

Degradação Ultra-Sônica da Borracha Natural de Seringueira (*Hevea Brasiliensis*) em Solução Toluênica: Estudo por GPC

Antonio S. G. Magalhães e Judith P. de A. Feitosa

Resumo: A redução da massa molar e conseqüentemente da viscosidade são efeitos observados quando soluções poliméricas são submetidas a ultrassom de alta intensidade. A degradação por ultrassom de soluções toluênicas de borracha natural da seringueira (*Hevea brasiliensis*) foi estudada por GPC. Os efeitos da temperatura e do tempo de irradiação sobre a polidispersão da borracha foram estudados.

Palavras-chave: *Ultra-som, cavitação, degradação, borracha natural, polidispersão*

Introdução

O efeito mais evidente da exposição de uma solução polimérica à irradiação ultra-sônica de alta energia é a diminuição de sua viscosidade e a redução de massa molar^[1,2]. O processo foi primeiro descrito nos anos trinta. Atualmente constata-se um evidente crescimento pelo interesse no assunto, motivado pela maior disponibilidade e menor custo de equipamentos de ultra-som, principalmente os de grande escala.

Não há evidências de que existe interação entre a onda de som e a cadeia polimérica. De acordo com o mecanismo mais difundido na literatura, a redução da massa molar ocorre como um resultado da interação das ondas de ultra-som com o solvente. Muitos dos efeitos físicos e químicos causados pelo ultra-som são atribuídos ao processo de cavitação (crescimento e rápido colap-

so de microbolhas) ocasionados quando as ondas se propagam através da solução. Isto gera em frações de segundos temperaturas e pressões elevadíssimas. No caso de polímeros, é o alto gradiente de cisalhamento formado em torno das microbolhas colapsadas, o maior responsável pelo processo de degradação, bem como as ondas de choque formadas. O mecanismo geralmente aceito é que os segmentos das cadeias poliméricas próximas ao ponto de colapso se movem com velocidade superior àquelas dos segmentos mais distantes. A tensão produzida por esta diferença gera um stress e a posterior quebra da cadeia, ocasionando a redução da massa molar^[2,3]. Sendo assim, muitas das propriedades resultantes do processo podem ser explicadas em termos do efeito de cavitação.

A degradação ultra-sônica é dependente de uma série de fatores como: gás dissolvido,

Antonio S. G. Magalhães e Judith P. A. Feitosa, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, C. P. 12200, CEP:60.455-760, Campus do Pici, Fortaleza, CE.

solvente, temperatura, frequência, intensidade, massa molar do polímero e concentração da solução^[4]. A relação de dependência, no entanto, ainda não está bem definida para muitos destes fatores.

Quanto ao processo de cisão da molécula existe alguma controvérsia. O processo de degradação pode ser aleatório ou não. Price e Smith^[3] consideram o processo como não aleatório com a quebra ocorrendo preferencialmente nas proximidades do meio da cadeia. Alugiev e Shibaeva^[5] verificaram a presença de inúmeros fragmentos de baixa massa molar, o que é incompatível com um processo não aleatório.

Como uma técnica para controlar massa molar, o ultra-som oferece a possibilidade de produzir materiais funcionalizados^[6]. O ultra-som tem sido usado com alguma frequência como ferramenta para a obtenção de amostras de polímeros com massa molar menor do que a de um polímero mãe. É evidente que neste processo não deverá ocorrer mudanças estruturais no decorrer da degradação^[7]. Em alguns trabalhos foram citadas alterações estruturais, por exemplo na degradação de borracha butílica em tetracloreto de carbono (CCl₄) e em p-xileno^[5].

Desde a década de trinta que a borracha natural vem sendo matéria de pesquisa científica. A partir de 1944 houve um avanço significativo, quando Armstrong et al^[8] propuseram que na vulcanização, o enxofre era o responsável pela formação de ligações cruzadas entre as moléculas poliméricas da borracha.

Apesar da grande variedade de materiais sintéticos, a borracha natural ainda tem hoje um importante papel tanto no âmbito acadêmico, quanto tecnológico. A borracha natural foi conhecida, durante muito tempo, como um poli-1,4-cis-isopreno puro. Tanaka^[9] verificou, através de ¹³C-NMR, que a estrutura do hidrocarboneto da borracha natural tem variações que, apesar de pequenas, são extremamente importantes para definir o comportamento do polímero e suas propriedades.

No presente trabalho objetiva-se estudar o processo de degradação ultra-sônica da borracha natural (BN) de seringueira - *Hevea brasiliensis* - em solução, a partir de dados obtidos por cromatografia de permeação em gel - GPC.

Experimental

A borracha natural (BN) de seringueira (*Hevea brasiliensis*), tipo CCB - 1 (Crepe Clara Brasileira) já purificada, foi fornecida pela Usina Planalto Paulista. A BN foi sempre mantida sob refrigeração (~ -10°C), na ausência de luz e em atmosfera de nitrogênio. Foram empregados clorofórmio e tolueno da REAGEN e tolueno para cromatografia da VETEC.

As irradiações foram efetuadas em banho de limpeza ultra-sônico (frequência nominal 40 kHz e potência 50W), modelo THORNTON T14, contendo água destilada como meio para a propagação das ondas sonoras. A temperatura do banho ultra-sônico foi controlada através de uma serpentina de vidro e um banho ultratermostatizado modelo 111 da FANEM.

Em cada experimento foram utilizados 25 mL de uma solução de BN (0,4 g/dL, saturada com N₂) em um erlenmeyer de 50 mL, o qual foi posto sempre na mesma posição, centralizado, no banho ultra-sônico.

As irradiações foram desenvolvidas nos intervalos de tempo de 30, 45, 60, 75, 90, 120, 240, 360, 480 e 600 minutos nas temperaturas de 15, 35, 45 e 55°C ± 0,5°C. Em todos os experimentos o sistema foi mantido aberto.

Utilizou-se um sistema cromatográfico tipo HPLC da SHIMADZU, consistindo de uma bomba modelo LC-10AD operando isocriticamente, e um detetor de índice de refração modelo RID-6A, ambos da SHIMADZU. Uma coluna da Waters, tipo Styragel HMW 6E com 6,8 X 300 mm, empacotada com copolímero estireno-divinilbenzeno (SDVB). A fase móvel utilizada foi tolueno, a um fluxo de 1 mL/min sob temperatura ambiente (~25°C). Foram empregados padrões de poliestireno (Shodex - Showa denko), Mw variando de 1,13x10⁴ a 3,15 x 10⁶ g/mol.

Resultados e discussão

Diante da possibilidade de estar havendo degradação térmica na BN durante o processo de degradação mecânica (ultra-som), a solução de BN foi submetida a aquecimento de 55 °C, mantendo as mesmas condições de degradação por ultra-som (solvente, concentração da BN, volume de solu-

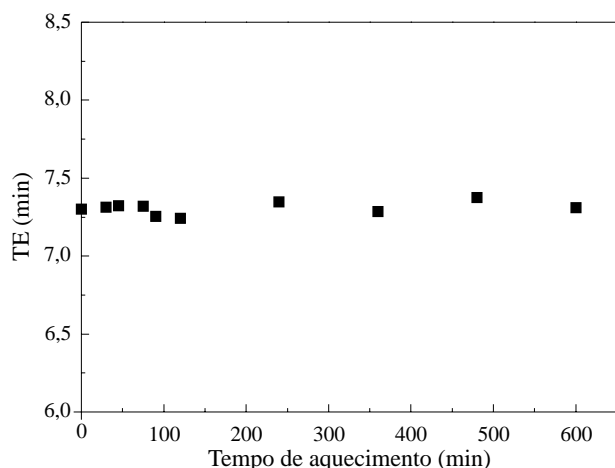


Figura 1. Variação dos tempos de eluição contra tempo de reação para a solução de BN aquecida à 55°C.

ção, tempo de aquecimento). O gráfico da Figura 1, mostra a tendência na variação dos tempos de eluição com o tempo de aquecimento.

Praticamente não há variação, e os valores oscilam em torno do valor médio 7,308 minutos. A comparação com o valor inicial (7,302 min) e a não constatação de tendência de aumento no tempo de eluição indicam que não houve degradação térmica nas condições estudadas, ou seja, a contribuição da degradação térmica é insignificante no processo de degradação ultra-sônica da BN.

A partir de uma curva de calibração construída com padrões de poliestireno e dos tempos de eluição das amostras de BN sonicadas, foi possível determinar os valores das massas molares de pico (Mpk) da BN para os respectivos tempos e temperaturas de sonicação.

Analisando a tendência seguida pelas massas molares durante o processo de sonicação, tem-se uma idéia da cinética de degradação (Figura 2). As massas molares de pico (Mpk) diminuem rapidamente durante os primeiros estágios da degradação. Posteriormente, este decréscimo fica menos acelerado, tendendo a um valor limite. É evidente a dependência do processo de degradação com a temperatura. A velocidade de degradação é bem menor na sonicação à 55°C, do que na sonicação à 15°C. Este efeito é bem mais definido para maiores tempos de irradiação. Observa-se que, ao final de 120 minutos, há uma sensível diferença de $1,4 \times 10^5$ g/mol entre as massas molares da BN irradiada à 55 e 15°C. Este fato se deve à maior mobilidade das cadeias e à diminuição na intensidade de cavitação com a elevação da temperatu-

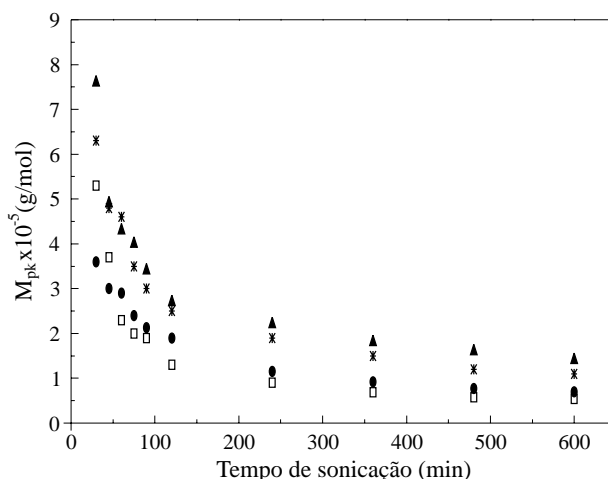


Figura 2. Variação dos valores de Mpk com a temperatura e tempo de sonicação. (□) 15°C; (●) 35°C; (◻) 45°C; (◼) 55°C.

ra, bem como à diminuição da intensidade das ondas de choque e do gradiente de cisalhamento^[10-12]. A intensidade da cavitação é função da pressão de vapor do solvente, variando em ordem inversa. Com a elevação da temperatura, ocorrerá um aumento na pressão de vapor do solvente, que acarretará uma maior quantidade de vapor nas bolhas de cavitação, que produzirá uma redução na pressão e temperatura máximas atingidas no momento da implosão e amortecerá o processo de implosão, diminuindo a velocidade das moléculas do solvente e a intensidade das ondas de choque.

Apesar de terem sido observados deslocamentos consideráveis nos picos dos cromatogramas à medida que se aumentava o tempo de irradiação ultra-sônica, é importante salientar que uma melhor eficiência seria obtida com a utilização de colunas acopladas em série. Pelo fato de ter sido utilizada apenas uma coluna, mesmo com larga faixa de massa molar, não foi possível determinar valores confiáveis de Mw e Mn para a BN degradada. Curvas de distribuição de massa molar foram construídas a partir das massas e as respectivas alturas, obtidas diretamente do software (CLASS - LC10). As áreas foram normalizadas, possibilitando análises qualitativas.

O efeito da irradiação ultra-sônica às temperaturas de 15, 35, 45 e 55 °C, na distribuição de massa molar, pode ser analisado, respectivamente, a partir das Figuras 3 a 6.

Observa-se, nas Figuras 3 a 6, que as curvas de distribuição se deslocam para regiões de massas molares menores à medida que se aumenta o

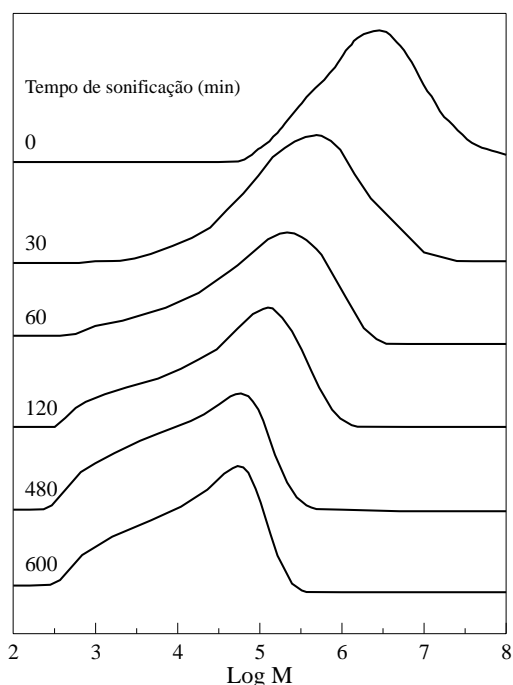


Figura 3. Curvas normalizadas de distribuição de massa molar para BN sonicada à 15 °C em vários intervalos de tempo

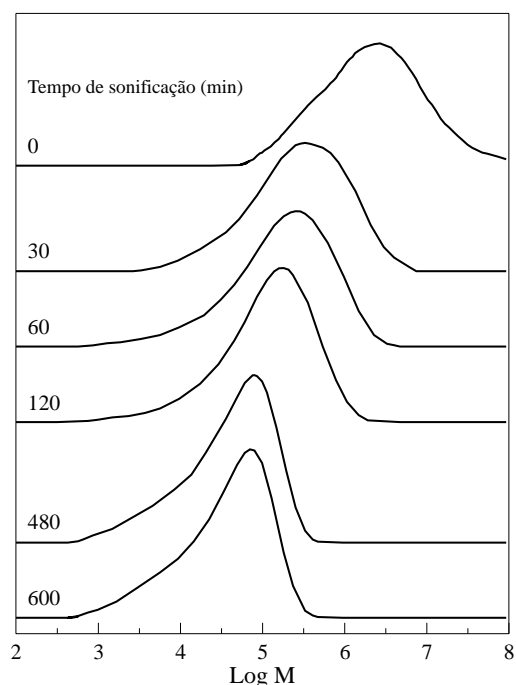


Figura 4. Curvas normalizadas de distribuição de massa molar para BN sonicada à 35 °C em vários intervalos de tempo.

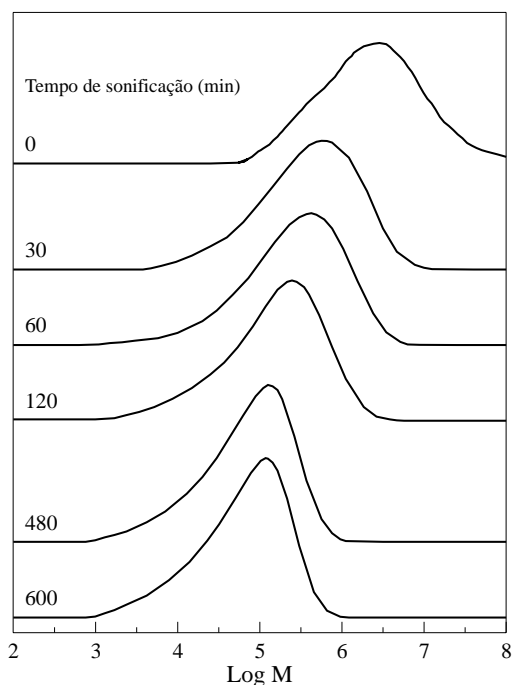


Figura 5. Curvas normalizadas de distribuição de massa molar para BN sonicada à 45 °C em vários intervalos de tempo.

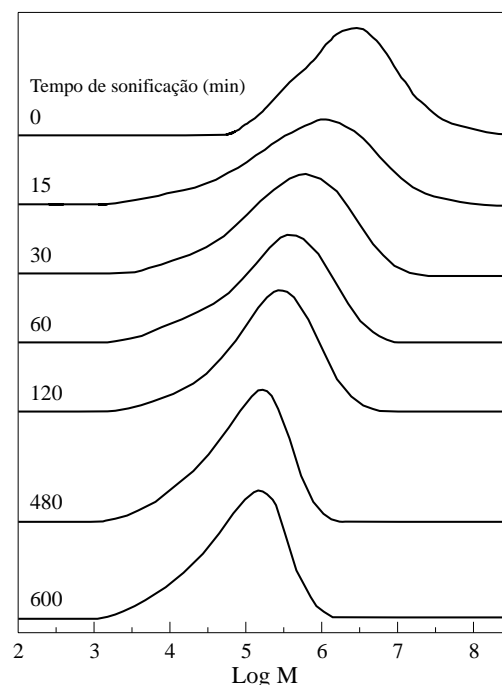


Figura 6. Curvas normalizadas de distribuição de massa molar para BN sonicada à 55 °C em vários intervalos de tempo.

tempo de irradiação. Nas quatro temperaturas de sonicação, verifica-se que a diferença no deslocamento das curvas para os tempos de irradiação de 480 e 600 minutos é muito pequena, indicando que o processo atingiu o limite de degradação.

Diferentemente das outras temperaturas, à 15 °C observa-se uma certa diferença no perfil das curvas de distribuição de massa molar. A partir de 60 minutos começa a surgir um leve ombro em torno de $M = 10^3$ g/mol ($\text{Log} M = 3$), que é intensi-

ficado para tempos mais longos de irradiação, aumentando a proporção de material com massa molar entre 10^3 e $3,2 \times 10^3$ g/mol. Este fato pode ser indicativo de uma distribuição bimodal, indício de uma cisão não aleatória.

A polidispersão ou o grau de distribuição de massa molar pode ser qualitativamente indicado através da largura de meia altura do cromatograma de GPC^[13]. Fukumore *et al.*^[14] utilizaram este artifício para determinar a polidispersão de ácidos polidesoxiribonucleicos. Com o mesmo objetivo, foram determinados os valores de largura de meia altura ($L_{1/2}$) das curvas de distribuição mostradas nas Figuras 3 a 6. Na Figura 7 pode-se observar a variação dos valores de $L_{1/2}$ com o tempo de sonicação e a temperatura.

Os valores das larguras de meia banda são um indicativo de que a polidispersão diminuiu com o tempo de sonicação, tanto à 35 como à 45 °C. À 55 °C verifica-se uma ligeira elevação inicial no valor de $L_{1/2}$ seguido de uma diminuição, voltando a tendência normal de decréscimo. Para 15 °C, ocorre exatamente o oposto, ou seja, há uma elevação na polidispersão com o tempo de sonicação. O aparecimento do ombro em regiões de menor massa molar nas curvas de distribuição de massa, referente à temperatura de 15 °C, contribuiu para o aumento na polidispersão. A Figura 8 apresenta de forma mais detalhada a tendência inicial na variação da polidispersão para a BN sonicada à 55 °C, acrescentando-se o ponto correspondente a 15 minutos de sonicação. Fica, então, mais evidente o aumento da polidispersão nos primeiros estágios de degradação.

A elevação inicial da polidispersão pode estar

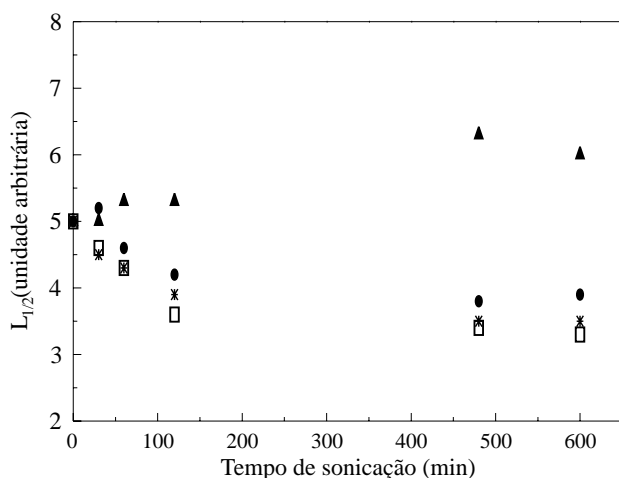


Figura 7. Efeito do tempo de sonicação sobre a largura de meia altura de GPC ($L_{1/2}$) da BN. (●) 15 °C; (□) 35 °C; (▲) 45 °C; (★) 55 °C

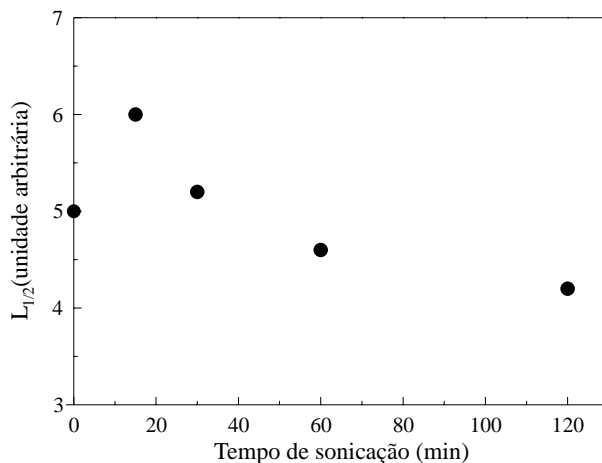


Figura 8. Efeito do tempo de sonicação inicial sobre a largura de meia banda de GPC ($L_{1/2}$) da BN sonicada à 55 °C.

relacionada com possíveis recombinações de macroradicaís, formados no início do processo, entre si e com moléculas ainda não afetadas pela degradação mecânica, produzindo material com maior massa molar, possivelmente mais ramificados.

Este aumento foi observado para outros sistemas. Koda *et al.*^[16] utilizando um transdutor PZT côncavo operando em 500 kHz e 80 W, verificaram inicialmente uma elevação nos valores de Mw/Mn e posterior decréscimo, quando submeteram xantana a irradiação ultra-sônica em solução.

Conclusão

A contribuição da energia térmica na degradação da borracha natural é insignificante, sendo o ultra-som o maior responsável pela diminuição da massa molar do polímero.

A polidispersão diminuiu com o tempo de sonicação nas temperaturas de 35 e 45 °C. à 15 °C houve um aumento.

O processo de degradação à 15 °C parece ter um comportamento bimodal, característico de cisão não aleatória, com quebra preferencialmente no ponto médio da cadeia.

A 55 °C foi observado uma elevação da polidispersão nos primeiros 30 minutos de sonicação, ocasionado, possivelmente, por recombinações de macroradicaís.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e FUNCAP

Referências Bibliográficas

1. Basedow, A. M., Ebert, K. H., *Adv. Polym. Sci.*, 22 83 (1977).
2. Price, G. J., *Adv. Sonochem.*, 1 231 (1990).
3. Price, G. J., Smith, P. F., *Eur. Polym. J.*, 29 (1993) 419.4. Lorimer, J. P., Mason, T. J., ed., em *Sonochemistry: The uses of ultrasound in Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, cap. 9 (1990).
5. Aliguliev, R. M., Shibaeva, A. A., *Int. Polym. Sci. and Technol.*, 19 T/97 (1992).
6. Price, G. J., Smith, P. F., *Polymer*, 34 4111 (1993).
7. Ueda, K., Ochiai, H., Itaya, T., Yamaoka, K., *Polymer*, 33 429 (1992).
8. Armstrong, R. T., Little, J. R., Doak, K. W., *Rubb. Chem. Technol.*, 17 788 (1944).
9. Tanaka, Y., *Proc. Int. Rubb. Conf., Kuala Lumpur*, 2 73 (1985).
10. Carlsson, D. J., Wiles, D. M., *Macromol. Chem.*, c14 65 (1976).
11. Binder, J. L., *J. Polym. Sci.*, 1 37 (1963).
12. Salomon, G., Schee, A. C., *J. Polym. Sci.*, 14 (1953).
13. Bac, N. V. B., Terlemezyan, L., Mihailov, M., *J. Appli. Polym. Sci.*, 50 845 (1993).
14. Fukudome, K., Kumamoto, Y., Yamaoka, K., *Polym. J.*, 27 (1995) 101.
15. Koda, S., Mori, H., Matsumoto, K., Nomura, H., *Polymer*, 35 31 (1994).