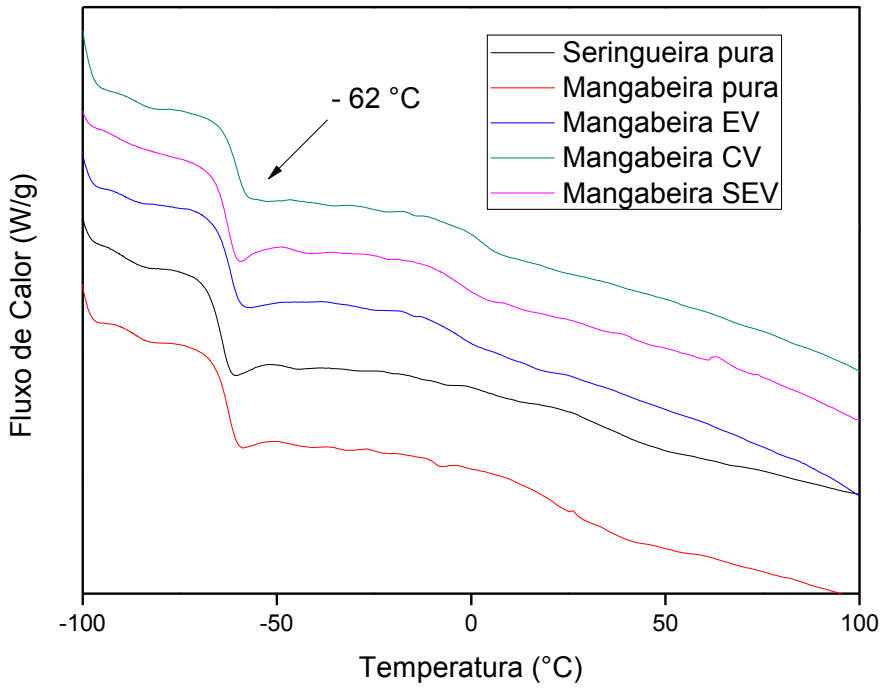
(c)

Fonte: próprio autor

5.6 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O comportamento térmico de um polímero é um fator importante para avaliar sua faixa de atuação, sendo que a borracha natural sempre será aplicada acima de sua temperatura de transição vítrea (Tg), que é uma faixa de temperatura que marca a passagem de um polímero de um comportamento vítreo para um comportamento elástico. Acima da Tg as cadeias poliméricas da borracha natural adquirem sua mobilidade típica, essencial para suas características únicas. Na Figura 35 está apresentado o comportamento térmico das borrachas proveniente da mangabeira e da seringueira sem a prevulcanização do látex além das curvas para o látex de mangabeira prevulcanizado com os sistemas EV, SEV e CV.

Figura 35: Termogramas de DSC para os látex da seringueira pura, mangabeira pura e mangabeira prevulcanizada nos sistemas EV e CV a 1 hora, ambos sob a temperatura de 70°C.



Fonte: Próprio autor.

A faixa de valor da Tg encontrada para todos os termogramas analisados foi aproximadamente -62 °C. Através da analise dos termogramas de DSC não foi possível perceber qualquer alteração na Tg entre os látex de mangabeira pura, seringueira pura e das borrachas prevulcanizadas.

CAPÍTULO 6

6 CONCLUSÃO

- O espectro de FTIR da borracha da mangabeira apresentaram os picos característicos do poli(*cis*-1,4-isopreno), similar ao encontrado para a borracha da seringueira pode ser um indicativo que esse látex poder ser apto na produção de borracha natural.

- A fase gel do látex de seringueira é maior do que a fase gel da mangabeira, como esperado, pois a mangabeira possui menor quantidade de proteínas.

- A densidade de ligações cruzadas dos filmes prevulcanizados da borracha advinda da mangabeira apresentou menores valores do que a da borracha da seringueira, independentemente do sistema e condição de prevulcanização do látex. Atribuiu-se ao fato das partículas de borracha, de ambos os látex, possuírem composição química distinta e diferentes valores de fase gel.

- Para ambos os látex, a temperatura utilizada no processo e o sistema utilizado, convencional (CV), eficiente (EV) e semi-eficiente (SEV), influencia diretamente na quantidade de ligações cruzadas, tendo exceção somente o látex de mangabeira prevulcanizada no sistema CV o qual teve uma saturação na densidade de ligação cruzadas.

- Mesmo com diferentes processos de prevulcanização, o valor da temperatura de transição vítrea (Tg) não sofreu nenhuma alteração que fosse notável pelo DSC, mesmo no filme de mangabeira que apresentou rachaduras.

- Os termogramas das borrachas da seringueira e da mangabeira bem como as vulcanizadas apresentaram a temperatura de transição vítrea (Tg) por volta de -61°C.

- Independentemente dos sistemas e das temperaturas de cozimento, a borracha da seringueira apresentou maior quantidade de ligações cruzadas, tensão de ruptura e dureza Shore A em relação à borracha da mangabeira. A melhor condição de prevulcanização encontrada para a borracha da seringueira foi utilizando o sistema CV e cozimento de 3 horas a 80°C. Para a borracha da mangabeira foi com o sistema SEV e cozimento de 1 hora a 80°C. Nestas condições a borracha da seringueira apresentou

uma tensão na ruptura de 22 MPa, dureza Shore A 42 e alongamento 895% , o que é aproximadamente 150%, 68% e 25%, respectivamente, maior do que os valores encontrados para a borracha da mangabeira (8,8 MPa, 25 Shore A e 714%).

- Filmes de borracha obtidos da mistura dos látex de seringueira e mangabeira foram produzidos com êxito utilizando diferentes sistemas e parâmetros de prevulcanização. As composições com quantidade de borracha da mangabeira inferiores a 20% (80/20), em massa, apresentaram um comportamento similar a da seringueira. A tensão na ruptura para as misturas 95/05, 90/10 e 80/20, utilizando o sistema CV foram: 18,3 MPa; 17,5 MPa e 16,9 MPa, que é 1,5%, 5,4% e 8,5%, respectivamente, menores do que o encontrado na borracha de seringueira (18,7 MPa). O modulo de tensão a 300% apresentaram os valores similares à borracha da seringueira.

- Embora as propriedades da borracha de mangabeira avaliada neste trabalho ser inferior ao da seringueira, os resultados mostraram que a mistura de até 20% em massa do látex da mangabeira no látex da seringueira, produz uma borracha com propriedades muito semelhantes à seringueira. Isso possibilitaria após outros estudos, que esta mistura seja utilizada para produção de utensílios a base de borracha natural, sem a perda da qualidade do produto e evitando alterações na logística dos equipamentos de produção.

REFERÊNCIAS

1 IAC – INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS. **Programa seringueira.** Disponível em: <http://www.iac.sp.gov.br/areasdepesquisa/seringueira/index.php> Acesso em: 25 SET. 2012.

2 CORNISH, K. Similarities and differences in rubber biochemistry among plant species. **Phytochemistry,** New York, v. 57, p. 1123–1134, 2001.

3 CORNISH, K.; LYTLE, C. D. Viral impermeability of hypoallergenic, low protein, guayule latex films. **Journal of Biomedical Materials Research**, Hoboken, v. 47, p. 434-437, 1999.

4 GERMOLEC, D. R.; WOOLHISER, M. R.; MEADE, B.J. Allergy to natural rubber latex. **Journal Chemical Health & Safety**, New Jersey, v. 6, n. 4 p. 44-48. 1999.

5 OWNBYM D.R. A history of latex allergy. **Journal Allergy and Clinical Immunology,** v. 110, p. 27-32, 2002.

6 PAGINA RURAL. **Embrapa capacita técnicos baianos em conservação e cultivo da mangabeira.** Disponível em: <http://www.paginarural.com.br/noticia/151334/embrapa-capacita-tecnicos-baianos-em-conservacao-e-cultivo-da-mangabeira>. Acesso em: 15 fev. 2012.

7 PAES J. P. **Cadeia produtiva da borracha natural:** análise diagnóstica e demandas atuais no Paraná. Londrina: Instituto Agronômico do Paraná, 2000. (Documento, 23).

8 TANAKA, Y. Recent advances in structural characterization of elastomers. **Rubber and Chemical Technology,** Akron, v. 64, p. 325-385, 1991.

9 MANO, E. B.; MENDES L. C. **Introdução a polímeros.** 2. ed. Rio de Janeiro: Edgard Blücher 1999. 191 p.

10 CAMILO, E. C. **Caracterização do látex e da borracha natural provenientes da mangabeira e da seringueira.** 2005. 68 f. Dissertação. (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005.

11 CORNISH, K.; SILER , D. J. Alternative natural rubber. **Chemtech,** Washington, v. 26, p. 38-44, 1998.

12 BLACKLEY, D. C. **Polymer latices:** science and technology. 2. ed. London: Chapman & Hall, 1997. 595 p.

13 LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de bioquímica**. 4. ed. São Paulo: Sarvier, 2007. 1202 p.

14 DEAN, W. **A Luta pela borracha no Brasil:** um estudo de história ecológica. São Paulo: Nobel, 1989. 286 p.

15 SANTOS, G. R.; MOTHÉ C. G. Prospecção e perspectivas da borracha natural, Hevea brasiliensis. **Analytica,** São Paulo, v. 26, p. 32-40, 2006.

16 BORRACHA brasileira. Disponível em: <http://www.borrachanatural.agr.br> Acesso em: 24 abr. 2011.

17 AUBLET, F. M. **Histoire des plantes de la Guiane Françoise.** Paris: P. F. Ditot Jeune, 1775.

18 BATISTA, N. B.; TOLEDO, S. A. A produção brasileira de borracha natural: Situação atual e perspectivas. **Informações Econômicas**, São Paulo, v. 23, n. 9, p. 9-55, 2003.

19 INTERNATIONAL RUBBER STUDY GROUP – Disponível em: <http://www.rubberstudy.com/pub-stats-bulletin.aspx> Acesso em: 27 de janeiro de 2012.

20 RIPPEL, M. M.; BRAGANCA, F. C. Borracha natural e nanocompósitos de argila. **Quimica Nova,** São Paulo, v. 15, n. 00, p. 1 – 9, 2009.

21 SCHULZE C. G.; WAHLER, D.; PRÜFER D. Natural rubber biosynthesis and physic-chemical studies on plant derived latex. **Biotechnology of Biopolymers,** p. 75-88, 2011. < http://www.intechopen.com/download/get/type/pdfs/id/16198>. Acesso em: 06 fev. 2012.

22 BERNARDES, M. S. **Sangria da seringueira.** Piracicaba: FEALQ, 1990. p. 161-177.

23 RIPPEL, M. M. Nanostructures and adhesion in natural rubber: new era for a classic. **Journal of the Brazilian Chemical Society,** São Paulo, v. 20, n. 6, p. 1024-1030, 2009.

24 GONZÁLEZ, J. C. Molecular dynamics of natural rubber as reveled by dielectric spectroscopy: the role of natural cross-linking. **Soft Matter**, Cambridge, v. 6, p. 3636-3642, 2010. Disponível em: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2010/sm/c003087b>. Acesso em: 15 dez. 2012.

25 AKIDA, M.; HASHIM, A.S.; Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Polymer Science,** Moscow, v. 22, p. 475-521, 1997.

26 NAWAMAWATA, K.; et al. Surface nanostructure of *Hevea brasiliensis* natural rubber latex particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 390, p. 157-166, 2011.

27 TARACHIWIN, L. et al. Structural characterization of α-Terminal Group of Natural Rubber. Decomposition of Branch-Points by lipase and phosphatase treatments. **Biomacromolecules,** Washington, v. 6, p.1851-1857, 2005.

28 AMNUAYPORNSR, S.; TOKI, S. HSIAO, B. S.; SAKDAPIPANICH, J. The effects of endlinking network and entanglement to stress–strain relation and strain-induced crystallization of un-vulcanized and vulcanized natural rubber. **Polymer**, Oxford, v.5 3, p. 3325 -3330, 2012

39 DUPONT, J. et al. Phospholipid composition of membrane of lutoids from Hevea brasiliensis latex. **Phytochemistry,** Oxford, v. 15, p. 1215-1217, 1976.

30 HAUSER, E. A. **Polymers latices.** Chapmam & Hall: Glasgow, 1997. v. 2. p. 02 – 21.

31 BONNER, J. ; GALSTON, A. W.: The physiology and biochemistry of rubber formation in plants. **The Botanical Review,** New York, v. 13, p. 543–596, 1947.

32 COCKBAIN, E. G.; PHILPOTT, M.W. Colloidal properties of latex. In: **The chemistry and physics of rubber like substances.** London: Maclaren, 1993, p. 73 – 95.

33 BACKLEY, D. C. **Polymer latices**. Glasgow: Chapman & Hall, 1997. v. 2.

34 RIPPEL, M. M. **Caracterização microestrutural de filmes e partículas de látex de borracha natural.** 2005. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2005.

35 ENG, AIK-HWEE; TANAKA, Y. Structure of natural rubber. **Polymer Science,** Moscow, v. 3, p. 493-513, 1993.

36 HO, C.C. Changes in eletrokinetic properties of natural rubber latex after surface modifications. **Colloid Polymer Science,** Secaucus, v. 267, p. 643-647, 1989.

37 VEKSLI, Z.; ANDREIS, M.; CAMPBELL, D. S. A spin-probe study of heterogeneity in the natural rubber matxi- the effect of molecular weight, molecular weight distribution and gel phase. **Polymer**, Oxford, v. 39, n. 11, p. 2083-2088, 1998.

38 MARIONOVI, T. S. VALIC, C.; ANDREIS, M.; VEKSLI, Z. Study of matrix inhomogeneity of natural rubber and synthetic polyisoprenes by a spin probe method. **Polymer**, Oxford, v. 32, n. 14, p. 2519-2522, 1991.

39 GALIANI, P. D. **Avaliação e caracterização da borracha natural de diferentes clones de seringueiras cultivados nos estados de Mato Grosso e Bahia,** 2010. Tese (Doutorado em Físico-Química**)** – Instituto de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

40 TANGPAKDEE, J.; TANAKA, Y. Characterization of sol and gel in Hevea natural rubber. **Rubber Chemistry and Technology,** Akron, v. 70, p. 707-713, 1997.

41 GONÇALVES, P. S. Uma história de sucesso: a seringueira no Estado de São Paulo. **O Agronômico**, Campinas, v. 54, n. 1, p. 6-14, 2002.

42 GRUPO HEVEA BRASIL. **Seringueira**. Disponível em: <http://www.heveabrasil.com/default.asp> Acesso em: 01 out. 2012.

43 DALL'ANTONIA, A. C. et al. Borracha natural formulada e vulcanizada dos clones: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 19, n. 1, p. 63-71, 2009. Disponível em: < http://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/48867/1/Proci09.00017.pdf>. Acesso em: 12 dez. 2012.

44 GANGA, R. M. D.; CHAVES, L. J.; NAVES, R. V. Parâmetros genéticos em progênies de *Hancornia speciosa Gomes* do Cerrado. **Scientia Forestalis,** Piracicaba, v. 37, n. 84, p. 395-404, 2009.

45 VIEIRA NETO, R. D. **Cultura da mangabeira**. Aracaju: Embrapa-CPATC, 1994. 16 p. (Circular técnica, 2).

46 MOURA, C. F. H.; ALVES, R. E.; FILGUEIRAS, H. A. C.; ARAÚJO, N. C. C.; ALMEIDA, A. S. Quality of fruits native to latin america for processing: mangaba (*Hancornia speciosa Gomes*). **Acta Horticulturae,** Leuven. v. 2, n. 575, p. 549-554, 2002.

47 MOTA, D. M.; SCHMITZ, H.; SILVA JÚNIOR, J. F. Atores, canais de comercialização e consumo da mangaba no nordeste brasileiro. **Revista de Economia e Sociológia Rural,** Brasília, DF, v. 46, n. 1, p. 121-143, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/resr/v46n1/a06v46n1.pdf>. Acesso em 12 nov. 2013.

48 MARINHO, J.R.D.; TANAKA, Y.; Structural characterization of wild rubbers: Protein and Ester content. **Journal of Rubber Research,** Kuala Lumpur, v. 3, n. 4, p. 193-199, 2000.

49 MALMONGE, J. A.; CAMILO, E. C.; MORENO, R. M. B.; MATTOSO, L. H. C.; MCMAHAN, C. M.; Comparative study on the technological properties of latex and natural Rubber from *Hancornia speciosa Gomes* and *Hevea brasiliensis*. **Journal of Applied Polymer Science,** Hoboken, v. 111, p. 2986-2991, 2009.

50 MEDEIROS, E. S.; GALIANI, P. D.; MORENO, R. M. B.; MATTOSO, L. H. C.; MALMONGE, J. A. A comparative study of the non-isothermal degradation of natural rubber from Mangabeira (*Hancornia speciosa Gomes*) and Seringueira (*Hevea brasiliensis*). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,** Budapest, v. 100, n. 3, p. 1045-1050, 2010.

51 MARINHO, J. R. D.; KAKUBO, T.; TANAKA, Y.; Mangabeira (*Hancornia Speciosa Gomes*) a rubber with good prospects for the future. **SBPN Scientific Journal**, São Paulo, v. 3, n. 1, p. 29-31, 1999.

52 WISNIEWSKI, A.; MELO, C. F. M. **Borrachas naturais brasileiras III- borracha de mangabeira.** Belém: EMBRAPA – Centro de Pesquisa Agropecuário do Trópico Úmido, 1982. 59 p.

53 COSTA, H. M. et al. Aspectos históricos da vulcanização. **Polímeros: Ciências e Tecnologia**, São Carlos, v. 13, n. 2, p. 125-129, 2003.

54 MAKUUCHI, K. **Radiation processing vulcanization of natural rubber latex**, Takasaki, v.1, n. 01, p. 25-28. 1991.

55 THOMAS, S. P.; MATHEW E. J.; MARYKUTTY, C. V. Synthesis and effect of surface modified nano ZnO in natural rubber vulcanization. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 124, p. 3099-3107, 2012.

56 AKIBA, M., HASHIM, A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Progress in Polymer Science**, London, v. 22, p. 475-521, 1997

57 SHREVE, R. N. ; BRINK JR., J. A. Indústrias da borracha, In: MACEDO, H. (Ed.). **Indústria de processos químicos**. Rio de Janeiro: Guanabara, 1977.

58 MORELL, S. H. The chemistry and technology of vulcanization, In: BLOW, C. M. **Rubber technology and manufacture.** London: Newnes-Butterworths, 1975. Cap. 5.

59 GUZMÁN, M.; REYES, G.; AGULLÓ N.; BORRÓS, S. Synthesis of Zn/Mg oxide nanoparticles and its influence on sulfur vulcanization. **Journal of Applied Polymer Science,** Hoboken, v. 119, p. 2048 -2057, 2011.

60 SPERLING, J. H. **Introduction to physical polymer science.** 4. ed. New York: John Wiley & Sons, 2006. 880 p.

61 CORAN, A. Y.; EIRICH, F. R. **Science and technology of rubber.** New York: Academic Press, 1978. .282 p.

62 EVANGELU, A. A. **Efeito do sistema de reticulação nas propriedades de composto de borracha natural para peças de engenharia do setor automotivo.** 2006. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Laboratório de Materiais Poliméricos – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

63 ATH, M. A. Vulcanization of elastomers. **Rubber World,** Akron, v. 208, p. 18-22, 1994.

64 SÁNCHEZ, B. V. **New insights in vulcanization chemistry using microwaves as hezting source.** 2006. 200 f. Thesis (Doctor) - Universitat Ramon Liull, Barcelona, 2006.

65 APREM A. S. et al. Studies on accelerated sulphur vulcanization of natural rubber using 1-phenyl-2,4-dithiobiuret/tertiary butyl benzothiazole sulphenamide. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 39, n. 7, p. 1451-1460, 2003

66 ZHAO, F.; SHI, X.; ZHANG, P. Influence of sulfur on cure kinetics of natural rubber/sulfur/N-t-butylbenzothiazole-2-sulfenamide (TBBS) system studied by rubber processing analyzer. **Journal of Macromolecular Science Part B,** Philadelphia, v. 48, p. 663-669, 2009

67 DING, R; LEONOV, I. A Kinetic Model for Sulfur Accelerated Vulcanization of a Natural Rubber Compound. **Journal of Applied Polymer Science,** Hoboken, v. 61, p. 455-463, 1996.

68 CHOUG, S. H.; CHANG, D. H. Kinetics of Sulfur Vulcanization of NR, BR, SBR, and Their Blends Using a Rheometer and DSC. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 61, p. 449-454, 1996.

69 SASIDHARAN, K. K. et al. Room Temperature Prevulcanization of Natural Rubber Latex Using Xanthate. **Journal of Applied Polymer Science,** Hoboken, v. 94, n. 3, p.1164-1174, 2004.

70 CLARAMMA, N. M.; MATHEW, N. M. Effect of temperature on sulfur prevulcanization of natural rubber latex. **Journal of Applied Polymer Science,** Hoboken, v. 65 p. 1913-1920, 1997.

71 PORTER, M.; RAWI, R.; RAHIM, S. A. Chemistry of the latex prevulcanization process. Part 1. Migration of reactants from the solid phase into rubber particles. **Journal of Nature Rubber Research**, Kuala Lumpur, v. 7, p.85-101, 1992.

72 HO, C. C.; KHEW, M. C. Surface morphology of prevulcanized natural rubber latex films by atomic force microscopy: new insight into the prevulcanization mechanism. **Langmuir**, Washington, v. 15, p. 2169-2180, 1996.

73 VARKEY, J. T.; RAO, S. S.; THOMAS, S. Effect of Temperature on Sulfur Prevulcanization of Natural Rubber Latex. **Journal of Applied Polymer Science,** Hoboken, v. 62, p. 1913-1920, 1997.

74 VAN GILS, G. E. The solubilization of sulfur in the latex vulcanization process. **Rubber Chemistry and Technology,** Akron, v. 50, p.141-144, 1977.

75 SANCHES, A. O. **Obtenção e caracterização elétrica e morfológica de compósitos de borracha natural com PZT:** caracterização do látex e da borracha natural provenientes da mangabeira e da seringueira. 2012. 134 f. Dissertação. (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2012.

76 MARZOCCA A.J. - Evaluation of the polymer–solvent interaction parameter X for the system cured styrene butadiene rubber and toluene. **European Polymer Journal,** Oxford, v. 43, n. 6, p. 2682-2689, 2007.

77 CALLISTER., W. D. **Ciência e engenharia de materiais:** uma introdução. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589 p.

78 GUIOTTI, A. M.; COUTO, M. C. Avaliação de um silicone nacional para próteses faciais em função do efeito do tempo de armazenagem, da desinfecção química e da pigmentação sobre a deterioração marginal e a dureza SHORE A. **Ciência Odontológica Brasileira,** São José dos Campos, v. 11, n. 4, p. 64-74, 2008.

79 ARJUNAN, V.; SUBRAMANIAN, S.; MOHAN, S. Fourier transform infrared and Raman spectral analysis of*trans*-1,4-polyisoprene. **Spectrochimica Acta,** Amsterdam, v. 57, n. 13, p. 2547-2554, 2001.

80 D'AUZAC, J.; JACOB, J.L; CHRESTIN, H. **Physiology of rubber tree latex.** Boca Raton: CRC Press, 1989. 469 p..

81 ESAH, Y. Clonal characterization of latex and rubber properties. **Journal of Natural Rubber Research**, Kuala Lumpur, v. 5, n. 1, p. 52-80, 1990.

82 NOR, H. M.; EBDON, J. R. Ozonolysis of natural rubber in chloroform solution. Part 1. A study by GPC and FTIR spectroscopy. **Polymer,** Oxford, v. 41, n. 7, p. 2359-2365, 2000.

83 DOS SANTOS, K. A. M.; SUAREZ, P. A. Z.; RUBIM, J. C. Photo-degradation of synthetic and natural polyisoprenes at specific UV radiations. **Polymer Degradation Stability,** London, v. 90, n. 1, p. 34-43, 2005.

84 FEITOSA, J. P. A. ; SANTOS, E. F. ; RICARDO, N. M. P. S. Microestrutura, massa molar e comportamento térmico da borracha natural da mangabeira (Hancornia speciosa). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 6, 2001, Gramado. **Anais...** Gramado: Associação Brasileira de Polímeros, 2001. p. 44-47.

85 OLIVEIRA, S. M. **Estudo da interatividade de cargas de látex para uso em material de linha viva**. 2004. 78 f. Dissertação (Mestrado)- Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Curitiba, 2004.