

Epoxidação “*in situ*” Aplicada ao Látex de Borracha Natural

Cristiane K. Santin

Departamento de Engenharia de Alimentos, Unisinos

Gisele de C. Pinto

Departamento de Química, UFRGS

Marly Maldaner Jacobi

Departamento de Química Inorgânica, UFRGS

Resumo: O comportamento da borracha natural na forma látex frente à reação de epoxidação foi avaliado visando estabelecer as melhores condições reacionais sem a ocorrência de reações laterais, que promovem a coagulação do látex e o desenvolvimento de um aglomerado de borracha. Grupos epóxidos foram gerados através da reação de epoxidação a partir da formação *in situ* do ácido per fórmico. As amostras foram caracterizadas qualitativamente por espectroscopia de infravermelho (FTIR) e o grau de modificação determinado por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (1H-RMN). Análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) demonstraram que a mobilidade da cadeia polimérica foi influenciada pela presença de grupos epóxidos, com aumento linear na temperatura de transição vítrea (Tg). Os resultados indicaram que a epoxidação do látex de borracha natural, sem a ocorrência de reações laterais, é possível e depende das condições reacionais.

Palavras-chave: *Epoxidação in situ*, látex de borracha natural, condições reacionais.

“*In Situ*” Epoxidation of Natural Rubber Latex

Abstract: Natural rubber latex was submitted to epoxidation reaction to establish the best reaction conditions without the occurrence of side reactions, which promote coagulation of the latex and development of an agglomerate of rubber. Epoxy groups were produced by *in situ* epoxidation with formic acid and hydrogen peroxide. The samples were characterized qualitatively by Fourier Transform Infrared (FTIR) analysis and the degree of modification determined by Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (1H-NMR) analysis. A linear increase in the glass transition temperature (Tg) was observed. The results show that the epoxidation of natural rubber latex is possible and depends on the reaction conditions.

Keywords: *In situ* epoxidation, natural rubber latex, reaction conditions.

Introdução

A utilização da borracha natural (NR) abrange uma diversidade de artefatos, principalmente, devido às excelentes propriedades mecânicas que a mesma confere a estes. Isto faz com que este tipo de borracha seja alvo de inúmeras pesquisas, onde a busca por metodologias que a modifiquem quimicamente tem despertado o interesse das pesquisas atuais, para assim, ampliar suas áreas de aplicação. Pesquisas focadas na modificação da estrutura interna de polímeros tem sido desenvolvidas englobando uma variedade de borrachas sintéticas^[1-8], dentre as quais destacam-se reações de maleinização^[4], sulfonação^[5], epoxidação^[1-3] e hidrogenação^[6-8]. Trabalhos de pesquisa desenvolvidos por nosso grupo^[1,2] demonstraram que a epoxidação *in situ* via ácido per fórmico é fácil, rápida e eficaz quando a mesma é aplicada a borrachas em solução. A reação ocorre *in situ* sob temperatura onde o grau de modificação depende tanto das condições reacionais quanto dos reagentes envolvidos^[9-12]. Portanto, a epoxidação representa um método versátil e conveniente para a modificação das propriedades químicas e físicas da NR, possibilitando, por exemplo, a obtenção de materiais mais resistentes a fluidos (óleos e gases) e estáveis termicamente. Ainda, devido a alta reatividade do grupo epóxido, modificações subseqüentes na cadeia polimérica são possíveis, ampliando, portanto, o campo de utilizações. No caso da modificação da NR na sua forma látex, vantagens como a fácil incorporação e baixo consumo de energia a tornam ainda mais atrativa. Desta forma, pesquisas envolvendo a epoxidação da

borracha natural (NR) em sua forma látex^[9-14] têm sido incentivadas no intuito de estabelecer as melhores condições reacionais sem que seja necessário tratamento prévio da mesma, minimizando, assim, custos com processos e reagentes. O látex de borracha natural (NR látex) é constituído basicamente por uma fase dispersa contendo partículas de borracha (cis-poliisopreno) e outros componentes não borrachosos, em menor quantidade, e uma fase dispersante, aquosa, a qual contém muitas outras substâncias orgânicas e sais minerais em solução^[15,16]. Cabe salientar que reações em látex requerem a transferência dos reagentes da fase aquosa para dentro das partículas de borracha, processo que requer controle quanto a estabilidade do mesmo frente aos reagentes empregados^[17]. O processo de epoxidação mais usual envolve a formação de um perácido no meio reacional (processo este chamado *in situ*)^[14,18] para o qual utilizam-se como reagentes o peróxido de hidrogênio e o respectivo ácido (geralmente ácido fórmico ou ácido acético) com posterior formação do anel epóxi como parte integrante da cadeia polimérica. Porém, segundo a literatura^[14,16], tanto o ácido fórmico quanto o ácido acético podem ser também utilizados no processo de coagulação do látex tendo-se como resultado a formação de um aglomerado de borracha. Este fenômeno está relacionado a uma variação no pH do meio promovida pela adição dos respectivos ácidos. Portanto, reações de epoxidação *in situ* aplicadas a materiais na forma látex e conduzidas na presença de ácido fórmico ou acético apresentam um processo de competição

Autor para correspondência: Cristiane K. Santin, Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade do Vale dos Sinos, Av. Unisinos, 950, CEP 93022-000, São Leopoldo, RS, Brasil, e-mail: cristiane krause@hotmail.com

quanto à atuação do ácido. Alguns estudos empregando a epoxidação *in situ* via ácido per fórmico estão descritos na literatura^[9,11], porém, para tal, empregaram procedimentos de purificação e/ou tratamento prévio tanto da amostra de látex quanto dos reagentes utilizados. Ainda, estudos focados na avaliação de parâmetros como método e velocidade de adição dos reagentes não foram encontrados na base de publicações investigadas neste estudo.

O objetivo desta pesquisa é realizar o processo de epoxidação da borracha natural (NR) na forma látex, sem prévia purificação do mesmo ou tratamento dos reagentes, e obtenção de produto epoxidado que permaneça sob a mesma forma, sem a ocorrência de coagulação com subsequente formação de um aglomerado de borracha. Para tal, um estudo detalhado de parâmetros como tempo, temperatura, concentração e adição dos reagentes formadores do perácido, tipo de surfactante, conteúdo de borracha seca (drc), velocidade de adição dos reagentes, assim como a influência da velocidade reacional na eficiência da epoxidação *in situ* da NR na forma látex e seus interferentes torna-se imprescindível. As amostras foram caracterizadas qualitativamente por espectroscopia de infravermelho (FTIR), e quantitativamente por ressonância magnética de hidrogênio (1H-RMN) e por titulação direta para confirmação dos graus alcançados. O comportamento térmico dos materiais foi monitorado por análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Metodologia

Materiais

Látex de borracha natural (NR látex) com cerca de 62% de teor de sólidos do tipo HA (High Amônia) fornecido pela Empresa Epitex foi utilizado sem qualquer tratamento prévio. Solventes utilizados neste trabalho como tolueno e clorofórmio (Nuclear P.A.), assim como ácido fórmico (98% Nuclear) e hidróxido de amônio (Nuclear) foram utilizados sem purificação. Peróxido de hidrogênio comercial (Reagen 30%) foi titulado para determinação do percentual de oxigênio. Surfactantes não- iônicos Tween 20 (C58H114O26, Monolaurato de polioxiétilenosorbitano, PM = 1227 g.mol⁻¹, Synth) e Igepal CO-0897 (C9H19C6H4(OCH2CH2)nOH, nonilfenol etoxilado, PM=2225 g.mol⁻¹, Rhodia, dito Igepal 40) foram utilizados como recebidos.

Procedimento

A um balão bitubulado adaptado com agitador mecânico e funil de adição a volume constante, contendo 50 g de NR látex, adicionou-se o surfactante não-iônico, deixando-se sob agitação por aproximadamente 2 horas. Posteriormente, sob agitação (150-300 rpm), o sistema foi diluído a 20% com água deionizada. Ao atingir-se a temperatura desejada, adicionou-se gota-a-gota, o ácido fórmico e o peróxido de hidrogênio, para formação *in situ* do ácido per fórmico, segundo a equação representada na Figura 1. Alíquotas de látex foram retiradas em diferentes tempos reacionais, neutralizadas com hidróxido de amônio, lavadas e secas em estufa a 40 °C sob vácuo. A relação molar H₂O₂/C=C/HCOOH foi mantida constante para a maioria dos experimentos e igual a 1/2/1, exceto



Figura 1. Representação esquemática da reação de epoxidação de dienos via ácido per fórmico gerado *in situ*.

no estudo da influência das concentrações molares para o qual aplicou-se também a relação molar 0,25/1/0,25. Ainda, para o estudo da influência da velocidade de adição dos reagentes, expresso em gotas/minutos, utilizou-se sempre o mesmo funil de adição.

Caracterização

A evolução da reação de epoxidação foi monitorada por FTIR^[10,19] (FTIR Instrument - Model Nicolet 60-Nexus). Espectros foram obtidos a partir de filmes gerados sob placas de cristal de NaCl por evaporação do solvente, utilizando-se uma resolução de 4 cm⁻¹ e 32 scans. O grau de epoxidação foi determinado por 1H-RMN^[10,18] e por titulação direta^[10,19-21]. As análises de 1H-RMN foram realizadas em um equipamento NMR Spectrometer (Varian 300 MHz) e os deslocamentos químicos registrados em ppm utilizando-se o tetrametilsilano (TMS) como referência e CDC13 como solvente para dissolução das amostras. A titulação direta foi realizada conforme descrito na literatura^[19,21,22]. O comportamento térmico foi monitorado por calorimetria exploratória diferencial, DSC (Modulated DSC 2920-TA Instruments) com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, de -130° a 30 °C, sob atmosfera de N₂, em porta amostras de alumínio. Produtos secundários advindos da abertura do anel epóxi foram controlados pelas análises de FTIR^[1,20] e por 1H-RMN^[1,15].

Resultados e Discussões

Influência da natureza química do surfactante

Estudos relatam que o látex de borracha natural é vulnerável à degradação e coagulação devido a processos químicos e bioquímicos que ocorrem em curtos períodos de tempo. Para minimizar este efeito o mesmo é, geralmente, estabilizado pela adição de amônia. Porém, reações de epoxidação *in situ* procedem em meio ácido, tornando o pH do meio baixo, sendo necessário uma estabilização adicional para evitar reações laterais, a qual é conseguida pela adição de um surfactante^[23]. A função deste é, portanto, promover a estabilidade da micela prevenindo o seu colapso, evidenciado, no caso do látex natural, pelo aparecimento de coágulos e posterior formação de um aglomerado de borracha. Os surfactantes variam tanto na sua estrutura química, ou seja, grupos funcionais presentes e tamanho molecular, quanto ao tipo (catiônico, aniônico ou não-iônico) sendo os não iônicos os mais utilizados em processos de epoxidação de polidienos^[13,18]. Em nossos estudos os surfactantes não-iônicos utilizados foram o Tween 20 e Igepal 40, os quais se diferenciam tanto pelo número de grupamentos metílenos e hidroxilas presentes, quanto pela presença de um grupamento furano no Tween 20 e de um grupamento aromático no Igepal 40.

Para avaliar a eficiência da epoxidação de NR látex frente a ambos os surfactantes, a reação foi conduzida a 28 °C, com uma relação molar H₂O₂/C=C/HCOOH de 1/2/1, Figura 2.

Observa-se na Figura 2 que a reação utilizando o Tween 20 alcançou graus de epoxidação superiores aos obtidos utilizando o Igepal 40. Este fato pode ser relacionado a uma alta e boa estabilização promovida pelo Igepal 40, porém dificultando parcialmente a reação de epoxidação, resultando em graus de epoxidação inferiores. Cabe lembrar que reações de epoxidação *in situ* aplicadas a látex exigem boa estabilização da micela para que não ocorra coagulação do meio ao adicionarmos o ácido e que o perácido formado *in situ* precisa reagir com a cadeia polimérica (que se encontra dentro de cada micela) para formação do anel epóxi. Portanto, acredita-se que a estabilização das micelas apresenta um limiar onde uma estabilização extrema pode impedir o contato do perácido com as duplas ligações presentes resultando no comportamento observado

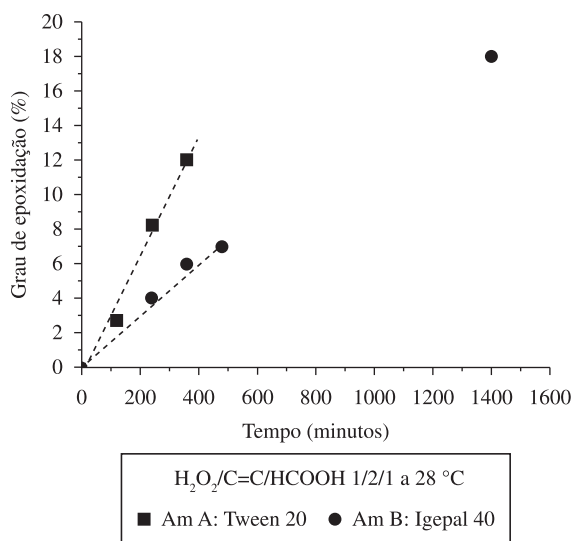


Figura 2. Evolução do grau de epoxidação com o tempo reacional para os diferentes surfactantes usados. Relação molar: $H_2O_2/C=C/HCOOH$ 1/2/1, Temperatura 28 °C.

para o Igepal 40. Considerando, portanto, ambos parâmetros (grau de epoxidação e estabilização) o Tween 20 demonstrou melhor eficiência.

A quantidade de surfactante necessária para estabilizar o látex também é um fator a ser monitorado. Em nossos estudos com ácido fórmico utilizou-se inicialmente cerca de 10 phr (partes por cem de borracha) para garantir a estabilização do látex e realizar a reação de epoxidação sem coagulação. Posteriormente, a quantidade de surfactante foi monitorada, cujos resultados demonstraram que 3 a 5 phr de surfactante é o suficiente para a estabilização do látex, comportamento semelhante ao relatado por Bittencourt et al.^[15] em seus estudos utilizando o ácido acético. Ainda, observou-se que a quantidade de surfactante adicionada não influencia no grau obtido, pois graus de epoxidação similares foram alcançados em epoxidações onde apenas a concentração de surfactante foi diferenciada, tendo-se as demais condições reacionais mantidas constantes.

Conteúdo de borracha seca (drc)

O conteúdo de borracha seca (drc) está relacionado à quantidade de borracha presente na solução aquosa chamada de látex. Em nossos experimentos verificamos rápida coagulação ao utilizarmos o látex como fornecido o qual apresentava cerca de 62% de drc. Posteriormente, diluiu-se o látex para um teor de 20% de drc, a partir do qual foi possível proceder às reações de epoxidação sem coagulação no meio reacional. A Figura 3 apresenta a evolução da reação de epoxidação para a amostra não diluída e para amostras diluídas a 20% de drc, a diferentes temperaturas, tempos reacionais e diferentes velocidades de adição da solução de peróxido de hidrogênio, em gotas por minuto. Demais condições reacionais foram: $H_2O_2/C=C/HCOOH$ 1/2/1, velocidade de agitação entre 150 a 200 rpm e surfactante Tween 20.

Observa-se que ao utilizarmos o látex não diluído (Am1) um valor de epoxidação alto em relação às outras amostras é obtido a baixo tempo reacional, seguido pela formação de um coágulo, característico quando reações laterais decorrentes do processo de epoxidação são observadas. Este comportamento foi evidenciado tanto para reações conduzidas sob temperatura ambiente (24 °C) quanto a 40 °C. Por outro lado, ao diluir-se o látex a 20% de drc

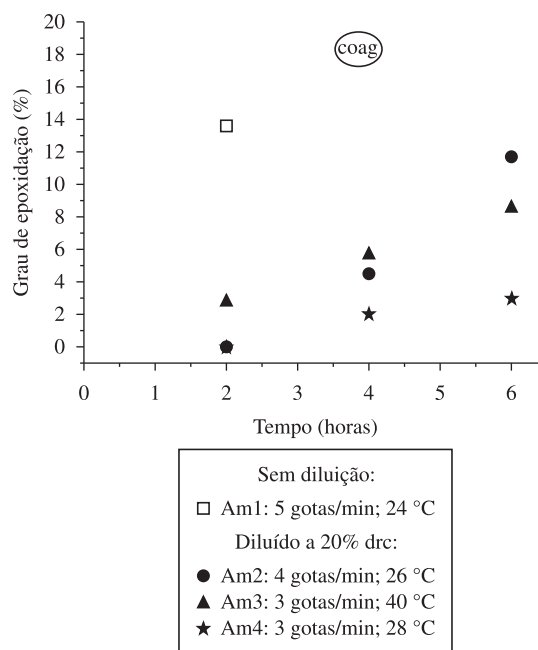


Figura 3. Evolução do grau de epoxidação a diferentes tempos reacionais em amostras com e sem diluição. Relação molar: $H_2O_2/C=C/HCOOH$ 1/2/1, Tween 20.

a reação de epoxidação procede sem coagulação do meio nas mais variadas condições reacionais. Em nossos estudos tempos reacionais de até 72 horas puderam ser aplicados sem se observar coagulação.

Relação molar $H_2O_2/C=C/HCOOH$

Trabalhos anteriores desenvolvidos por nosso grupo^[1,2] demonstraram que a relação molar, a qual está diretamente relacionada à concentração dos reagentes, é fator imprescindível para obtenção e controle do grau de epoxidação desejado. Dependendo da relação molar utilizada, altos graus de epoxidação podem ser obtidos, porém, deve-se lembrar que ao término reacional, H_2O_2 residual e ácido $HCOOH$ estão presentes e devem ser removidos, evitando reações laterais indesejáveis subsequentes. Do ponto de vista econômico, a menor quantidade residual destes é desejada, a qual pode ser monitorada pela relação molar inicialmente empregada. Para avaliar este parâmetro experimentos foram realizados utilizando-se as relações molares $H_2O_2/C=C/HCOOH$ igual a 1/2/1 e 0,25/1/0,25 cujos resultados estão apresentados na Figura 4. Observa-se, claramente, a influência da relação molar dos reagentes, verificando-se baixos graus de epoxidação na condição mais branda e um aumento linear do grau de epoxidação com o tempo, para ambos os casos, como consequência do comportamento cinético da reação de formação do perácido^[1,9,12,24,25].

Condições do processo: velocidade de agitação e adição dos reagentes

Ao estudarmos a velocidade de agitação do sistema reacional constatamos que esta além de influenciar o grau de epoxidação alcançado, pode promover a coagulação do látex, indesejável em nossos estudos, pois compromete o controle quantitativo do processo. Experimentos realizados com velocidades de 500-800 rpm (rotações por minuto) resultaram em rápida coagulação da NR látex enquanto velocidades de 150-300 rpm mantiveram o sistema estável durante o tempo reacional aplicado. Desta forma, em todos

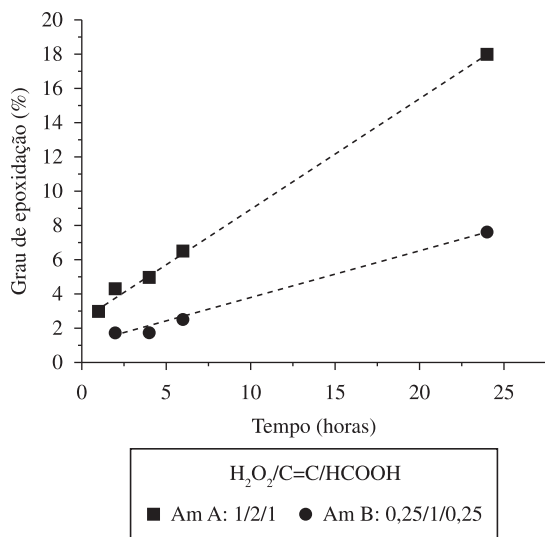


Figura 4. Evolução do grau de epoxidação versus tempo reacional em amostras com diferentes relações molares $H_2O_2/C=HCOOH$.

os estudos subsequentes aplicou-se esta velocidade como parâmetro base de trabalho.

Paralelamente, sabe-se que a velocidade com que se forma o perácido é de extrema importância, pois é considerada a etapa lenta, portanto, determinante, do processo de epoxidação^[1,2,25]. Reações variando-se a velocidade de adição dos reagentes foram conduzidas a 28 °C na relação molar $H_2O_2/C=HCOOH$ de 1/2/1 e na presença do surfactante Tween 20. Os resultados encontram-se na Figura 5.

Observa-se, Figura 5, que a adição lenta dos reagentes promove um maior grau de epoxidação para os mesmos tempos reacionais. Cabe salientar, que a epoxidação em látex envolve a migração dos reagentes para dentro da micela e subsequente reação destes para formação do anel epóxi. Portanto, a adição lenta dos mesmos foi mais eficiente quanto a este aspecto, resultando em um maior rendimento reacional, além de evitar a decomposição da água oxigenada e uma alta concentração instantânea de ácido.

Método de adição dos reagentes H_2O_2 e $HCOOH$ e Temperatura reacional

Experimentos visando avaliar o método de adição dos reagentes H_2O_2 e $HCOOH$ foram realizados cujos parâmetros de estudo encontram-se na Tabela 1. Foram avaliados dois métodos de adição: intercalado (ou seja, adição parcial de $HCOOH$ seguida pela adição parcial de H_2O_2 e assim sucessivamente) e seqüencial (ou seja, adição total da quantidade molar de $HCOOH$ seguida da adição total de H_2O_2). A Figura 6 apresenta os resultados obtidos.

Comparando-se as amostras A e B, diferenciadas pela temperatura reacional usada, observa-se que um aumento na temperatura reacional induz a um maior grau de epoxidação para um mesmo tempo reacional. Comparando-se as amostras B e C, cuja diferença está no método de adição dos reagentes, observa-se que ao adicionarmos cada reagente de maneira seqüencial um maior grau é obtido, cujo comportamento pode ser relacionado a uma maior concentração dos reagentes no meio promovendo uma reação mais rápida. A adição intercalada, embora resulte em graus inferiores, também é importante. Supõe-se que com a adição intercalada um melhor controle do pH do meio seja favorecido, evitando-se a coagulação resultante de uma concentração instantânea alta de ácido fórmico no meio reacional.

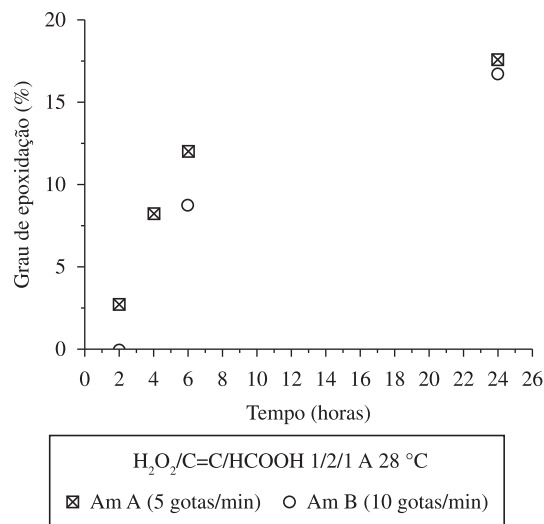


Figura 5. Influência da velocidade de adição dos reagentes formadores do perácido sobre o grau de epoxidação a diferentes tempos reacionais. Condições reacionais: $H_2O_2/C=HCOOH$ 1/2/1, T28 °C, Tween 20.

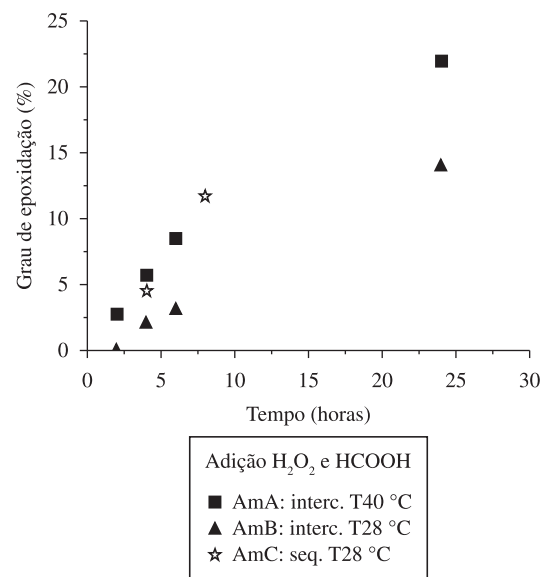


Figura 6. Evolução do grau de epoxidação em amostras com diferentes métodos de adição dos reagentes H_2O_2 e $HCOOH$. Condições reacionais descritas na Tabela 1. Interc.=intercalada; Seq=seqüencial.

Tabela 1. Estudo da metodologia de adição dos reagentes H_2O_2 e $HCOOH$. Condições reacionais: $H_2O_2/C=HCOOH$ 1/2/1, drc de 20%, Tween 20, velocidade de adição média dos reagentes de 3 gotas/min, velocidade reacional cerca de 200 rpm.

Amostras	Temp. (°C)	Método de adição dos reagentes $H_2O_2/HCOOH$
AmA	40	intercalada
AmB	28	intercalada
AmC	28	seqüencial

Evidencia-se, com este estudo, a possibilidade de epoxidar através dos diferentes métodos de adição dos reagentes, tendo-se um aumento praticamente linear do grau de epoxidação com o tempo como apresentado na Figura 6, porém o método de adição usado demonstrou também ser um fator influente no grau alcançado.

Caracterização

Analisando os espectros de infravermelho (FTIR) da NR látex e suas respectivas amostras epoxidadas, Figura 7, observa-se a diminuição na intensidade da banda a 1600 cm^{-1} , referente às duplas ligações, e da banda a 837 cm^{-1} referente ao grupamento trissubstituído da unidade de isopreno. A banda a 890 cm^{-1} é atribuída à flexão $-\text{CH}$ de grupos metileno terminais proveniente de unidades 3,4 que podem estar presentes. Por outro lado, ocorre o aumento de intensidade gradativo da banda na região a 871 cm^{-1} atribuída aos grupos *cis*-epóxi^[10]. Além disto, observa-se uma banda larga a 1101 cm^{-1} , característica para vibrações C-O-C em éter.

Analisando o espectro de ^1H -RMN, Figura 8, observa-se o aparecimento do pico a $2,70\text{ ppm}$ atribuído aos hidrogênios da unidade *cis*-epóxi, cuja intensidade aumenta com o grau de epoxidação, bem como do pico a $1,3\text{ ppm}$ atribuído aos hidrogênios do grupamento metila ligado ao anel oxirano^[10,18], o qual também aumenta com o teor de grupos epóxidos presentes. Por outro lado, ocorre a diminuição do pico a $2,0\text{ ppm}$ referente aos hidrogênios $-\text{CH}_2$ *cis-trans*, e do pico a $5,14\text{ ppm}$ referente aos hidrogênios da ligação dupla^[18]. Ainda, observamos que graus de epoxidação de $39\text{ mol}\%$ podem ser obtidos sem a ocorrência de abertura do anel epóxido na condição $\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}=\text{C}/\text{HCOOH}$ $1/2/1$ a $28\text{ }^\circ\text{C}$. Experimentos utilizando temperatura igual a $40\text{ }^\circ\text{C}$ também foram realizados e apresentaram resultados similares.

Reações laterais

K. Udipi^[26] e D. Burfield^[20], entre outros^[27], em seus estudos sobre epoxidação utilizando diferentes borrachas atribuem a presença de dióis, ésteres, furanos e grupos hidróxidos na estrutura do produto final formado como resultado de reações de abertura do anel epóxi, também chamadas de reações secundárias. Estes produtos podem ser detectados por análise de FTIR cuja banda característica situa-se a 3600 cm^{-1} relativa a presença de grupamentos $-\text{OH}$, e, também, por ^1H -RMN, cujos picos monitorados situam-se a $3,4\text{-}3,6\text{ ppm}$. Ainda, podem ocorrer reações de reticulação, associadas à presença de radicais no meio reacional, formados pela decomposição da água oxigenada ou por grupos hidroxila e carboxila presentes, que reagem com outro grupo epóxido resultando em ligações cruzadas. A formação de ligação cruzada conduz a uma estrutura ramificada e pode levar a formação de gel^[28-30].

Em nossos estudos, poucas amostras apresentaram tal evidência, cuja intensidade das bandas e/ou picos era muito pequena. Porém, após o estudo dos diversos parâmetros anteriormente descritos, e, o estabelecimento das melhores condições reacionais, tais reações laterais não foram mais evidenciadas.

Comportamento térmico

Amostras de NR látex epoxidadas apresentaram um aumento gradativo e linear da T_g com o grau de epoxidação, ou seja, uma diminuição na liberdade rotacional da unidade após sua modificação. Esta observação está associada a maior interação intermolecular^[11] advinda com o processo de epoxidação. Este comportamento foi também observado por Thomas^[10], Burfield et al.^[18,20] em seus estudos sobre a epoxidação de borracha natural.

Estudo cinético

Segundo dados da literatura a reação de epoxidação procede em duas etapas^[9,10,28,30-32] onde a primeira etapa caracteriza-se por ser lenta e endotérmica e a segunda etapa, na qual o ácido perfórmico reage com as ligações duplas presentes no meio reacional formando o anel epóxi, caracteriza-se por ser rápida e exotérmica, sendo o

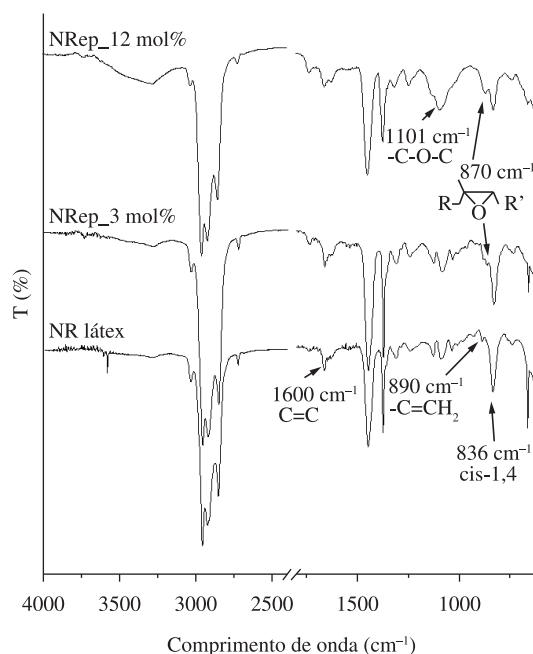


Figura 7. Espectros de transmissão na região do infravermelho (FTIR) para a amostra de NR látex e suas respectivas amostras epoxidadas a 3 e 12 mol% de epoxidação.

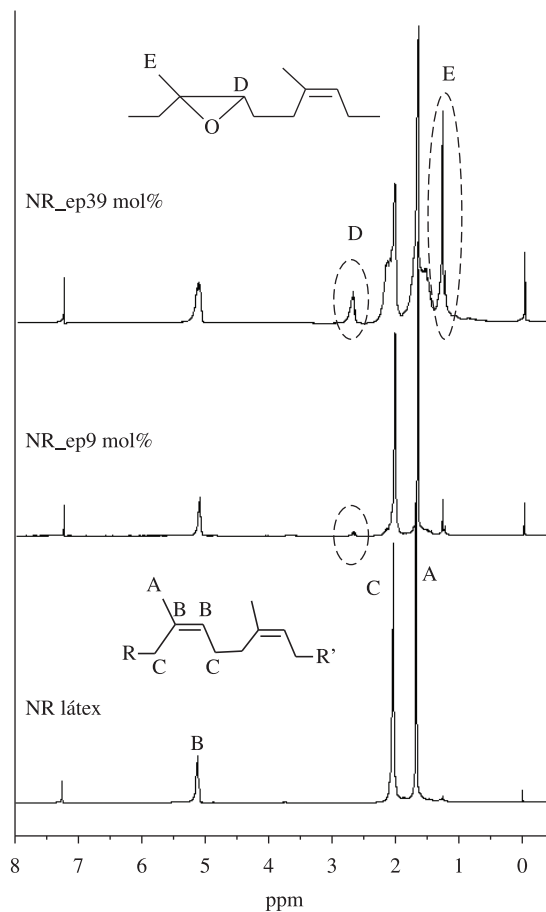


Figura 8. Espectros de ^1H -RMN da amostra de NR látex e suas respectivas amostras epoxidadas (9 e 39 mol%).

Tabela 2. Valores da constante de velocidade k obtidos a partir do tratamento cinético conforme Equação 2 aplicada para os dados das Figuras 3, 4 e 6.

Amostra	Condições reacionais	Constante de velocidade k. [L.mol ⁻¹ /segundos]
Diluição (H ₂ O ₂ /C=C/HCOOH 1/2/1, Tween 20)		
Am1	62% drc (T24 °C)	1,7E-05
Am2	20% drc (T26 °C)	6,1E-06
Concentração dos reagentes (T reacional: 30 °C, Igepal 40)		
Am3	H ₂ O ₂ /C=C/HCOOH 1/2/1	1,1E-05
Am4	H ₂ O ₂ /C=C/HCOOH 0,25/1/0,25	4,9E-06
Método de adição dos reagentes e Temperatura (H ₂ O ₂ /C=C/HCOOH 1/2/1; Tween 20)		
Am5	T28 °C, interc	3,2E-06
Am6	T40 °C, interc	5,4E-06
Am7	T28 °C, sequencial	4,4E-06

consumo do peróxido diretamente proporcional à sua velocidade de formação. Assumindo-se tal conceito, aplicou-se o tratamento cinético ao sistema estudado conforme descrito por Badran^[28], Thomas et al.^[10], tendo-se a velocidade de epoxidação descrita conforme Equação 1:

$$\frac{d[\text{epoxi}]}{dt} = k \left([\text{H}_2\text{O}_2]_0 - [\text{epoxi}] \right) \cdot [\text{HCOOH}]_0 \quad (1)$$

onde [H₂O₂]₀ e [HCOOH]₀ referem-se a concentração inicial de peróxido de hidrogênio e de ácido fórmico, respectivamente, e [epóxi] representa a concentração molar de grupos epóxidos inseridos na cadeia polimérica. A concentração do ácido pode ser considerada constante, pois o mesmo é recuperado durante o processo. Integrando a Equação 1 teremos a Equação 2:

$$\ln \left([\text{H}_2\text{O}_2]_0 - [\text{epoxi}] \right) = -k[\text{HCOOH}]_0 t + \ln[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \quad (2)$$

a constante de velocidade, k, foi determinada a partir do gráfico da variação do ln [H₂O₂] em função do tempo reacional t e os resultados obtidos estão descritos na Tabela 2.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 2 observamos que fatores como concentração dos reagentes no meio reacional, método de adição dos reagentes, diluição do látex, assim como a temperatura reacional são fatores que influenciam na velocidade de reação e, conseqüentemente, no grau de epoxidação obtido. O comportamento observado quanto à influência da concentração e da temperatura confirmaram o esperado e descrito na literatura^[10,32]. Quanto ao método de adição dos reagentes observa-se que a adição sequencial, a uma mesma temperatura, é mais rápida. Estudos demonstram que a formação do perácido é a etapa lenta do processo^[10,31], portanto, a inserção de toda a quantidade de ácido seguida do peróxido torna mais fácil a formação do mesmo e, conseqüentemente, o ataque as duplas ligações presentes. Provavelmente, na adição intercalada a quantidade inserida a tempos intercalados era muito pouca, fazendo com que pouco perácido se formasse.

O rápido consumo de H₂O₂ observado para a Am1 pode ser relacionado à alta concentração do látex, e conseqüentemente alta concentração de ligações duplas disponíveis, tendo-se a rápida formação do anel epóxido, porém, reações de abertura do anel e reticulação também ocorrem paralelamente, competindo com a reação de epoxidação, fato confirmado pela subsequente coagulação do sistema evidenciada.

Conclusões

Os experimentos realizados demonstraram que é possível epoxidar o látex de borracha natural através da formação *in situ* do

ácido perfórmico, porém, além do monitoramento da relação molar dos reagentes, tempo e temperatura, faz-se também necessário o controle de parâmetros como conteúdo de borracha seca, velocidade de adição dos reagentes, correta estabilização do látex e uso de surfactante adequado. No estudo da relação molar, observou-se a dependência do grau de epoxidação com a concentração dos reagentes, onde graus superiores foram obtidos para a relação H₂O₂/C=C/HCOOH 1/2/1. Ainda, foi possível verificar que um tempo reacional longo pode ser administrado sob estas condições sem a ocorrência de reações laterais. A técnica espectroscópica de FTIR demonstrou ser eficiente e adequada para monitorar o surgimento tanto do grupo epóxido quanto de grupos funcionais provenientes de reações secundárias e, conseqüentemente, monitorar a evolução da epoxidação sendo o grau de modificação determinado por 1H-RMN. A partir das análises de DSC verificou-se um aumento linear da temperatura de transição vítrea (Tg) conforme o aumento do grau de epoxidação. Os estudos cinéticos realizados confirmaram a relação dos parâmetros reacionais estudados com a velocidade de reação, sendo a concentração dos reagentes e a temperatura reacional os que mais significativamente influenciaram. Ainda, a partir dos estudos realizados verificou-se que o método de adição dos reagentes é um parâmetro que deve ser monitorado e apresenta influencia sob o grau obtido.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Capes, Fapergs e CNPq pelo apoio financeiro e a Empresa Epitex pelo fornecimento do látex.

Referências Bibliográficas

- Jacobi, M. M.; Santin, C. K.; Vigânico, E. M. & Schuster, R. H. - KGK, **57**, p.1 (2004).
- Rocha, T. L. A. C.; Jacobi, M. M.; Pedrini Neto, C.; Schneider, C. G. & Schuster, R. H. - Kautsch. Gummi Kunstst., **11**, p.590 (2002).
- Zuchowska, D. - Polymer, **21**, p.514 (1980). [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(80\)90217-7](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(80)90217-7)
- Mitov, Z. & Velichkova, R. - Eur. Polym. J., **29**, p.567 (1993).
- Mokrini, A. & Acosta, J. L. - Polymer, **42**, p.9 (2001). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00353-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00353-0)
- Phinyocheep, P.; Pasiri, S. & Tavichai, O. - J. Appl. Polym. Sci., **87**, p.76 (2003). <http://dx.doi.org/10.1002/app.11672>
- Roy, S.; Bhattacharjee, S. & Gupta, B. R. - J. Appl. Polym. Sci., **49**, p.375 (1993). <http://dx.doi.org/10.1002/app.1993.070490301>
- Zhou, S.; Bai, H. & Wang, J. - J. Appl. Polym. Sci., **91**, p.2072 (2004). <http://dx.doi.org/10.1002/app.13229>
- Roy, S.; Nambodri, S.S.; Maiti, B. R. & Gupta, B. R. - Polym. Eng. Sci., **33**, p.2 (1993).
- Thomas, G. V. & Nair, M. R. G. - KGK 50 Jahrgang, **5**, p.398 (1997).
- Ng, S-C. & Gan, L-H. - Eur. Polym. J., **17**, p.1073 (1981). [http://dx.doi.org/10.1016/0014-3057\(81\)90030-6](http://dx.doi.org/10.1016/0014-3057(81)90030-6)
- Vernekar, S. P.; Sabne, M. B.; Patil, S. D.; Idage, S. B. Avadhani, C. V.; Sivaram, S. - J. Appl. Polym. Sci., **44**, p.2107, (1992). <http://dx.doi.org/10.1002/app.1992.070441206>
- Bac, N. V.; Terlemezian, L. & Mihailov, M. - J. Appl. Polym. Sci., **50**, p.845 (1993). <http://dx.doi.org/10.1002/app.1993.070500511>
- Bac, N. V.; Terlemezian, L. & Mihailov, M. - J. Appl. Polym. Sci., **42**, p.2965 (1991). <http://dx.doi.org/10.1002/app.1991.070421114>
- Bittencourt, A. M. B.; Lachter, E. R.; Tabak, D. & Costa, V. G. - Polymer Bulletin, **40**, p.111 (1998).
- McBain, J. - "Colloid Science. D.C. Heath and Company", Boston (1950).

17. Santin, C. K. "Hidrogenação e epoxidação como alternativa para a obtenção de novos materiais" Tese de Doutorado, Universidade do Rio Grande do Sul, Brasil (2008).
18. Burfield, D. R.; Lim, K-L. & Law, K-S. - J. Appl. Polym. Sci, **29**, p.1661 (1984). <http://dx.doi.org/10.1002/app.1984.070290520>
19. Bac, N. V.; Terlemezian, L. & Mihailov, M. - Eur. Polym. J., **26**, p.1055 (1990).
20. Burfield, D. R.; Lim, K-L.; Law, K-S. & Ng, S. - Polymer, **25**, p.995 (1984). [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(84\)90086-7](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(84)90086-7)
21. Durbetaki, A. J. - Ibid, **28**, p.2000 (1956).
22. Swern, D.; Findley, T. W.; Billen, G. N. & Scanlan, J. T. - Ibid., **19**, p.414(1947).
23. Hofmann, W. - "Rubber Technology Handbook", Hanser, New York (1989).
24. Dryuk, V. G. -Tetrahedron, **32**, p.2855 (1976). [http://dx.doi.org/10.1016/0040-4020\(76\)80137-8](http://dx.doi.org/10.1016/0040-4020(76)80137-8)
25. Santin, C. K. "Obtenção e Propriedades de Polibutadieno epoxidado" Dissertação de Mestrado, Universidade do Rio Grande do Sul, Brasil (2001).
26. Udipi, K. - J. Appl. Polym. Sci., **23**, p.3301 (1979). <http://dx.doi.org/10.1002/app.1979.070231116>
27. Bac, N. V. & Huu, C. C. - Pure Appl. Chem., **A33**, p.1949 (1996).
28. Perera, M. C. S.; Elix, J. A. & Bradbury, J. H. - J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **26**, p.637 (1988). <http://dx.doi.org/10.1002/pola.1988.080260227>
29. Campbell, D. S. & Farley, P. S. - J. Nat. Rubb. Res., **10**, p.242 (1995).
30. Roy, S. & Maiti, B. R. - Ind. Eng. Chem. Res., **30**, p.2573 (1991). <http://dx.doi.org/10.1021/ie00060a010>
31. Gan, L-H. & Ng, S-C. Eur. Polym. J., **22**, p.573 (1986). [http://dx.doi.org/10.1016/0014-3057\(86\)90186-2](http://dx.doi.org/10.1016/0014-3057(86)90186-2)
32. Wang, S. M. & Tsiang, R. C-C. - J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **34**, p.1483 (1996). [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(199606\)34:8%3C1483::AID-POLA12%3E3.3.CO;2-J](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(199606)34:8%3C1483::AID-POLA12%3E3.3.CO;2-J)

Enviado: 01/02/11

Reenviado: 26/06/11

Aceito: 07/08/11