



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Daniele Rosendo de Lima


**Biodegradação de luvas de látex de borracha natural**

Rio de Janeiro

2017

Daniele Rosendo de Lima

**Biodegradação de luvas de látex de borracha natural**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Polímeros.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Cristina Russi Guimarães Furtado

Coorientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Augusto da Costa

Rio de Janeiro

2017

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

L732 Lima, Daniele Rosendo  
Biodegradação de luvas de látex de borracha natural. /  
Daniele Rosendo Lima – 2017.  
119 f.

Orientador: Cristina Russi Guimarães Furtado

Coorientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Augusto da Costa

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio  
de Janeiro, Instituto de Química.

1. Biodegradação – Teses. 2. Látex – Teses. 3. Borracha –  
Teses I. Furtado, Cristina Russi Guimarães. – Teses. II. Costa  
, Antonio Carlos Augusto da. III. Universidade do Estado do  
Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 678.4-026.85

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta  
tese.

---

Assinatura

---

Data

Daniele Rosendo de Lima

## **Biodegradação de luvas de látex de borracha natural**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Polímeros.

Aprovada em 08 de fevereiro de 2017.

Banca Examinadora:

---

Profa. Dra. Cristina Russi Guimarães Furtado  
Instituto de Química – UERJ

---

Prof. Dr. Antonio Carlos Augusto da Costa  
Instituto de Química - UERJ

---

Profa. Dra. Marcia Christina Amorim Moreira Leite  
Instituto de Química – UERJ

---

Profa. Dra. Regina Célia Reis Nunes  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – UFRJ

Rio de Janeiro

2017

## AGRADECIMENTOS

À Deus por me dar força e coragem para encarar mais essa jornada.

À minha família em especial minha mãe que sempre cuidou de tudo para que eu pudesse me concentrar nos estudos e pelas diversas idas à rodoviária de Petrópolis, à minha irmã por cuidar das coisas em Petrópolis para que eu pudesse me ausentar e ao Thales que sempre me apoiou e compreendeu minhas ausências.

À minha orientadora Cristina Russi e coorientador Antônio Carlos pela ajuda, pela paciência e pelos conhecimentos e experiências divididos ao longo da execução deste trabalho.

À professora Ana Furtado pela enorme colaboração com análises, apoio e incentivo.

À Marcia Carreira pelos conhecimentos transmitidos, parceria e apoio no laboratório.

Ao Secretário Luiz por sempre tirar minhas dúvidas em relação a documentos e inscrição em disciplinas.

Aos parceiros de todas as horas Elisson e Italo, pelo apoio, pela ajuda, pela parceria e por deixar esta jornada mais leve.

Aos amigos do laboratório Felipe, Jéssica e Thiago por toda ajuda com análises e conhecimentos transmitidos.

Às minhas amigas que sempre apoiaram e me deram força para continuar, em especial à Danielle de Sant'Anna que desde o início me apoiou em tudo que precisei, Luisa por todos os conselhos e por ser meu exemplo, Isabela minha companheira de residência por sempre me ouvir e me aguentar durante esses anos, Suelen sempre disposta a me ajudar e olhar meus resultados, e a Thaís por sempre me ouvir e ajudar a editar fotos.

À Nitriflex por ceder o laboratório para realização das análises, em especial ao André, Bianca e Marcia que disponibilizaram seu tempo para me ajudar.

À CAPES pelo apoio financeiro e a todos que ajudaram na execução deste trabalho.

Eu simplesmente acredito que, às vezes, o destino tem um futuro reservado para nós, algo que não podemos imaginar. E para torná-lo viável precisamos continuar acreditando que coisas boas estão por vir.

*Jojo Moyes*

## RESUMO

LIMA, D. R. *Biodegradação de luvas de látex de borracha natural*. 2017. 115f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Neste trabalho, foi realizada a avaliação da ação de micro-organismos no processo de decomposição de luvas de látex de borracha natural, através do enterro em diferentes solos com biota predominantemente fúngica, seguindo a norma ASTM G 160-12. A influência da presença das ligações cruzadas, provenientes do processo de vulcanização, foi avaliada através da comparação entre as luvas que passam pelo processo de vulcanização com películas de látex preparadas sem a adição de aditivos para vulcanização. Após cada intervalo, as amostras foram removidas do solo e foram analisadas as propriedades físico-mecânicas, a morfologia por meio de microscopia eletrônica de varredura (SEM). A estabilidade térmica por meio da análise termogravimétrica e a estrutura química através de espectroscopia na região do infravermelho, além de alterações visuais e perda de massa também foram avaliadas. As análises realizadas indicaram a degradação das amostras pelo consórcio microbiano, ficando evidente que a vulcanização atua como barreira para o processo de biodegradação. Além disso, após o teste de biodegradação nos solos, a presença dos micro-organismos foi confirmada e visualizada na superfície do material por SEM. Em paralelo, as principais espécies de fungos foram isoladas dos solos e espécies puras, também foram avaliadas quanto ao seu papel no processo de degradação das luvas e películas de borracha natural.

Palavras-chave: Látex de borracha natural. Luvas de látex. Biodegradação. Solo.

## ABSTRACT

LIMA, D. R. *Biodegradation of natural rubber latex gloves*. 2017. 115f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

In this work the evaluation of the action of microorganisms in the biodegradation of latex gloves was performed, using the burial technique on distinct soil samples, predominantly with the use of fungal strains, according to ASTM G 16-12 standard technique. The influence of cross-linkings, from vulcanization process, was evaluated through comparison between gloves subjected to vulcanization and latex rubber prepared without the addition of vulcanization additives. After each interval, samples were removed from soil and physico-chemical analyses were performed, as well as the morphology through scanning electron microscopy. Thermal stability through thermogravimetric analysis and chemical structure through infrared spectroscopy, beyond visual changes and loss of mass were also performed. The results indicated that the degradation of samples through the microbial consortium took place, being clear that vulcanization acts as a barrier to the process of biodegradation. Beyond this fact, after biodegradation tests in the soil, the presence of microorganisms was confirmed on the surface of the material through scanning electron microscopy. In parallel, the main fungal groups were isolated from the soil as pure cultures, and their role as biodegradation agents were studied for gloves and natural rubber latex.

Keywords: Natural rubber latex. Latex gloves. Biodegradation. Soil.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação esquemática da estrutura do poli ( <i>cis</i> -1,4-isopreno).....	18
Figura 2 –	Processo de produção de produtos, comparativo borracha natural / borracha sintética.....	19
Figura 3 –	Ligações cruzadas obtidas na vulcanização com enxofre.....	20
Figura 4 –	Variação das propriedades da borracha vulcanizada com a densidade de ligações cruzadas.....	22
Figura 5 –	Diagrama do processo de biodegradação de polímeros.....	30
Figura 6 –	Principais utilização de fungos em benefício do homem.....	33
Figura 7 –	Tensiômetro Lauda modelo TD1.....	43
Figura 8 –	Viscosímetro Brookfield modelo RV.....	44
Figura 9 –	Medidor de tamanho médio de partículas Nano Series.....	45
Figura 10 –	Espaçador e película de látex.....	46
Figura 11 –	Medidor de umidade HB43.....	47
Figura 12 –	Corpo de prova tipo C.....	47
Figura 13 –	Espectrofotômetro Frontier.....	50
Figura 14 –	TGA Q-50 TA Instruments.....	51
Figura 15 –	Comparação entre as metodologias para inoculação.....	54
Figura 16 –	Espectro de FTIR de caracterização dos materiais.....	62
Figura 17 –	Proposta de mecanismo de biodegradação da borracha natural.	64
Figura 18 –	Espectros das Luvas retiradas dos diferentes solos.....	65
Figura 19 –	Espectros das películas retiradas dos diferentes solos.....	66
Figura 20 –	Termograma das Luvas após 90 dias de enterro nos diferentes solos.....	69

Figura 21 – Termograma das Luvas após 75 dias de enterro nos diferentes solos.....	70
Figura 22 – Termograma das películas após 30 dias de enterro nos diferentes solos.....	71
Figura 23 – Termograma das películas após 60 dias de enterro nos diferentes solos.....	72
Figura 24 – Termograma das películas após 90 dias de enterro nos diferentes solos.....	72
Figura 25 – Comparativo resistência à tração no ensaio de biodegradação...	74
Figura 26 – Orifícios observados nas luvas.....	75
Figura 27 – Perda de massa das luvas durante os testes de biodegradação.	76
Figura 28 – Perda de massa das películas durante os testes de biodegradação.....	76
Figura 29 – Aparência das luvas durante os testes de biodegradação nos diferentes solos.....	78
Figura 30 – Aparência das películas durante os testes de biodegradação nos diferentes solos.....	79
Figura 31 – Morfologia das amostras luvas após o teste de biodegradação no solo 1.....	81
Figura 32 – Morfologia das amostras de luvas após o teste de biodegradação no solo MP.....	82
Figura 33 – Morfologia das amostras de Luvas após o teste de biodegradação no solo 2.....	83
Figura 34 – Morfologia das amostras de luvas após o teste de biodegradação no solo Vide.....	84
Figura 35 – Morfologia das amostras de películas após o teste de biodegradação no solo 1.....	85
Figura 36 – Morfologia das amostras de películas após o teste de biodegradação no solo MP.....	86
Figura 37 – Morfologia das amostras de películas após o teste de biodegradação no solo 2.....	87
Figura 38 – Morfologia das amostras de películas após o teste de biodegradação no solo Vide.....	88

Figura 39 – Morfologia das amostras tratadas para observação de colônias após 90 dias do teste de biodegradação nos diferentes solos....	90
Figura 40 – Morfologia das amostras tratadas para observação de colônias após 90 dias do teste de biodegradação nos diferentes solos (continuação).....	91
Figura 41 – Aparência das culturas preparadas com luvas e películas após 45 dias no solo 2.....	93
Figura 42 – Placas de Petri resultantes da diluição dos solos, inoculadas em Ágar-Sabouraud.....	94
Figura 43 – Culturas puras de fungos isolados dos solos.....	95
Figura 44 – Imagens de SEM dos fungos isolados.....	96
Figura 45 – Imagens de SEM dos fungos isolados (continuação).....	97
Figura 46 – Crescimento do fungo 4 nos diferentes meios pobres em carbono.....	99
Figura 47 – Espectros das luvas de látex de borracha natural retiradas do solo 1.....	112
Figura 48 – Espectros das luvas de látex de borracha natural retiradas do solo MP.....	112
Figura 49 – Espectros das luvas de látex de borracha natural retiradas do solo 2.....	113
Figura 50 – Espectros das luvas de látex de borracha natural retiradas do solo Vide.....	113
Figura 51 – Espectros das películas de látex de borracha natural retiradas do solo 1.....	114
Figura 52 – Espectros das películas de látex de borracha natural retiradas do solo MP.....	114
Figura 53 – Espectros das películas de látex de borracha natural retiradas do solo 2.....	115
Figura 54 – Espectros das películas de látex de borracha natural retiradas do solo Vide.....	115

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Exigências para as luvas de procedimento.....	24
Tabela 2 –	Comparativo entre os meios de culturas considerando o volume de 1 litro.....	55
Tabela 3 –	Resultados dos testes de caracterização do látex de borracha natural.....	59
Tabela 4 –	Teor de umidade das películas e luvas .....	60
Tabela 5 –	Temperaturas de degradação das luvas.....	68
Tabela 6 –	Temperaturas de degradação das películas.....	71

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
1	<b>OBJETIVOS</b> .....	16
1.1	<b>Objetivo geral</b> .....	16
1.2	<b>Objetivos específicos</b> .....	16
2	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	17
2.1	<b>Látex de borracha natural</b> .....	17
2.2	<b>Formulações de látex</b> .....	20
2.3	<b>Luvas de látex</b> .....	23
2.4	<b>Micro-organismos e o solo</b> .....	25
2.5	<b>Biodegradação de polímeros</b> .....	28
2.6	<b>Fungos</b> .....	32
2.7	<b>Biodegradação da borracha natural</b> .....	34
3	<b>METODOLOGIA</b> .....	40
3.1	<b>Materiais e equipamentos</b> .....	40
3.2	<b>Métodos</b> .....	42
3.2.1	<u>Caracterização do látex de borracha natural</u> .....	42
3.2.1.1	Determinação do teor de sólidos totais.....	42
3.2.1.2	Determinação da tensão superficial.....	43
3.2.1.3	Determinação da viscosidade Brookfield.....	44
3.2.1.4	Determinação do pH.....	45
3.2.1.5	Determinação do tamanho médio de partícula.....	45
3.2.2	<u>Preparo das películas de látex de borracha natural</u> .....	46
3.2.3	<u>Determinação do teor de umidade</u> .....	46
3.2.4	<u>Corpos de prova</u> .....	47
3.2.5	<u>Preparo e obtenção dos solos</u> .....	48
3.2.6	<u>Biodegradabilidade das amostras nos solos</u> .....	49
3.2.7	<u>Avaliação das amostras após os testes de biodegradabilidade em solo</u> .....	49
3.2.7.1	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada em Fourier.....	50
3.2.7.2	Análise termogravimétrica (TGA).....	50

3.2.7.3	Resistência à tração.....	51
3.2.7.4	Perda de massa.....	52
3.2.7.5	Aparência.....	52
3.2.7.6	Análise morfológica – Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)..	52
3.2.7.6.1	Morfologia da borracha natural durante o teste de biodegradação...	53
3.2.7.6.2	Colônias na superfície da borracha natural após o teste de biodegradação.....	53
3.2.8	<u>Avaliação do consórcio microbiano nas amostras enterradas</u> .....	54
3.2.9	<u>Isolamento dos micro-organismos dos solos</u> .....	55
3.2.10	<u>Morfologia das culturas isoladas</u> .....	56
3.2.11	<u>Avaliação dos micro-organismos isolados com luvas e películas como fontes de carbono</u> .....	57
3.3	<b>Diagrama da metodologia</b> .....	58
4.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	59
4.1	<b>Caracterização do látex de borracha natural</b> .....	59
4.2	<b>Caracterização das películas de látex de borracha natural</b> .....	60
4.3	<b>Determinação do teor de umidade das películas de borracha natural</b> .....	60
4.4	<b>Obtenção dos corpos de prova para o ensaio de resistência à tração</b> .....	61
4.5	<b>Avaliação das amostras após os testes de biodegradabilidade em solo</b> .....	61
4.5.1	<u>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada em Fourier (FTIR)</u> .....	61
4.5.2	<u>Análise termogravimétrica (TGA)</u> .....	68
4.5.3	<u>Resistência à tração</u> .....	74
4.5.4	<u>Perda de massa</u> .....	75
4.5.5	<u>Aparência</u> .....	77
4.5.6	<u>Análise morfológica – Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)</u> ..	80
4.5.6.1	Morfologia da borracha natural durante o teste de biodegradação...	80
4.5.6.2	Colônias na superfície da borracha natural após o teste de biodegradação.....	89
4.7	<b>Avaliação do consórcio microbiano durante o teste de biodegradação</b> .....	92
4.8	<b>Isolamento dos micro-organismos dos solos</b> .....	93

4.9	<b>Morfologia das culturas isoladas.....</b>	96
4.10	<b>Avaliação da ação dos fungos isolados com luvas e películas como fonte de carbono.....</b>	98
	<b>CONCLUSÃO.....</b>	100
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	102
	<b>APÊNDICE A - Espectros das luvas após retiradas dos diferentes solos.....</b>	112
	<b>APÊNDICE B - Espectros das películas após retiradas dos diferentes solos.....</b>	114

## INTRODUÇÃO

Em busca de conforto e alternativas que facilitem a vida, novos materiais surgem ou são aperfeiçoados.<sup>1</sup> A tecnologia avança de forma rápida para a criação desses novos produtos o que requer uma demanda de insumos cada vez maior. Além disso, o aumento dos resíduos gerados ocorre em consequência do maior consumo ocasionado pelos avanços tecnológicos.<sup>2</sup> O tempo para a degradação dos produtos descartados no lixo é variável, existem materiais que levam muitos anos para se decomporem no ambiente, portanto, muito tem sido pesquisado para que os impactos gerados após o descarte sejam minimizados.<sup>3</sup>

Extraída da *Hevea brasiliensis* na forma de látex e podendo ser utilizada na forma líquida ou na forma sólida, através da coagulação, a borracha natural é um biopolímero de excelentes propriedades viscoelásticas. Por este motivo é utilizada em aplicações diversas, como por exemplo, pneumáticos e luvas. Além de ser oriunda de fontes renováveis e captadoras de CO<sub>2</sub>, a borracha natural se diferencia de borrachas sintéticas principalmente, entre outras características, por sua capacidade de cristalizar a altas taxas de tração, fortalecendo propriedades mecânicas no que diz respeito à rigidez, fadiga, resistência à tração e de limitação de propagação de trincas.<sup>4,5</sup>

A vulcanização é um processo geralmente usado na indústria de elastômeros, onde através de um conjunto de reações químicas ocorre a formação de uma rede tridimensional, em decorrência das ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, conferindo maior resistência aos materiais. A borracha natural passa pelo processo de vulcanização, para ser utilizada nas diversas aplicações.<sup>4,5</sup>

Na fabricação de luvas a borracha natural tem destaque, e na área da saúde elas são amplamente empregadas como barreira de proteção. Protegem contra a contaminação as mãos dos profissionais, no contato com lesões de pele, mucosas, sangue e líquidos orgânicos como secreções ou excreções. E também para proteger o paciente da transferência de micro-organismos das mãos dos profissionais durante a realização de procedimentos médicos em geral. O uso de luvas voltadas para área da saúde ajuda a



combater algumas doenças, mas gera um problema que é a grande quantidade de resíduo descartado a cada procedimento.<sup>6</sup>

Para redução dos impactos gerados pelos resíduos de borracha natural, estudos para avaliação de sua biodegradação devem ser realizados. Um material será biodegradado quando utilizado para nutrição de um grupo de micro-organismos (bactérias, fungos ou algas), presentes no ambiente de descarte do material. No entanto, para que este processo ocorra é necessário que os micro-organismos produzam as enzimas adequadas para quebrar as ligações químicas presentes na cadeia do polímero, além do ambiente apresentar condições de temperatura, pH, umidade e de disponibilidade de oxigênio adequados para crescimento das colônias.<sup>7</sup>

Polímeros biodegradáveis estão cada vez mais sendo utilizados ou sendo combinados com materiais de degradação longa para redução do seu tempo de decomposição.<sup>8</sup> Devido à alta resistência mecânica requerida do material a ser utilizado para fabricação de luvas, ainda não é possível substituir o látex de borracha natural devido as suas propriedades únicas.<sup>9</sup>

Os micro-organismos do solo são os principais componentes na decomposição da matéria orgânica e os principais agentes que atuam na formação e estabilização de agregados e ciclagem de nutrientes no solo. O solo possui imensa quantidade e diversidade de micro-organismos. Além de agirem como reguladores do ambiente os micro-organismos são utilizados para controle biológico, biorremediação, produção de antibióticos, enzimas, corantes e biocombustíveis.<sup>10</sup>

A biomassa microbiana do solo sofre alterações significativas pelas condições em que é exposta, apresentando sensibilidade às mudanças do clima, aeração, disponibilidade e diversidade de nutrientes. A microbiota do solo é capaz de armazenar reservas de nutrientes e atuar na decomposição da matéria orgânica.<sup>11</sup>

A ação de bactérias para biodegradação da borracha natural é um tema muito pesquisado. No entanto, a avaliação de fungos que agem degradando a borracha natural não é frequente.<sup>11-15</sup>

Esse projeto de pesquisa tem como objetivo estudar o processo de degradação, da borracha natural com e sem vulcanização, através do enterro em solo com predominância de fungos.

## 1 OBJETIVOS

### 1.1 Objetivo geral

Avaliar a biodegradação de luvas de procedimentos e de películas preparadas a partir do látex de borracha natural em 4 solos com predominância de fungos oriundos de diferentes fontes de solo.

### 1.2 Objetivos específicos

- Avaliar a biodegradação do látex de borracha natural em solo, caracterizando as amostras através das técnicas: microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), ensaio de resistência à tração e perda de massa;
- Comparar o efeito da biodegradação em solo para a borracha natural sem vulcanização (película) e a vulcanizada (luva);
- Confirmar a presença dos micro-organismos aderidos a matriz polimérica após o teste de biodegradação com o uso de SEM;
- Fazer um estudo microbiológico dos solos usados no teste de biodegradação;
- Identificar a existência de fungos potencialmente degradantes para a borracha natural.
- Reconhecer por meio de morfologia, os micro-organismos presentes no solo simulado.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Látex de borracha natural

O látex de borracha natural, colhido da *Castilla elástica* já era conhecido pelos antigos Maias, em 1600 a.C. sendo estes considerados seus primeiros usuários. A utilização do látex era limitada devido à baixa durabilidade dos materiais onde o látex de borracha natural era usado. Somente em meados de 1800 após a descoberta e expansão do processo de vulcanização, o látex passou a ser indispensável para fabricação de muitos produtos. Nos dias atuais, pode-se citar as seguintes aplicações em que o látex de borracha natural tem destaque:<sup>4, 16, 17</sup>

- Pneus
- Chupetas e mamadeiras
- Preservativos
- Luvas
- Mangueiras

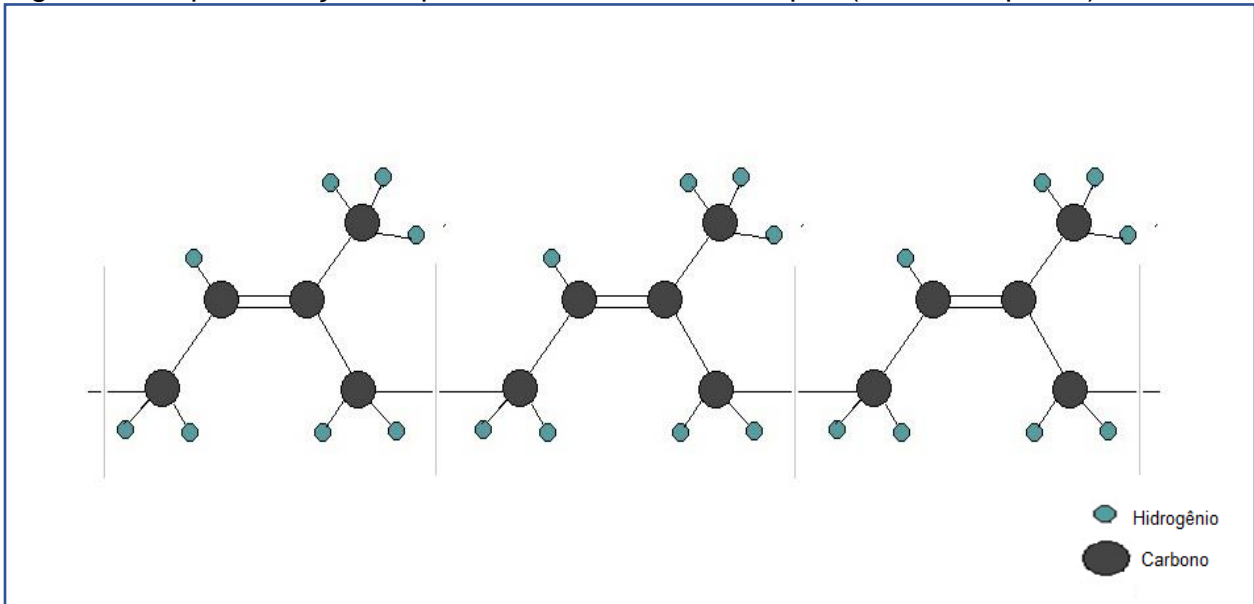
O látex de borracha natural pode ser extraído de diferentes fontes, mas a árvore da espécie *Hevea brasiliensis*, fornece o material de melhor qualidade e em quantidades mais elevadas. Para conservação do látex após a extração é necessário manter seu pH na faixa básica. Para isso são incorporadas substâncias básicas, como conservantes, que mantêm o pH do látex acima de 7,0, normalmente a amônia é utilizada. Entretanto, durante a adição destes conservantes pode ocorrer a coagulação “*in situ*” do látex, caso as substâncias utilizadas apresentem concentração elevada. Quando o objetivo é obter o material borrachoso sólido, é realizada a coagulação através da adição de soluções eletrolíticas que desestabilizam a dispersão, causando a precipitação da borracha.<sup>17, 18</sup>

A borracha natural é composta por unidades repetitivas de isopreno, dando origem ao poliisopreno.

As cadeias deste polímero assumem a configuração *cis*, desta forma o polímero pode ser mais especificamente denominado como poli (*cis*-1,4-isopreno).<sup>16, 19</sup>

A Figura 1 apresenta uma ilustração da sua forma estrutural:

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura do poli (*cis*-1,4-isopreno).



Fonte: O autor, 2015.

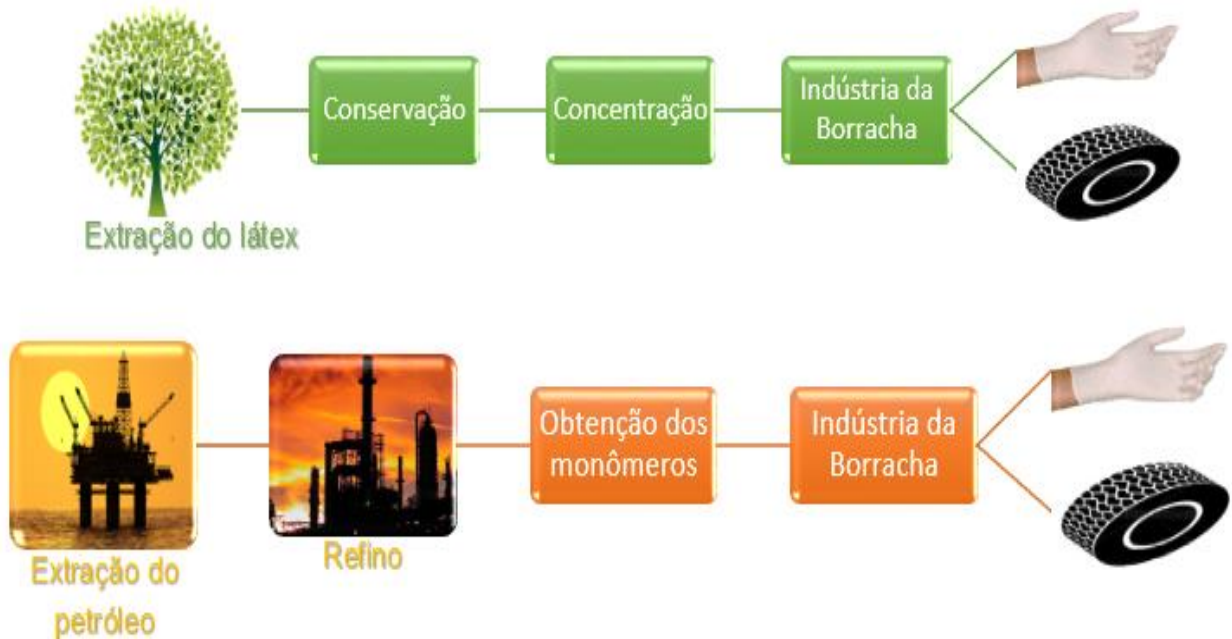
O látex de borracha natural trata-se de uma dispersão coloidal que apresenta uma concentração de material polimérico (poli (*cis*-1,4-isopreno)) entre 30 e 45%, e outros constituintes em menor quantidade como: lipídios, proteínas, carboidratos, entre outros. Dependendo da aplicação, pode ter sua concentração elevada através de algumas técnicas, entre elas a evaporação, centrifugação e flotação.<sup>16, 20</sup>

Mesmo existindo uma grande variedade de borrachas sintéticas atualmente, não é possível substituir a borracha natural para uso em algumas aplicações, devido a sua elasticidade incomparável e flexibilidade em baixas temperaturas. Vale ressaltar também que, diferente da borracha natural, as sintéticas não são provenientes de fonte renovável. O crescente apelo para a utilização de materiais de fonte renovável faz o uso de borracha natural, quando possível, mais vantajoso frente às sintéticas.<sup>4, 21</sup>

CAPRONI22 ressalta que as vantagens da utilização da borracha natural vão além de suas propriedades únicas e sua origem de fonte renovável captadora de CO<sub>2</sub>. Ao se comparar os processos para a obtenção de produtos de látex de borracha

sintética e de borracha natural, uma outra vantagem apresentada é a menor quantidade de recursos e energia consumidos até a comercialização do látex ou da borracha sólida (Figura 2).

Figura 2 – Processo de produção de produtos, comparativo borracha natural / borracha sintética



Fonte: Adaptado de Caproni, 2008.22

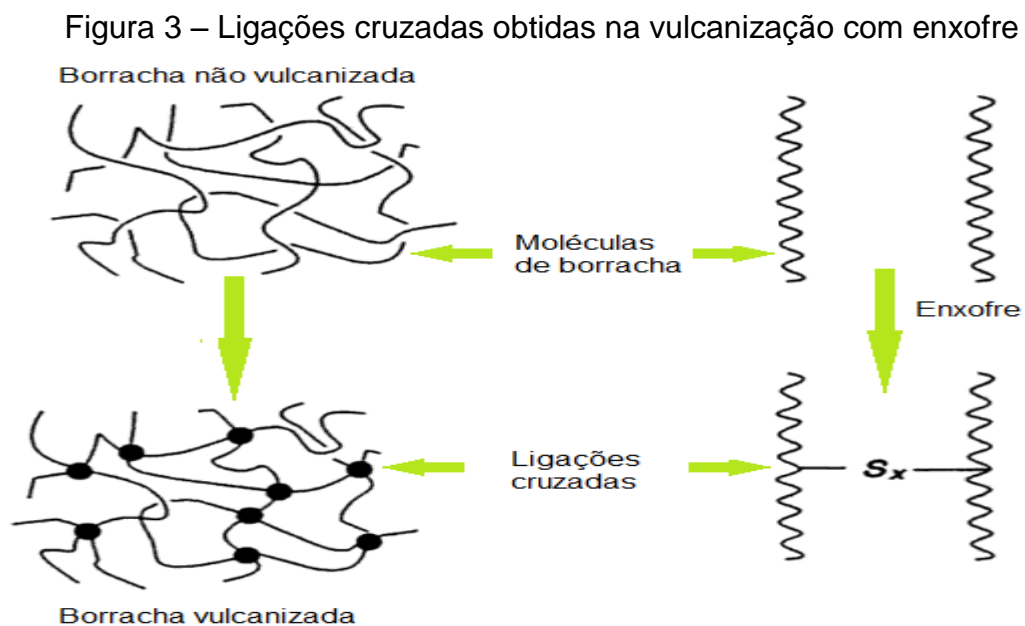
A maior parte do látex de borracha natural é transformado em mantas, placas ou fardos para ser comercializado, para indústrias que utilizam a borracha sólida para fabricação de diversos produtos, como por exemplo, a de pneumáticos. Apenas 10% é comercializado sob a forma de látex, tendo destaque na fabricação de produtos para saúde, sendo empregados principalmente no preparo de materiais em que a elasticidade é uma exigência (preservativos, luvas de procedimento e cirúrgica).22

O emprego da borracha natural ou sintética (na forma de látex ou sólida), depende do produto em que será utilizado. O preparo de formulações de borracha para adição de alguns reagentes químicos, é necessário para se alcançar as propriedades necessárias para os diferentes tipos de aplicação. São utilizados normalmente o enxofre, óxido de zinco, ácido esteárico, aceleradores, ativadores, retardadores,

anticoagulantes, plastificantes, estabilizadores e antioxidantes. Para que a resistência mecânica e às intempéries sejam prolongadas, retardando a degradação dos produtos à base de borracha.<sup>5, 23</sup>

## 2.2 Formulações de látex

Para que a borracha natural recupere sua forma após ser submetida a deformação, é necessário promover ligações entre as cadeias poliméricas formando uma espécie de rede. Esta rede é resultante da formação de ligações cruzadas covalentes entre as cadeias, que são promovidas pelo agente de cura e efeito da temperatura, este processo é conhecido como vulcanização. Quando a estrutura tridimensional em rede é formada, a mobilidade da cadeia diminui e simultaneamente ocorre um aumento na resistência à tração. O estudo das variações na estrutura da rede permite compreender melhor a correlação entre microestrutura e as propriedades macroscópicas da borracha vulcanizada. O método tradicional utilizado para cura de elastômeros em geral usa o enxofre como agente de vulcanização, nessa reação uma rede complexa com diferentes comprimentos de ligações de enxofre se forma (Figura 3).<sup>24,25</sup>



Fonte: Adaptado de Mark *et al.* 2013.<sup>25</sup>

O processo de mistura de formulações que utilizam látex é simples, normalmente o preparo é realizado à temperatura e pressão ambiente, a homogeneização e incorporação dos ingredientes ao látex são realizadas em tanques de mistura verticais com auxílio de agitação mecânica. No entanto, a maioria dos artefatos fabricados a partir de elastômeros os utiliza na forma sólida, pois a energia necessária para secagem de produtos fabricados com látex é alta. Limitando a sua utilização em materiais que possuam no máximo 3 mm de espessura.<sup>24,25,26</sup>

Para adição dos reagentes insolúveis em água se faz necessário o preparo de uma dispersão contendo o sólido insolúvel, agente dispersante e água, evitando assim que a estabilidade do látex seja afetada, o que resulta em sua coagulação. No geral, um moinho de bolas (recipiente, geralmente de porcelana, contendo bolas de porcelana com diferentes tamanhos) é utilizado para redução do tamanho das partículas do sólido.<sup>24-26</sup>

A escolha dos componentes da formulação varia de acordo com o produto que se deseja fabricar. É possível afirmar que o principal objetivo de se preparar uma formulação de látex é a adição do sistema de vulcanização de forma eficiente, isto é, mantendo o equilíbrio da quantidade de ligações intermoleculares (obtidas no processo de vulcanização). De forma que, o produto final tenha resistência mecânica para suportar e se recuperar das deformações as quais é submetido, sem ocasionar a imobilização da cadeia polimérica. O sistema de vulcanização pode ser dosado para conferir densidade de ligações cruzadas ao elastômero de acordo com a propriedade que se deseja reforçar (Figura 4).<sup>25,26,27</sup>

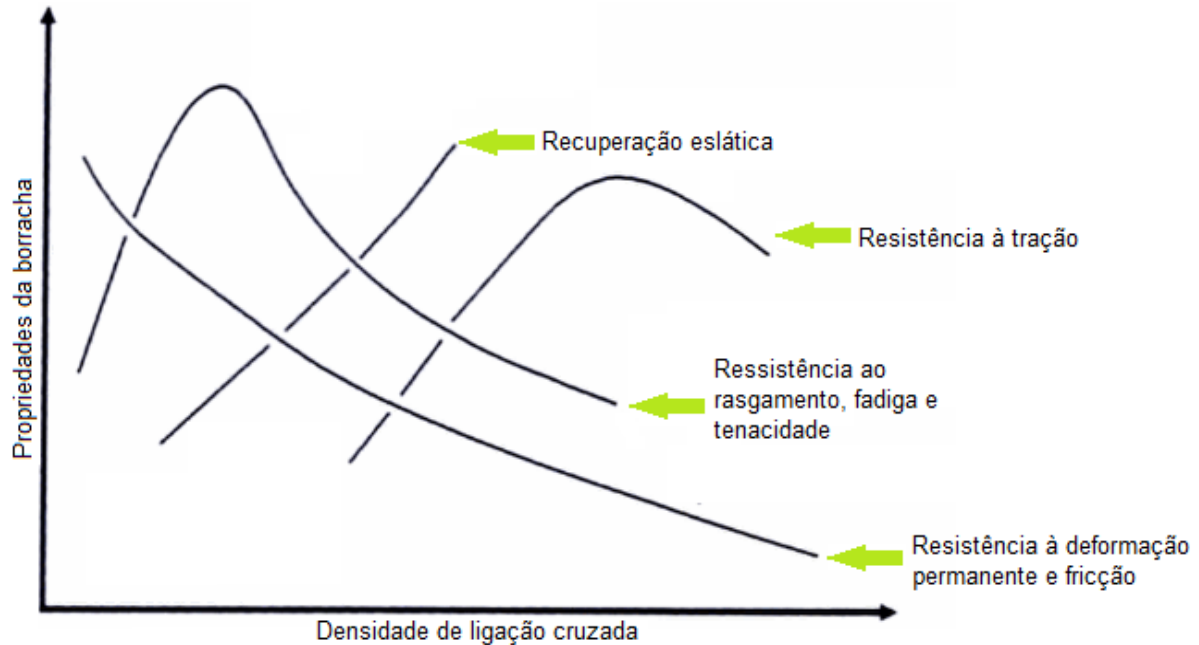
O cálculo das quantidades de cada reagente das formulações de látex é feito de acordo com a Equação 1.

$$\text{Massa úmida} = ((\text{massa seca} * 100\%) / \text{teor de sólidos}) \quad (1)$$

O elastômero é a matéria prima principal da formulação, são adicionadas 100 partes considerando a massa seca (100 phr), e os outros componentes da formulação

também são calculados em relação a massa seca, sendo adicionado na prática a massa úmida (obtida na Equação 1).<sup>25-27</sup>

Figura 4 – Variação das propriedades da borracha vulcanizada com a densidade de ligações cruzadas



Fonte: Adaptado de Marck *et al.* 2013.<sup>25</sup>

Após o preparo das formulações a vulcanização com enxofre é alcançada através do aumento da temperatura. O tempo para vulcanização irá variar com a espessura do material que se deseja produzir e com a quantidade de aditivos que são adicionados para acelerar a reação.<sup>25</sup>

Na vulcanização com enxofre, além de sua adição, normalmente o óxido de zinco é utilizado para ativação do acelerador. Um sal é produzido através da reação do óxido com o acelerador. Com aumento da temperatura este sal reage com o enxofre aumentando a velocidade do processo de vulcanização. Diferente das formulações que utilizam borracha sólida, o processo de secagem e vulcanização de produtos à base de látex utiliza temperaturas mais brandas em ausência de pressão. Por isso, se faz necessário a utilização de aceleradores ultra-rápidos, sendo normalmente empregados os sais de zinco de ditiocarbamato e tiurans, que é um potente fungicida.<sup>25,27</sup>



A vulcanização com enxofre é um processo amplamente empregado na fabricação dos produtos de borracha natural, e confere à ela maior resistência mecânica, por gerar ligações intermoleculares entre as cadeias poliméricas. No entanto, pode ser um obstáculo para o processo de biodegradação por gerar ligações irreversíveis que conferem maior resistência química, biológica e mecânica ao material. Dificultando a sua decomposição, e com isso prolongando a vida útil dos artefatos. Para alguns produtos isto é uma vantagem, já para outros, de uso descartável, não é vantajoso devido ao longo tempo necessário para sua degradação, gerando assim grandes quantidades de resíduos.<sup>3, 23</sup>

### 2.3 Luvas de látex

As luvas nem sempre foram obtidas através da utilização do látex de borracha natural ou de borracha sintética, as primeiras luvas feitas de borracha foram fabricadas pela *Goodyear Rubber Company*, através do pedido de um renomado cirurgião para manter uma das enfermeiras em sua equipe de cirurgia, após ela ter desenvolvido alergia aos métodos de assepsia. Com o entendimento das doenças e diferentes formas de contágio, as luvas atualmente são utilizadas e indispensáveis aos profissionais da saúde para proteção durante os procedimentos clínicos em geral.<sup>28</sup>

Existem dois grupos principais de luvas que são utilizadas na área da saúde: as luvas de procedimentos e as luvas cirúrgicas. Como o próprio nome já descreve, as luvas cirúrgicas são indicadas para proteção durante cirurgias, parto ou instalação de cateteres por exemplo. Já as luvas de procedimentos são indicadas para uso quando existe um risco em potencial de se ter contato com sangue, fluídos corporais, secreções ou excreções, durante os procedimentos de punção venosa, exames ginecológicos e coleta de sangue, por exemplo.<sup>29</sup>

Outros profissionais de fora da área da saúde, como por exemplo as manicures, recebem a recomendação de uso das luvas de procedimentos para proteção no exercício de sua profissão. Sendo assim, diferentes dos hospitais que possuem

gerenciamento dos resíduos, o descarte das luvas poderá ocorrer em lixo doméstico, tendo como destino final os aterros sanitários e lixões, podendo resistir no ambiente durante muito tempo.<sup>30,31</sup>

As luvas mais utilizadas são as fabricadas com látex de borracha natural por sua alta elasticidade, entretanto existem pessoas que apresentam alergia a alguma proteína contida no látex de borracha natural. Por este motivo existem alternativas como por exemplo as luvas fabricadas de látex sintético para que os profissionais possam exercer suas profissões sem prejuízos.<sup>29,32</sup>

As luvas passam por rigoroso sistema de análise para que suas propriedades sejam avaliadas. Após a fabricação algumas amostras são recolhidas e são avaliadas para controle da qualidade e devem obedecer às normas vigentes. O INMETRO, no Brasil é o órgão que avalia se as luvas estão em conformidade com a normas. Dessa forma, após a fabricação, o controle da qualidade garante que as luvas se apresentam dentro das especificações estabelecidas. Na Tabela 1 estão relacionadas as especificações e propriedades normatizadas pelo INMETRO.<sup>33</sup>

Tabela 1 - Exigências para as luvas de procedimento

<b>Itens avaliados</b>	<b>Resultados exigidos</b>
<b>Área lisa espessura, mm</b>	≥ 0,08
<b>Área com textura espessura, mm</b>	≥ 0,11
<b>Força (antes do envelhecimento), N</b>	≥ 7,0
<b>Força (após o envelhecimento), N</b>	≥ 7,0
<b>Alongamento (antes do envelhecimento), %</b>	≥ 650
<b>Alongamento (após o envelhecimento), %</b>	≥ 500

Fonte: INMETRO adaptado.<sup>33</sup>

Estando dentro das especificações, as luvas são embaladas e distribuídas para venda. Vale ressaltar que qualquer orifício apresentado resulta no descarte do material, pois do contrário a permeabilidade de líquidos e gases é favorecida. Durante a

utilização, os profissionais devem estar atentos para qualquer alteração das luvas e devem obedecer ao protocolo de biossegurança para não danificar as mesmas.<sup>29</sup>

Adornos como anéis, pulseiras ou relógios devem ser retirados e as unhas devem estar curtas, do contrário pode ocasionar o rasgamento das luvas.<sup>29</sup>

## 2.4 Micro-organismos e o solo

O solo é o principal componente da biosfera terrestre, importante no sistema de produção agrícola, além de contribuir na manutenção da qualidade ambiental. De acordo com PINOTTI<sup>34</sup> o solo pode ser caracterizado “como um corpo vivo, natural organizado e dinâmico, que exerce inúmeras funções no ecossistema terrestre.”

Devido à presença de vários tipos de nutrientes, o solo favorece o desenvolvimento de uma grande diversidade de organismos. No grupo de populações habitantes do solo estão incluídas: macrofauna, mesofauna, microfauna e microflora. Deste modo, pode-se classificar o solo como um ecossistema.<sup>35</sup>

Uma comunidade microbiana complexa está presente no solo. Neste habitat ocorre a interação entre fungos, bactérias e pequenos invertebrados. Fungos e demais agentes atuam na nutrição, fertilidade, formação e degradação de substâncias. Logo, o solo pode ser considerado o ambiente principal para o crescimento de micro-organismos, sendo essencial para a manutenção da vida.<sup>36</sup>

Os fungos encontrados no solo, além da sua importância ambiental por atuarem como decompositores, têm papel de destaque na produção de fármacos e no controle biológico. A ocorrência e distribuição dos fungos no solo estão relacionadas com a composição da matéria orgânica disponível neste. Pode-se afirmar que as espécies vegetais em diferentes ambientes estão intimamente ligadas as comunidades de fungos mais frequentes, por fornecerem substratos para a nutrição fúngica. Em regiões de vegetação mais homogênea é possível prever os principais grupos de micro-organismos presentes de acordo com o substrato disponível.<sup>37,38</sup>

Para se avaliar o processo de decomposição de resíduos sólidos em solo é de suma importância ter conhecimento da diversidade microbiana. A identificação dos diversos micro-organismos presentes, contribui para o conhecimento de espécies que atuam especificamente na decomposição de determinados resíduos e etapas metabólicas envolvidas neste processo. As populações já presentes nos materiais a serem descartados também poderão influenciar na seleção das espécies que atuarão na degradação, podendo inibir ou facilitar a ação das populações que habitam o solo.<sup>39,40</sup>

De acordo com os resultados obtidos na pesquisa nacional de saneamento básico, realizada pelo IBGE em 2008, o Brasil possui 5.550 municípios que praticam o manejo de seus resíduos sólidos. Mais de 50% do total utilizam os vazadouros a céu aberto (lixões) como unidade de destino dos resíduos sólidos, estando localizados nas regiões Norte e Nordeste a maior parte destes vazadouros. Cerca de 22% fazem uso dos aterros controlados. Aproximadamente 27% realizam manejo aos aterros sanitários.<sup>41</sup>

Muitas transformações de natureza biológica, química e/ou física ocorrem nos aterros sanitários de forma simultânea. A degradação dos resíduos ocorre sob ação dos micro-organismos que inicialmente promovem a hidrólise dos compostos de alta massa molar para dar origem a subprodutos de menor massa molar. Os produtos resultantes da hidrólise normalmente são quebrados ocorrendo a produção de metano, esse processo causa a redução da massa dos resíduos devido à obtenção de compostos mais simples.<sup>42,43</sup>

Os resíduos sólidos de origem orgânica podem ser tratados por um método conhecido como compostagem, que consiste em um processo biológico de decomposição controlada da matéria orgânica através da ação de micro-organismos. Dentre as vantagens do processo de compostagem ressalta-se a facilidade de aplicação da técnica e a viabilidade econômica. No entanto, conforme divulgado na pesquisa nacional de saneamento básico, menos de 1% dos resíduos recebem esse tipo de tratamento.<sup>44,45</sup>

O solo obtido através da compostagem é um material estável, rico em matéria orgânica, que desempenha um papel importante na manutenção da fertilidade do solo,

e, conseqüentemente, na produção agrícola sustentável. Além de ser uma fonte de nutrientes para as plantas, melhora as propriedades físico-químicas e biológicas do solo.<sup>46</sup>

Como resultado destas melhorias, o solo torna-se mais resistente podendo apresentar destacadas vantagens como:<sup>46</sup>

- Maior resistência nos períodos de seca;
- Maior resistência às contaminações;
- Melhoria da capacidade de ciclagem de nutrientes;
- Menor gasto com fertilizantes inorgânicos.

Sendo assim, uma cadeia de produção com características sustentáveis, onde as sobras e resíduos de fontes orgânicas, que antes eram descartadas em lixo comum, passam a ser aproveitadas na produção de adubo de alto valor biológico.<sup>46</sup>

Conforme descrito pela norma ASTM G160-12, pode-se preparar um solo contendo parte iguais de terra com baixo teor de argila, areia da praia, esterco de equinos e água para garantir a umidade entre 20 e 30%. A técnica de utilização de solo simulado é destinada à avaliação de materiais não metálicos quanto à suscetibilidade microbiológica, quando são expostos ao ambiente natural do solo. A técnica de enterro em solo simulado pode ser utilizada para avaliação de artefatos que não tem sua utilização durante o tempo de serviço em contato com o solo. Sendo possível a sua aplicação em conjunto com exposições ambientais que se deseja simular, tais como:<sup>47</sup>

- Luz solar;
- Contato prolongado em terrenos alagados;
- Exposição à cultura mista de fungos e bactérias;
- Temperaturas variáveis.

Para avaliação da biodegradação de diferentes materiais utilizando solo simulado, podem ser realizadas análises como por exemplo, de perda de massa e análise de propriedades mecânicas. E para detalhamento dos micro-organismos envolvidos no processo de biodegradação, pode ser feito o isolamento do consórcio microbiano do solo.<sup>48-50</sup>

## 2.5 Biodegradação de polímeros

Os polímeros, sejam de origem natural ou sintética, apresentam tempos variáveis para a biodegradação. No caso dos polímeros naturais, alguns são potencialmente biodegradáveis e outros levam séculos para que a biodegradação ocorra. Em se tratando de polímeros sintéticos, aditivos podem ser adicionados nas formulações para auxiliar e acelerar o processo de biodegradação, mas também existem polímeros de origem sintética em que o tempo para a biodegradação não é mensurável.<sup>7</sup>

A biodegradação varia de acordo com os diferentes tipos de polímeros, diferentes grupos substituintes e aditivos. Mas para um mesmo polímero, as características como mobilidade, taticidade, cristalinidade e massa molar têm importante influência sobre a biodegradação.<sup>3, 48</sup>

Um material que ilustra as diferenças na ação dos micro-organismos para degradação é a madeira, ela é formada basicamente de celulose e lignina e para que os micro-organismos a degradem eles devem produzir as enzimas celulase e ligninase, além de estarem em um ambiente que seja favorável a proliferação destes micro-organismos. No entanto, mesmo a madeira sendo biodegradável, existem tipos diferentes como as de eucalipto que são biodegradadas facilmente e as madeiras de sequóia que levam séculos para sofrerem o efeito da biodegradação.<sup>7</sup>

Para os polímeros que não são biodegradáveis, mas são formulados com aditivos ou cargas que sofrem biodegradação, a ação dos micro-organismos será possível após o material receber algum tratamento para que a parte biodegradável (aditivos ou cargas) fique exposta a ação destes. Neste caso, a matriz polimérica bioestável atua como barreira impedindo a ação dos micro-organismos, a moagem pode ser um tratamento eficaz para exposição do material para sofrer biodegradação.<sup>7</sup>

O desenvolvimento de polímeros biodegradáveis, de misturas que favoreçam a biodegradação e as pesquisas voltadas para esta área são estimuladas devido a necessidade de controle dos resíduos gerados. É notável o desenvolvimento de

produtos biodegradáveis de uso doméstico nos últimos anos, como sacolas, filmes plásticos, embalagens de alimentos e outros materiais descartáveis.<sup>49</sup>

Estudos de degradabilidade podem fornecer informações fundamentais para se determinar o tempo de vida dos materiais. Embora a compreensão sobre degradação de polímeros tenha avançado nos últimos anos, os resíduos ainda são tratados de forma inadequada devido à falta de informação disponível.<sup>50</sup>

Os micro-organismos são altamente adaptáveis ao meio ambiente e podem secretar endoenzimas e exoenzimas que atuam sobre o substrato resultando na clivagem das cadeias moleculares em menores segmentos. As enzimas são proteínas secretadas de estrutura química complexa com massas molares elevadas possuindo grupos, tais como -COOH, -OH, -NH<sub>2</sub>. Vários fatores, incluindo a disponibilidade de água, temperatura, uso de oxigênio, minerais, pH e fonte de energia influenciam o crescimento de micro-organismos.<sup>50</sup>

A ocorrência da biodegradação se dá através do contato do material polimérico com o meio ambiente, que contem micro-organismos que podem utilizar o material polimérico como fonte energética, ou seja, naturalmente converter o material polimérico em compostos mais simples como por exemplo, CO<sub>2</sub>, biomassa, H<sub>2</sub>O. Os micro-organismos (fungos, bactérias e algas) utilizam o material polimérico como nutriente e promovem a quebra de ligações poliméricas através de sua atividade biológica, de ocorrência natural por ação enzimática. Sabe-se que o processo de biodegradação pode ocorrer em ambientes aeróbios ou anaeróbios, isto é, os micro-organismos podem realizar a degradação na presença ou na ausência de oxigênio.<sup>51,52</sup>

Devido à natureza orgânica de seus principais elementos, os polímeros como um todo podem sofrer ação microbiana resultando em sua degradação. A biodegradação de polímeros é um processo heterogêneo, devido a existência dos aditivos e também a possibilidade de misturas poliméricas. Além disso, um mesmo polímero apresenta diferença estrutural, elementos podem estar presentes (copolímeros), e estes podem ser tanto distribuídos ao longo das cadeias do polímero (aleatória) ou, alternadamente, no caso dos copolímeros alternados. Outra característica estrutural de um polímero é a possível ramificação de cadeias ou a formação de redes (reticulação). Apesar de ter a mesma composição global, as diferentes estruturas de um polímero podem influenciar

diretamente na acessibilidade do material para a enzima de clivagem da cadeia polimérica, fatores que podem afetar a taxa de degradação dos polímeros no meio ambiente por sua biota são:<sup>50</sup>

- Estrutura do polímero e morfologia;
- Massa molar;
- Características hidrofóbicas e hidrofílicas;
- Aditivos;
- Métodos de síntese;
- Condições ambientais.

Micro-organismos não são capazes de transportar as cadeias poliméricas diretamente através das suas membranas celulares, para o interior das células onde a maior parte dos processos bioquímicos ocorrem, devido à falta de solubilidade em água e o comprimento das moléculas de polímero. Então, os micro-organismos têm uma estratégia especial, para usar tais materiais como fonte de carbono e energia. Através de secreções ocorre a excreção de enzimas para o meio extracelular que despolimerizam a cadeia fora das células. Produzindo cadeias curtas ou moléculas menores, por exemplo, oligômeros, dímeros e monômeros, que são pequenos o suficiente para transpor a membrana semi-permeável e, em seguida, serem utilizados como fonte de carbono e energia.<sup>50</sup>

O processo de biodegradação (Figura 5) ocorre em várias etapas devido à baixa solubilidade e tamanho elevado das cadeias, as etapas envolvidas seguem descritas a seguir:

Figura 5 – Diagrama do processo de biodegradação de polímeros



Fonte: O autor, 2017.



- Biodeterioração: Fatores como luz, calor, processos mecânicos e químicos podem causar fragmentação superficial dos materiais em frações menores, acarretando o depósito de micro-organismos superficiais. Esta etapa gera modificações na morfologia dos polímeros auxiliando na fixação de micro-organismos e dando início a formação de consórcios organizados e estruturados de células, conhecidos como biofilme. Esta camada de micro-organismos aumenta a biodegradação facilitando a conversão do material em moléculas mais simples;
- Despolimerização: As enzimas e substâncias excretadas pelos micro-organismos são capazes de clivar as ligações covalentes das cadeias dos polímeros reduzindo sua massa molar;
- Assimilação: Moléculas menores provenientes da degradação das cadeias poliméricas podem ser absorvidas pela membrana celular dos micro-organismos em questão. Nesta etapa, as moléculas transportadas são integradas ao metabolismo do micro-organismo para produzir energia ou serem armazenados para posterior metabolização. As espécies que não são absorvidas permanecem no ambiente e passarão por outros mecanismos;
- Mineralização: Os metabólitos formados no processo de assimilação são excretados no meio extracelular e posteriormente, no ambiente. Dos produtos resultantes da assimilação destacam-se: ácidos orgânicos, aldeídos, antibióticos e moléculas mais simples como CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, água e diferentes sais inorgânicos.<sup>53,54</sup>

Os benefícios advindos dos conhecimentos da área de biodegradação não se restringem apenas aos materiais de utilização doméstica. Na medicina, a utilização de polímeros biodegradáveis tem seu destaque, um bom exemplo é a sua utilização em membranas para liberação controlada de fármacos. O processo de biodegradação de polímeros voltado para área biomédica refere-se principalmente ao processo *in vitro*. A degradação química ocorre na superfície ou na massa dos materiais com clivagem da cadeia causada por água ou enzima.<sup>55</sup>

Para avaliação da biodegradação dos materiais em solo existem condições padrão de umidade, pH e temperatura para o crescimento de colônias, a norma ASTM G 160-12 reconhecida mundialmente, descreve as condições que devem ser seguidas. Como os micro-organismos (bactérias, fungos e algas) não são tão complexos, eles podem se adaptar as diferentes fontes de nutrientes e produzir diferentes enzimas para sua absorção.<sup>47,50</sup>

## 2.6 Fungos

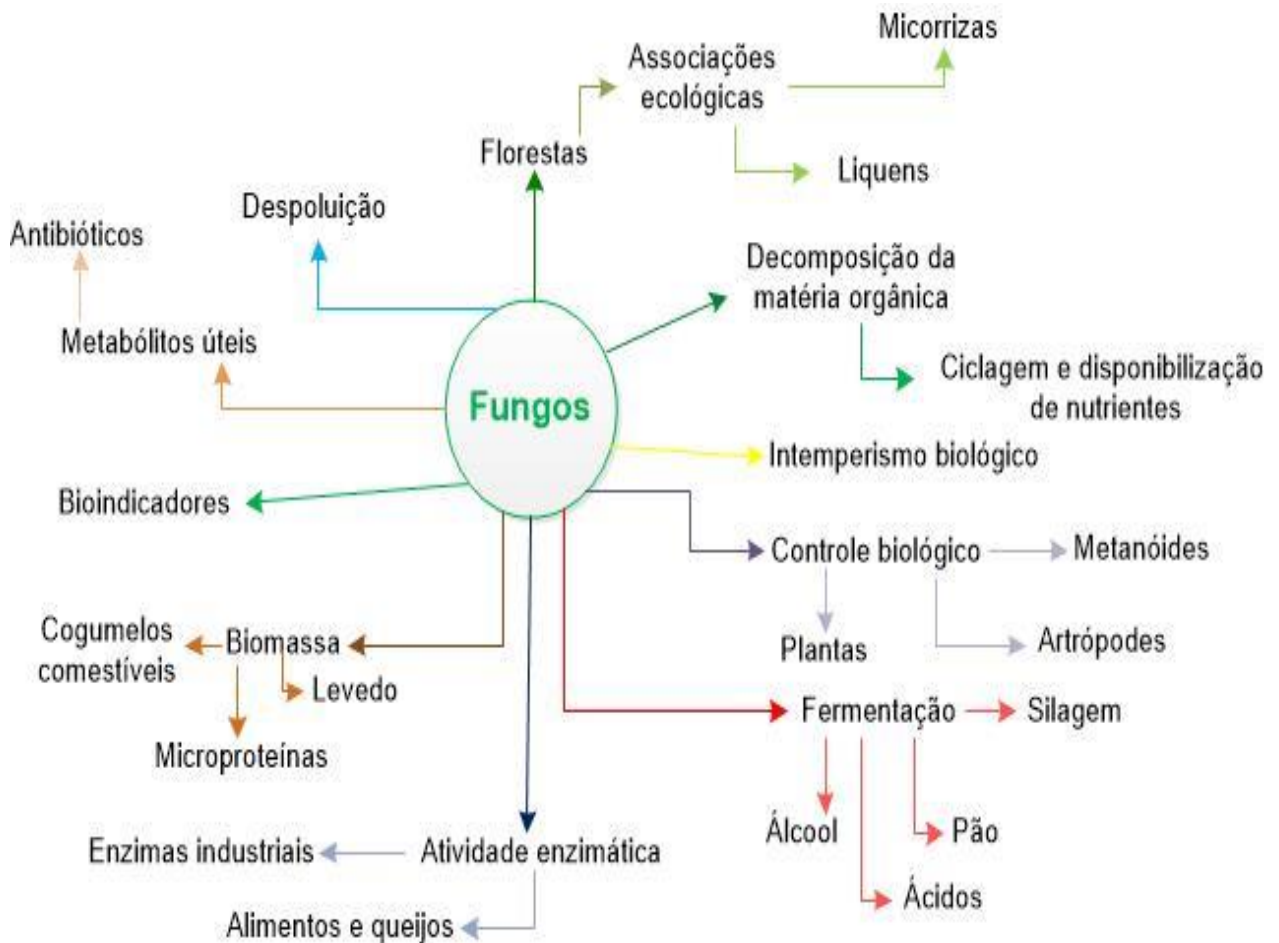
Os fungos são micro-organismos eucariontes, heterótrofos, que podem ser unicelulares, assim como as leveduras, ou pluricelulares. Estes seres vivos têm a capacidade de crescer em ambientes com condições extremas, como meios com escassez de nutrientes, pH ácido e pobre em água. O que é uma vantagem que faz com que os fungos sejam objeto de estudos para realização de biodegradação de materiais poliméricos, visto que, estes micro-organismos mesmo em condições ambientais desfavoráveis são capazes de se desenvolver.<sup>56</sup>

Para se nutrirem os fungos utilizam matéria orgânica, presente na matéria viva (parasitas), ou extraem energia da matéria morta (saprófitos). Podem ser observados nos organismos humano, animal e vegetal, estão presentes no ar, água e solo. Agindo como decompositores de detritos de matéria orgânica em geral, os fungos podem auxiliar na questão de grande preocupação, que é a redução dos resíduos gerados pelo homem no ambiente. Esses organismos digerem seus nutrientes através de enzimas (lipases, amilases, proteinases, etc) que são secretadas para o meio extracelular.<sup>57-60</sup>

Mesófilos em sua grande maioria, os fungos podem ser macroscópicos ou microscópicos e se desenvolvem melhor em condições de pH e temperatura moderados, variando de 15°C a 40°C e pH entre 5 e 7. Em relação a morfologia, podem ser divididos em 2 grupos, leveduras que são unicelulares de formato arredondado e os bolores que são pluricelulares e possuem filamentos tubulares (Hifas).<sup>61</sup>

Inúmeros são os benefícios trazidos pela utilização de fungos para vida humana (Figura 6), entretanto, por causarem doenças em animais e no homem, destruir plantações e alimentos esses organismos são vistos por muitos de forma negativa. Os indivíduos do reino Fungi promovem a manutenção do meio ambiente, através da degradação de inúmeras substâncias orgânicas e podem ser considerados “agentes da limpeza”. Além disso, têm vasta utilização na produção de fármacos (antibióticos), na produção de alimentos ocasionando a fermentação (bebidas alcoólicas e pães) e na produção de substâncias químicas (ácidos orgânicos e enzimas).<sup>62-64</sup>

Figura 6 - Principais utilização de fungos em benefício do homem



Fonte: Adaptado de Oliveira *et al.* 2008.<sup>64</sup>

A utilização dos fungos em benefício do homem, só é possível devido ao seu metabolismo versátil, estes seres são capazes de secretar uma grande diversidade e

quantidade de metabólitos. Os conhecimentos na área de reprodução, metabolismo e crescimento dos fungos, permitem sua utilização em escala industrial. Fornecendo os nutrientes e condições necessárias para que esses micro-organismos produzam as substâncias de interesse comercial, como por exemplo, enzimas e ácidos orgânicos.<sup>65</sup>

A ação degradante de fungos sobre os diversos materiais de origem orgânica é notável e tem seu destaque para a comunidade científica. Estudos para avaliação destes micro-organismos no processo de biodegradação e biorremediação tem crescido, por conta disso. Os bolores têm destaque na capacidade de biodegradar materiais, esses fungos ao serem observados em microscópio apresentam um emaranhado de filamentos denominados hifas, que crescem por alongação. Este tipo de crescimento é uma vantagem no processo de nutrição dos fungos pluricelulares, pois as colônias crescem na direção da fonte de carbono, o que aumenta a superfície de contato do micro-organismo com o substrato e acelera o processo de biodegradação.<sup>64-67</sup>

Contudo, as bactérias recebem maior atenção e estudos dedicados a avaliação de sua ação degradante, devido ao fato, de assimilarem maior quantidade de nutrientes em um menor tempo e sob condições favoráveis apresentarem crescimento mais acelerado que os fungos. Em ambientes mais inóspitos os fungos resistem mais, pois são capazes de se adaptarem melhor as condições de estresse, o que os torna adequados em ambientes pobres em nutrientes. Evidenciando a necessidade de se pesquisar o potencial degradante do reino fungi, para que se aumente o conhecimento e possibilidade de descoberta de novos sistemas para eliminação de resíduos.<sup>59</sup>

## **2.7 Biodegradação da borracha natural**

A degradação química é um tipo de degradação abiótica, ocasionada por ataque químico a cadeia polimérica que leva à quebra e oxidação de suas ligações. O ataque químico muitas vezes é ocasionado por algum reagente inativo contido no material polimérico (catalizadores, iniciadores etc), que na ocorrência de exposição a luz e/ou oxigênio podem ser ativados e iniciar a degradação da cadeia polimérica reduzindo a

massa molar do polímero e gerando grupos funcionais carbonila. A ocorrência da degradação química favorece a ação dos micro-organismos facilitando assim, a biodegradação do material.<sup>7</sup>

Ao ser iniciado o processo de biodegradação, as características do polímero são alteradas devido a diminuição de sua massa molar. Entre outras alterações, a resistência mecânica é a que normalmente apresenta uma redução significativa. Pelo fato de os micro-organismos quebrarem as ligações químicas das cadeias poliméricas durante o processo de absorção de nutrientes.<sup>8</sup>

Conforme já descrito, a borracha natural passa por um processo químico, conhecido como vulcanização, que tem por objetivo estabelecer ligações intermoleculares conferindo assim, maior resistência mecânica e durabilidade aos materiais. Entretanto, no caso das luvas usadas em procedimentos não estéreis a resistência é uma exigência. Já a durabilidade, não precisa ser longa, visto que se trata de um material descartável.<sup>7,67</sup>

A validade, normalmente, observada nas caixas de luvas no Brasil é de 5 anos após a fabricação. Como se trata de um produto descartável e de alto consumo, a possibilidade de ser utilizado no primeiro ano de seu prazo de validade é alta, significando assim, que caso descartadas no ambiente, as luvas permanecerão nele por um longo tempo intactas sendo que o tempo para que as luvas degradem completamente não foi encontrado na literatura.<sup>68</sup>

Após a utilização das luvas de procedimento, o descarte deve ser feito de acordo com a classificação da Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA RDC, N° 306 de 07 de dezembro de 2004. As luvas podem se enquadrar então em dois grupos: Grupo A - potencialmente infectante (materiais contaminados com secreções, excreções e sangue) e o Grupo D – resíduo comum (quando não tiveram contato com materiais contaminados). Os materiais pertencentes ao grupo A recebem tratamento adequado para controle do risco biológico, já os enquadrados no grupo D são recolhidos junto ao lixo comum.<sup>68</sup>

Nos hospitais, existe o gerenciamento dos resíduos, mas ao se refletir sobre pequenos consultórios e clínicas, o destino final dos resíduos dependerá dos gestores

destes estabelecimentos. Poderá ocorrer o descarte de algumas luvas de procedimento a base de látex de borracha natural no lixo comum.<sup>68</sup>

Apenas algumas bactérias são conhecidas por degradar a borracha natural, e pouco se sabe sobre o mecanismo da degradação microbiana de borracha. Conforme os estudos de Hiesl *et al.*<sup>69</sup>, bactérias do gênero *Gordonia*, são as mais eficazes para degradar a borracha natural. A proteína do látex de borracha natural tem papel fundamental para a utilização microbiana da borracha como fonte de carbono e intermediários de aldeído são resultantes da clivagem oxidativa da borracha a partir da proteína nela contida.

A investigação microbiana da degradação da borracha vulcanizada é dificultada pela lentidão do processo, visto que o crescimento de bactérias capazes de utilizar a borracha natural como única fonte de carbono também é lento. Portanto, períodos de incubação que se estendem ao longo de semanas ou até meses são necessários para obter a massa de células suficiente ou produtos da biodegradação do polímero para análise posterior.<sup>48</sup>

A utilização de sagu para acelerar a biodegradação de películas de látex de borracha natural foi avaliada por Afiq e Azura<sup>70</sup>. A medida que o teor de sagu foi aumentado, a suscetibilidade da borracha sofrer decomposição microbiana aumentou. Entretanto, as propriedades mecânicas da composição de borracha reduziram com a adição da carga (sagu). Através de espectros de infravermelho foram confirmadas as presenças de grupos carbonilas, aldeídos, cetonas e o alargamento da ligação epóxi resultado dos produtos da degradação e esgotamento de ligação dupla.

As bactérias pertencentes ao grupo actinomicetos também foram identificadas como bactérias capazes de degradar a borracha natural utilizando-a como fonte de nutrientes.<sup>71</sup> Porém, Linos *et al.*<sup>72</sup> durante avaliação de um artefato de borracha em processo de degradação observaram a presença de pseudomonas em concentração elevada ficando evidenciado que outros grupos de bactérias podem causar a biodegradação da borracha natural.

Em um outro estudo de biodegradação em solo realizado por Vudjung *et al.*<sup>73</sup> o processo de deterioração foi acelerado ao aumentar a concentração de goma de mandioca em uma composição de borracha natural com diferentes teores de goma.

Perda de massa, presença de buracos e redução da resistência à tração foram observados nas amostras indicando a biodegradação após o enterro em solo.

Bhatt *et al.*<sup>74</sup> observaram que entre alguns micro-organismos que foram isolados do solo, pseudomonas mostraram melhores resultados para biodegradação de misturas de polihidroxialcanoato (PHA) e borracha natural. Outras misturas foram realizadas utilizando PHA e borrachas sintéticas e as pseudomonas foram capazes de degradar essas misturas também. No entanto, os melhores resultados foram observados quando a mistura contendo borracha natural foi usada como única fonte de carbono nas culturas.

Durante a pesquisa realizada por Berekaa *et al.*<sup>75</sup>, seis bactérias do gênero *Gordonia* apresentaram capacidade de utilizar borracha natural e luvas de borracha natural como única fonte de carbono. Durante a realização dos testes de biodegradação as luvas apresentaram ataque microbiano mais acelerado do que a borracha vulcanizada com espessura de 2mm, demonstrando o efeito da maior superfície de contato no processo de biodegradação. Um processo para extração do antioxidante presente nas amostras foi realizado e os resultados do ataque microbiano quando comparado as amostras que não passaram por este tratamento apresentaram-se superiores. O crescimento de bactérias potencialmente degradantes de borracha natural aumentou significativamente nas amostras após a extração.

A bactéria do grupo *Bacillus* sp foi isolada a partir do lodo contido em esgoto nos estudos de Kanwal *et al.*<sup>76</sup> e apresentou-se potencialmente degradante para resíduos de borracha natural de pneumáticos. Ao variar as condições de temperatura e pH ficou constatado que os melhores resultados para a degradação foram atingidos a 35° C e com pH 7,0. O teste utilizando reagente de Schiff indicou a presença de grupos aldeídos ou cetonas e a análise por microscopia eletrônica de varredura (SEM) mostrou alterações significativas na morfologia das amostras após a ação microbiana.

Watcharakul *et al.*<sup>77</sup> realizaram um estudo em que culturas foram preparadas utilizando látex de borracha natural na forma líquida e sólida (após coagulação) e, também luvas de látex de borracha natural como única fonte de carbono. Após a esterilização através de autoclave, as culturas receberam o inóculo de bactérias isoladas a partir dos solos de diferentes fábricas de borracha. A partir das imagens de

SEM, foi possível observar a cobertura por colônias na superfície das culturas contendo látex de borracha natural, já nas culturas contendo luvas de látex de borracha natural a cobertura era escassa. No entanto, orifícios foram observados e indicaram o ataque microbiano. Após serem preparadas culturas contendo luvas de borracha natural e amido de mandioca foi observada aceleração do processo de biodegradação e perda de massa acentuada. Variações no pH dos meios foram realizadas e as amostras com pH 7,0 apresentaram melhores resultados para biodegradação. Nesse trabalho, os autores sugeriram que, para ocorrer a degradação da borracha pela ação das bactérias, é necessário que estas se fixem na superfície do material e liberem enzimas capazes de atuar quebrando as ligações da cadeia polimérica.

A análise dos produtos resultantes da biodegradação de borrachas naturais na pesquisa de SHAH *et al.*<sup>48</sup> indicaram a oxidação através da clivagem de ligações duplas. Aldeídos, cetonas e outros grupos carbonila foram detectados como produtos da degradação. Nesse estudo, culturas foram preparadas com a utilização de borracha natural como fonte de carbono para inoculação de bactérias. No entanto, o tempo para a degradação natural é elevado, devido à presença dos agentes de vulcanização da borracha, de estabilizantes e outros aditivos. Muitos dos aditivos de borracha (tais como aceleradores, retardadores, antioxidantes) utilizados em diferentes aplicações têm se mostrado tóxico para os micro-organismos, como resultado, a eliminação ou reprocessamento do material com segurança é um desafio.

A biodegradação da borracha natural vulcanizada é dificultada pela presença do sistema de vulcanização que acaba atuando na inibição do crescimento das bactérias dessulfurizantes. Existe relato da ação de basidiomicetos, presentes na madeira podre, que podem atuar na remoção dos agentes de vulcanização permitindo assim, a ação das bactérias dessulfurizantes.<sup>78</sup>

Um estudo realizado por Ismail, Mohamed e Shoreit<sup>79</sup>, para avaliação do crescimento de fungos isolados do solo em culturas usando látex de borracha natural não vulcanizado, apresentou crescimento para diversas espécies de fungos, indicando a capacidade destes micro-organismos de utilizar a borracha natural como fonte energética. A análise por microscopia (SEM) indicou claramente a presença de colônias microbianas, assim como a colonização de fungos na superfície de borracha natural.



SHAH *et al.*<sup>48</sup> constataram que durante a investigação da possível decomposição da cadeia polimérica de borracha natural por fungos, através de testes de enterro em solo de filmes vulcanizados de borracha natural, foram detectadas perdas de massa substanciais atingindo até 40% do peso inicial após 91 dias. Também foram isoladas uma estirpe de fungos a partir da superfície da borracha e usada em culturas para sua degradação. Sendo observada redução de 15% do massa molar do poli-isopreno, após 70 dias.

A investigação da dessulfurização da borracha natural vulcanizada através da ação das bactérias *Alicyclobacillus* sp, foi realizada por Yao *et al.*<sup>80</sup> a partir do preparo de culturas contendo resíduos de borracha e inóculo da bactéria. Após 10 dias de incubação ocorreu redução de aproximadamente 60% do teor de enxofre na superfície da matriz polimérica das amostras, e a formação de grupos sulfonas. As bactérias *Alicyclobacillus* sp são capazes de sobreviver em meio ácido e sob altas temperaturas, sendo bastante resistentes às intempéries.

O estudo na área de dessulfurização ainda é recente, mas pode auxiliar na biodegradação da borracha natural vulcanizada, pois as ligações de enxofre são barreiras para a degradação pela ação dos micro-organismos. O fungo da podridão branca foi capaz de reduzir 29% do teor de enxofre nos compostos de borracha natural vulcanizada, favorecendo a ação das bactérias que utilizam como fonte de carbono a borracha natural.<sup>78,81</sup>

Por meio da avaliação do solo, os micro-organismos potencialmente degradantes para o látex de borracha natural podem ser identificados.<sup>48</sup>

De acordo com a literatura consultada, pesquisas para avaliação da suscetibilidade da borracha natural sofrer degradação causada por micro-organismos apresentaram resultados positivos, para amostras cruas ou até mesmo vulcanizadas. O solo apresenta uma rica fonte de bactérias e fungos capazes de ocasionar degradação de diferentes materiais, no entanto, poucas fontes disponíveis na literatura avaliaram a capacidade dos fungos em degradar a borracha natural.<sup>82,83</sup>

Esta pesquisa é motivada pelo fato de não existir na literatura estudos que avaliem a biodegradação da borracha natural com e sem vulcanização, através do enterro em solo com predominância de fungos.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 Materiais e equipamentos

Os materiais utilizados para a realização deste trabalho foram:

- Látex de borracha natural, cedido pela empresa Teadit;
- Luvas de látex de borracha natural para procedimentos não cirúrgicos, adquiridas comercialmente da marca: Descarpack;
- 6,0 Kg de areia de praia, recolhida na Praia de Copacabana, no Estado do Rio de Janeiro, em março de 2016;
- 6,0 kg de esterco de cavalo coletado em haras no interior do município de Petrópolis, no Estado do Rio de Janeiro, em março de 2016;
- 6,0 kg de solo, com baixo teor de argila, adquirido comercialmente;
- 10,0 kg de solo de compostagem, adquiridos comercialmente da empresa VideVerde Compostagem (solo vide);
- 10,kg de solo proveniente de aterro, coletados no município de Miguel Pereira, no Estado do Rio de Janeiro (solo MP);
- 6,0 kg de solo simulado proveniente dos trabalhos de realizados na UERJ, que foi recuperado através do ajuste de umidade e pH (solo 1);
- Pó desmoldante (mistura de sílica, carbonato de cálcio e amido de milho), cedido pela Nitriflex S.A. Indústria e Comércio.
- Agar para contagem padrão de bactérias, Himedia;
- Agar Sabouraud, Caf;
- Agar, Kasvi;
- Peptona, Himedia;
- Lona de algodão cru, com gramatura  $445,3 \text{ g/cm}^2$ , com  $1,00 \text{ m}^2$ .

Além da vidraria normalmente utilizada na rotina de laboratório, foram empregados, no desenvolvimento desta Dissertação os seguintes equipamentos:

- Estufa - Fanem modelo: 515.<sup>(a)</sup>
- Balança analítica - Marte modelo: AUW220.<sup>(a)</sup>
- Tensiômetro - Lauda modelo: TD-1.<sup>(a)</sup>
- Viscosímetro - Brookfield modelo: RV e spindle 1.<sup>(a)</sup>
- Medidor de pH - Micronal modelo: B474.<sup>(a)</sup>
- Medidor de tamanho médio de partículas - Malvern modelo: Nano ZS.<sup>(a)</sup>
- Medidor de umidade - Mettler modelo: HB43.<sup>(a)</sup>
- Espectrômetro de absorção no infravermelho com transformada de Fourier - Perkin Elmer - Frontier, com acessório de refletância total atenuada (ATR).<sup>(a)</sup>
- Analisador termogravimétrico - TA Instruments modelo: Q-50.<sup>(a)</sup>
- Dinamômetro - EMIC modelo: DL2000.<sup>(b)</sup>
- Microscópico eletrônico de varredura - JEOL modelo: 6510LV.<sup>(b)</sup>
- Metalizador - Gressington modelo: 108.<sup>(b)</sup>
- Ponto crítico de CO<sub>2</sub> - Bal-tec modelo: CPD030.<sup>(b)</sup>
- Medidor de umidade e pH - Instrutherm modelo: PH-2500.<sup>(b)</sup>
- Autoclave vertical – Phoenix modelo: AV 75.<sup>(c)</sup>
- Estufa de incubação - Fanem modelo: 347 CDG.<sup>(c)</sup>
- Estufa para cultivo bacteriano - Nova Ética modelo: D-411.<sup>(c)</sup>
- Câmera fotográfica digital – Canon modelo: Powershot SX230 HS.

(a) Nitriflex S.A. Indústria e Comércio, Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento;

(b) Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química (IQ) - Laboratório de Polímeros;

(c) Universidade do Estado do Rio de Janeiro, IQ - Laboratório de Bioprocessos;

## 3.2 Métodos

A seguir será detalhada a metodologia empregada no desenvolvimento deste estudo.

### 3.2.1 Caracterização do látex de borracha natural

#### 3.2.1.1 Determinação do teor de sólidos totais

O teor de sólidos no látex corresponde a massa seca de polímero presente na solução ou emulsão. Para a utilização do látex é necessário conhecer a concentração de polímero existente para o cálculo correto das formulações.<sup>84</sup>

O ensaio do teor de sólidos totais foi realizado em triplicata, de acordo com a norma ASTM D1417-10, no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da empresa Nitriflex S.A. Indústria e Comércio. Neste ensaio,  $1,0 \text{ g} \pm 0,3 \text{ g}$  de látex foram submetidos ao aquecimento em estufa a  $110 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas. Depois, a amostra foi levada a um dessecador, até atingir a temperatura ambiente e sua massa foi medida em uma balança analítica. Posteriormente, a amostra foi colocada, novamente, na estufa a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min e resfriada em dessecador sucessivas vezes, até estabilização da massa. O resultado final foi dado pela razão entre a massa de látex inicial ( $m_0$ ) e a massa do produto seco obtido ( $m_1$ ), em porcentagem.

$$\text{Teor de sólidos totais no látex} = (m_1/m_0) \times 100$$

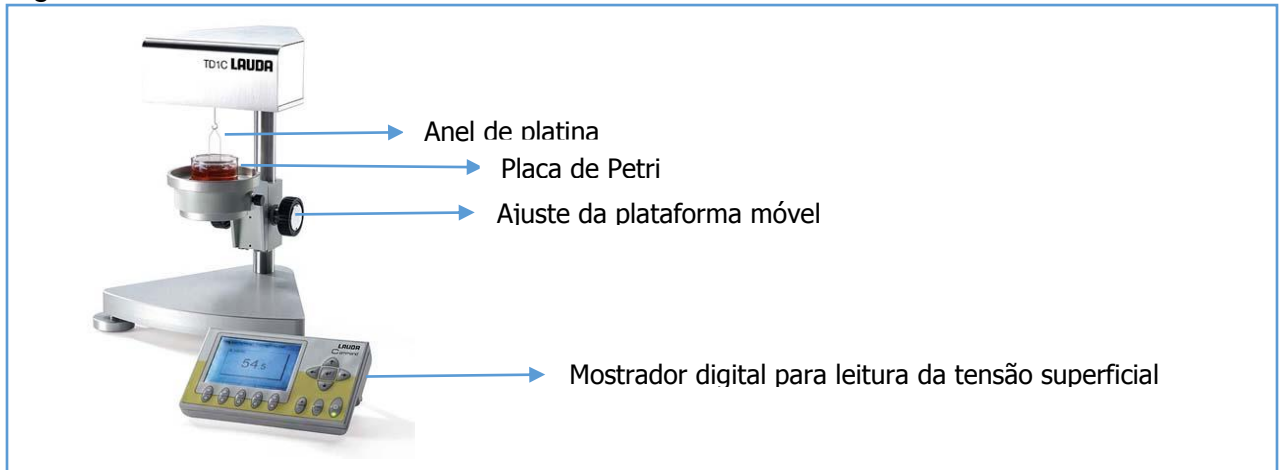
(2)

### 3.2.1.2 Determinação da tensão superficial

A tensão superficial é um fenômeno físico resultante da força de coesão entre as moléculas presentes no látex.<sup>85</sup> A tensão superficial está intimamente relacionada a capacidade do líquido molhar e ser espalhado sobre uma superfície sólida. Valores mais baixos de tensão superficial conferem as substâncias maior molhabilidade. Surfactantes podem ser adicionados para reduzir a tensão superficial do látex de borracha natural e sintéticos.<sup>86</sup>

O ensaio para determinação da tensão superficial foi realizado em duplicata, de acordo com a norma ASTM D1417-10<sup>87</sup>, em tensiômetro da marca Lauda modelo TD-1 devidamente calibrado. A Figura 7 descreve os componentes do equipamento.

Figura 7 - Tensiômetro Lauda modelo TD1



Fonte: O autor, 2017.

Para a realização do ensaio, o látex foi peneirado em tela de aço-inox com abertura de 100 mesh. O látex foi adicionado a uma placa de Petri, que foi posicionada na plataforma do equipamento. A plataforma foi suspensa até encostar levemente no anel de platina e estabilizar a leitura no indicador digital. A plataforma foi lentamente abaixada até o deslocamento do anel de platina da superfície do látex. A leitura da tensão superficial foi feita no mostrador digital.

### 3.2.1.3 Determinação da viscosidade Brookfield

Viscosidade é a resistência interna ao escoamento apresentada por um fluido em uma determinada temperatura. A temperatura exerce influência significativa devido à agitação das moléculas.<sup>87</sup> A viscosidade também pode sofrer influência de diversos fatores como, por exemplo, do teor de sólidos totais e tamanho médio de partículas.

A fluidez é inversamente proporcional a viscosidade, e na fabricação de produtos de látex de borracha natural por imersão é fundamental o controle da viscosidade.<sup>88,89</sup>

A análise de viscosidade Brookfield foi realizada de acordo com a norma ASTM D1417-10<sup>87</sup>, com auxílio de um viscosímetro Brookfield RV e *spindle* 1. Neste ensaio, 500 g  $\pm$  1 g de látex, previamente peneirados, foram transferidos para um bequer com capacidade de 600 mL. O bequer contendo o látex foi posicionado abaixo e ao centro do viscosímetro, o *spindle* foi imerso no látex de forma centralizada, a velocidade de 20 rpm foi selecionada e iniciou-se o teste. Após estabilização da escala de viscosidade, foi feita a leitura e o valor foi multiplicado pelo fator de correção referente ao rotor e à velocidade utilizados. Foi obtido, assim, o valor final de viscosidade Brookfield. A Figura 8 mostra os componentes do equipamento.

Figura 8 - Viscosímetro Brookfield modelo RV.



Fonte: O autor, 2017.

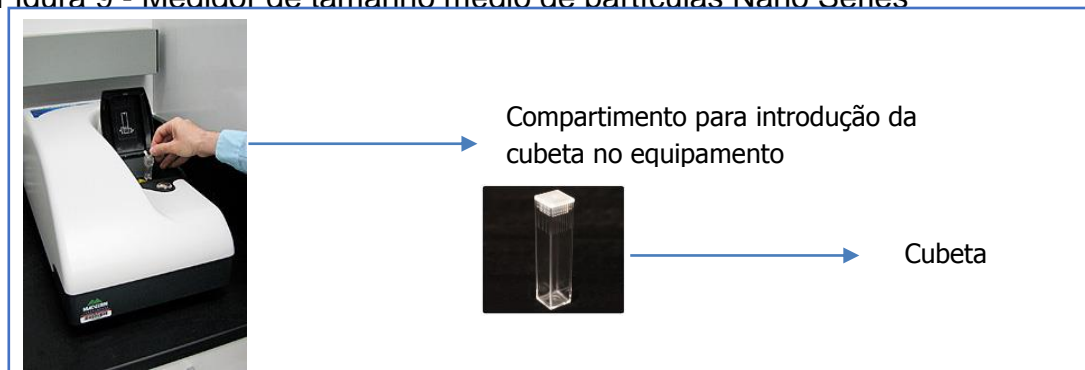
### 3.2.1.4 Determinação do pH

A determinação do pH foi realizada de acordo com a norma ASTM D1417-10<sup>87</sup>, com auxílio de um medidor de pH, modelo B474 do fabricante Micronal. Nesta análise, 50 g  $\pm$ 1 g de látex previamente peneirados foram transferidos para um bequer com capacidade de 50 mL. O eletrodo foi imerso no látex e a leitura do pH foi feita no mostrador digital.

### 3.2.1.5 Determinação do tamanho médio de partícula

A determinação do tamanho médio de partícula na amostra foi realizada com auxílio do medidor de tamanho médio de partículas modelo: Nano Series do fabricante: Malvern (Figura 9), que utiliza a técnica de espectroscopia de correlação de fóton. Este equipamento mede o movimento Browniano e relaciona-o ao tamanho médio de partícula. As partículas são iluminadas com o laser e as flutuações de intensidade da luz espalhada são medidas. Para este ensaio, uma gota de amostra foi previamente diluída em 20 mL de água destilada e colocada em uma cubeta de poliestireno. A cubeta foi inserida em um compartimento apropriado do equipamento. Por meio de um programa específico do equipamento foi obtido o tamanho médio de partícula e de sua distribuição.<sup>90</sup>

Figura 9 - Medidor de tamanho médio de partículas Nano Series



Fonte: O autor, 2017.

### 3.2.2 Preparo das películas de látex de borracha natural

Para obtenção das películas, cerca de 10 mL de látex de borracha natural previamente peneirados em tela de 325 mesh foram adicionados a uma placa de vidro e espalhados com o auxílio de um espaçador. Foram testados espaçadores de 0,1 mm, 0,2 mm e 0,3 mm de espessura. Os sólidos totais foram corrigidos com água destilada para 45% e 50% e novos filmes foram obtidos. Após a secagem, as películas receberam a adição de pó desmoldante (mistura de sílica, carbonato de cálcio e amido) e foram retiradas da placa de vidro (Figura 10).

Figura 10 - Espaçador e película de látex.



Fonte: O autor, 2017.

### 3.2.3 Determinação do teor de umidade

Para medição do teor de umidade é empregada a técnica termogravimétrica. Esse tipo de equipamento é muito utilizado em indústrias devido sua precisão. Com alto poder de aquecimento o medidor de umidade apresenta vantagem em relação a outros métodos (estufa, micro-ondas, chapa de aquecimento), devido a agilidade e obtenção do resultado direto sem a necessidade de cálculos matemáticos. A desvantagem é que só é possível realizar uma determinação por vez.<sup>91</sup>

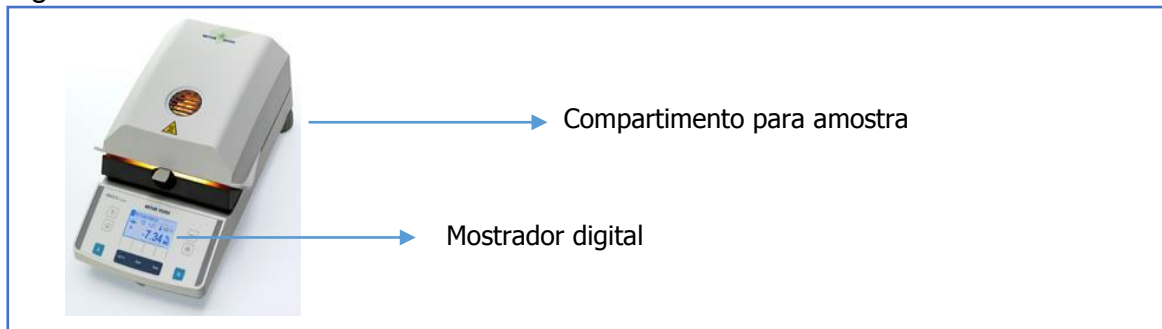
A determinação do teor de umidade nas luvas e películas de látex de borracha natural foi realizada com auxílio de um medidor de umidade modelo HB43 do fabricante Mettler Toledo conforme ilustrado na Figura 11. Neste ensaio,  $1 \text{ g} \pm 0,3 \text{ g}$  foram



adicionados ao interior do equipamento onde existe uma balança e o aquecimento foi feito por resistência elétrica. Após a perda de massa estabilizar foi realizada a leitura do teor de umidade no mostrador digital do equipamento.

O teor de umidade nas amostras foi realizado com o objetivo de avaliar se a umidade das películas preparadas, se assemelhava à umidade nas luvas comerciais. Desta forma, foi possível ajustar o tempo de secagem ideal das películas preparadas.

Figura 11 - Medidor de umidade HB43



Fonte: O autor, 2017.

### 3.2.4 Corpos de prova

Os corpos de prova em formato de halteres (escolhido, por ser utilizado no ensaio de resistência à tração), foram cortados no modelo C, no sentido longitudinal, sendo a largura medida com paquímetro; a espessura com especímetro, conforme descrito pela norma ASTM D-412.<sup>92</sup> Para cortar os corpos de prova foi utilizado vazador e prensa, este procedimento foi realizado na Nitriflex S.A. Indústria e Comércio. A Figura 12 mostra um corpo de prova depois de pronto.

Figura 12 - Corpo de prova tipo C



Fonte: O autor, 2017.

### 3.2.5 Preparo e obtenção dos solos

Para avaliação da biodegradabilidade dos materiais foram utilizados 4 solos:

- Solo 1, trata-se de um solo simulado que foi utilizado nas pesquisas de Cruz (2016)<sup>93</sup> e Correia (2016)<sup>94</sup> realizadas na Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). Este solo recebeu a adição de água, carbonato de cálcio e nitrato de amônio para ajuste de pH para 7,1 e umidade para 30%.
- Solo Vide, trata-se de um solo de compostagem adquirido comercialmente do fabricante VideVerde, usado conforme recebido, pH 7,3 e umidade 28%.
- Solo MP, é proveniente de aterro sanitário e foi coletado em Miguel Pereira no interior do estado do Rio de Janeiro. Usado conforme recebido, pH 7,0 e umidade 31%.
- O Solo 2, trata-se de um solo simulado e foi preparado seguindo a norma ASTM G160-12. O solo foi preparado misturando três partes iguais de areia de praia peneirada (10 a 40 mesh), esterco de cavalo seco e peneirado e terra fértil com baixo teor de argila. Após a mistura, o solo foi deixado envelhecer por três meses em um vaso plástico.<sup>47</sup>

O pH e umidade de todos os solos foi monitorado ao longo do tempo com o auxílio do Medidor de umidade e pH, marca Instrutherm, modelo PH-2500. O pH dos solos ficou entre 6,5-7,5 e a umidade foi controlada para estar entre 20-30% de acordo com a norma ASTM G160-12.<sup>47</sup>

De acordo com a norma, para comprovar a viabilidade do solo, é necessário realizar um teste de resistência à tração em uma lona de algodão cru que foi enterrada durante cinco dias no solo após os três meses de envelhecimento do mesmo. Se a lona apresentar uma redução na resistência à tração de no mínimo 50%, é possível dizer que o solo está pronto e viável para o ensaio de biodegradabilidade.<sup>47</sup> Neste trabalho, foi utilizada uma lona de gramatura 445 g/cm<sup>3</sup> e dimensões 1m<sup>2</sup>, que foi enterrada de forma que o solo entrasse em contato com toda a sua superfície. Após os cinco dias a lona foi retirada, seca em temperatura ambiente e encaminhada ao SENAI-CETIQT

para avaliação seguindo a norma NBR 11912/2001, perdendo mais de 50% de sua resistência inicial. Este resultado qualificou o solo como apto ao uso.

### 3.2.6 Avaliação da biodegradabilidade das amostras nos solos

A avaliação da biodegradação pode ser feita durante o tempo que as amostras permanecerem enterradas, após a retirada dos corpos de prova do solo a biodegradação é observada através da análise da morfologia dos materiais, mudanças na temperatura de degradação térmica, perda de massa, e alterações das propriedades mecânicas, óticas e elétricas.<sup>95,96</sup>

Os corpos de prova de Látex e luvas de borracha natural preparados conforme descrito em 3.2.4 foram enterrados de acordo com a norma ASTM G 160-12 nos 4 solos descritos em 3.2.5, e foram acondicionados em câmara climatizada para germinação a 23°C durante o período do ensaio, sendo sua umidade e pH medidos e controlados ao longo do tempo. Os tempos de retirada das amostras para o ensaio foram de 15, 30, 45, 60, 75 e 90 dias.

O teste de biodegradabilidade foi realizado no Laboratório de Bioprocessos localizado no Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ).

### 3.2.7 Avaliação das amostras após os testes de biodegradabilidade em solo

A seguir serão descritas as metodologias utilizadas para avaliação das amostras após serem submetidas ao teste de biodegradação nos diferentes solos.

### 3.2.7.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada em Fourier (FTIR)

A obtenção dos espectros na região do infravermelho das amostras de luvas e películas de borracha natural antes e após os testes de biodegradação, foi realizada com auxílio de um espectrofotômetro modelo: Frontier do fabricante Perkin Elmer, dotado de acessório para refletância total atenuada (ATR) (Figura 13). Este acessório possibilita a obtenção de espectros sem preparo de amostra. Através dos espectros obtidos foram comparadas, as amostras a cada retirada do solo, para avaliação de possíveis alterações na composição química das amostras por efeito da biodegradação.<sup>97</sup>

Figura 13 - Espectrofotômetro Frontier



Espectrofotômetro

Acessório ATR

Fonte: O autor, 2017.

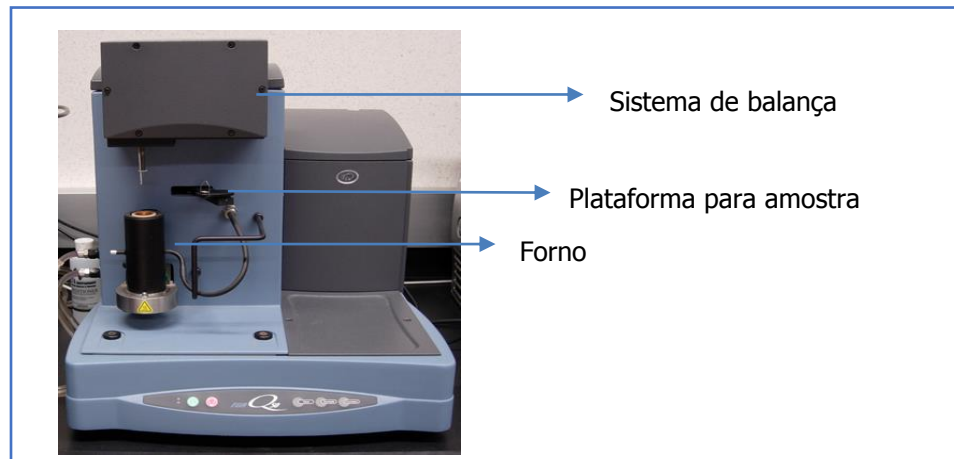
### 3.2.7.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é um processo destrutivo que relaciona a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura de degradação. Também pode se avaliar a resistência de materiais em função de uma temperatura fixa. Nesta Dissertação foi avaliada a perda de massa com o tempo em uma determinada temperatura. A técnica termogravimétrica é muito utilizada para determinar a

composição de misturas, estabilidade térmica dos polímeros, cinética de decomposição, além de permitir o estudo do efeito da adição de aditivos.<sup>98</sup>

A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento Q-50 da TA Instruments (Figura 14). As análises foram feitas com amostras de aproximadamente 10 mg, submetidas à varredura de temperatura de 50 até 550°C, em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 20°C/min.

Figura 14 - TGA Q-50 TA Instruments



Fonte: O autor, 2017.

### 3.2.7.3 Resistência à tração

Este ensaio permite a avaliação de diversas propriedades mecânicas dos materiais, como por exemplo resistência à tração, módulo e alongamento na ruptura. A amostra é submetida à tração o que causa sua deformação até a ruptura.<sup>92</sup>

O ensaio de resistência à tração foi realizado no Laboratório de Processamento de Polímeros da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), utilizando Máquina Universal de Ensaio dotada de extensômetro do fabricante: EMIC modelo: DL2000 com célula de 500N e velocidade de separação das garras de 500 mm/min. Os corpos de prova foram cortados no modelo C no sentido longitudinal (conforme descrito no item 3.2.4), sendo a largura medida com paquímetro e a espessura com especímetro. As

medidas de espessura foram expressas como a média das medidas feitas em 3 pontos segundo a ASTM D-412. A partir da curva tensão *versus* deformação obtida foram determinadas as seguintes propriedades: resistência à tração na ruptura, alongamento na ruptura, tensão na deformação de 100%.

#### 3.2.7.4 Perda de massa

A massa das amostras foi determinada antes do enterro em solo. Após o desenterro, a massa foi verificada. Então, a massa final das amostras foi comparada com a massa inicial de cada uma delas, permitindo assim calcular a porcentagem de perda de massa, segundo a Equação 3.

$$\% \text{ perda de massa} = \frac{\text{massa inicial} - \text{massa final}}{\text{massa inicial}} \times 100 \quad (3)$$

#### 3.2.7.5 Aparência

As alterações observadas na aparência das amostras após o teste de biodegradação nos diferentes solos, foram anotadas e fotografadas com o auxílio de uma câmera fotográfica.

#### 3.2.7.6 Análise morfológica – Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A microscopia eletrônica de varredura permite a observação de detalhes em alta resolução, ou seja, é uma técnica em que são geradas imagens com boa qualidade da topografia de superfícies. Na microscopia eletrônica de varredura, a amostra interage

com o feixe eletrônico, e durante esse processo diversos sinais são gerados. Para que sejam analisadas por essa técnica, amostras devem conduzir corrente elétrica, para isto é realizada a metalização, em casos onde a amostra não é condutora.<sup>99</sup>

As análises para avaliação da morfologia das amostras foram realizadas no Laboratório de Processamento de Polímeros da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), utilizando o aparelho JEOL JSM – Modelo: 6510LV.

#### 3.2.7.6.1 Morfologia da borracha natural durante o teste de biodegradação

Durante o processo de degradação em solo, as características morfológicas das amostras sofrem alterações que são indícios da biodegradação. Devido a absorção de umidade do solo e redução da resistência mecânica, fraturas se formam na superfície do material e a observação de buracos também é comum.<sup>100</sup>

Para observação da morfologia dos materiais foi realizada a metalização através da fixação das amostras no suporte para análise com fita de carbono e posterior cobertura com uma fina camada de carbono para aumentar a condutibilidade elétrica, aumentando o sinal obtido pelo equipamento. As imagens foram obtidas com uma aceleração de voltagem de 20kV, no aumento 400x.

#### 3.2.7.6.2 Colônias na superfície da borracha natural após o teste de biodegradação

A técnica de microscopia eletrônica de varredura tem sido utilizada para observação de colônias em materiais que sofreram degradação microbiana. Para isto é comum a utilização de glutaraldeído. Este reagente químico age fixando as proteínas e preservando a estrutura dos micro-organismos após o sua morte.<sup>101,102</sup>

Para a observação das colônias na superfície dos filmes de borracha natural após 3 meses de enterro nos diferentes solos, as amostras foram fixadas em solução

de glutaraldeído a 2% em tampão de fosfato de sódio monobásico, pH 7,1 durante 2 horas. Em seguida as amostras foram lavadas em água e desidratadas em série crescente de etanol/água (30%, 50%, e 100%). As amostras foram secas por ponto crítico de CO<sub>2</sub> e metalizadas com uma fina camada de carbono, os micro-organismos foram observados por SEM com voltagem de aceleração de feixe de elétrons de 20kV.

### 3.2.8 Avaliação do consórcio microbiano nas amostras enterradas

A cada retirada das amostras dos solos elas foram posicionadas em placa de Petri e foi adicionado um meio pobre em carbono sobre as amostras. Esta técnica é conhecida como semeadura em profundidade ou *pour-plate*.<sup>103</sup> O objetivo desta análise foi a avaliação do consórcio microbiano quanto ao potencial de biodegradação contido nas amostras após o enterro em solo.

Na Figura 15 estão ilustradas as duas metodologias de inóculo utilizadas, sendo a primeira (semeadura por espalhamento) para o isolamento descrito no item 3.2.9 e a segunda (semeadura em profundidade) para avaliação do consórcio microbiano nas amostras enterradas.

Figura 15 – Comparação entre as metodologias para inoculação  
Método de semeadura por espalhamento



#### Método de semeadura em profundidade\*



Fonte: Microbiologia de Brock, 2016.<sup>103</sup>



Na Tabela 2 é apresentado um comparativo entre as composições do meio de cultura Agar-Sabouraud e o meio pobre em carbono.

Tabela 2 - Comparativo entre os meios de culturas considerando o volume de 1 litro.

Componentes	Sabouraud, g	Meio pobre em carbono, g
Glicose	40	Isento
Peptona	10	2,5
Agar	15	15

Fonte: O autor, 2017.

### 3.2.9 Isolamento dos micro-organismos dos solos

O isolamento de micro-organismos do solo pode ser realizado através do método de diluição em placas, que consiste em se adicionar uma massa conhecida de solo em água estéril, para se obter uma suspensão com concentração previamente definida. Após a agitação, para promover a homogeneização, a suspensão obtida é diluída, até que seja alcançada a concentração final desejada. A inoculação da solução resultante da diluição do solo deve ser feita em meio de cultura, com nutrientes próprios para o crescimento de bactérias ou fungos. Sendo necessário, além disso, que sejam fornecidas as condições de pH, temperatura e oxigenação adequados para o crescimento da massa microbiana.<sup>104</sup>

O meio de cultura ágar para contagem padrão de bactérias (PCA), que favorece o crescimento de bactérias, é composto de extrato de levedura, dextrose, hidrolisado de caseína enzimático e ágar. E o meio de cultura ágar-sabouraud, que favorece o crescimento de fungos, é composto de peptona, dextrose e ágar. Ambos preparados através da diluição de cada um dos meios de cultura em água destilada. Todas as soluções foram acondicionadas e esterilizadas em autoclave vertical (Phoenix, AV 75), localizada no Laboratório de Bioprocessos IQ-UERJ a 120 °C por 20 minutos a 1 atm; após o resfriamento dos meios de cultura foi feita a distribuição de cada meio em placas de Petri para a gelificação.

Foi realizada a diluição das amostras dos solos. A princípio foi diluído 0,5 g de cada solo em 100 mL de água destilada e posteriormente, dilui-se 1 mL da primeira diluição em 100 mL água destilada. Após o término da diluição, foi realizado o plaqueamento, que consistiu na retirada de 0,1 mL da última diluição de cada solo para serem adicionados nas placas de Petri contendo PCA e Agar-Sabouraud gelificados através da técnica de semeadura por espalhamento.

Após o término do plaqueamento, as placas do meio PCA foram acondicionadas em uma estufa para cultivo bacteriano da marca: Nova Ética (Modelo D-411) a 35°C, localizada no Laboratório de Bioprocessos IQ/UERJ por um período de 10 dias de incubação. As placas do meio de Agar-Sabouraud foram acondicionadas em uma estufa de incubação da marca Fanem (modelo: 347 CDG) a 23°C localizada no Laboratório de Bioprocessos IQ-UERJ por um período de incubação mínimo de 7 dias.

Após o período de incubação, o crescimento das culturas nas placas de Petri foi fotografado e procedeu-se com a inoculação dos principais fungos observados para novos meios de cultura, a fim de se obter a cultura isolada dos fungos. Esse processo foi repetido 4 vezes até que se garantisse a pureza dos isolados.

Após a obtenção da cultura isolada dos fungos, a manutenção dos meios se deu através de transferência para uma cultura nova a cada 3 semanas.

### 3.2.10 Morfologia das culturas isoladas

A observação de colônias isoladas de fungos em microscópio eletrônico de varredura, fornece detalhes de sua morfologia que auxiliam na sua caracterização quanto ao gênero.<sup>105</sup>

Para observação das culturas de fungos pela técnica de SEM, as culturas puras obtidas dos solos, foram fixadas diretamente na fita de carbono por adesão em sua superfície e metalizadas com uma fina camada de carbono, os micro-organismos foram observados por SEM com voltagem de aceleração de feixe de elétrons de 20kV. Para

melhor observação das colônias, diferentes aumentos foram utilizados para que o máximo de detalhes fosse registrado.

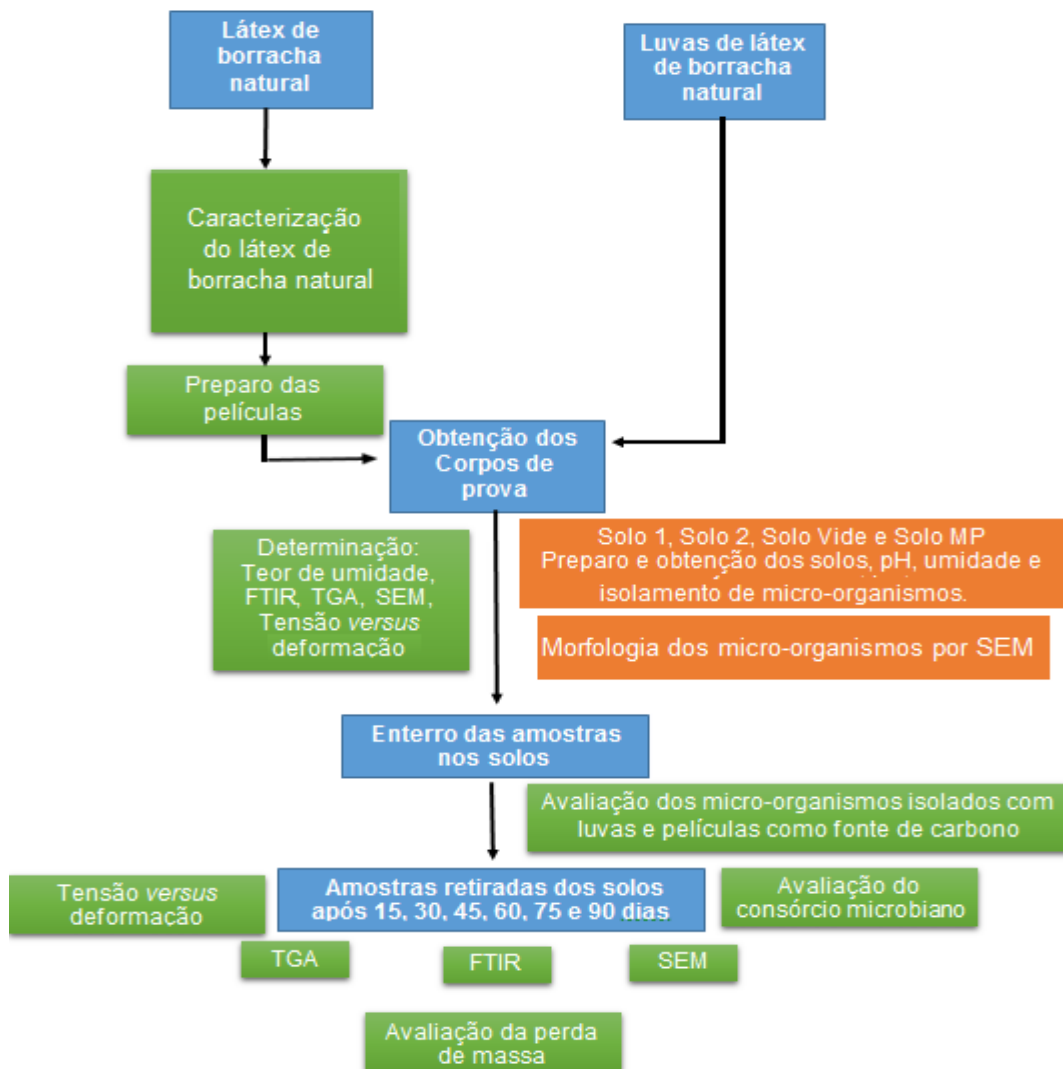
### 3.2.11 Avaliação dos micro-organismos isolados com luvas e películas como fontes de carbono

Os corpos de prova das luvas e películas descritos no item 3.2.1 foram previamente expostos à radiação ultra violeta e foram introduzidos em uma placa de Petri e posteriormente receberam a adição do meio pobre em carbono descrito na Tabela 2. Após a gelificação, os micro-organismos isolados conforme o item 3.2.9 foram inoculados em placas distintas para avaliação do seu crescimento.

### 3.3 Diagrama da metodologia

O Diagrama 1 apresenta o diagrama de blocos da metodologia adotada para o desenvolvimento da presente Dissertação, conforme anteriormente detalhado nos itens 3.2.1 a 3.2.11.

Diagrama 1 - Diagrama de blocos da metodologia



Fonte: O autor, 2017.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização do látex de borracha natural

Seguem descritos na Tabela 3 os resultados obtidos nos testes de caracterização do látex de borracha natural utilizado.

Tabela 3 – Resultados dos testes de caracterização do látex de borracha natural

Análise	Resultados
Sólidos totais, (%)	61,5
Tensão Superficial, (Dyna/com)	33
Viscosidade Brookfield, (cP)	95
pH	10,5
Tamanho médio de partículas, (d.nm)	811 (62,5%)
	221 (37,5%)

Fonte: O autor, 2017.

O látex de borracha natural ao ser coletado apresenta teor de sólidos totais na concentração de aproximadamente 40,0%. Para que sua comercialização seja viável e para conferir as propriedades adequadas para sua utilização o látex de borracha natural é concentrado, sendo então comercializado com concentração de aproximadamente 60,0%.<sup>106</sup>

A coagulação espontânea do látex de borracha natural ocorre quando seu pH está abaixo da faixa neutra. Para que isto não ocorra, o pH é corrigido para valores acima de 7,0, dessa forma sua comercialização é viável.<sup>13,14</sup>

De acordo com Sanguansap *et al.* (2005), o látex de borracha natural apresenta uma faixa de grande amplitude na distribuição do tamanho médio de partículas. Podendo variar entre 200 nm e 1800 nm.<sup>107</sup> A viscosidade do látex de borracha natural é alterada pela distribuição do tamanho das partículas, no entanto, no cultivo não é possível controlar a polidispersão.<sup>108</sup> Diante dos fatos expostos, todos os resultados obtidos se apresentaram dentro do esperado.<sup>109</sup>

## 4.2 Caracterização das películas de látex de borracha natural

Após a secagem das películas, elas foram removidas da placa de vidro e sua espessura foi verificada, as películas obtidas com espaçador de 0,3 mm e látex de borracha natural com 50% de teor de sólidos totais apresentaram espessura próxima a das luvas, entre 0,08 mm e 0,11 mm.

A técnica de preparo de película é utilizada na aplicação de látex em geral para revestimentos, tintas e adesivos. A uniformidade do filme seco é importante para a aderência no produto final e para realização de ensaios mecânicos no controle da qualidade.<sup>110</sup> Diante disso, as películas que apresentaram imperfeições (rachaduras e buracos) e/ou espessura diferente da faixa citada foram descartadas.

Foram preparadas 250 películas para realização desta pesquisa.

## 4.3 Determinação do teor de umidade das amostras de borracha natural

As películas de látex de borracha natural preparadas com diferentes tempos de secagem e as luvas adquiridas comercialmente tiveram o teor de umidade medidos em triplicata. Os resultados seguem descritos na Tabela 4.

Após a análise dos resultados optou-se por usar 3 horas para secagem das películas, pois neste tempo a umidade apresentada é semelhante à das luvas e por não terem sido observadas diferenças entre os tempos de três e quatro horas de secagem. Ficando evidente que após o período de 3 horas as películas estão secas.

Tabela 4 - Teor de umidade das películas e luvas

Teor de umidade, (%) $\pm$ SD*	Luvas <u>Descarpack</u>	Película após 2 horas <u>de secagem</u>	Película após 3 horas <u>de secagem</u>	Película após 4 horas <u>de secagem</u>
Média	1,40 $\pm$ 0,03	1,83 $\pm$ 0,06	1,21 $\pm$ 0,02	1,20 $\pm$ 0,03

\*Valores médios de três determinações (n=3)  $\pm$  desvio padrão (SD).

Fonte: O autor, 2017.

#### **4.4 Obtenção dos corpos de prova para o ensaio de resistência à tração**

Os corpos de prova das luvas e películas de látex de borracha natural foram obtidos conforme descrito no item 3.2.4 e a espessura foi determinada através da medida com especímetro. As luvas apresentaram espessura média de 0,09 mm e as películas de 0,08 mm. Com auxílio de um paquímetro, o comprimento e a largura da seção transversal foram verificados estando de acordo com o descrito na norma ASTM D-412-06.<sup>92</sup>

Para a realização do ensaio de tração, as medidas de comprimento, largura e espessura devem ser uniformes e devem ser utilizados os valores originais dos corpos de prova, isto é, antes de serem submetidos a qualquer teste como o de biodegradação por exemplo. O resultado do ensaio pode sofrer alteração em função da velocidade, temperatura, umidade e dimensões. Dessa forma, as amostras devem receber o mesmo tratamento.<sup>92</sup>

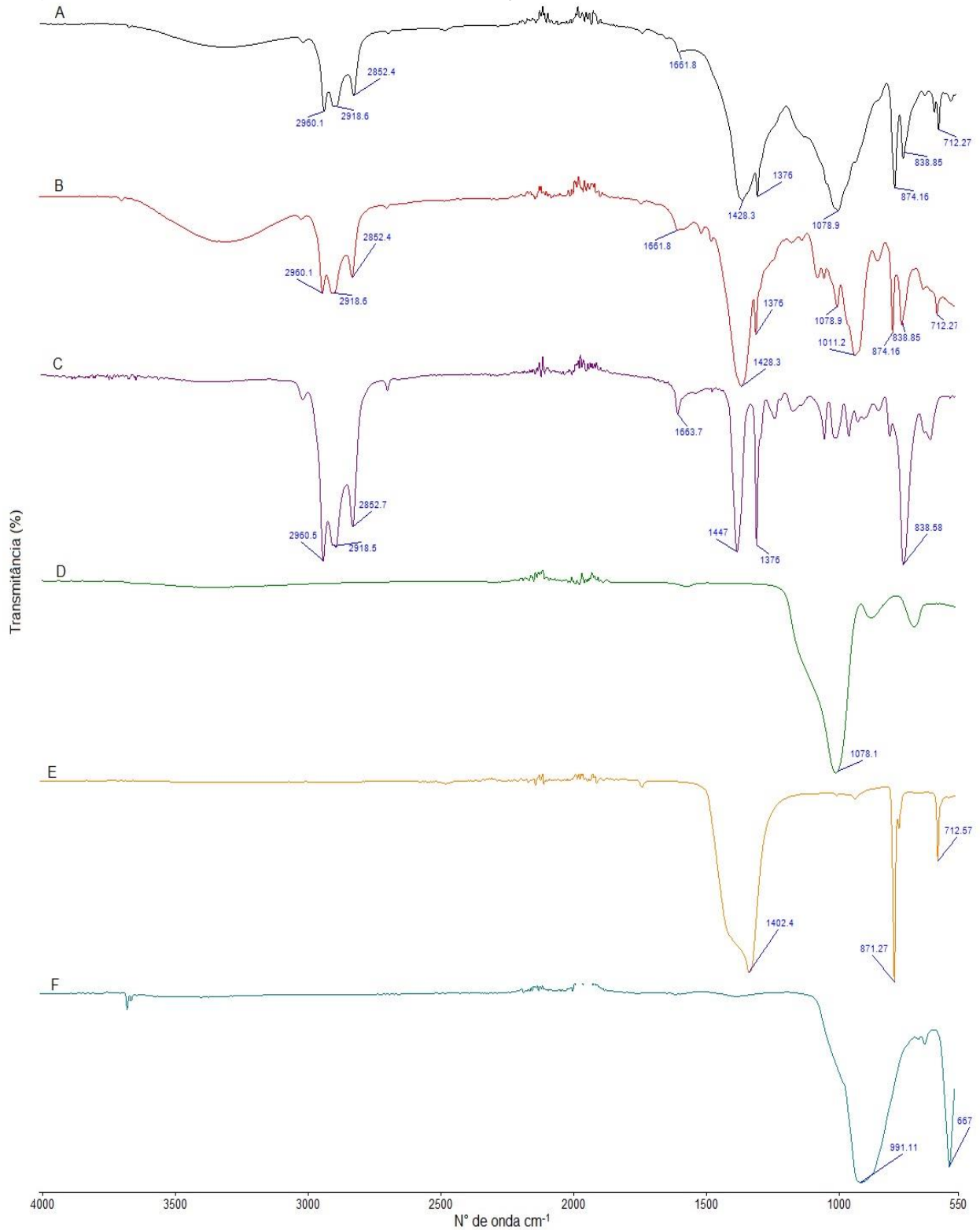
#### **4.5 Avaliação das amostras após os testes de biodegradabilidade em solo**

Seguem descritos os resultados das análises realizadas, para confirmação da ocorrência de biodegradação da borracha natural após o enterro nos diferentes solos.

##### **4.5.1 Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada em Fourier (FTIR)**

Para melhor compreensão das absorções observadas, foram obtidos espectros das luvas e películas de látex de borracha natural, do poliisopreno, do carbonato de cálcio, sílica e talco. Ingredientes usados na obtenção das luvas e películas. Na Figura 16, estão apresentados os espectros de FTIR de caracterização dos materiais.

Figura 16 - Espectro de FTIR de caracterização dos materiais.



Legenda: A - película de látex de borracha natural; B - luva de látex de borracha natural; C - borracha natural; D - sílica; E - carbonato de cálcio; F - talco; Fonte:

O autor, 2017.



O espectro da borracha natural (Figura 16C) apresenta as absorções entre 2960 e 2852  $\text{cm}^{-1}$ , que são referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ . Em 1447 e 1376  $\text{cm}^{-1}$  são observadas as absorções referentes a deformação assimétrica de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , respectivamente. A absorção em 838  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao um desdobramento fora do plano da ligação CH indicando o estiramento de  $=\text{C-H}$ . O espectro obtido da borracha natural apresenta absorções semelhantes às descritas na literatura.<sup>111,112</sup>

No espectro do carbonato de cálcio (Figura 16E) são observadas as absorções em 1402, 871 e 712  $\text{cm}^{-1}$ , que de acordo com os trabalhos de Bessler e Rodrigues<sup>113</sup> e Boke *et al.*<sup>114</sup>, correspondem, respectivamente, ao estiramento assimétrico CO, deformação angular fora do plano de  $\text{CO}_3$  e deformação angular no plano de OCO.

No espectro da sílica (Figura 16D) uma banda intensa em 1078  $\text{cm}^{-1}$  é característica da vibração de SiO de acordo com Silverstein *et al.* (2014).<sup>112</sup>

Conforme descreve Fabian *et al.*<sup>115</sup>, uma banda intensa próximo a 991  $\text{cm}^{-1}$  é característica no silicato de magnésio (talco, Figura 16F). O talco pode ser usado após a fabricação de luvas para atuar como lubrificante.<sup>116</sup>

Nos espectros obtidos da luva de borracha natural (Figura 16B) e película de borracha natural (Figura 16A) foram observadas as absorções típicas da borracha natural (Figura 16C). Entretanto, algumas alterações em relação ao espectro da borracha natural foram identificadas e atribuídas a possível presença de  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e/ou talco. São elas:

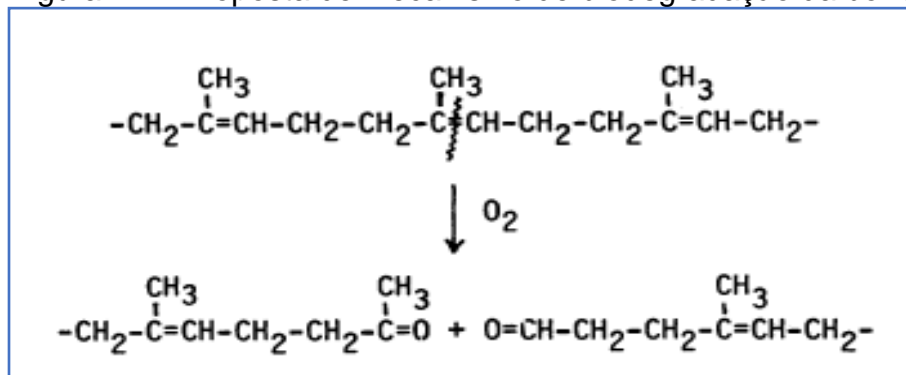
- Alargamento da banda de absorção 1447  $\text{cm}^{-1}$  no espectro das luvas e películas (Figuras 16B e 16A) que pode ser atribuído ao estiramento assimétrico de CO em  $\text{CaCO}_3$  (Figura 16E).
- No espectro as luvas (Figura 16B) e película (Figura 16A) é observada uma banda de absorção em 1078 que pode ser atribuída a presença da sílica (Figura 16D).
- No espectro da luva (Figura 16 B) uma banda de absorção próxima a 1011  $\text{cm}^{-1}$  é observada e foi atribuída a possível presença de silicato de magnésio (talco), (Figura 16F) nas luvas.

- A banda de absorção observada em 874 nos espectros da luva e película (Figuras 16B e 16A) pode ser atribuída a deformação angular fora do plano de CO<sub>3</sub> do CaCO<sub>3</sub> (Figura 16 E).

A degradação (biótica e abiótica) da borracha natural leva a clivagem oxidativa da cadeia polimérica, levando a formação de compostos carbonilas.<sup>7</sup> O primeiro mecanismo (Figura 17), para biodegradação da borracha natural foi proposto na pesquisa de Tsuchii, Suzuki e Takeda<sup>117</sup> para degradação de luvas de látex de borracha natural por bactérias do gênero *Nocardia*. Um mecanismo análogo foi proposto por Linos *et al.*<sup>71</sup> para biodegradação de borracha natural e luvas de látex de borracha natural por bactérias do gênero *Gordonia*. Nos mecanismos propostos ocorre a cisão da cadeia polimérica através da dupla ligação com o ataque de oxigênio para produzir grupos carbonila sendo formada uma cadeia com aldeído e outra cadeia com cetona.

As pesquisas de Linos *et al.*<sup>71</sup>, Cherian e Jayachandran e Nayanashree Thippeswamy<sup>23</sup>, corroboram o mecanismo (Figura 17) proposto por Tsuchii, Suzuki e Takeda<sup>117</sup>, e enfatizam que independente da estratégia de ataque, a borracha natural é biodegradada através da clivagem oxidativa da dupla ligação da cadeia polimérica.

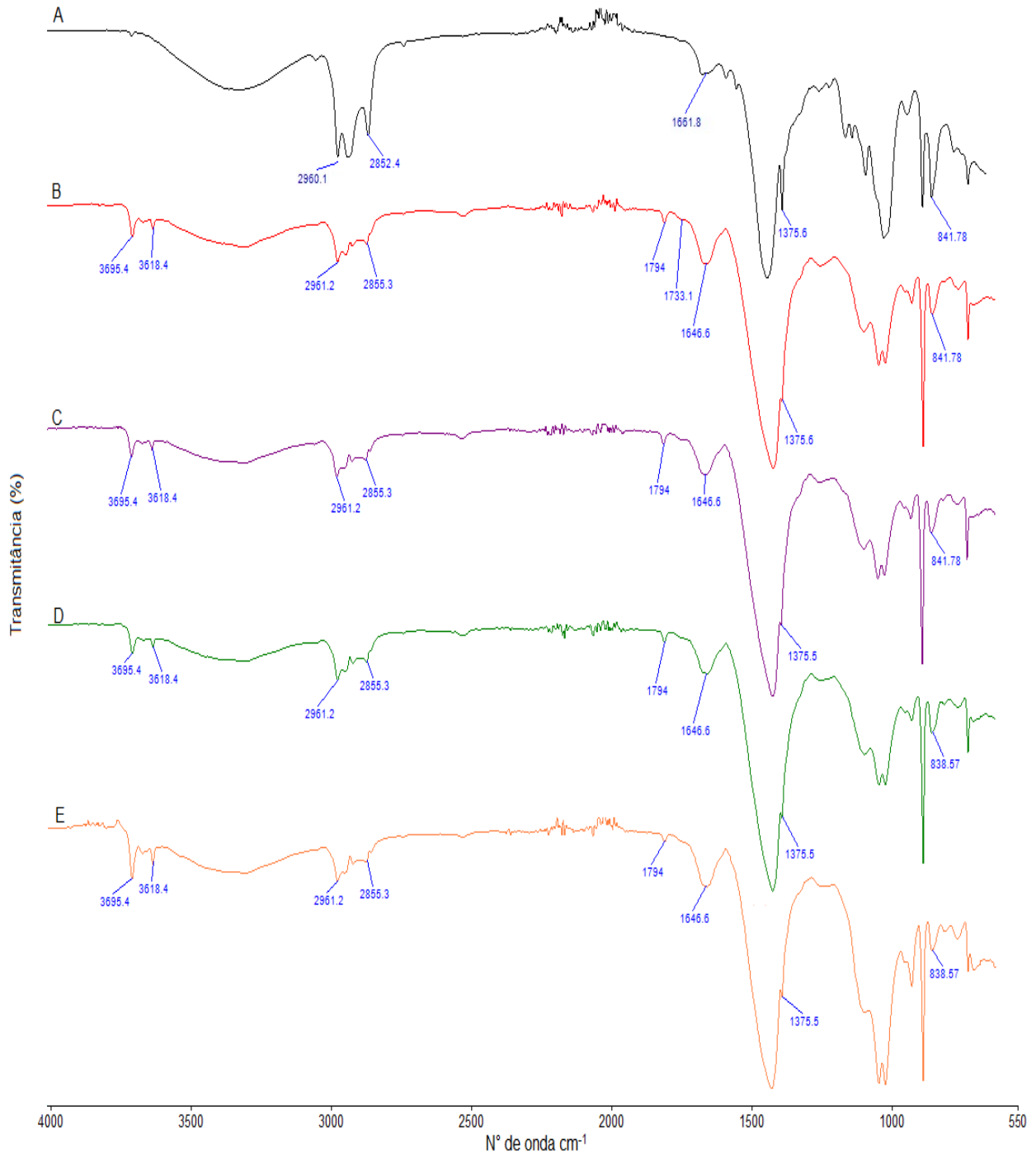
Figura 17 – Proposta de mecanismo de biodegradação da borracha natural



Fonte: Tuzuki, Suzuki e Takeda, 1985.<sup>117</sup>

Os corpos de prova das luvas e películas de látex de borracha natural também foram avaliados por espectroscopia na região do infravermelho (Figuras 18 e 19), após a retirada dos solos. A biodegradação foi investigada através de alterações nas bandas observadas em cada um dos espectros.

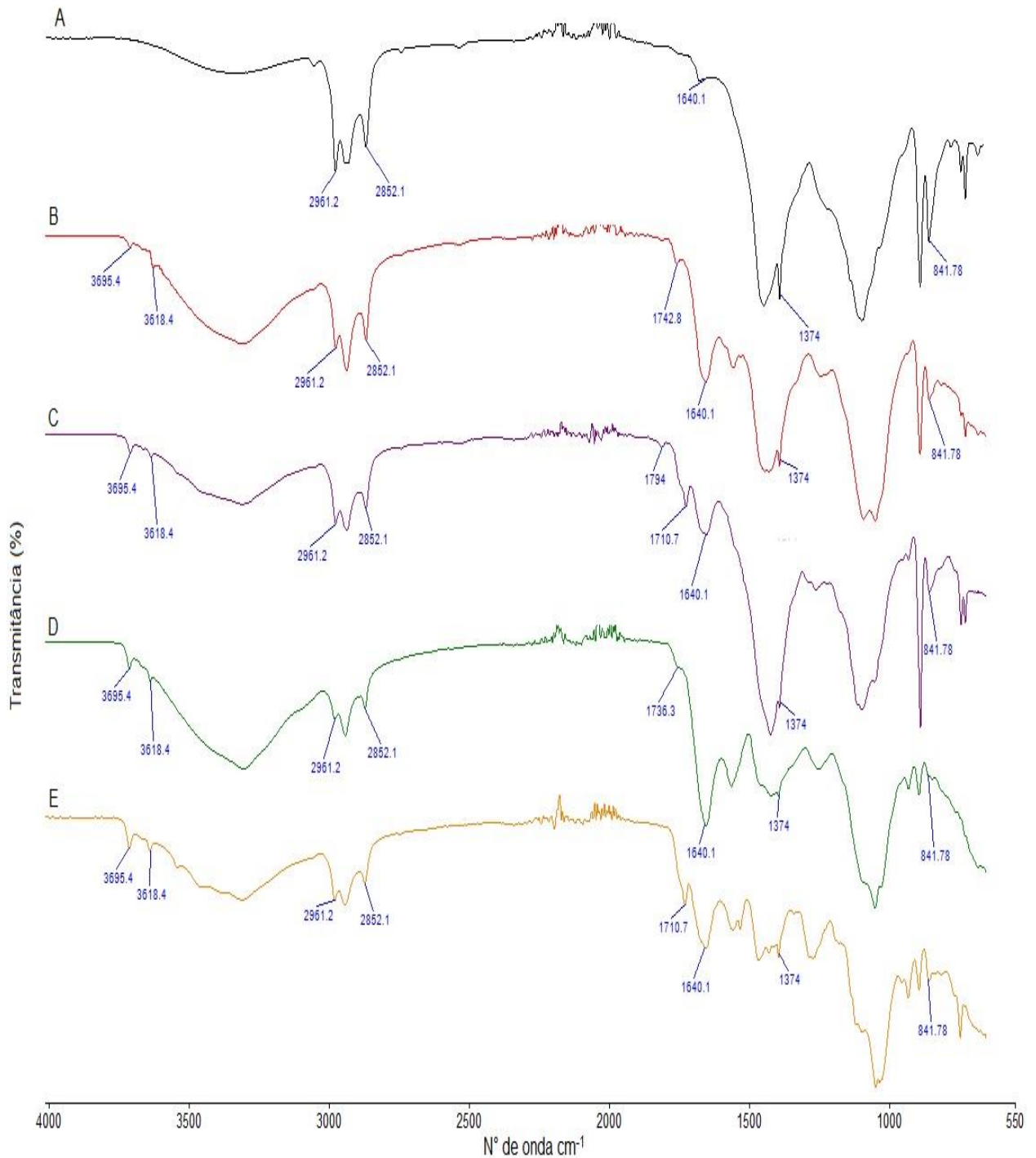
Figura 18 - Espectros das Luvas retiradas dos diferentes solos.



Legenda: A – Luva de látex de borracha natural antes do enterro; B - luva de látex de borracha natural após 90 dias enterrada no solo 1; C - luva de látex de borracha natural após 90 dias enterrada no solo MP; D - luva de látex de borracha natural após 90 dias enterrada no solo 2; E - luva de látex de borracha natural após 90 dias enterrada no solo Vide;

Fonte: O autor, 2017.

Figura 19 - Espectros das películas retiradas dos diferentes solos



Legenda: A – Película de látex de borracha natural antes do enterro; B - Película de látex de borracha natural após 90 dias enterrada no solo 1; C - Película de látex de borracha natural após 90 dias enterrada no solo MP; D - Película de látex de borracha natural após 90 dias enterrada no solo 2; E - Película de látex de borracha natural após 90 dias enterrada no solo Vide;

Fonte: O autor, 2017.

De forma geral, foram observadas as seguintes alterações nos espectros (Figuras 18 e 19), das luvas e películas de látex de borracha natural após os testes de Biodegradação:

- Atenuação acentuada das absorções entre 2961 e 2850  $\text{cm}^{-1}$ , e também alterações próximo das regiões de 1375 e 838  $\text{cm}^{-1}$ . Todas estas bandas estão relacionadas as absorções no infravermelho de  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}$  da borracha natural.<sup>111,112</sup> Conforme observado por, Muniandy, Ismail e Othman<sup>111</sup>, Cherian e Jayachandran<sup>118</sup> e Roy *et al.*<sup>119</sup>, quanto mais alteradas estiverem estas bandas mais degradada estará a borracha natural.
- Aparecimento de duas bandas na região entre 3695 e 3618  $\text{cm}^{-1}$  que de acordo com Siverstein *et al.*<sup>112</sup> são absorções características de hidroxila de álcoois. Conforme os estudos de Cherian e Jayachandran<sup>118</sup>, durante a degradação da borracha natural pode ocorrer a formação de álcoois, devido aos metabólitos dos micro-organismos.
- Aparecimento de absorções na região entre 1800 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ , que conforme descrito por Siverstein *et al.*<sup>112</sup>, estas regiões são características de carbonila e carboxila. De acordo com Cherian e Jayachandran<sup>118</sup> é comum a observação da presença de aldeídos, cetonas, ésteres e ácidos carboxílicos provenientes do processo de biodegradação da borracha natural.
- Alargamento e aumento acentuado da intensidade da absorção na região de 1650 a 1640  $\text{cm}^{-1}$  que conforme descrito por Siverstein *et al.*<sup>112</sup> essa absorção corresponde a vibração de aldeídos insaturados. Nayanashree Thippeswamy<sup>23</sup>, Linos *et al.*<sup>71</sup>, Shin *et al.*<sup>78</sup>, Tsuchii, Suzuki e Takeda<sup>117</sup>, Cherian e Jayachandran<sup>118</sup> e Hapuarachchi *et al.*<sup>120</sup>, identificaram em seus trabalhos a presença de aldeídos insaturados após a biodegradação da borracha natural.

As alterações observadas nos espectros, indicaram a degradação da borracha natural por ataque de micro-organismos presentes no solo. As Figuras de 46 à 53 nos apêndices A e B, mostram as alterações das amostras a cada desenterro. No caso das

luvas somente no solo 2 ocorreram alterações no espectro após 15 dias, nos demais solos após 30 dias ocorreram alterações, que se acentuaram com o passar do tempo. Quanto as películas as alterações foram observadas a partir de 15 dias que acentuaram ao longo do tempo. Absorção larga entre 3500 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  foram observadas em algumas películas, essa banda foi atribuída a presença de umidade que conforme Silverstein *et al.*<sup>112</sup> são referentes a ligação O-H da água.

#### 4.5.2 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas da perda de massa e derivada, das amostras de luvas e películas de borracha natural antes e após o enterro em diferentes solos foram comparadas. Foi observado apenas um estágio de degradação para as curvas das amostras antes do enterro em solo. Conforme observado por Rippel<sup>121</sup>, a degradação da borracha natural ocorre em apenas um estágio.

A temperatura inicial de degradação ou de decomposição,  $T_i$ , também chamada de onset, foi determinada com auxílio do programa do equipamento (TA Universal Analysis). Esse valor foi obtido por meio de uma tangente traçada a partir da linha-zero, no ponto exato de desvio da curva no primeiro estágio de degradação. Para curvas com mais de um estágio de degradação, cada Tonset teve seu início marcado no ponto exato a partir do desvio da curva, no respectivo estágio.

Na Tabela 5 estão apresentadas as temperaturas de degradação inicial (Tonset, °C), temperatura em que 5% de massa foi degradada (T5%, °C) e a temperatura onde a cinética de decomposição é máxima (Tmax, °C), das luvas nos diferentes solos.

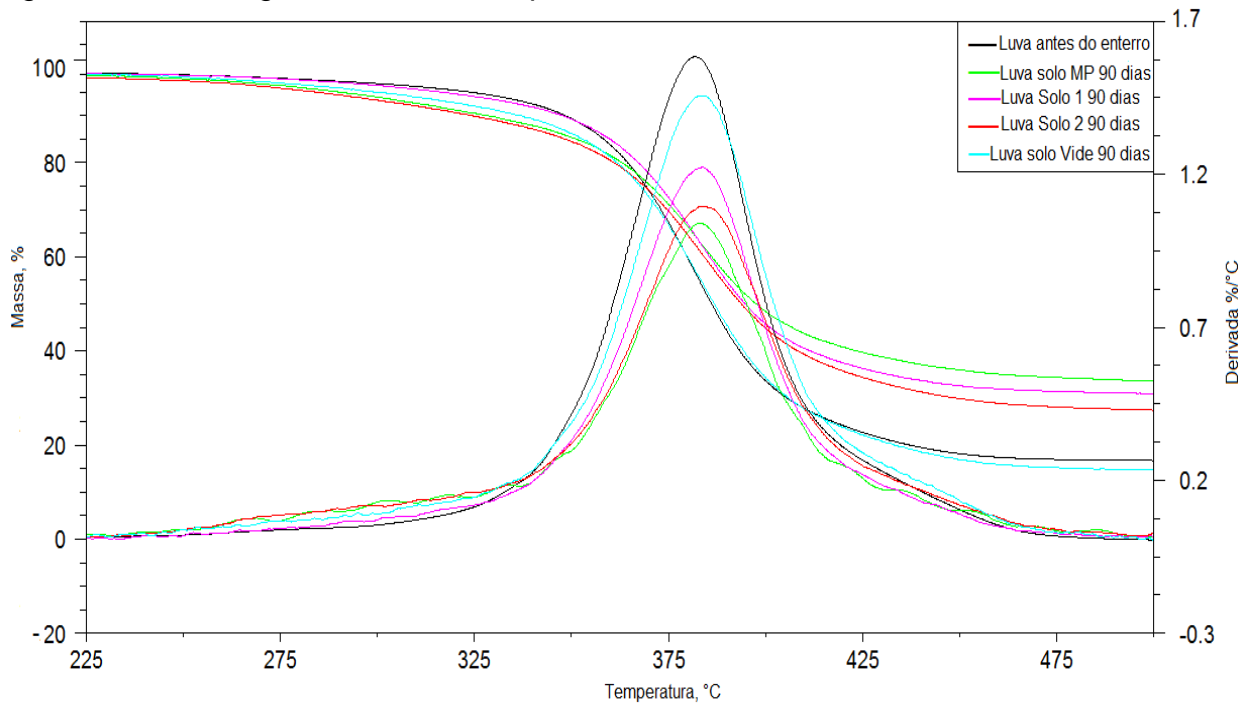
Tabela 5: Temperaturas de degradação das luvas.

Amostra	Tonset, (°C)	T5%, (°C)	Tmax, (°C)
<b>Luva antes do enterro</b>	298	324	383
<b>Luva Solo 1 90 dias</b>	270	316	383
<b>Luva Solo MP 90 dias</b>	268	292	383
<b>Luva Solo 2 90 dias</b>	232	284	383
<b>Luva Solo Vide 90 dias</b>	270	298	382

Fonte: O autor, 2017.

A temperatura de degradação inicial e a temperatura em que 5% da massa degradou, reduziram significativamente após as luvas passarem 90 dias enterradas nos diferentes solos. O que indica a degradação da borracha natural por ação de microorganismos. No entanto, a temperatura em que a cinética de degradação é máxima não sofreu alteração. Pode-se sugerir que este fato, se deve a alta massa molar da borracha natural e que mesmo após o ataque microbiano ainda existem cadeias longas de alta resistência térmica. A Figura 20 mostra a diferença na curva e na derivada de degradação entre a luva antes do enterro e após 90 dias nos diferentes solos.

Figura 20 – Termograma das Luvas após 90 dias de enterro nos diferentes solos

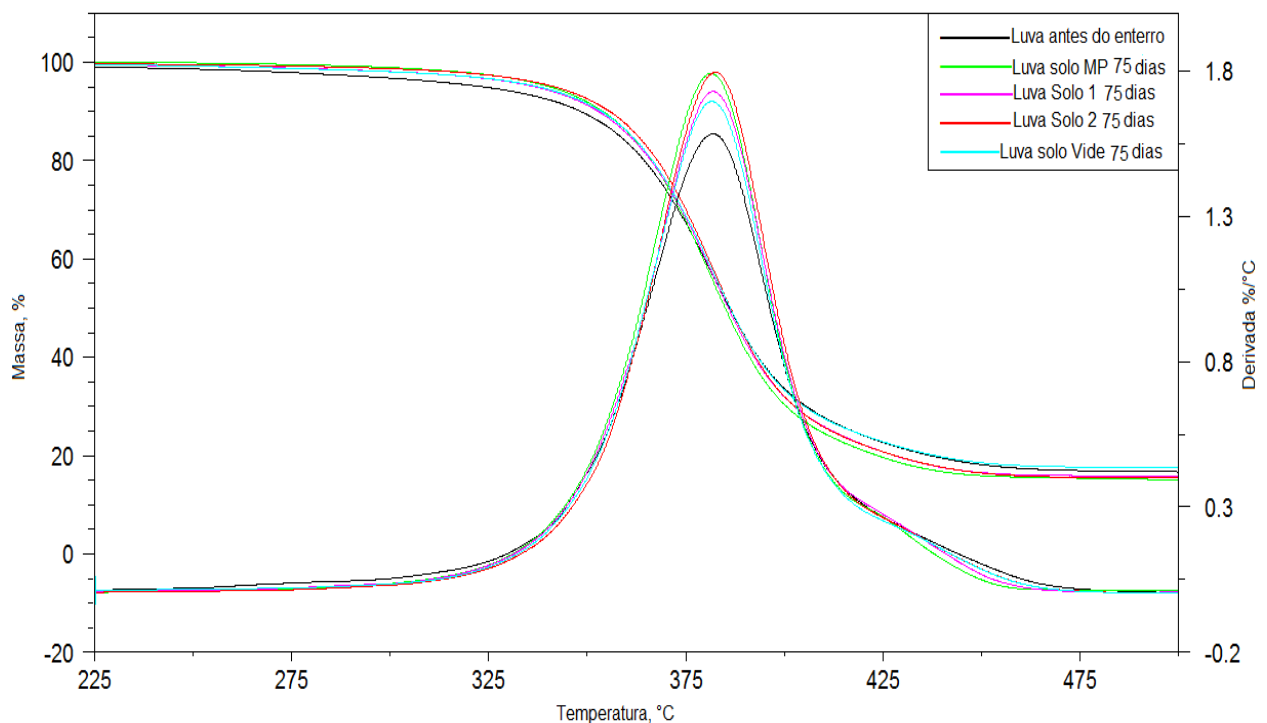


Fonte: O autor, 2017.

Um resíduo de aproximadamente 15% foi deixado na amostra de luva antes do enterro, que pode ser atribuído ao material inorgânico presente nas luvas (cargas que ajudam no desmolde e lubrificação).<sup>106</sup> Após o desenterro das amostras a remoção de solo residual é imperfeita, sendo possível observar mesmo após a limpeza com pincel resíduos na sua superfície. A variação do percentual de resíduo observada nas curvas das amostras após a retirada dos solos, pode então ser atribuída ao solo aderido as amostras.

Não foram observadas diferenças significativas nos perfis de degradação térmica, das amostras de luva de borracha natural antes do enterro e após 75 dias de enterro nos diferentes solos (Figura 21). Pode-se afirmar que até o período de 75 dias de enterro em solo, a resistência térmica das amostras de luvas não reduziu com o ataque microbiano. Devido a este fato não foram obtidos termogramas das amostras de luva de borracha natural com tempo inferior a 75 dias de enterro.

Figura 21 – Termograma das Luvas após 75 dias de enterro nos diferentes solos



Fonte: O autor, 2017.

Para as amostras de películas de borracha natural, foram obtidos termogramas para avaliação do perfil de degradação após o teste de biodegradação nos diferentes solos. Além de observar o progresso do ataque microbiano, esta análise foi realizada, também, com o objetivo de verificar se o perfil de degradação das amostras de borracha natural sem vulcanização seria diferente das luvas vulcanizadas.

Na Tabela 6 são mostradas as temperaturas de degradação inicial (Tonset, °C), temperatura em que 5% de massa foi degradada (T5%, °C) e a temperatura onde a cinética de decomposição é máxima (Tmax, °C), das películas nos diferentes solos.

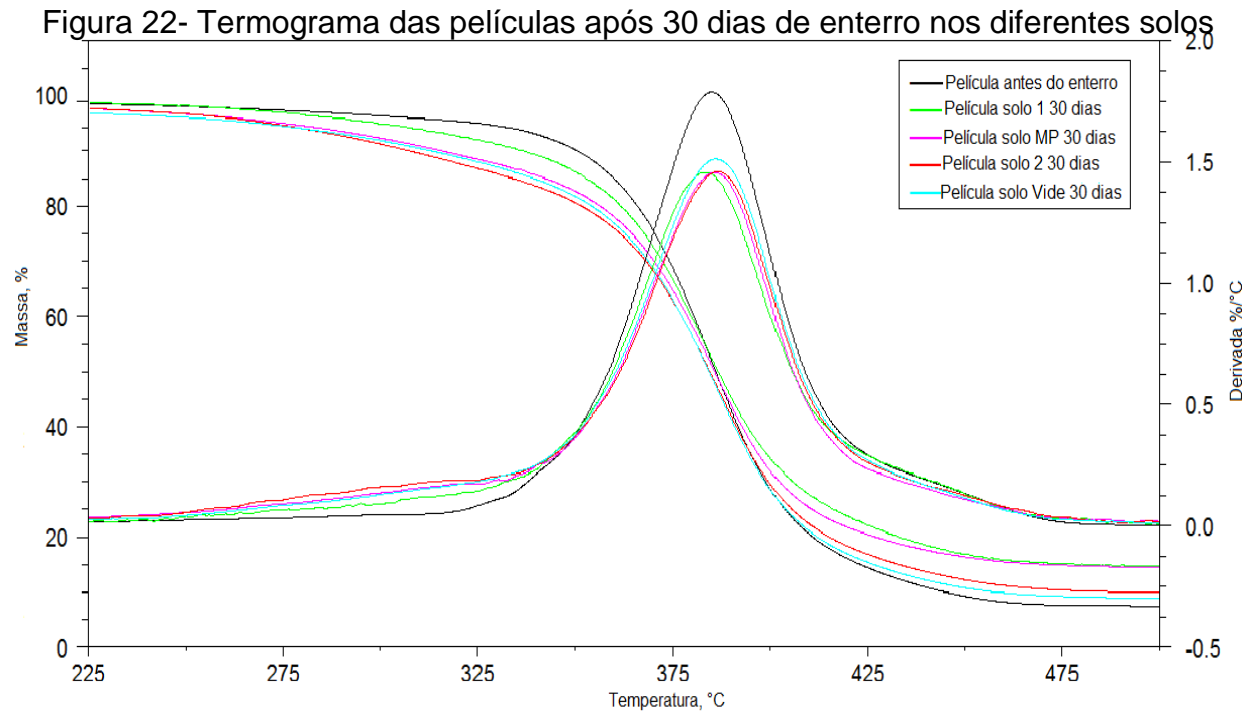


Tabela 6: Temperaturas de degradação das películas

Amostra	Tonset 1, °C	Tonset 2, °C	T5%, °C	Tmax 1, °C	Tmax 2, °C
Película antes do enterro	-	302	326	-	386
Película Solo 1 30 dias	-	232	284	-	385
Película Solo MP 30 dias	-	238	274	-	386
Película Solo 2 30 dias	-	238	270	-	386
Película Solo Vide 30 dias	-	245	267	-	386
Película Solo 1 60 dias	282	337	228	294	385
Película Solo MP 60 dias	220	336	237	315	375
Película Solo 2 60 dias	202	336	249	299	383
Película Solo Vide 60 dias	220	327	241	284	385
Película Solo 1 90 dias	190	338	249	297	385
Película Solo MP 90 dias	216	336	267	306	385
Película Solo 2 90 dias	212	337	254	273	386
Película Solo Vide 90 dias	207	339	268	310	382

Fonte: O autor, 2017.

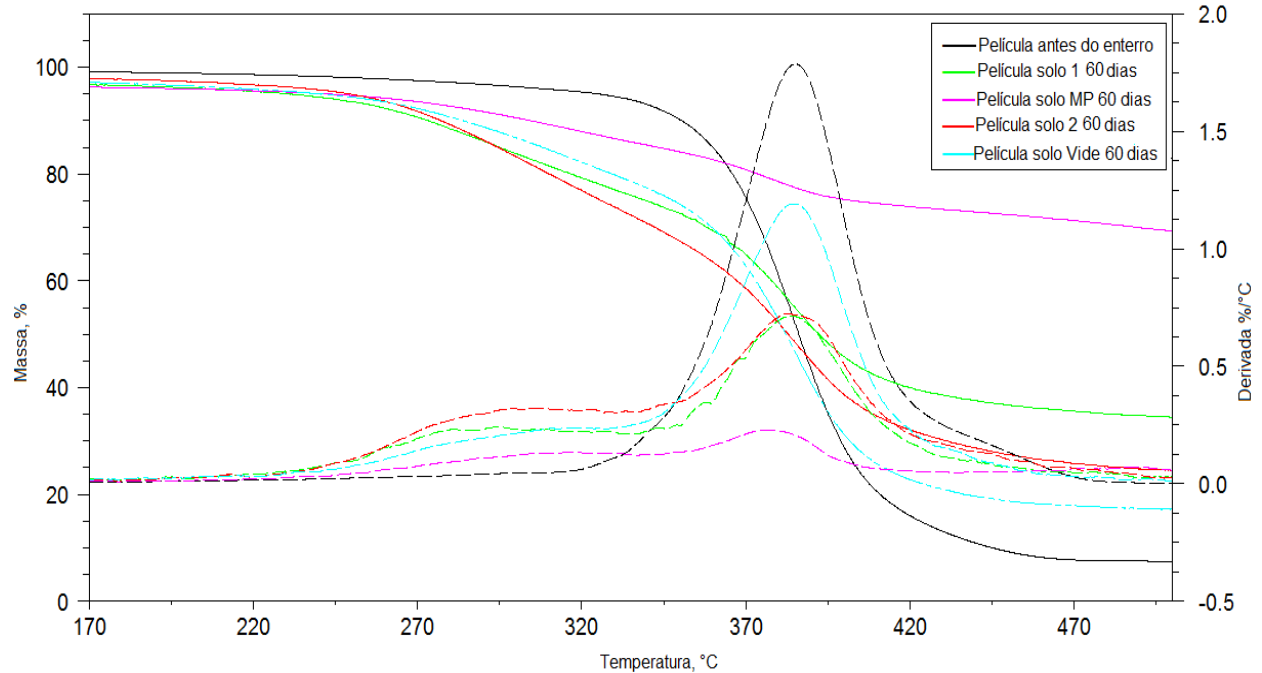
A temperatura de degradação inicial e a temperatura em que 5% da massa degradou, reduziram significativamente após as películas passarem 30 dias enterradas nos diferentes solos (Figura 22).



Fonte: O autor, 2017.

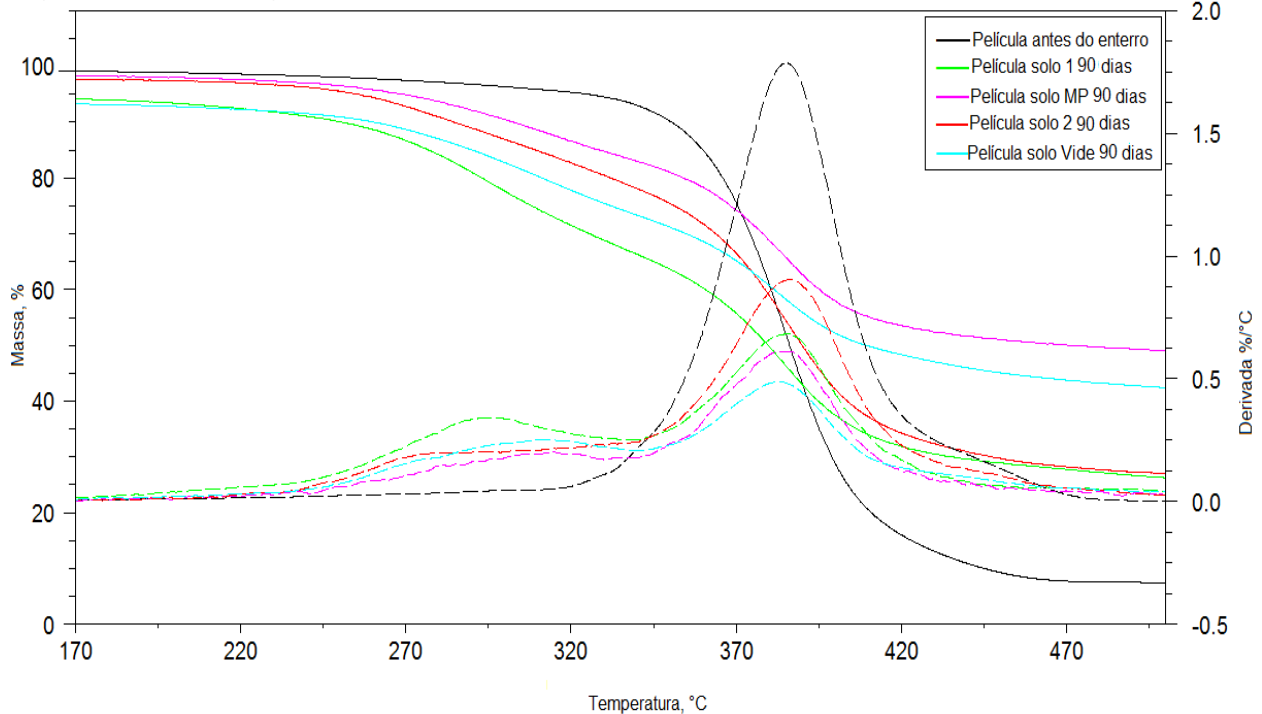
A partir de 60 dias de enterro o perfil de degradação (Figura 23 e 24) mudou e passou a ter 2 estágios.

Figura 23 – Termograma das películas após 60 dias de enterro nos diferentes solos



Fonte: O autor, 2017.

Figura 24 - Termograma das películas após 90 dias de enterro nos diferentes solos



Fonte: O autor, 2017.

As alterações observadas no perfil das curvas das amostras após o teste de biodegradação nos diferentes solos, indicam a degradação da borracha natural por ação de micro-organismos presentes nos solos. Apesar das películas retiradas dos solos após trinta dias (Figura 22) terem apresentado apenas um estágio de degradação, a temperatura inicial está próxima da temperatura de degradação do primeiro estágio das amostras retiradas após 60 e 90 dias (Figuras 23 e 24). Também pode se observar na Tabela 6 que as temperaturas de degradação das películas tiveram tendência de decair com o passar dos dias de enterro nos solos. Indicando a evolução do processo de degradação (no primeiro estágio).

Um resíduo de aproximadamente 8% foi deixado na amostra da película antes do enterro, que pode ser atribuído ao material inorgânico adicionado às películas após o seu preparo. As películas se apresentaram quebradiças e com resíduo de solo aderido após serem desenterradas, isso dificultou a limpeza das amostras, alguns resíduos de solo na superfície das películas permaneceram mesmo após sucessivas passagens de pincel. A variação do percentual de resíduo observada nas curvas de degradação das películas (Figuras 22 à 24) após a retirada dos solos, pode ser atribuída aos resíduos de solo que não foram possíveis de serem removidos.

A resistência térmica das películas após o enterro se apresentou abaixo da resistência das luvas. Nos primeiros 30 dias de enterro já foi observada redução da resistência térmica das películas, enquanto que nas luvas somente após 90 dias de enterro. O termograma da perda de massa apresentou alterações que indicaram a degradação do material. Corroborando o estudo de Roy *et al.*<sup>82</sup>, em que a biodegradação da borracha natural ocorreu em maior velocidade nas amostras sem vulcanização.

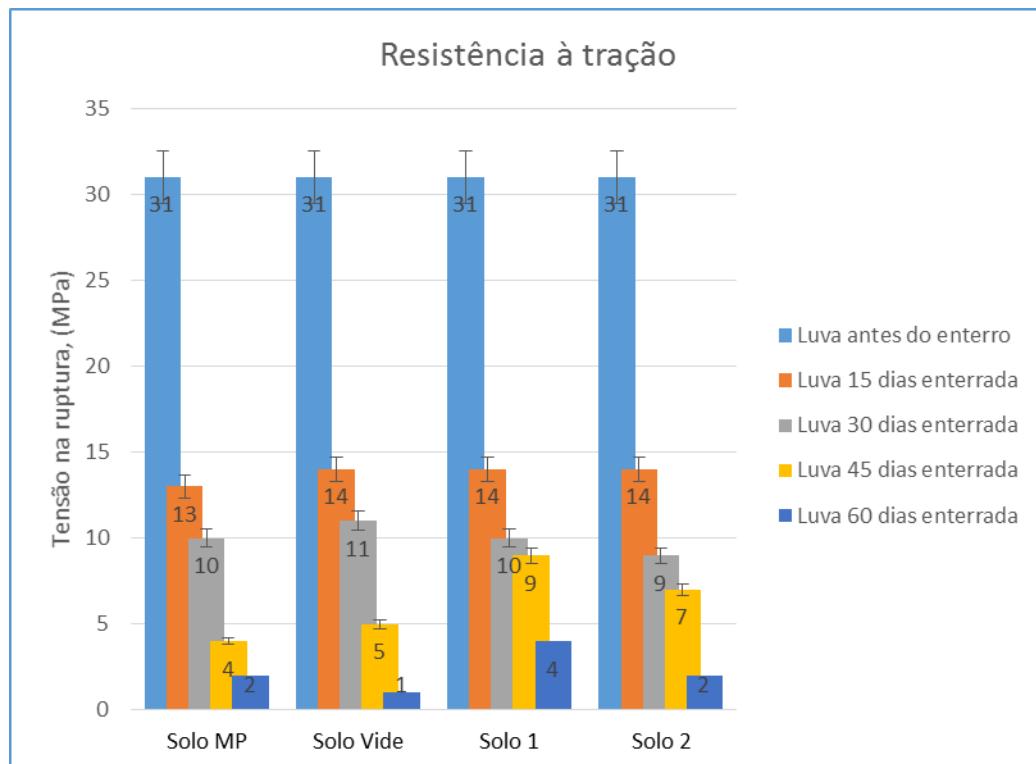
Nas películas após o teste de biodegradação nos solos, a temperatura em que a cinética de degradação é máxima se manteve semelhante à da película antes do enterro. Reforçando a ideia de que devido à alta massa molar da borracha natural, mesmo após o ataque microbiano, ainda existem cadeias longas de alta resistência térmica.

### 4.5.3 Resistência à Tração

De acordo com os estudos de Muniandy, Ismail e Othman<sup>111</sup>, a tensão na ruptura de amostras de borracha natural tende a cair por ação da biodegradação, devido a redução do comprimento das cadeias poliméricas, já que, os micro-organismos ao utilizarem o polímero como fonte de nutrientes ocasionam a quebra de ligações.

Os resultados da resistência à tração (Figura 25), das luvas de látex de borracha natural, indicam que todas as amostras apresentaram degradação após enterro nos diferentes solos. A redução da resistência à tração foi intensificada com o passar do tempo. Os testes só puderam ser realizados até 60 dias de enterro, após esse período as amostras romperam de imediato e não apresentaram mais a resistência à tração.

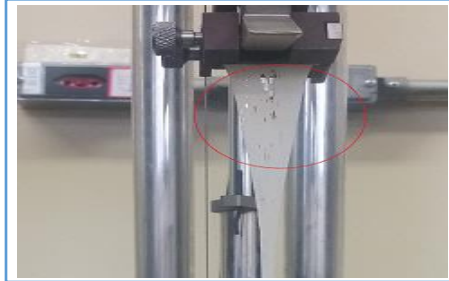
Figura 25 - Resistência à tração das luvas de borracha natural submetidas ao ensaio de biodegradação



Fonte: O autor, 2017.

Durante a realização do ensaio de resistência à tração, orifícios que só puderam ser observados através da análise de SEM devido ao tamanho reduzido, ficaram evidentes com o alongamento das amostras (Figura 26).

Figura 26 - Orifícios observados nas luvas durante o ensaio de tração



Fonte: O autor 2016.

Para as películas de látex de borracha natural com 15 dias de enterro, as amostras se apresentaram com muitos orifícios e baixa resistência mecânica, não sendo possível realizar o ensaio de resistência à tração, pois logo ao iniciar o teste as amostras rompiam. Antes do enterro, as películas foram analisadas e apresentaram tensão na ruptura igual à 8,0 MPa.

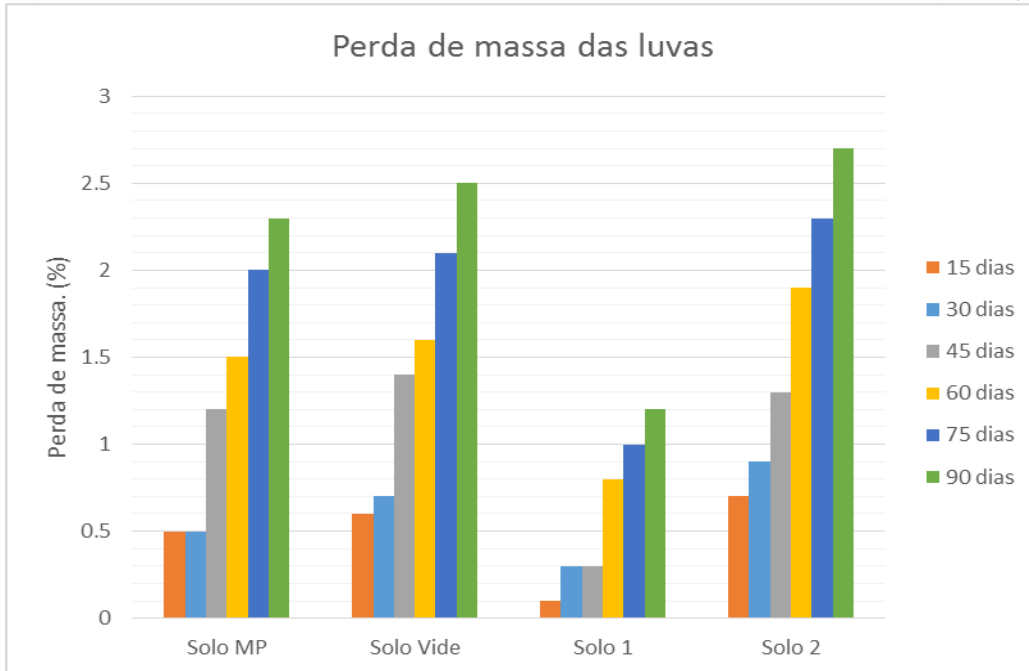
Os resultados de resistência à tração para as luvas e películas de borracha natural, indicaram que o processo de biodegradação em amostras não vulcanizadas é mais rápido. Após 30 dias de enterro das luvas nos diferentes solos, os resultados da resistência à tração (em média 10 MPa) se apresentaram semelhantes a película antes de ser enterrada (8 MPa). No entanto, nas luvas foi possível continuar a análise de resistência à tração após 45 e 60 dias. Nas películas, a resistência mecânica caiu e já nos primeiros 15 dias não foi possível analisar a resistência à tração, devido ao rompimento imediato das amostras.

#### 4.5.4 Perda de massa

De acordo com a literatura consultada, a perda de massa durante testes para avaliação da biodegradação, é resultado da utilização dos materiais como fonte de carbono para os micro-organismos.<sup>48,78,141,120</sup>

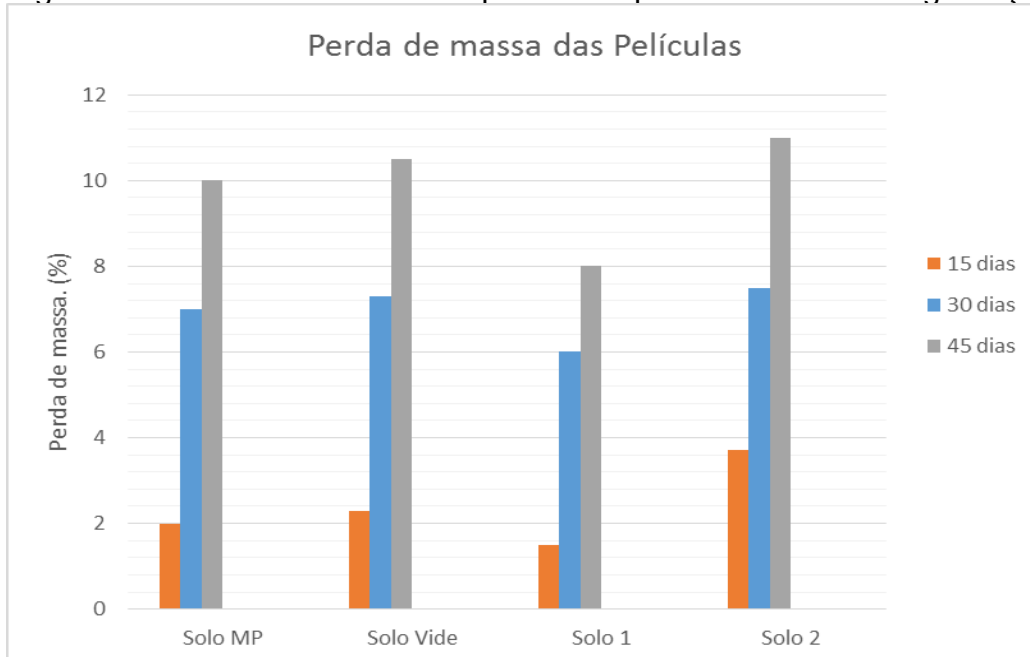
As Figuras 27 e 28 mostram a perda de massa das luvas e películas de látex de borracha natural durante os testes de biodegradação nos diferentes solos.

Figura 27 - Perda de massa das luvas durante os testes de biodegradação.



Fonte - O autor, 2017.

Figura 28 – Perda de massa das películas após o teste de biodegradação



Fonte: O autor, 2017.

As amostras de luvas apresentaram perda de massa durante todo o tempo do teste de biodegradação, indicando a biodegradação da borracha natural por ação de micro-organismos presentes nos solos.

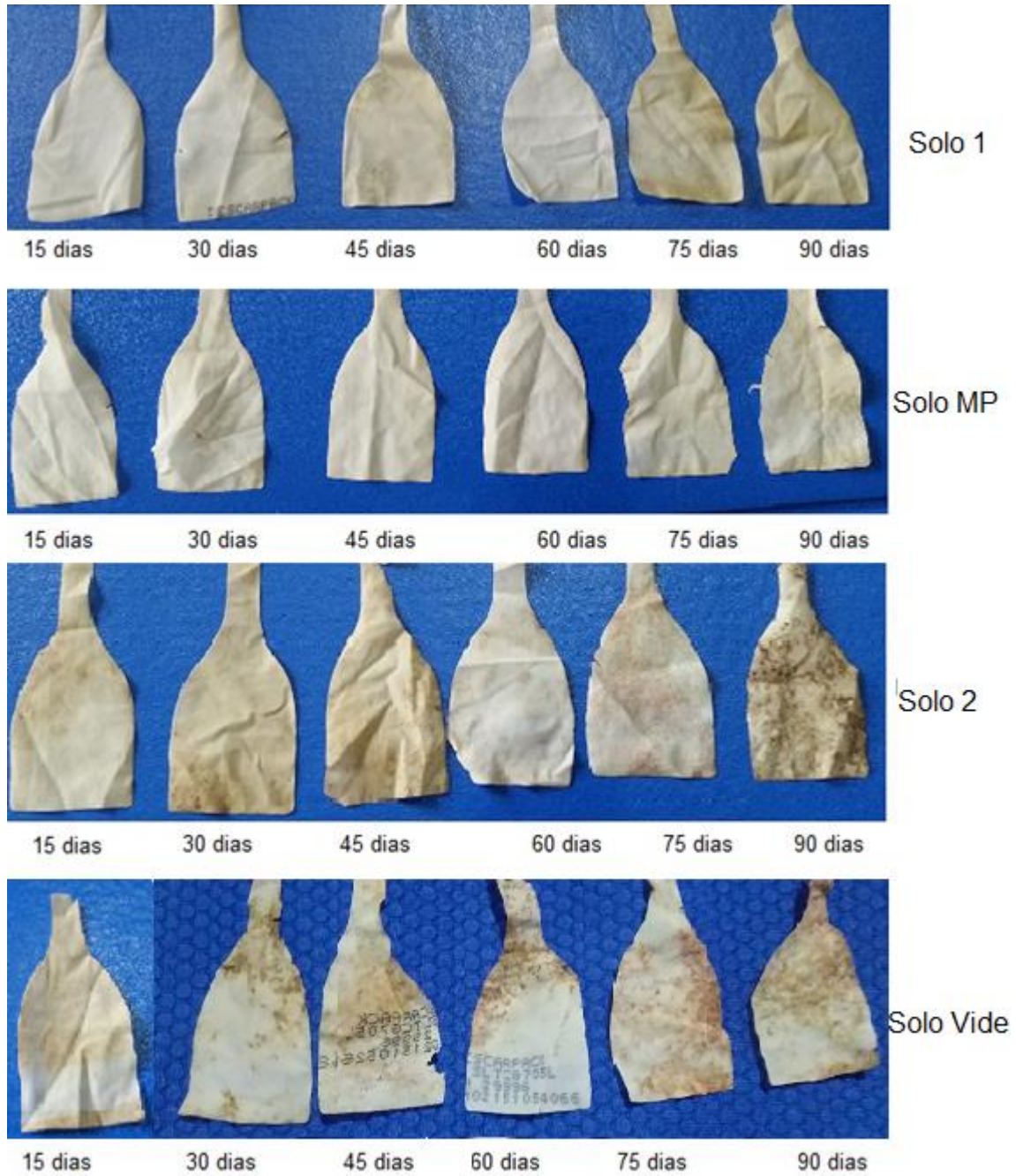
As amostras de luvas e películas enterradas no solo 1 (solo simulado recuperado de trabalhos anteriores da UERJ) apresentaram perda de massa menor que os demais solos. O fato deste solo ter sido recuperado e reutilizado pode ter afetado o desempenho dos micro-organismos no processo de biodegradação. A perda de massa no solo 2 foi mais acentuada tanto para as luvas quanto para as películas, o que demonstra que para a biodegradação este solo apresentou melhor desempenho.

As películas apresentaram uma perda de massa elevada em relação as luvas, corroborando os resultados de resistência à tração e análise termogravimétrica (TGA), indicando que a vulcanização retarda o processo de biodegradação da borracha natural. As películas ficaram quebradiças e com solo aderido à elas, por este motivo só foi possível analisar a perda de massa até 45 dias de teste de biodegradação, após esse período não foi mais possível garantir que toda amostra tivesse sua massa medida para quantificação da perda de massa.

#### 4.5.5 Aparência

A aparência das amostras variou significativamente após a biodegradação nos diferentes solos, sendo a deterioração mais intensa nas películas, que foram mais atacadas, possivelmente por não serem vulcanizadas. As Figuras 29 e 30 mostram as mudanças do aspecto visual das luvas e películas.

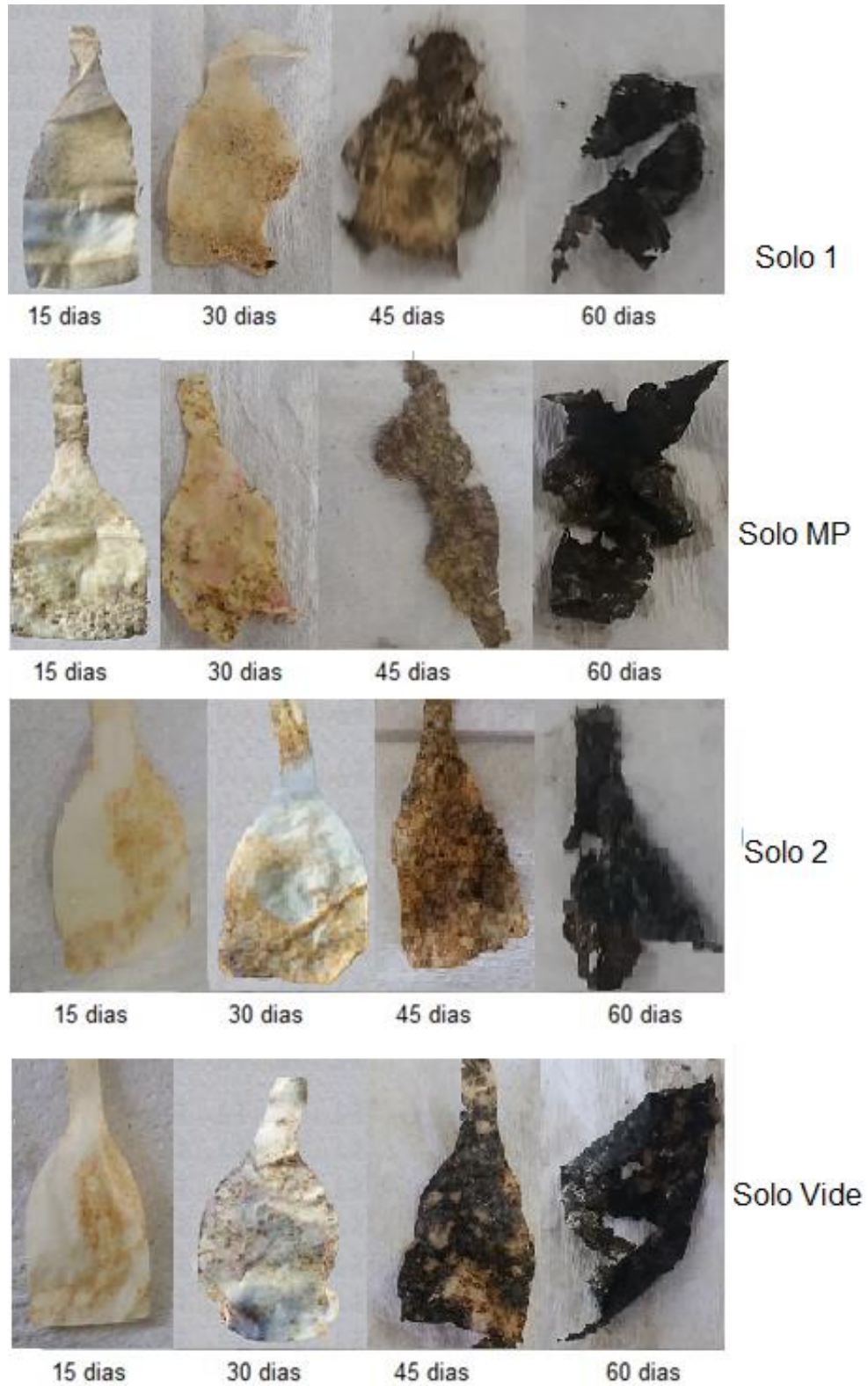
Figura 29 – Aparência das luvas durante o teste de biodegradação nos diferentes solos



Fonte: O autor, 2017.



Figura 30 – Aparência das películas durante os testes de biodegradação nos diferentes solos



Fonte: O autor, 2017.

A aparência das amostras deixa evidente a barreira que a vulcanização com enxofre causa para a biodegradação da borracha natural, conforme observado na pesquisa de Roy *et al.*<sup>82</sup> Como as películas de látex de borracha natural não vulcanizadas, sofreram maior ataque microbiano do que as luvas vulcanizadas com enxofre.

Não foi possível fotografar as películas após 60 dias de enterro, por estarem as mesmas muito quebradiças. Para evitar perda de amostra, ao serem retiradas dos solos as películas foram imediatamente encaminhadas para análise.

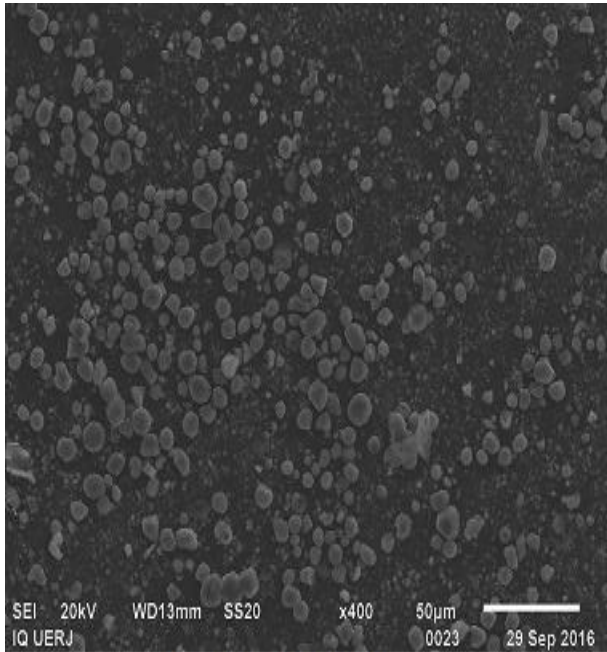
#### 4.5.6 Análise morfológica – Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As imagens obtidas das amostras de borracha natural, após o enterro nos diferentes solos seguem descritas nos itens 4.5.7.1 e 4.5.7.2.

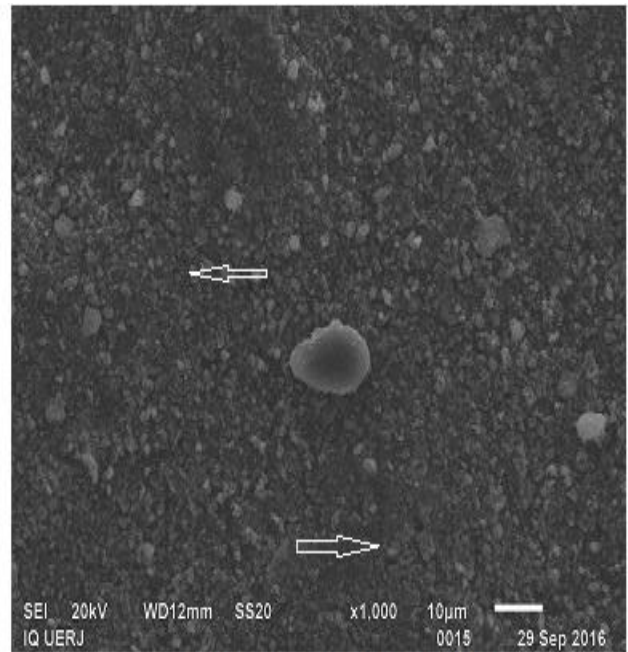
##### 4.5.6.1 Morfologia da borracha natural durante o teste de biodegradação

Através das imagens obtidas das amostras ao longo do teste de biodegradação (Figuras 31 à 38) foi possível observar alterações características do processo de biodegradação, como, rachaduras e buracos que aparecem sinalizados com uma seta. Em algumas amostras foi possível observar a presença de micro-organismos, mesmo sem tratamento prévio para a fixação, círculos sinalizam a presença destes.

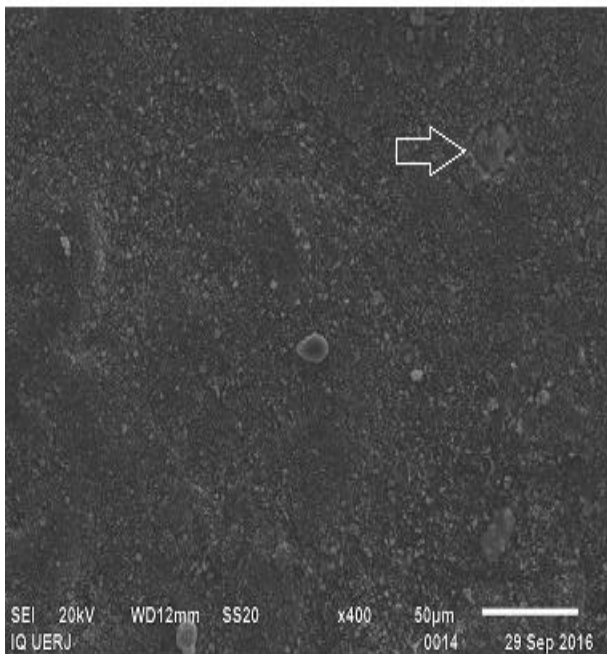
Figura 31 – Morfologia das amostras de luvas após o teste de biodegradação no solo 1.



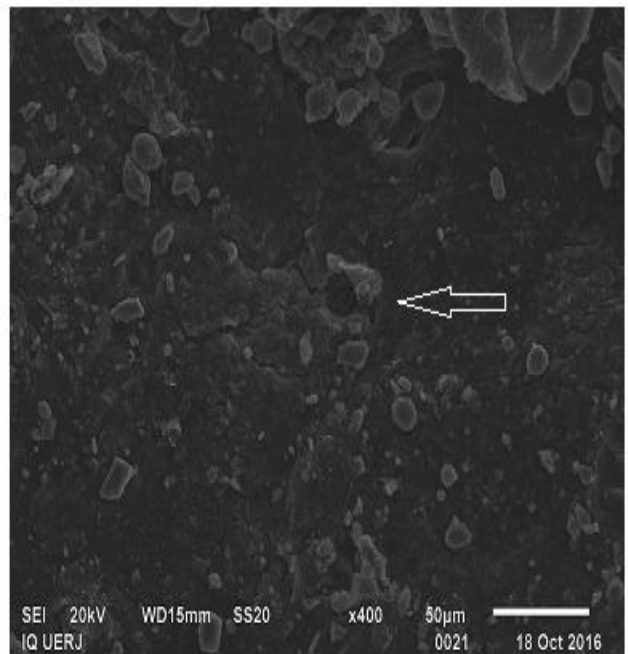
Luva antes do enterro



Luva após 30 dias em solo 1



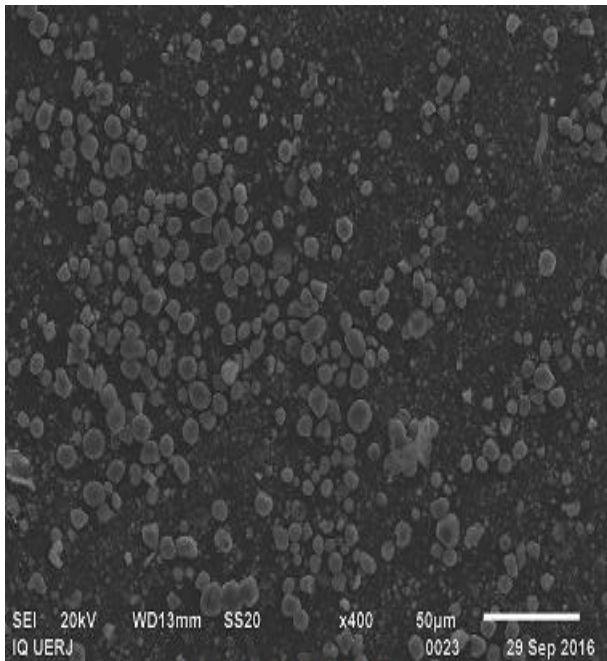
Luva após 60 dias em solo 1



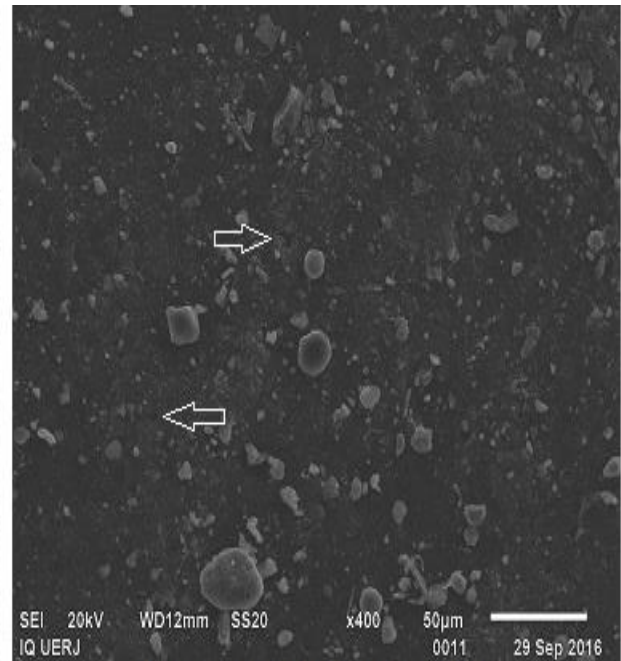
Luva após 90 dias em solo 1

Fonte: O autor, 2017.

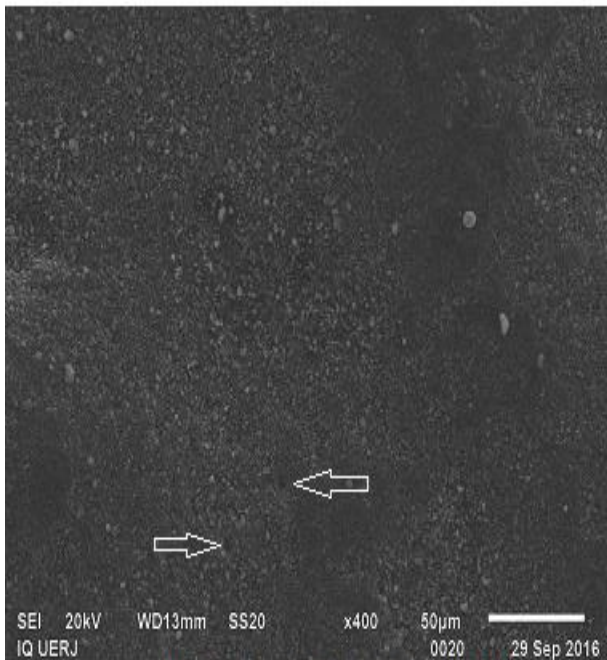
Figura 32 - Morfologia das amostras de luvas após o teste de biodegradação nos solos MP



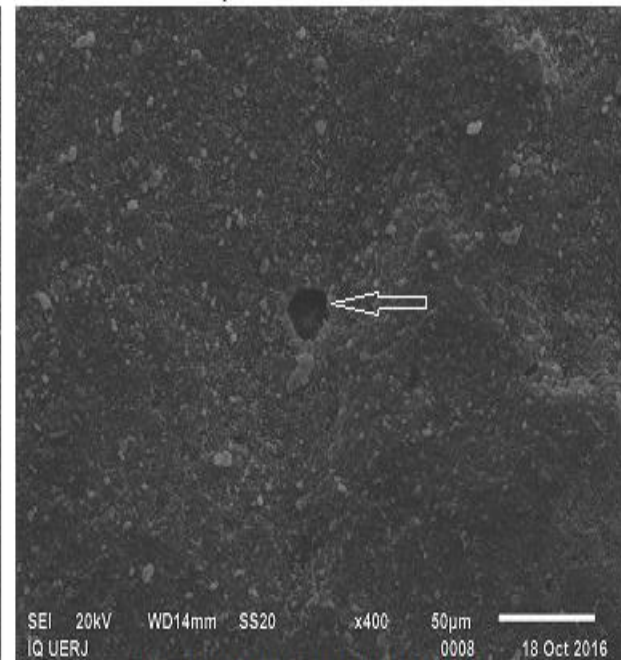
Luva antes do enterro



Luva após 30 dias em solo MP



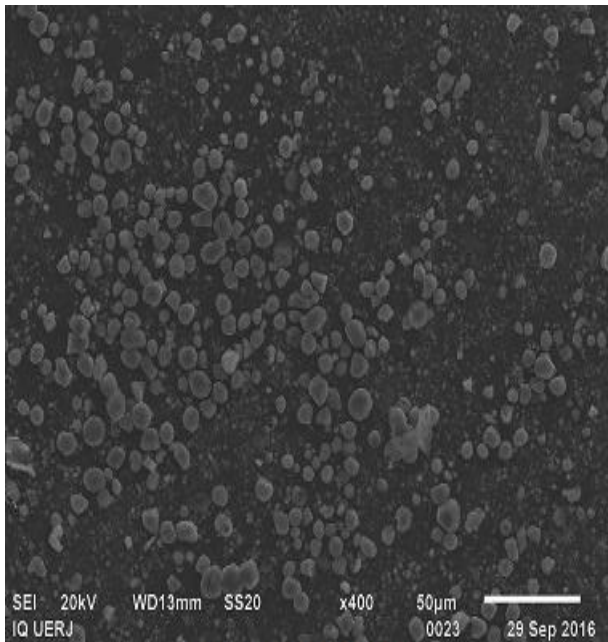
Luva após 60 dias em solo MP



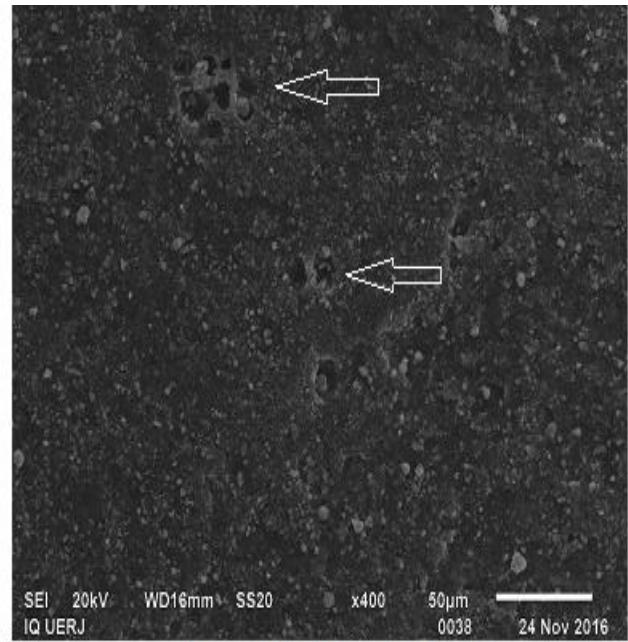
Luva após 90 dias em Solo MP

Fonte: O autor, 2017.

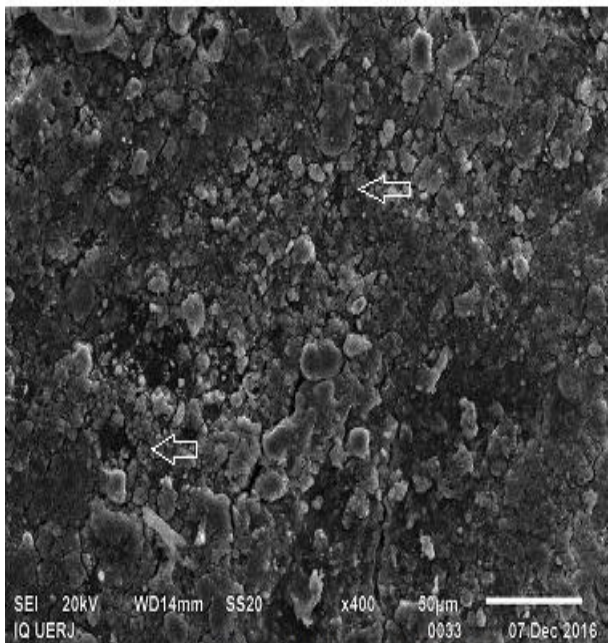
Figura 33 - Morfologia das amostras de luvas após o teste de biodegradação no diferentes solo 2



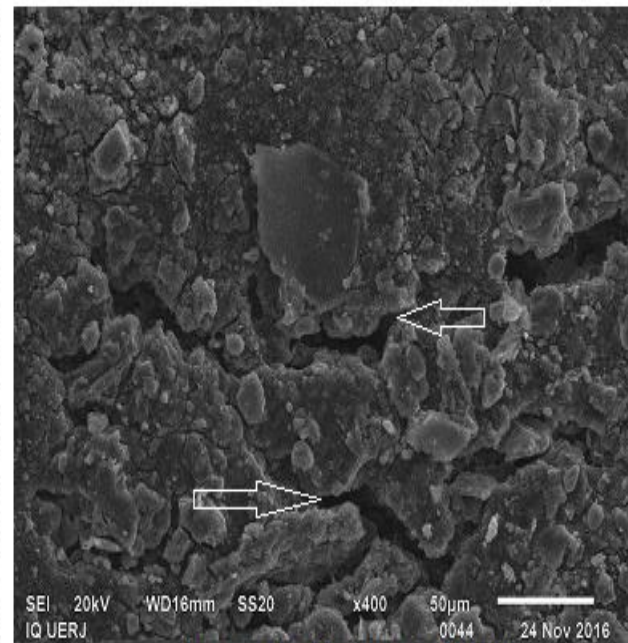
Luva antes do enterro



Luva após 30 dias em Solo 2



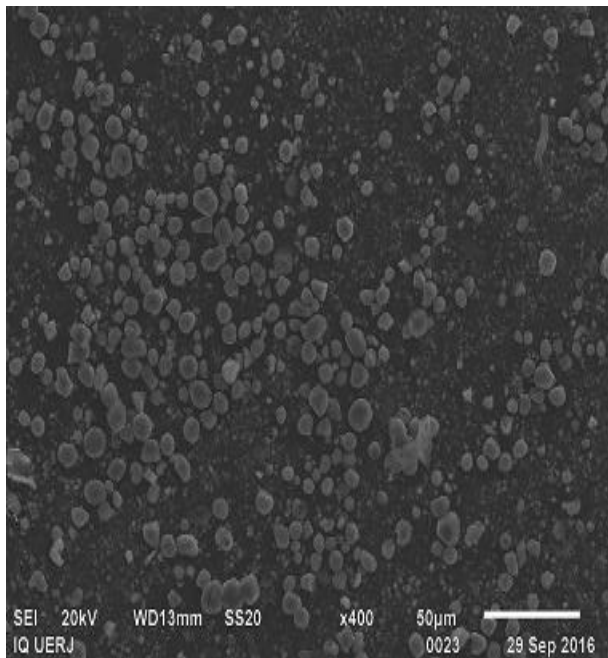
Luva após 60 dias em Solo 2



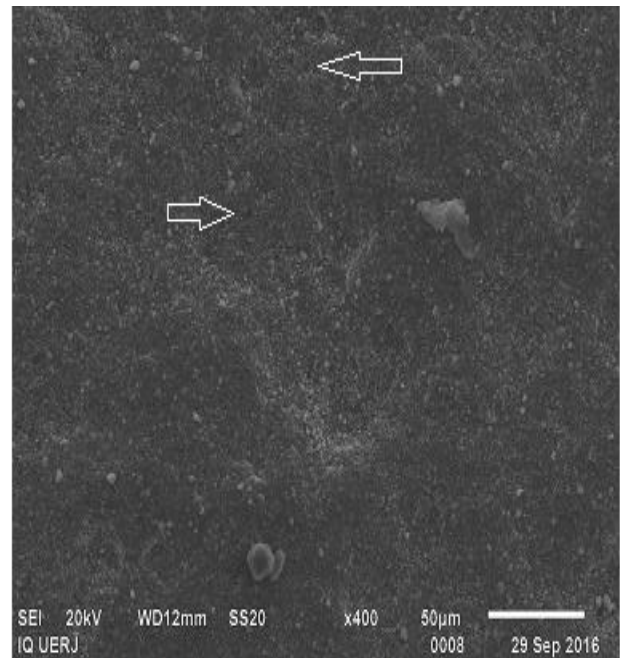
Luva após 90 dias em Solo 2

Fonte: O autor, 2017.

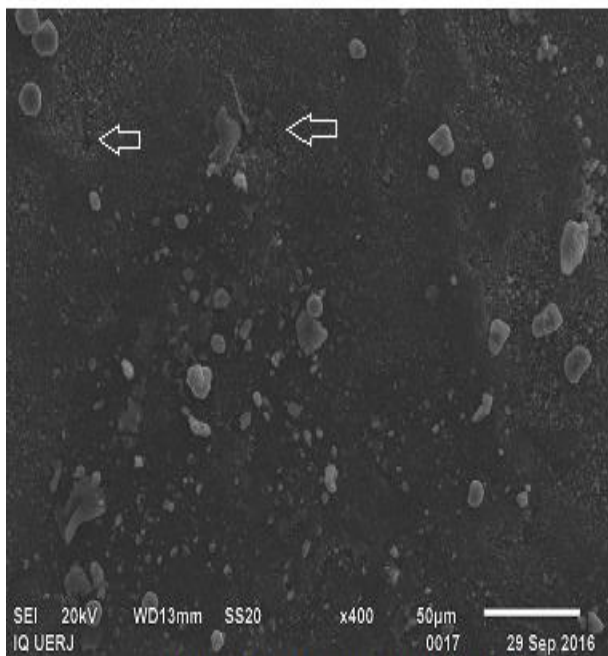
Figura 34 - Morfologia das amostras de luvas após o teste de biodegradação no solo Vide



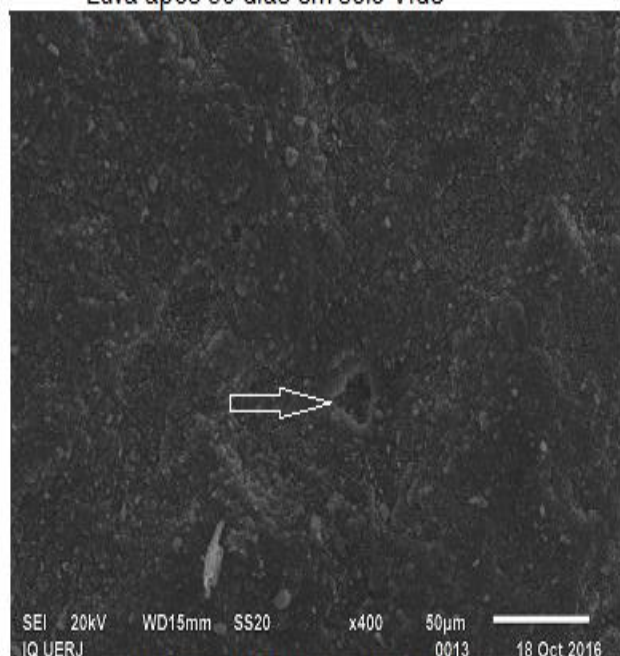
Luva antes do enterro



Luva após 30 dias em solo Vide



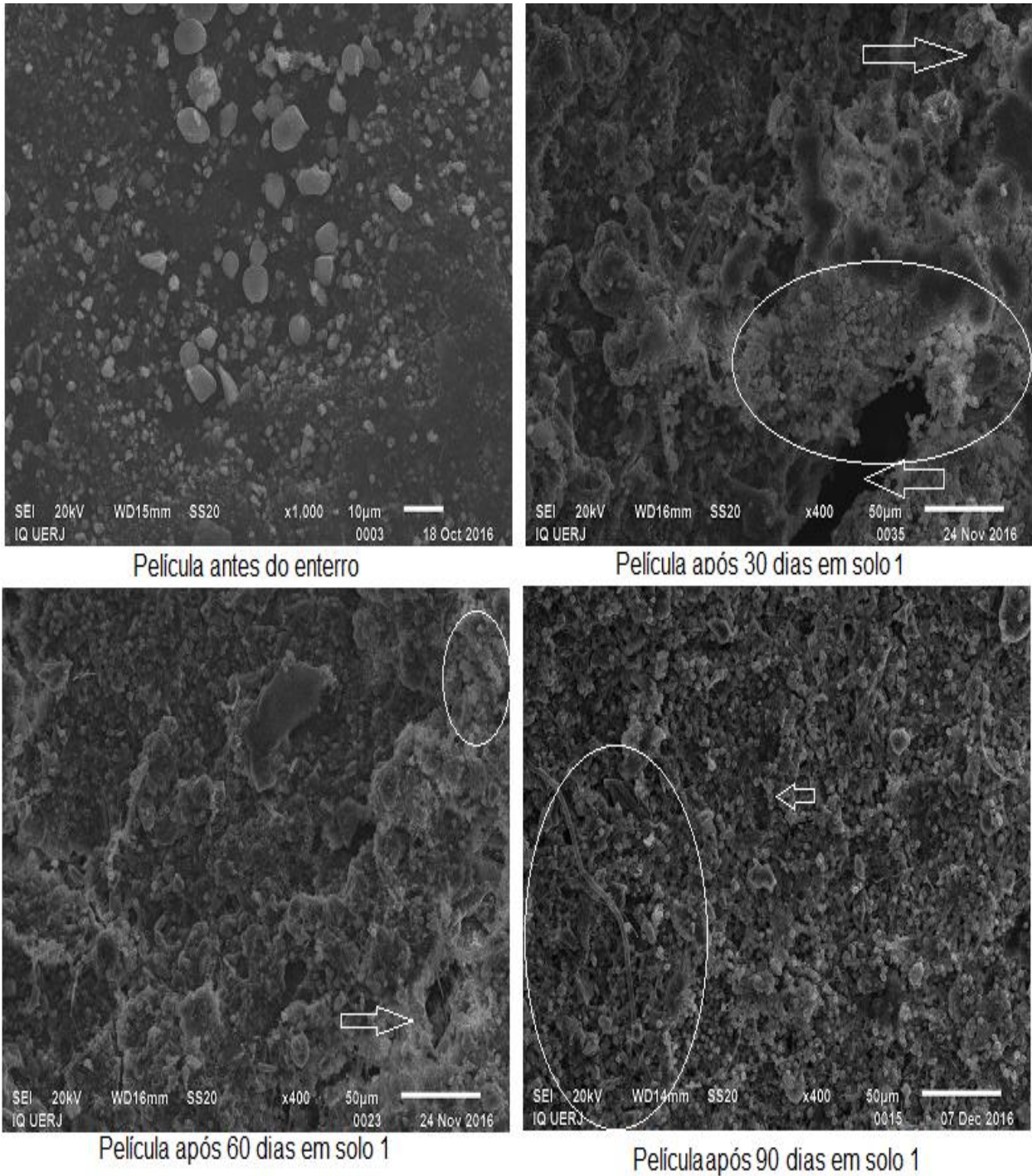
Luva após 60 dias em solo Vide



Luva após 90 dias em solo Vide

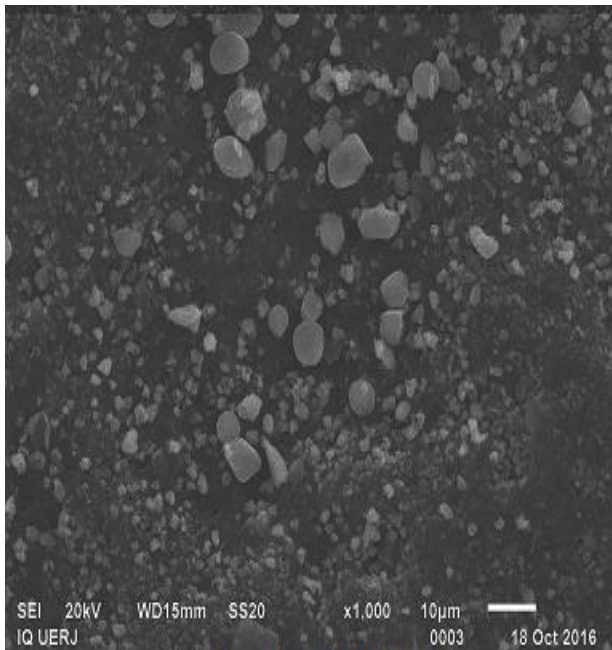
Fonte: O autor, 2017.

Figura 35: Morfologia das amostras de películas após o teste de biodegradação no solo 1

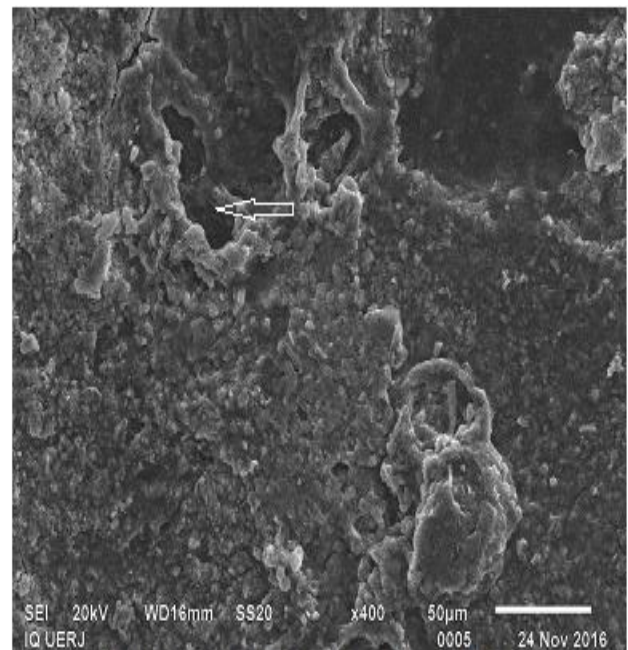


Fonte: O autor, 2017.

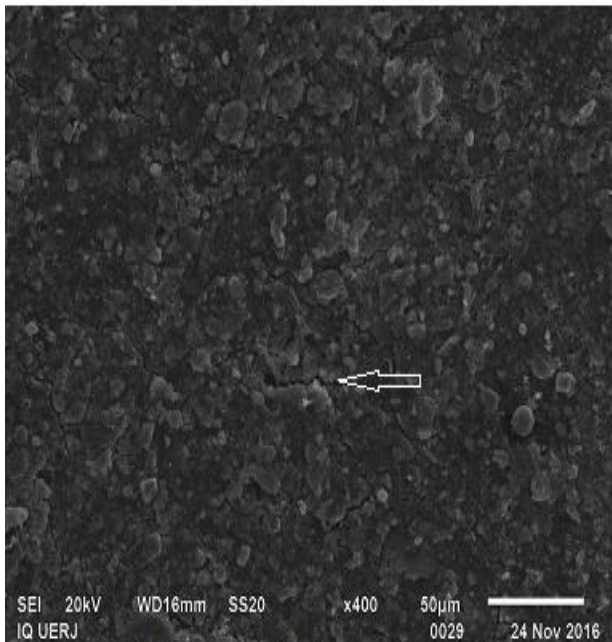
Figura 36: Morfologia das amostras de películas após o teste de biodegradação no solo MP



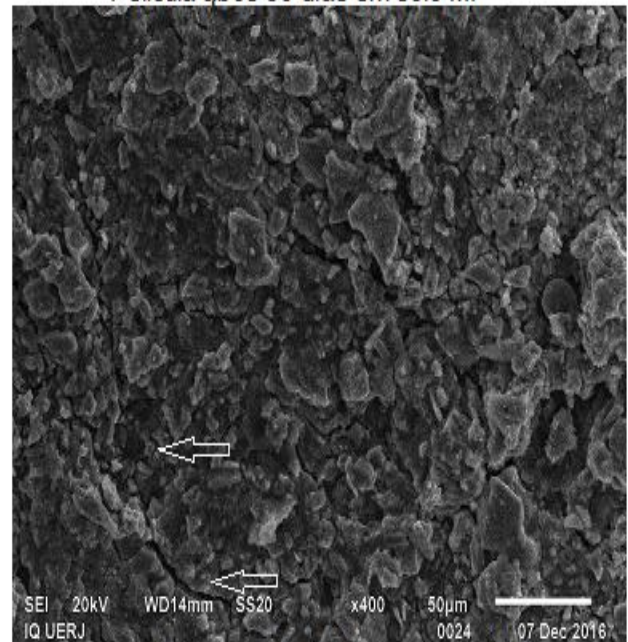
Película antes do enterro



Película após 30 dias em solo MP



Película após 60 dias em solo MP

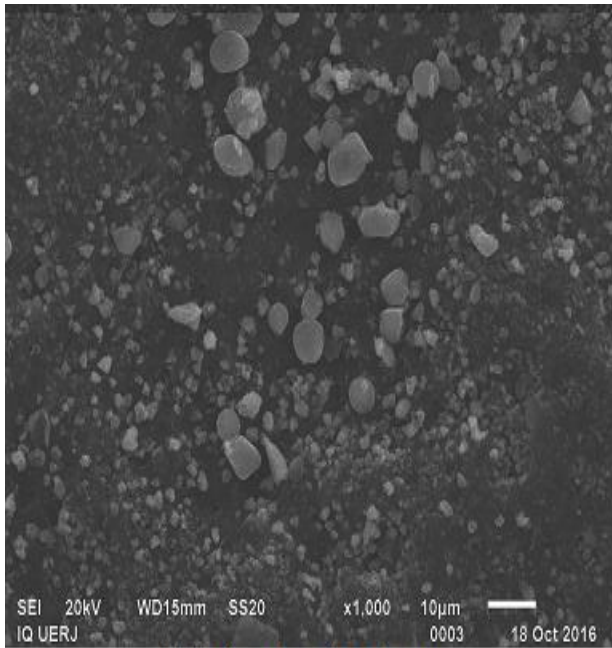


Película após 90 dias em solo MP

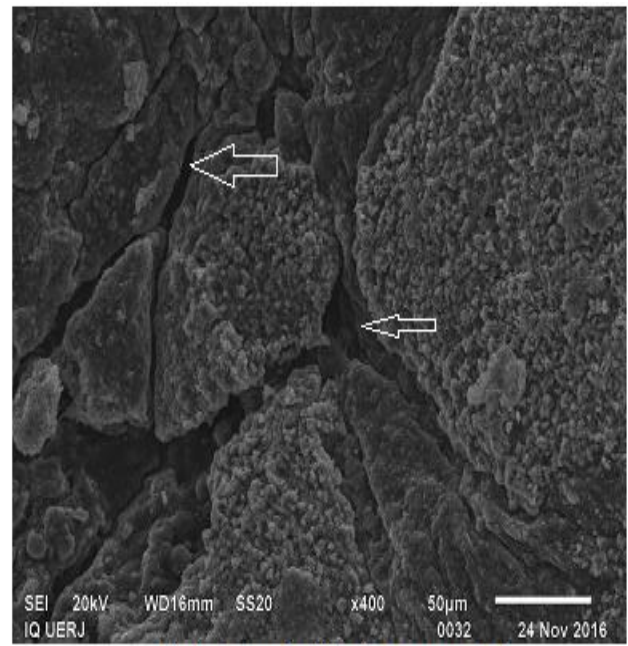
Fonte: O autor, 2017.



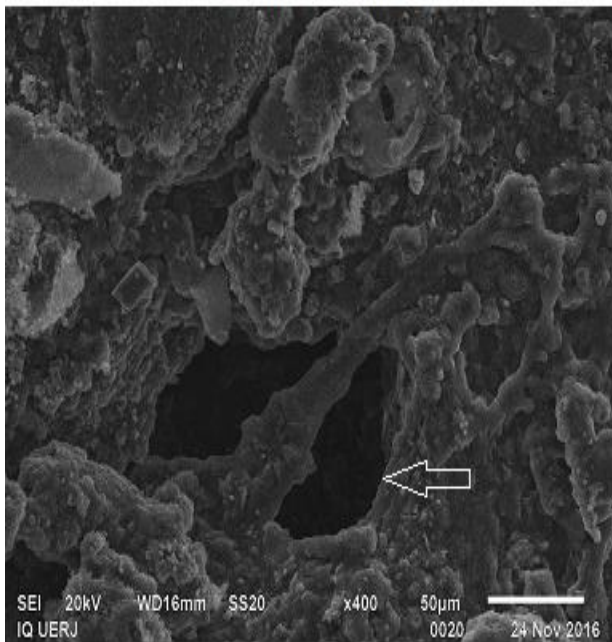
Figura 37: Morfologia das amostras de películas após o teste de biodegradação no solo 2



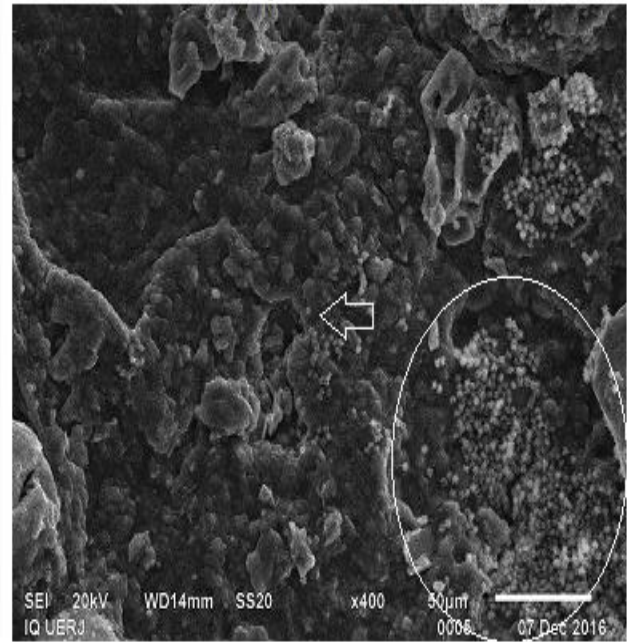
Película antes do enterro



Película após 30 dias em solo 2



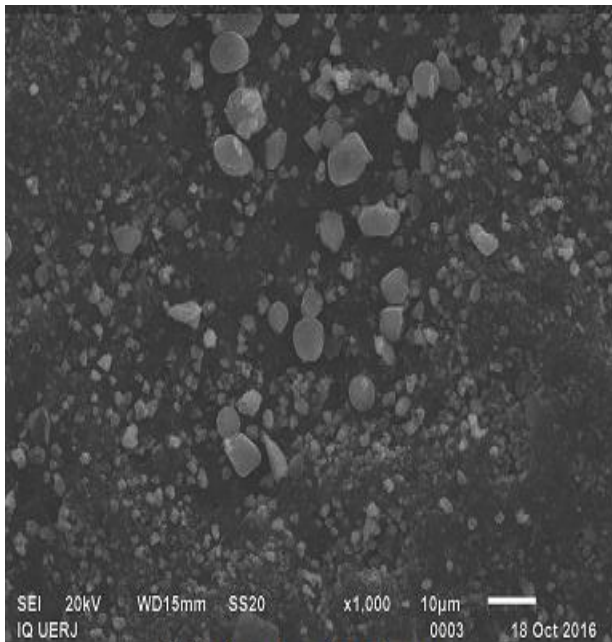
Película após 60 dias em solo 2



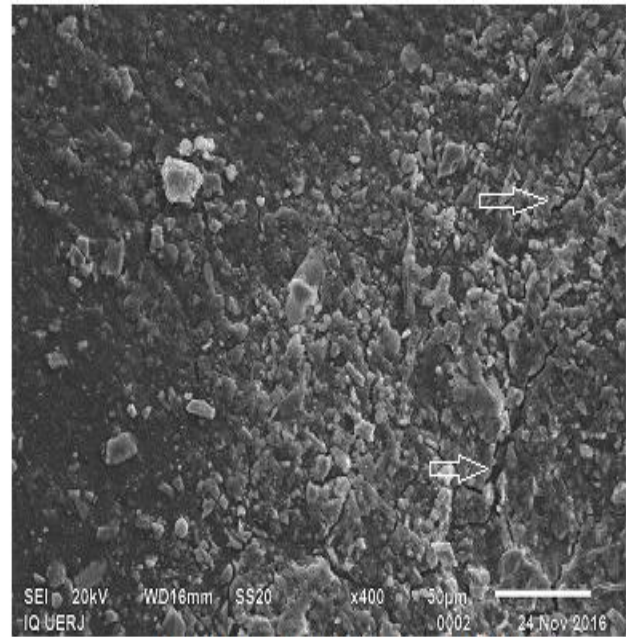
Película após 90 dias em solo 2

Fonte: O autor, 2017.

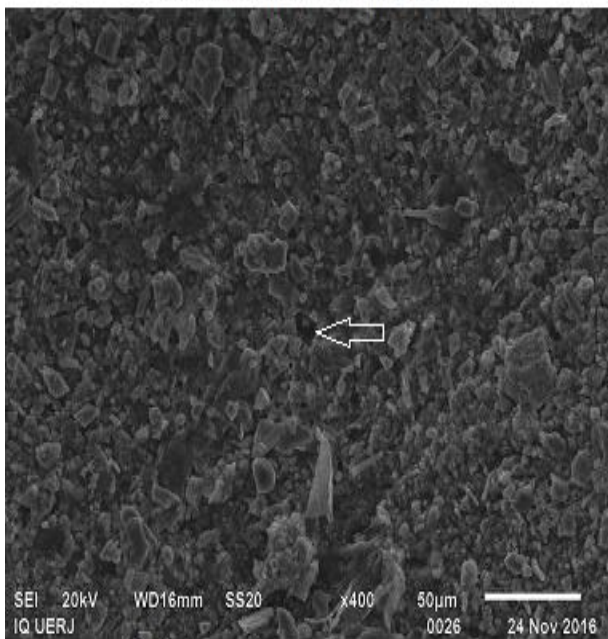
Figura 38: Morfologia das amostras de películas após o teste de biodegradação no solo Vide



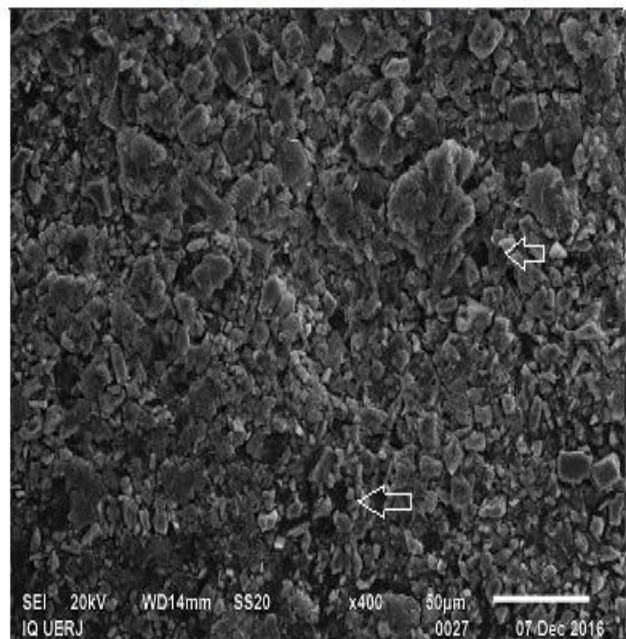
Película antes do enterro



Película após 30 dias em solo Vide



Película após 60 dias em solo Vide



Película após 90 dias em solo Vide

Fonte: O autor, 2017.

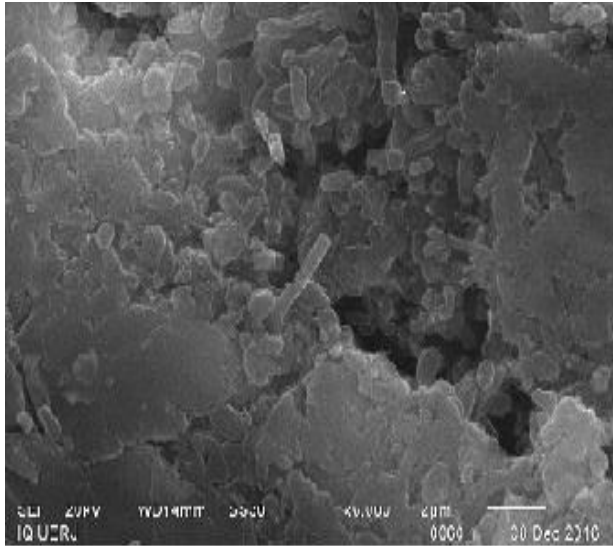
É possível observar que para todas as amostras ocorrem modificações significativas na superfície. Nas luvas após 90 dias foram observadas depressões de

maior área que nas amostras após 30 e 60 dias de enterro. Nas películas desde os primeiros 30 dias, ficam evidentes depressões e vazios. Além, de em algumas imagens ser possível observar a presença de micro-organismos, confirmando a formação de biofilme nas películas. Essas alterações na morfologia das amostras, indicam a degradação da borracha natural por ação microbiana. Resultados semelhantes foram observados no trabalho de Rose *et al.*<sup>121</sup> O fato das alterações na morfologia terem ocorrido de forma mais acelerada e intensa nas películas do que nas luvas, corrobora o estudo de Roy *et al.*<sup>82</sup> e com outros resultados obtidos nesta Dissertação, que demonstram que o processo de biodegradação ocorre de forma menos severa para a borracha natural que possuem ligações cruzadas

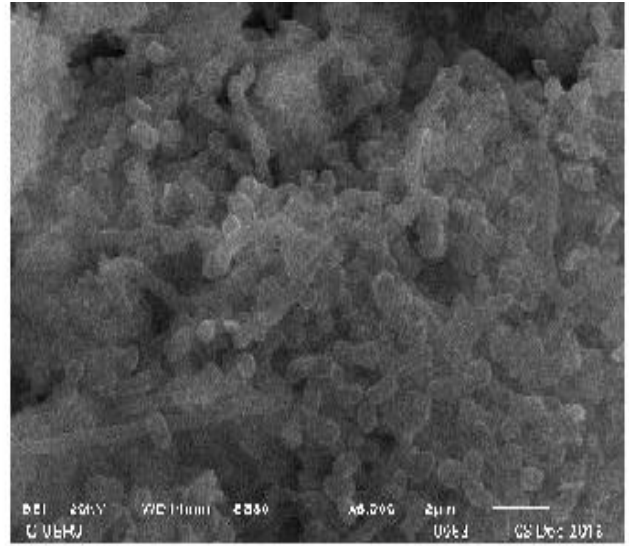
#### 4.5.6.2 Colônias na superfície da borracha natural após o teste de biodegradação

As imagens de SEM no aumento de 6000x, das luvas e películas que receberam tratamento para observação das colônias em sua superfície são mostradas nas Figuras 39 e 40.

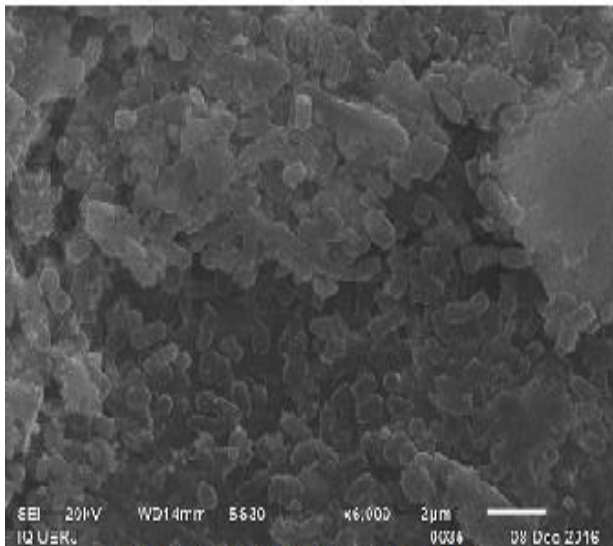
Figura 39 - Morfologia das amostras das luvas tratadas para observação de colônias após 90 dias do teste de biodegradação nos diferentes solos



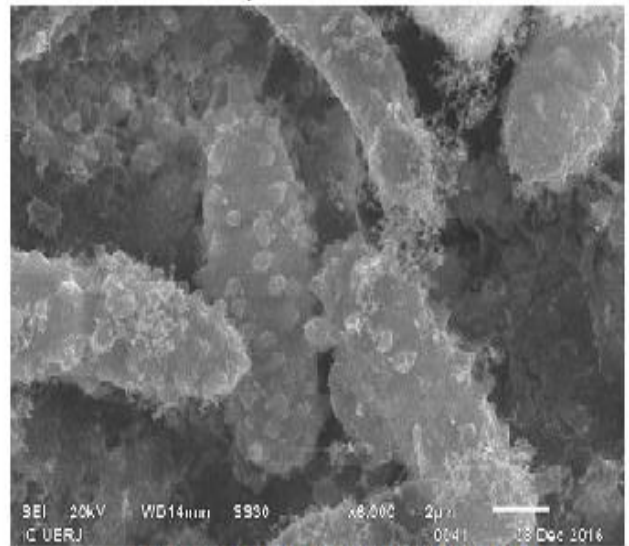
Luva após 90 dias em solo 1



Luva após 90 dias em solo MP



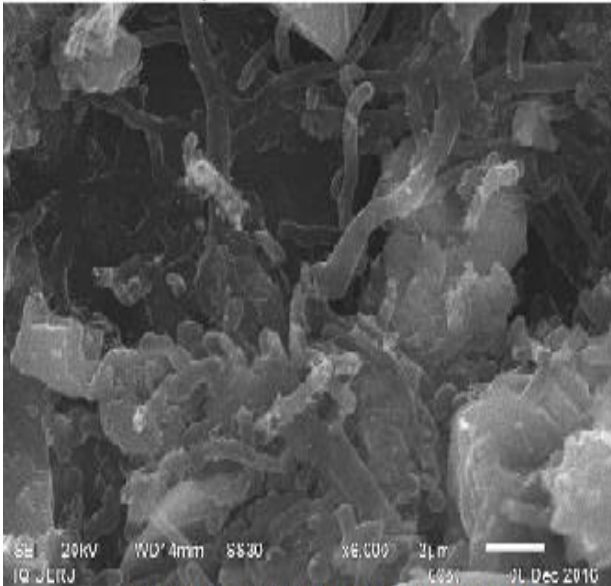
Luva após 90 dias em Solo 2



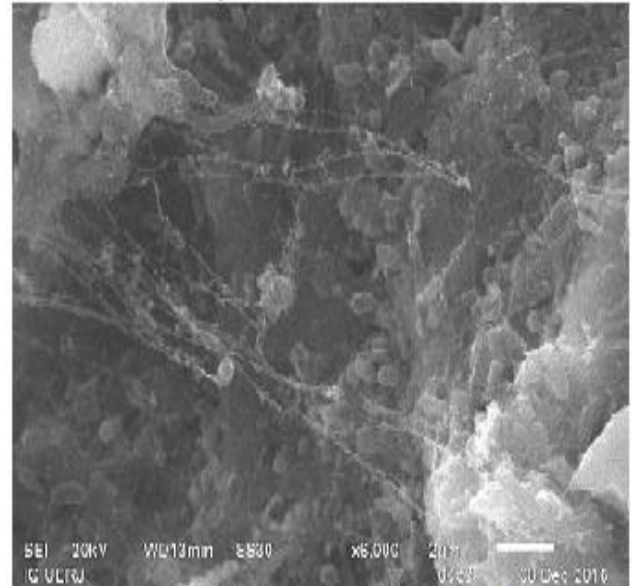
Luva após 90 dias em solo Vide

Fonte: O autor, 2017.

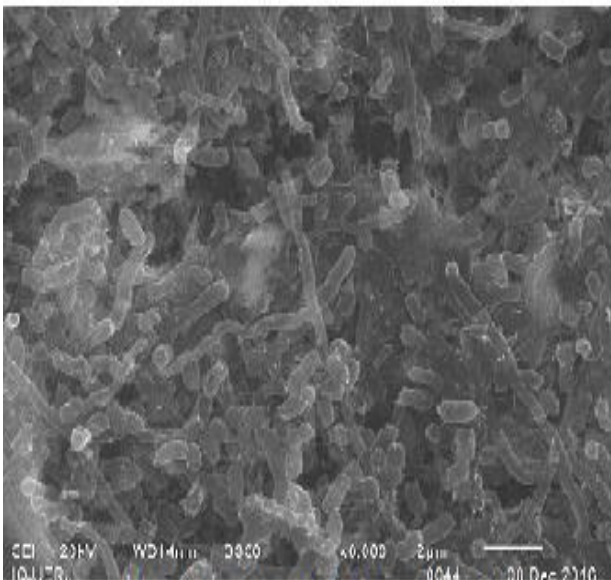
Figura 40 - Morfologia das amostras de películas tratadas para observação de colônias após 90 dias do teste de biodegradação nos diferentes solos



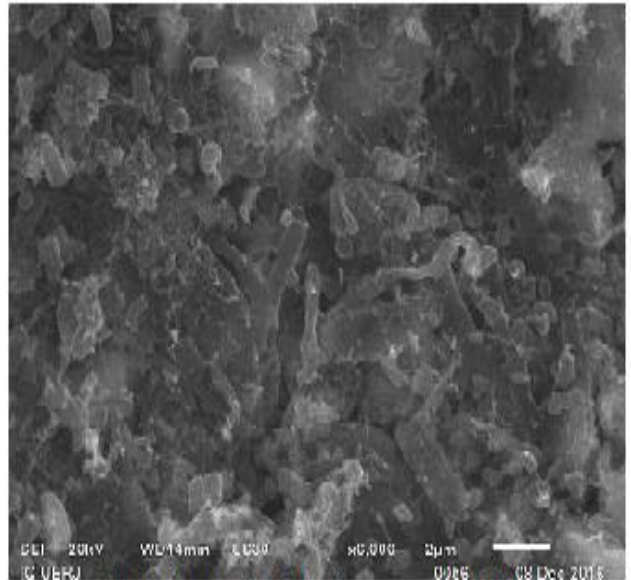
Película após 90 dias em solo 1



Película após 90 dias em solo MP



Película após 90 dias em solo 2



Película após 90 dias em solo Vide

Fonte: O autor, 2016

Em todas as amostras tratadas com glutaraldeído foram observadas colônias de micro-organismos, conforme também foi reportado na literatura. Nos trabalhos de Linos *et al.*<sup>73</sup> e Rose *et al.*<sup>122</sup> A avaliação das micrografias por MEV corroboram o tipo de biodegradação observada nos trabalhos citados, onde a alteração da superfície do material polimérico permite a formação de biofilme, permitindo a degradação microbiana. Por estas observações coloniais, não é possível, ainda identificar possíveis gêneros microbianos. No entanto, fica evidente a ocorrência de formas biológicas esféricas e filamentosas, típicas de ocorrência microbiana.

#### **4.7 Avaliação da ação do consorcio microbiano durante o teste de biodegradação**

Durante o teste de biodegradação das amostras de luvas e películas nos diferentes solos, foram preparadas culturas em meio de cultura pobre em carbono. As amostras desenterradas dos solos durante o teste de biodegradação foram incubadas nessas culturas. Durante todo o tempo do teste de biodegradação foi observado o crescimento microbiano, nos meios pobres em carbono que continham luvas ou películas. Isso demonstra que o consórcio microbiano contido nos solos aderiu a matriz polimérica, e foi capaz de se desenvolver em cultura contendo apenas borracha natural como fonte de carbono.

A aparência das culturas se apresentou semelhante durante todo o ensaio, desta forma a Figura 41, representa a aparência das culturas preparadas.

Figura 41 - Aparência das culturas preparadas com luvas e películas após 45 dias no



Meio pobre em carbono contendo luva de borracha natural como fonte



Meio pobre em carbono contendo película de borracha natural como fonte

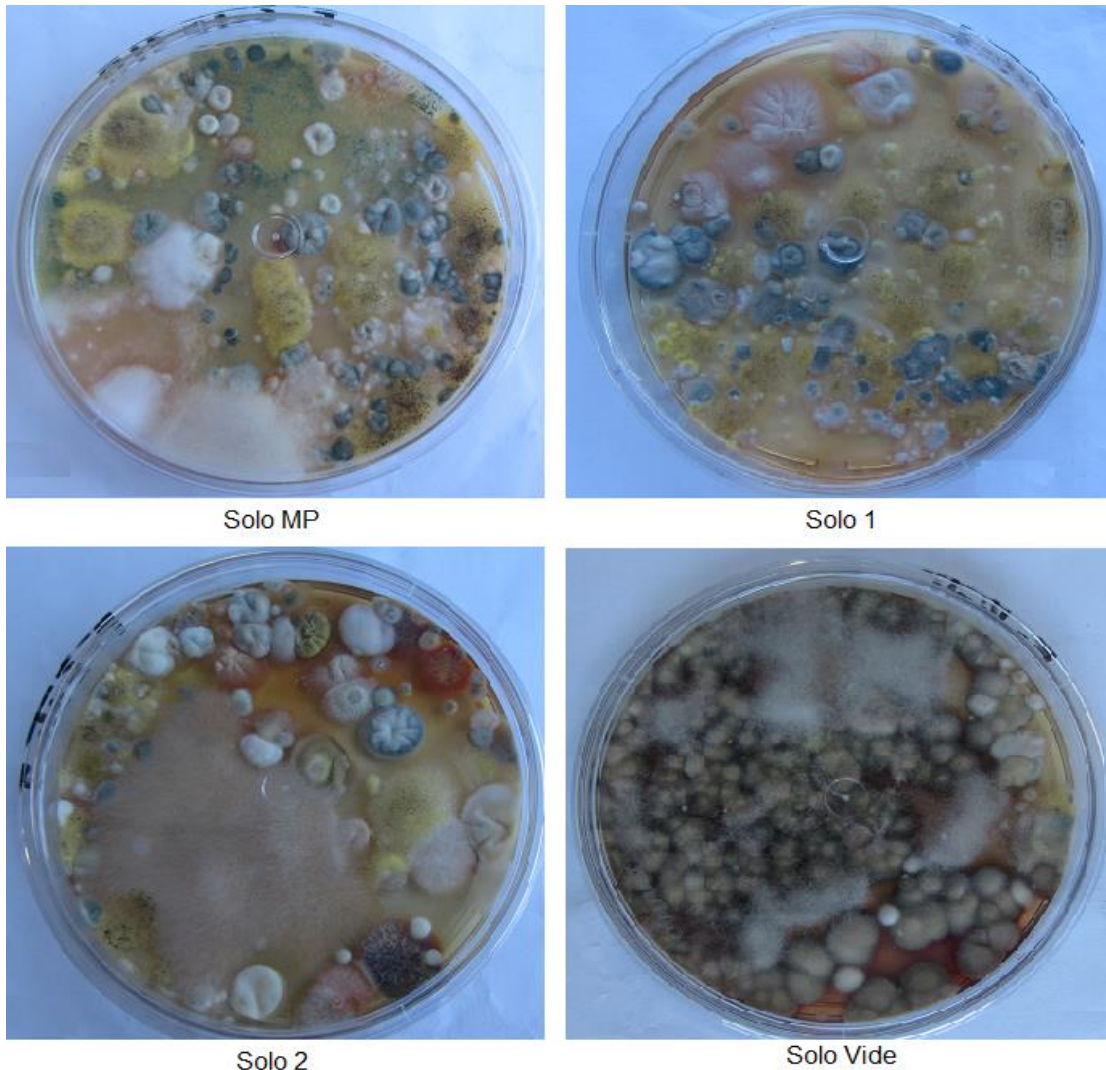
solo 2.

Fonte: O autor, 2017.

#### 4.8 Isolamento dos micro-organismos dos solos

Após o tempo de incubação das placas de Petri contendo o solo diluído em PCA (para crescimento bacteriológico) e Sabouraud (para crescimento fúngico) descrito no item 3.3.14, os meios de cultura contendo PCA não apresentaram crescimento de colônias de bactérias. Foi observado um alto número de colônias nas culturas contendo Ágar-Sabouraud, indicando que o consorcio microbiano dos solos era predominantemente fúngico (Figura 42).

Figura 42 - Placas de Petri resultantes da diluição dos solos, inoculadas em Ágar-Sabouraud

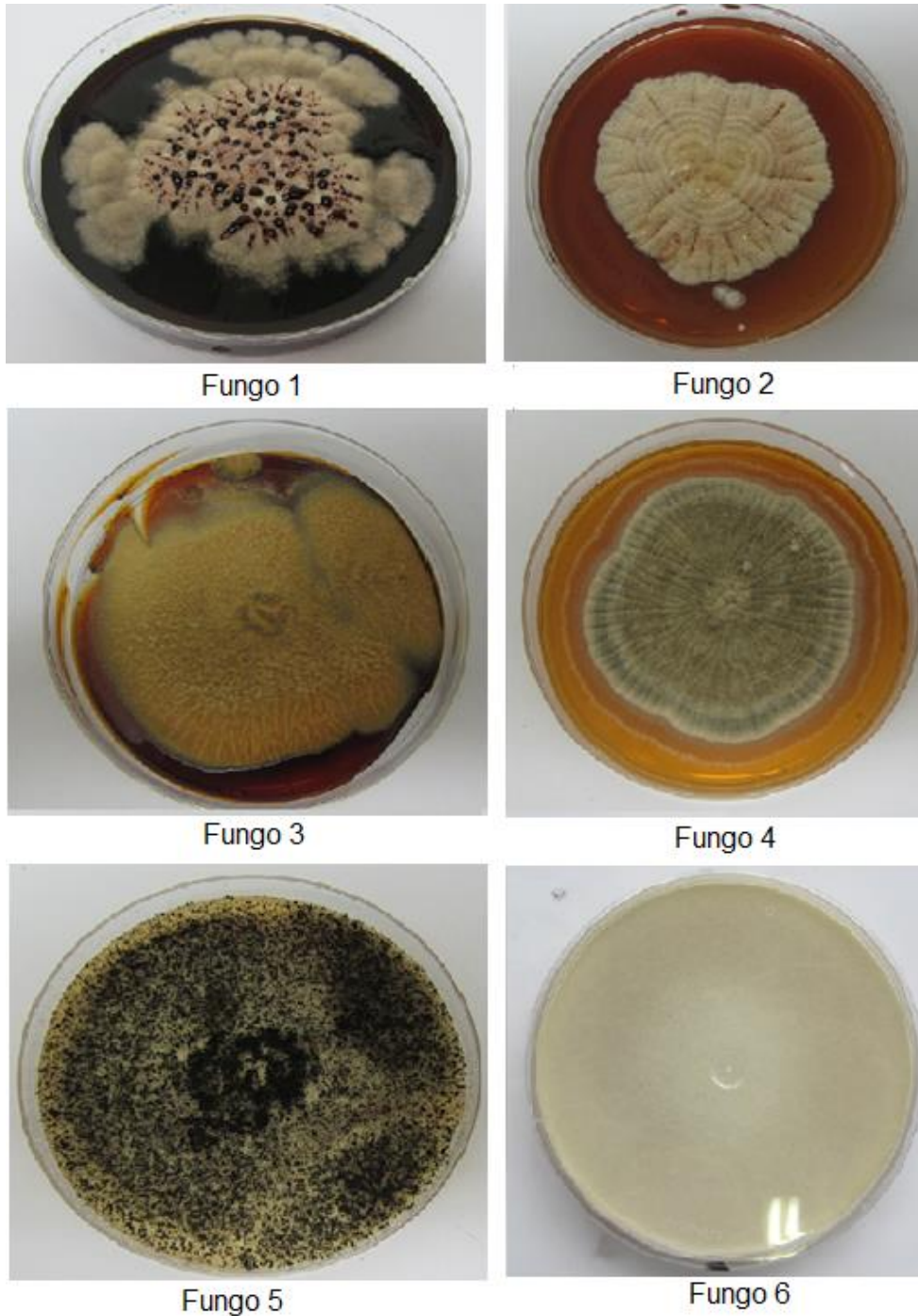


Fonte: O autor, 2016

Para obtenção das culturas isoladas dos fungos, foram realizadas sucessivas transferências para novos meios de cultura. Dessa forma foi possível obter os principais fungos observados em cultura pura, um total de 6 fungos distintos (Figura 43) foram isolados e receberam a manutenção de suas culturas, através de repicagem para novas culturas, durante todo o trabalho para sua preservação.



Figura 43 – Culturas puras de fungos isolados dos solos



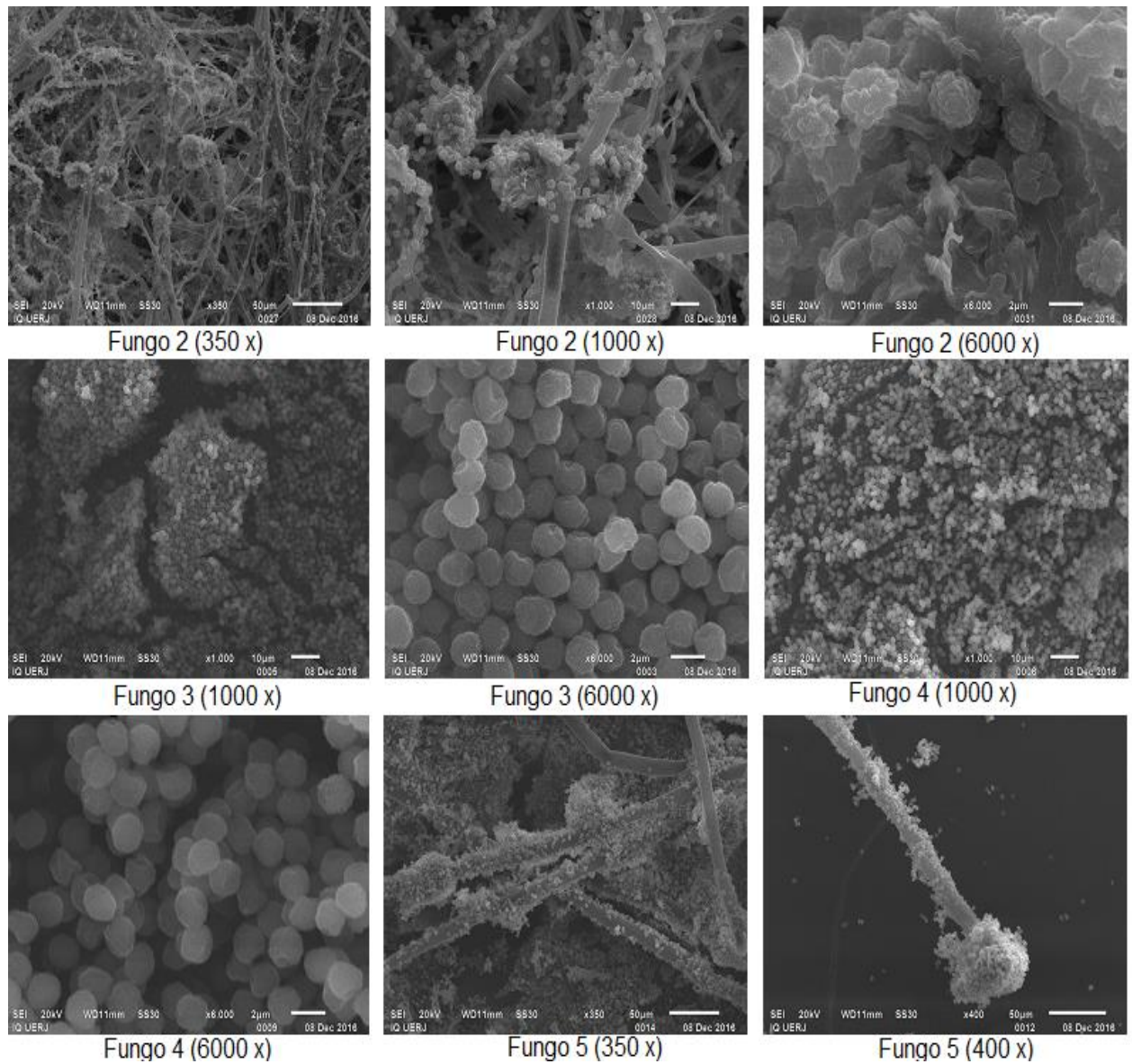
Fonte: O autor, 2017.

Através das culturas puras obtidas a avaliação da ação isolada de cada fungo foi realizada em meio de cultura pobre em carbono.

#### 4.9 Morfologia das culturas isoladas

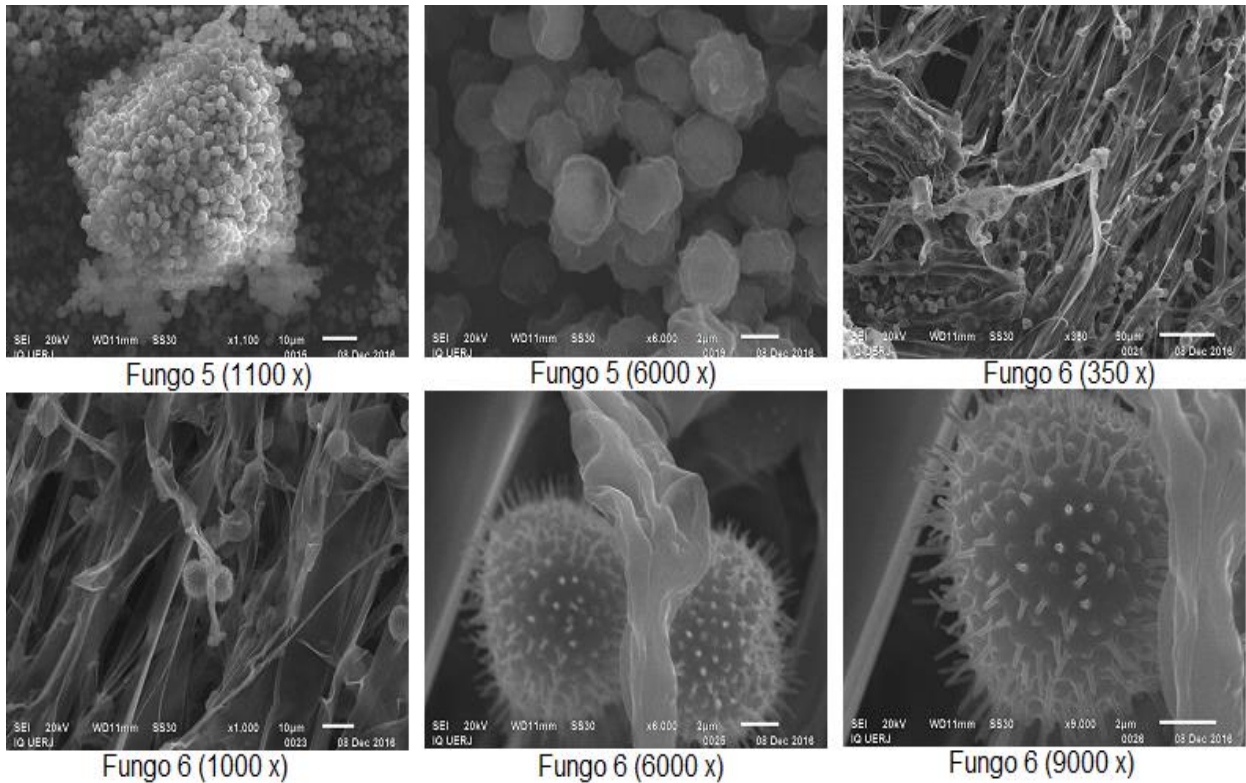
As imagens de SEM que foram obtidas dos fungos isolados, com diferentes aumentos para mostrar melhor os detalhes seguem na Figura 44.

Figura 44 – Imagens de SEM dos fungos isolados



Fonte: O autor, 2016

Figura 45 - Imagens de SEM dos fungos isolados (continuação)



Fonte: O autor, 2017.

A partir das imagens obtidas é possível afirmar que os fungos 3 e 4 são do grupo de fungos unicelulares (formato arredondado e sem hifas, provavelmente leveduras), e os fungos 2, 5 e 6 são do grupo de fungos filamentosos (constituídos de hifas e esporos).<sup>58</sup> Somente com as micrografias de microscopia eletrônica, não foi possível fazer o reconhecimento dos gêneros dos fungos, sendo necessário a realização de teste de DNA para sua determinação. Por motivos técnicos, não foi possível obter imagens por SEM do fungo 1.

#### 4.10 Avaliação da ação dos fungos isolados com luvas e películas como fonte de carbono

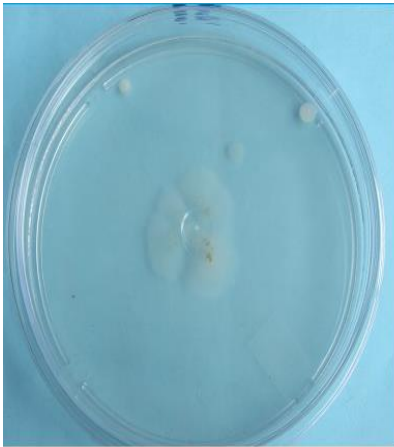
Após a obtenção das culturas puras dos fungos descrita no item 4.7, a inoculação de cada fungo foi feita em meios pobres em carbono contendo as luvas ou películas de látex de borracha natural como fonte de carbono. Para controle, a inoculação dos fungos isolados em placas de Petri contendo apenas o meio pobre em carbono foi realizada. Esses meios foram obtidos conforme descrito na Tabela 2. Após 7 dias de incubação a 23 °C, e o crescimento dos fungos foi avaliado.

As placas de Petri de controle apresentaram crescimento discreto em relação a todos os fungos inoculados. Os meios que continham película como fonte de carbono apresentaram bom crescimento e aderência de fungos sobre as películas para todos os fungos. Já os meios que continham as luvas como fonte de carbono não apresentaram crescimento para quaisquer fungos testados.

Esse fato pode ser atribuído à barreira causada pela vulcanização e atuação das ligações de enxofre como inibidoras do crescimento microbiano, conforme observado por Roy *et al.*<sup>82</sup> Durante os testes para investigação da biodegradação foram observados diversos fatores que indicam a deterioração das luvas após o enterro em solo mesmo sendo vulcanizadas, entre eles podem ser citados a perda de massa, diminuição da resistência mecânica e alterações nos espectros de infravermelho das amostras. Como no solo existe um consorcio microbiano, diversos processos ocorrem em paralelo e contribuem para biodegradação. Já nos testes com meios pobres em carbono a ação isolada de cada fungo foi testada e demonstrou que nenhum dos fungos de forma isolada é potencialmente degradante para o látex de borracha natural vulcanizada.

A Figura 45 representa o crescimento discreto dos fungos nos meios pobres em carbono, o bom crescimento nas películas como fonte de carbono e a ausência de crescimento dos meios contendo as luvas. Esse comportamento foi observado para os 6 fungos isolados.

Figura 46 - Crescimento dos fungo 4 nos diferentes meios pobres em carbono



Meio pobre em carbono



Meio pobre em carbono contendo pelicula



Meio pobre em carbono contendo luva

Fonte: O autor, 2017.

## CONCLUSÃO

Os ensaios de biodegradabilidade nos solos mostraram a degradação causada pela atuação microbiana nos corpos de prova, sendo possível constatar mudanças significativas na morfologia, na estrutura química do polímero com o surgimento de grupos funcionais característicos do processo de biodegradação da borracha natural. Foram observadas ainda reduções da temperatura de início de degradação térmica, da resistência à tração e da massa das amostras.

A borracha natural sem vulcanização (película) apresentou maior suscetibilidade ao ataque microbiano, conseqüentemente, as alterações de massa, resistência térmica e mecânica foram mais intensas do que na borracha natural vulcanizada (luva). Essas ocorrências demonstram que as ligações cruzadas presentes na vulcanização atuam como barreira, retardando a biodegradação da borracha natural por ação de micro-organismos.

Através da análise microbiológica dos solos, foi observada flora microbiana predominantemente fúngica, apresentando uma diversidade de fungos unicelulares e filamentosos.

A presença de micro-organismos aderidos na superfície das amostras foi verificada por SEM, confirmando o processo de biodegradação por ação microbiana.

A partir dos resultados encontrados nas análises das amostras enterradas nos diferentes solos, é possível concluir que a vulcanização é um processo capaz de retardar a ação dos micro-organismos na biodegradação da borracha natural, mas não impediu a sua ocorrência.

## SUGESTÕES

- Identificar os fungos predominantes.
- Produzir cultivos concentrados dos fungos identificados.
- Avaliar a ação dos cultivos isolados para acelerar a biodegradação da borracha natural, sem auxílio do solo.

## REFERÊNCIAS

1. FONG, H.; HARRIS, E. Technology, innovation and health equity. *Bulletin of the World Health Organization*, v. 93, n. 7, p. 438-438, 2015.
2. MOTA, R. P.; DOMINGOS, T.; MARTINS, V. Analysis of genuine saving and potential green net national income: Portugal, 1990–2005. *Ecological Economics*, v. 69, n. 10, p. 1934-1942, 2010.
3. DA LUZ, J. M. R. *et al.* Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable plastic bags by pleurotus ostreatus. *PloSone*, v. 9, n. 11, p. e107438, 2014.
4. LOADMAN, J. *Tears of the tree: the story of rubber-a modern marvel*. Oxford University Press on Demand, 2005.
5. SALOMEZ, M. *et al.* Micro-organisms in latex and natural rubber coagula of *Hevea brasiliensis* and their impact on rubber composition, structure and properties. *Journal of applied microbiology*, v. 117, n. 4, p. 921-929, 2014.
6. SOLDÁ, S. C. *et al.* Undetected surgical glove perforation during emergency procedures. *Revista da Associação Médica Brasileira*, v. 55, n. 5, p. 597-600, 2009.
7. DE PAOLI, M. A. *Degradação e estabilização de polímeros*. São Paulo: Artliber, 2009.
8. WATCHARAKUL, S. *et al.* Biodegradation of a blended starch/natural rubber foam biopolymer and rubber gloves by *Streptomyces coelicolor* CH13. *Electronic Journal of Biotechnology*, v. 15, n. 1, p. 8-8, 2012.
9. BROSSE, J. C. *et al.* Natural rubber: a polymeric hydrocarbon chemistry. *Actualite Chimique*, n. 11-12, p. 45-51, 2002.
10. PREVIATI, R. *et al.* Isolamento e quantificação das populações de bactérias em geral e de Actinomicetos presentes no solo. *Arquivos de Ciências Veterinárias e Zoologia da UNIPAR*, v. 15, n. 2, p. 155-160, 2012.
11. REZENDE, L. A.; ASSIS, L. C. NAHAS, E. Carbon, nitrogen and phosphorus mineralization in two soils amended with distillery yeast. *Bioresource technology*, v. 94, n. 2, p. 159-167, 2004.
12. HESHAM, A. E. L. *et al.* Degradation of natural rubber latex by new *Streptomyces labedae* strain ASU-03 isolated from Egyptian soil. *Microbiology*, v. 84, n. 3, p. 351-358, 2015.
13. HESHAM, A. E. L. *et al.* 16S rRNA gene sequences analysis of *Ficus elastica* rubber latex degrading thermophilic *Bacillus* strain ASU7 isolated from Egypt. *Biodegradation*, v. 23, n. 5, p. 717-724, 2012.



14. WATCHARAKUL, S. *et al.* Biochemical and spectroscopic characterization of purified Latex Clearing Protein (Lcp) from newly isolated rubber degrading *Rhodococcus rhodochrous* strain RPK1 reveals novel properties of Lcp. *BMC microbiology*, v. 16, n. 1, p. 1, 2016.
15. WARNEKE, S. *et al.* Bacterial degradation of poly (trans-1, 4-isoprene)(gutta percha). *Microbiology*, v. 153, n. 2, p. 347-356, 2007.
16. LE COUTEUR, P.; BURRESON, J. *Napoleon's buttons: 17 molecules that changed history*. Penguin, 2004.
17. WANG, Y. *et al.* Preparation and properties of natural rubber/rectorite nanocomposites. *European Polymer Journal*, v. 41, n. 11, p. 2776-2783, 2005.
18. SANTIPANUSOPON, S.; RIYAJAN, S. A. Effect of field natural rubber latex with different ammonia contents and storage period on physical properties of latex concentrate, stability of skim latex and dipped film. *Physics Procedia*, v. 2, n. 1, p. 127-134, 2009.
19. BERTHELOT, K. *et al.* Hevea brasiliensis REF (Hev b 1) and SRPP (Hev b 3): an overview on rubber particle proteins. *Biochimie*, v. 106, p. 1-9, 2014.
20. JAWJIT, W.; PAVASANT, P.; KROEZE, C. Evaluating environmental performance of concentrated latex production in Thailand. *Journal of Cleaner Production*, v. 98, p. 84-91, 2015.
21. RASUTIS, D. *et al.* A sustainability review of domestic rubber from the guayule plant. *Industrial Crops and Products*, v. 70, p. 383-394, 2015.
22. CAPRONI, T. V. *Análise do desenvolvimento da heveicultura internacional: aspectos produtivos e econômicos*. 152 f. Dissertação (mestrado) - Curso de Engenharia de Produção, Programas de Pós-graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
23. NAYANASHREE, G. THIPPESWAMY, B. Natural rubber degradation by laccase and manganese peroxidase enzymes of *Penicillium chrysogenum*. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 12, n. 8, p. 2665-2672, 2015.
24. HERNANDEZ, M. *et al.* Influence of the vulcanization system on the dynamics and structure of natural rubber: Comparative study by means of broadband dielectric spectroscopy and solid-state NMR spectroscopy. *European Polymer Journal*, v. 68, p. 90-103, 2015.
25. MARK, J. E.; ERMAN, B.; ROLAND, M. *The science and technology of rubber*. Academic press, 2013.

26. SILVA, J. D. B. C. K. F. *Avaliação de propriedades de artefatos à base de borracha natural*. 2007. 110 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
27. GRISON, E. C.; BECKER, E. J.; SARTORI, A. F. *Borracha e seus aditivos*. Porto Alegre, RS: Letra e Vida Suliani Editora, 2010.
28. LATHAN, S.; R. *Rubber gloves redux*. Proceedings (Baylor University. Medical Center), v. 24, n. 4, p. 324, 2011.
29. HINRICHSEN, S. L. *Biossegurança e controle de infecções: risco sanitário hospitalar*. Medsi, 2004.
30. DA COSTA, A. L. J. *Boas Práticas em Serviços de Beleza*. Artmed Editora, 2015.
31. SOUZA, A. C. S. *et al.* Descarte de resíduos infectantes: informações demonstradas e ações praticadas por estudantes de enfermagem e medicina. *Revista Eletrônica de Enfermagem*, v. 17, n. 1, p. 124-30, 2015.
32. DE MELLO, D. R. ATO RESOLUÇÃO DA DIRETORIA COLEGIADA-RDC N 5, DE 15 DE FEVEREIRO DE 2008.
33. INMETRO, Instituto Nacional de Metrologia. *Procedimento de fiscalização: luvas cirúrgicas e de procedimento não cirúrgico de borracha natural, borracha sintética e de misturas de borrachas sintéticas*. 2008.
34. PINOTTI, M. M. Z. *et al.* Isolamento de Fungos benéficos de Solo associados ao manejo empregado em Culturas de amora, framboesa e mirtilo no Sul do Brasil. *Revista Brasileira de Agroecologia*, v. 6, n. 1, 2011.
35. WAGG, C. *et al.* Soil biodiversity and soil community composition determine ecosystem multifunctionality. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 111, n. 14, p. 5266-5270, 2014.
36. ZHANG, S. *et al.* Conservation tillage positively influences the microflora and microfauna in the black soil of Northeast China. *Soil and Tillage Research*, v. 149, p. 46-52, 2015.
37. MYERS, R. T. *et al.* Landscape-level patterns of microbial community composition and substrate use in upland forest ecosystems. *Soil Science Society of America Journal*, v. 65, n. 2, p. 359-367, 2001.
38. GRBIĆ, M. L. *et al.* Diversity of microfungi associated with phyllosphere of endemic Serbian plant *Nepeta rtanjensis* Diklić & Milojević. *Brazilian Journal of Botany*, v. 38, n. 3, p. 597-603, 2015.

39. KLAMMER, S. et al. Bacterial community patterns and thermal analyses of composts of various origins. *Waste Management & Research*, v. 26, n. 2, p. 173-187, 2008.
40. NAYAK, B. S. *Microbial population analysis in leachate from simulated solid waste Bioreactors and evaluation of genetic relationships and prevalence of vancomycin resistance among environmental enterococci*. 2009.
41. IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA; ESTATÍSTICA. DEPARTAMENTO DE POPULAÇÃO; *INDICADORES SOCIAIS*. Pesquisa nacional de saneamento básico: 2008. Brasil, 2010.
42. MONTEIRO, V. E. D. et al. Behavior study of MSW in an experimental cell and its correlations with microbiological, physical and chemical aspects. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 11, n. 3, p. 223-230, 2006.
43. SAWAMURA, H. et al. Characterization of microorganisms at different landfill depths using carbon-utilization patterns and 16S rRNA gene based T-RFLP. *Journal of bioscience and bioengineering*, v. 109, n. 2, p. 130-137, 2010.
44. BRASIL. *Plano Nacional de Resíduos Sólidos*. Ministério do Meio Ambiente. Brasília, 2012.
45. STLOUKAL, P. et al. Kinetics and mechanism of the biodegradation of PLA/clay nanocomposites during thermophilic phase of composting process. *Waste Management*, v. 42, p. 31-40, 2015.
46. MISRA, R. V.; ROY, R. N.; HIRAOKA, H. *On-farm composting methods*. Rome, Italy: UN-FAO, 2016.
47. AMERICAN STANDARD TESTING AND METHOD, ASTM G160-12. *Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials by Laboratory Soil Burial*, West Conshohocken, PA, 2012.
48. SHAH, A. A. et al. *Biodegradation of natural and synthetic rubbers: a review*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 83, p. 145-157, 2013.
49. KOLYBABA, M. et al. *Biodegradable polymers: past, present, and future*. In: ASABE/CSBE North Central Intersectional Meeting. American Society of Agricultural and Biological Engineers, p. 1 2006.
50. MOHAN, K. et al. *Microbial deterioration and degradation of polymeric materials*. *Journal of Biochemical Technology*, v. 2, n. 4, p. 210-215, 2011.
51. BERTOLINI, A. C. B. *Biopolymers technology*. Cultura Acadêmica, 2007.

52. BRITO, G. F. et al. *Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes*. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.
53. LUCAS, N. et al. Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques: A review. *Chemosphere*, v. 73, n. 4, p. 429-442, 2008.
54. RIZZARELLI, P.; CARROCCIO, S. Modern mass spectrometry in the characterization and degradation of biodegradable polymers. *Analytica chimica acta*, v. 808, p. 18-43, 2014.
55. LIU, Q. et al. Synthesis, preparation, in vitro degradation, and application of novel degradable bioelastomers: A review. *Progress in polymer science*, v. 37, n. 5, p. 715-765, 2012.
56. MOLLEA, C.; BOSCO, F.; RUGGERI, B. *Fungal biodegradation of naphthalene: microcosms studies*. *Chemosphere*, v. 60, n. 5, p. 636-643, 2005
57. MEHROTRA, R. S.; ANEJA, K. R. *An introduction to mycology*. New Age international, 1990.
58. DEACON, J. W. *Modern Mycology*. 3 ed. United Kingdom: Blackwell Science, 1997. 303 p.
59. OLIVEIRA, S. D.; LEMOS, J. L. S.; BARROS, C. A.; LEITE, S. G. F. Emprego de Fungos Filamentosos na Biorremediação de Solos Contaminados por Petróleo: Estado da Arte. *Série Tecnologia Ambiental*, n. 45. 67 p. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.
60. TERÇARIOLI, G. R.; PALEARI, L. M.; BAGAGLI, E. *O incrível mundo dos fungos*. São Paulo: Editora Unesp, 2010. 125 p.
61. GALVAGNO, M. A.; FORCHIASSIN F. *Fisiologia dos fungos: crescimento, morfologia e diferenciação*. In: ESPOSITO, E; AZEVEDO, J. L. (Orgs) *Fungos: uma introdução à biologia, bioquímica e biotecnologia*. Caxias do Sul: Educs, 2004. Cap. 3. p. 91-122.
62. BENNET, J. W.; WUNCH, K. G.; FAISON, B. D. *Use of Fungi Biodegradation*. In: HURST, C. J. *Manual of Environmental Microbiology*. 2 ed. Washington, D. C.: ASM Press, 2002. Cap 87. p. 960-971.
63. ESPOSITO, E.; AZEVEDO, J. L. *Introdução*. In: ESPOSITO, E; AZEVEDO, J. L. *Fungos: uma introdução à biologia, bioquímica e biotecnologia*. Caxias do Sul: Educs, 2004. Introdução. p. 9-11.
64. PEREIRA, L. T. C.; LEMOS, J. L. S. *Os Fungos Filamentosos, Uma Opção em Estudo para a Biorremediação II*. In: *Jornada de Iniciação Científica – CETEM/MCT*, XI, 2003, Rio de Janeiro. Anais da XI Jornada de Iniciação Científica. Rio de Janeiro: CETEM, 2003. p. 1-11.

65. EL-ENSHASY, H. A. Filamentous fungal cultures: process characteristics, products, and applications. *Bioprocess Value Added Prod Renew Resour New Technol Appl*, v. 9, p. 225-261, 2007.
66. SOARES, I. A. *et al.* Fungos na biorremediação de áreas degradadas. *Arquivos do Instituto Biológico, São Paulo*, v. 78, n. 2, p. 341-350, abr./jun. 2011.
67. MARTIN, C. *Estudo da biodegradabilidade e envelhecimento de filmes de borracha obtidos por processos de vulcanização do látex por radiação induzida de fonte gama*. 2005. Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-Ipen, São Paulo. 2005.
68. HENRIQUES, C. M. P. RESOLUÇÃO RDC Nº 306, DE 7 DE DEZEMBRO DE 2004.
69. HIESSL, S. *et al.* Involvement of two latex-clearing proteins during rubber degradation and insights into the subsequent degradation pathway revealed by the genome sequence of *Gordonia polyisoprenivorans* strain VH2. *Applied and environmental microbiology*, v. 78, n. 8, p. 2874-2887, 2012.
70. AFIQ, M. M.; AZURA, A. R. Effect of sago starch loadings on soil decomposition of Natural Rubber Latex (NRL) composite films mechanical properties. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 85, p. 139-149, 2013.
71. LINOS, A. *et al.* Biodegradation of cis-1, 4-polyisoprene rubbers by distinct actinomycetes: microbial strategies and detailed surface analysis. *Applied and environmental microbiology*, v. 66, n. 4, p. 1639-1645, 2000.
72. LINOS, A. *et al.* A Gram-negative bacterium, identified as *Pseudomonas aeruginosa* AL98, is a potent degrader of natural rubber and synthetic cis-1, 4-polyisoprene. *FEMS Microbiology Letters*, v. 182, n. 1, p. 155-161, 2000
73. VUDJUNG, C. *et al.* Effect of natural rubber contents on biodegradation and water absorption of interpenetrating polymer network (IPN) hydrogel from natural rubber and cassava starch. *Energy Procedia*, v. 56, p. 255-263, 2014.
74. BHATT, R. *et al.* PHA–rubber blends: synthesis, characterization and biodegradation. *Bioresource technology*, v. 99, n. 11, p. 4615-4620, 2008.
75. BEREKAA, M. M. *et al.* Effect of pretreatment of rubber material on its biodegradability by various rubber degrading bacteria. *FEMS microbiology letters*, v. 184, n. 2, p. 199-206, 2000.
76. KANWAL, N. *et al.* Optimization of pH and temperature for degradation of tyre rubber by *Bacillus* sp. strain S10 isolated from sewage sludge. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 103, p. 154-160, 2015.

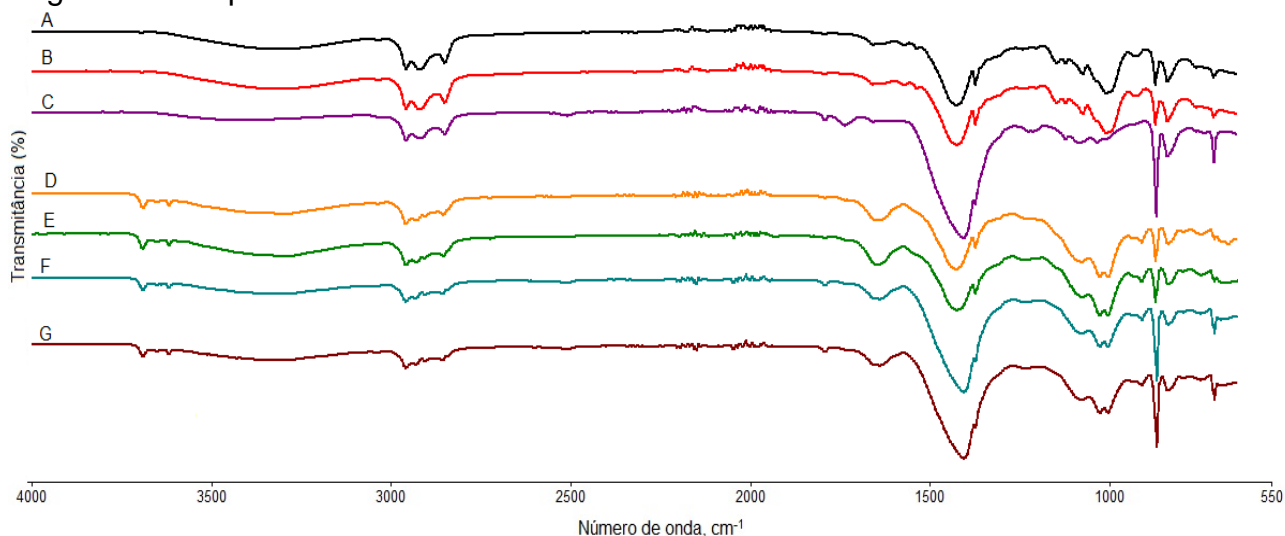
77. WATCHARAKUL, S. *et al.* Biodegradation of a blended starch/natural rubber foam biopolymer and rubber gloves by *Streptomyces coelicolor* CH13. *Electronic Journal of Biotechnology*, v. 15, n. 1, p. 8-8, 2012.
78. SATO, S. *et al.* Microbial scission of sulfide linkages in vulcanized natural rubber by a white rot basidiomycete, *ceriporiopsis s ubvermispora*. *Biomacromolecules*, v. 5, n. 2, p. 511-515, 2004.
79. ISMAIL, M. A.; MOHAMED, N. H.; SHOREIT, A. A. Degradation of *Ficus elastica* rubber latex by *Aspergillus terreus*, *Aspergillus flavus* and *Myceliophthora thermophila*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 78, p. 82-88, 2013.
80. YAO, C. *et al.* Microbial desulfurization of waste latex rubber with *Alicyclobacillus sp.* *Polymer degradation and stability*, v. 98, n. 9, p. 1724-1730, 2013.
81. ALVES, L.; MESQUITA, E.; GÍRIO, F. M. Dessulfurização bacteriana de combustíveis fósseis. *Bol Biotech*, v. 62, p. 3-7, 1999.
82. ROY, R. V. *et al.* Comparative studies on crosslinked and uncrosslinked natural rubber biodegradation by *Pseudomonas sp.* *Bioresource technology*, v. 97, n. 18, p. 2485-2488, 2006.
83. BREDBERG, K. *et al.* Microbial detoxification of waste rubber material by wood-rotting fungi. *Bioresource Technology*, v. 83, n. 3, p. 221-224, 2002
84. GESQUIÈRE, V. *Latex based composite foams*. U.S. Patent n. 9,085,125, 21 jul. 2015.
85. SHIRAKBARI, N. *et al.* Effect of surfactant type and concentration on surfactant migration, surface tension, and adhesion of latex films. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, v. 53, n. 7, p. 1286-1292, 2014.
86. IOST, C. A. R.; RAETANO, C. G. Tensão superficial dinâmica e ângulo de contato de soluções aquosas com surfatantes em superfícies artificiais e naturais. *Engenharia Agrícola*, p. 670-680, 2010.
87. AMERICAN STANDARD TESTING AND METHOD, ASTM D1417-10. *Standard Test Methods for Rubber Latexes Synthetic*, 2010.
88. ROVERE, J. *et al.* Morphological characterization of high impact polystyrene (HIPS). *Polímeros*, v. 18, n. 1, p. 12-19, 2008.
89. POJANAVARAPHAN, T.; MAGARAPHAN, R. *Prevulcanized natural rubber latex/clay aerogel nanocomposites*. *European Polymer Journal*, v. 44, n. 7, p. 1968-1977, 2008.

90. TIELEMANS, M.; ROOSE, P. Study of the rheology of aqueous radiation curable polyurethane dispersions modified with associative thickeners. *Progress in Organic Coatings*, v. 63, n. 2, p. 182-188, 2008.
91. DONATO, D. B. *Método de amostragem e a determinação do teor de umidade da madeira em tora*. 2013. Dissertação (mestrado em Ciências) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2013.
92. AMERICAN STANDARD TESTING AND METHOD, ASTM D412-06. *Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers-Tension*, 2006.
93. CRUZ M. A. *Avaliação da biodegradabilidade de polímeros comerciais pelo método do ambiente marinho simulado*. 2016 106 f. Dissertação (Mestrado em química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.
94. Correia T. R. *Indução da cristalinidade de poli(ácido láctico) e sua influência no processo de biodegradação em solo simulado*. 2016 106 f. Dissertação (Mestrado em química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.
95. LEITE, M. C. A. M.; FURTADO, C. R. G.; COUTO, L. O.; OLIVEIRA, F. L. B. O.; CORREIA, T. R. Avaliação da biodegradação de compósitos de Poli(e-caprolactona) / fibra de coco verde. *Polímeros*, v. 20, p. 339-344, 2010
96. STLOUKAL, P. et al. The influence of a hydrolysis-inhibiting additive on the degradation and biodegradation of PLA and its nanocomposites. *Polymer Testing*, v. 41, p. 124-132, 2015.
97. RUSCHEL, C. F. C. et al. Exploratory analysis applied to attenuated total reflectance Fourier transform infrared (ATR-FTIR) of biodiesel/diesel blends. *Química Nova*, v. 37, n. 5, p. 810-815, 2014.
98. LUCAS, E. F. *Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica*. E-papers, 2001.
99. DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. EdiPUCRS, 2007.
100. WAY, C. et al. Biodegradation of sequentially surface treated lignocellulose reinforced polylactic acid composites: carbon dioxide evolution and morphology. *Polymer degradation and stability*, v. 97, n. 3, p. 430-438, 2012.
101. TAKAHASHI, C.; MUTO, S.; YAMAMOTO, H. A microscopy method for scanning transmission electron microscopy imaging of the antibacterial activity of polymeric nanoparticles on a biofilm with an ionic liquid. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2016.

102. HICKEY, W. J. *et al.* Three-dimensional bright-field scanning transmission electron microscopy elucidate novel nanostructure in microbial biofilms. *Journal of microscopy*, v. 265, n. 1, p. 3-10, 2017.
103. MADIGAN, M. T. *et al.* *Microbiologia de Brock*. 14. ed. Artmed Editora, 2016.
104. PFENNING, L. H.; ABREU, L. M. *Diversity of microfungi in tropical soils. soil biodiversity in amazonian and other brazilian ecosystems*. Wallingford, Oxfordshire, UK, CABI Publishing, v. 1, p. 184-205, 2006.
105. REFARDT, D. *et al.* Morphology, molecular phylogeny, and ecology of Binucleata daphniae ng, n. sp.(Fungi: Microsporidia), a parasite of Daphnia magna Straus, 1820 (Crustacea: Branchiopoda). *Journal of eukaryotic microbiology*, v. 55, n. 5, p. 393-408, 2008.
106. RIPPEL, M. M. *et al.* Borracha natural e nanocompósitos com argila. *Química nova*, 2009.
107. SANGUANSAP, K. *et al.* Composite natural rubber based latex particles: a novel approach. *Polymer*, v. 46, n. 4, p. 1373-1378, 2005.
108. MORTON, M. *Rubber technology*. Springer Science & Business Media, 2013.
109. SASIDHARAN, K. K. *et al.* Room temperature prevulcanization of natural rubber latex using xanthate. *Journal of applied polymer science*, v. 94, n. 3, p. 1164-1174, 2004.
110. KESLAREK, A. J. *Influência da variação dos agentes emulsionantes na heterogeneidade de filmes de látices*. 2002. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2002.
111. MUNIANDY, K.; ISMAIL, H.; OTHMAN, N. Biodegradation, morphological, and ftir study of rattan powder-filled natural rubber composites as a function of filler loading and a silane coupling agent. *BioResources*, v. 7, n. 1, p. 0957-0971, 2012.
112. SILVERSTEIN, R. M. *et al.* Spectrometric identification of organic compounds. John Wiley & Sons, 2014.
113. BESSLER, K. E.; RODRIGUES, L. C. Os polimorfos de carbonato de cálcio-uma síntese fácil de aragonita. *Química Nova*, v. 31, n. 1, p. 178, 2008.
114. BÖKE, H. *et al.* Quantification of CaCO<sub>3</sub>-CaSO<sub>3</sub>·0.5 H<sub>2</sub>O-CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O mixtures by FTIR analysis and its ANN model. *Materials Letters*, v. 58, n. 5, p. 723-726, 2004.

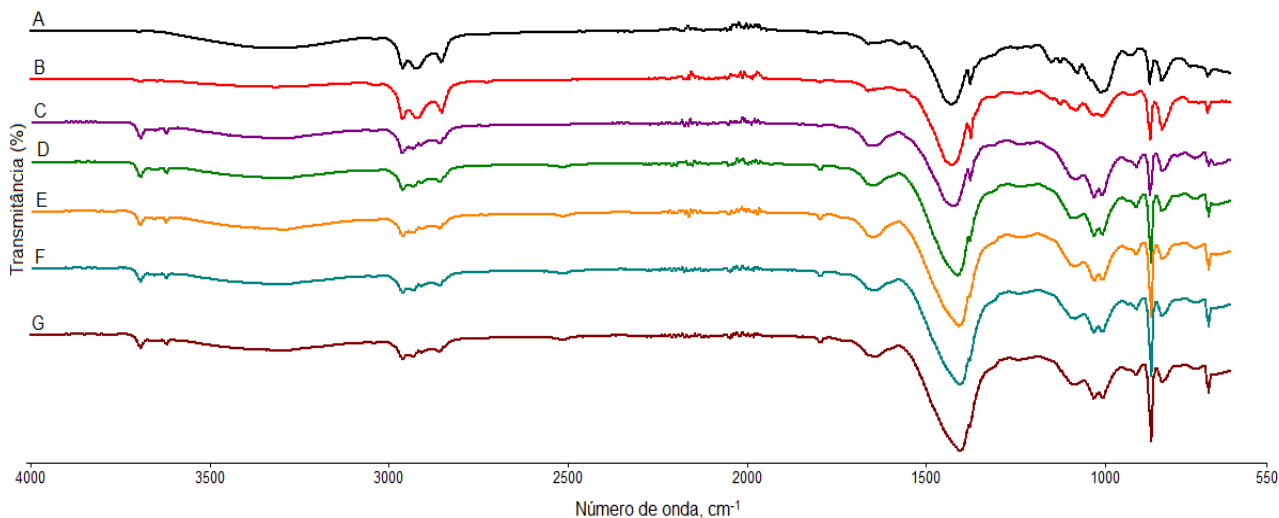


115. FABIAN, D. *et al.* *Steps toward interstellar silicate mineralogy. V. Thermal evolution of amorphous magnesium silicates and silica.* *Astronomy and Astrophysics*, v. 364, p. 282-292, 2000.
116. DE MOARES, S. P.; ROVER, P. A.; GEORGETTI, F. C. D. Risco de talco em luvas cirúrgicas. *Revista de Ciências Médicas*, v. 8, n. 2, 2012.
117. TSUCHII, A.; SUZUKI, T.; TAKEDA, K. Microbial degradation of natural rubber vulcanizates. *Applied and environmental microbiology*, v. 50, n. 4, p. 965-970, 1985.
118. CHERIAN, E.; JAYACHANDRAN, K. *Microbial Degradation of Natural Rubber Latex by a novel Species of Bacillus sp. SBS25 isolated from Soil.* 2010.
119. ROY, R. V. *et al.* Comparative studies on rubber biodegradation through solid-state and submerged fermentation. *Process Biochemistry*, v. 41, n. 1, p. 181-186, 2006.
120. HAPUARACHCHI, S. N. S. *et al.* Biodegradation of natural rubber latex by a novel bacterial species isolated from soil. In: 2016 Moratuwa Engineering Research Conference (MERCOn). IEEE, p. 293-296. 2016.
121. RIPPEL, M. M. *et al.* Borracha natural e nanocompósitos com argila. *Química nova*, 2009.
122. ROSE, K.; STEINBÜCHEL, A. Biodegradation of natural rubber and related compounds: recent insights into a hardly understood catabolic capability of microorganisms. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 71, n. 6, p. 2803-2812, 2005.

**APÊNDICE A- Espectros das luvas após retiradas dos diferentes solos.****Figura 47 – Espectros das luvas de látex de borracha natural retiradas do solo 1**

Legenda: A - Luva antes de enterrar; B - Luva após 15 dias em solo 1; C - Luva após 30 dias em solo 1; D - Luva após 45 dias em solo 1; E - Luva após 60 dias em solo 1; F - Luva após 75 dias em solo 1; G - Luva após 90 dias em solo 1.

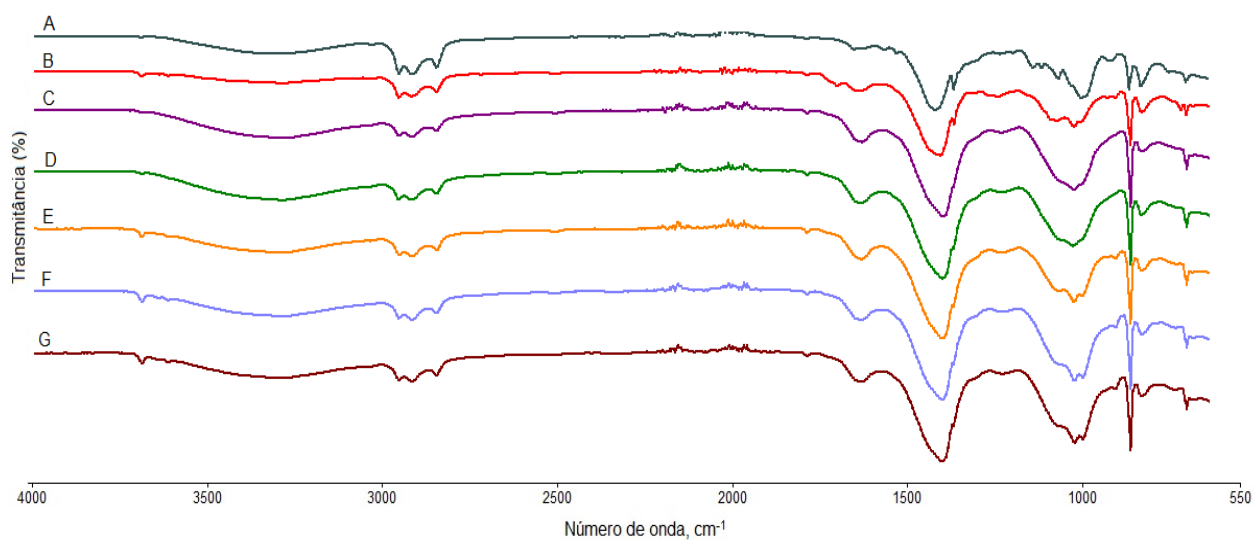
Fonte: O autor, 2017.

**Figura 48 – Espectros das luvas de látex de borracha natural retiradas do solo MP**

Legenda: A - Luva antes de enterrar; B - Luva após 15 dias em solo MP; C - Luva após 30 dias em solo MP; D - Luva após 45 dias em solo MP; E - Luva após 60 dias em solo MP; F - Luva após 75 dias em solo MP; G - Luva após 90 dias em solo MP.

Fonte: O autor, 2017.

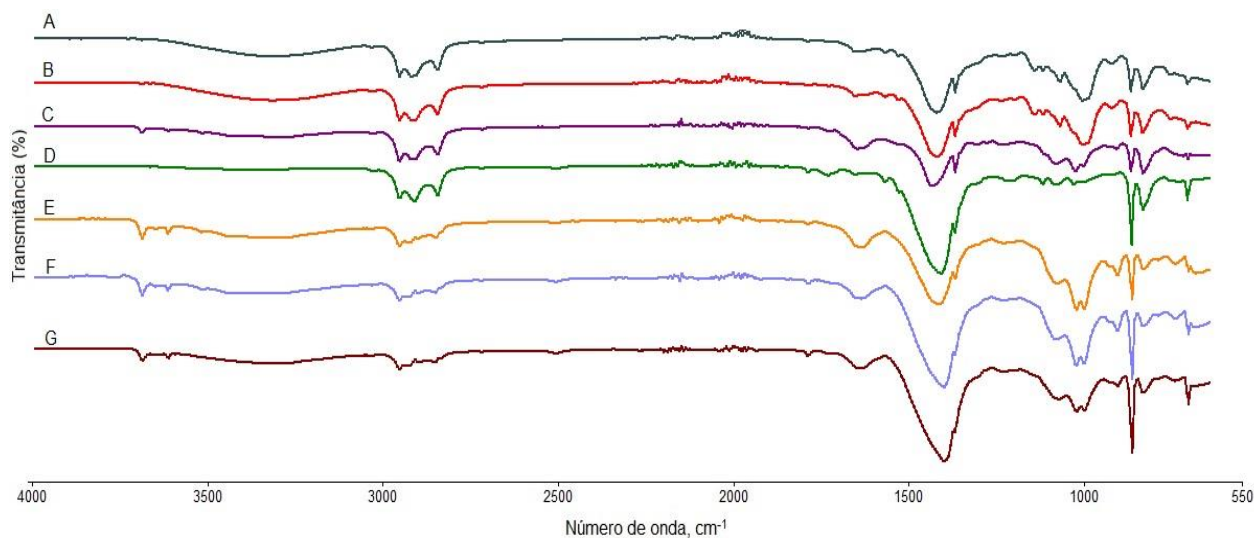
Figura 49 – Espectros das luvas de látex de borracha natural retiradas do solo 2



Legenda: A - Luva antes de enterrar; B - Luva após 15 dias em solo 2; C - Luva após 30 dias em solo 2; D - Luva após 45 dias em solo 2; E - Luva após 60 dias em solo 2; F - Luva após 75 dias em solo 2; G - Luva após 90 dias em solo 2.

Fonte: O autor, 2017.

Figura 50 – Espectros das luvas de látex de borracha natural retiradas do solo Vide

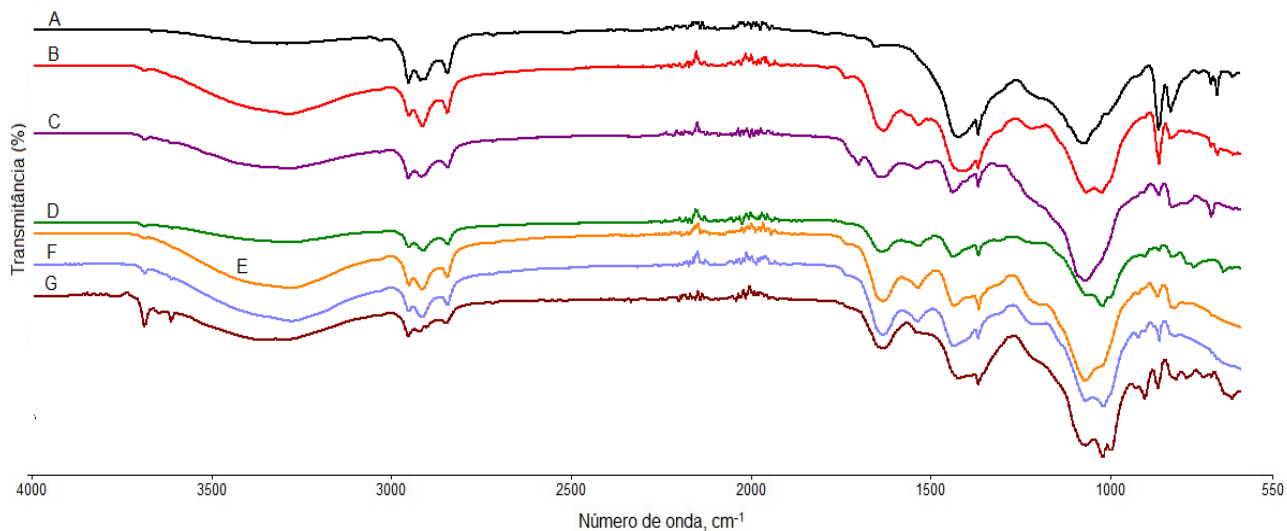


Legenda: A - Luva antes de enterrar; B - Luva após 15 dias em solo Vide; C - Luva após 30 dias em solo Vide; D - Luva após 45 dias em solo Vide; E - Luva após 60 dias em solo Vide; F - Luva após 75 dias em solo Vide; G - Luva após 90 dias em solo Vide.

Fonte: O autor, 2017.

**APÊNDICE B - Espectros das Películas após retiradas dos diferentes solos.**

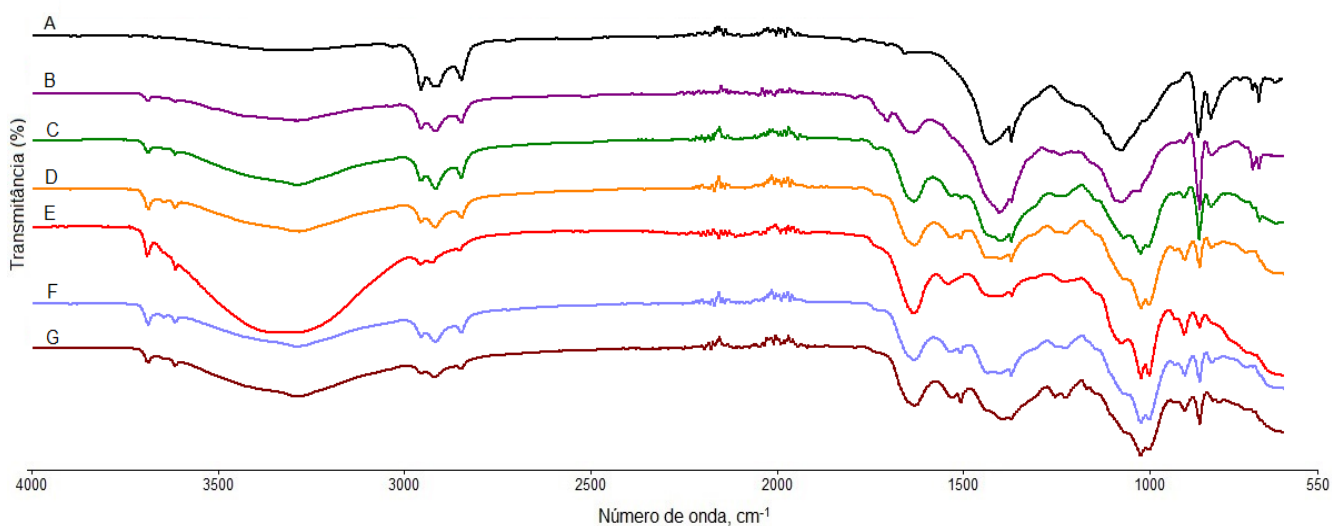
Figura 51 – Espectros das películas de látex de borracha natural retiradas do solo 1



Legenda: A - Película antes de enterrar; B – Película a após 15 dias em solo 1; C - Película após 30 dias em solo 1; D - Película após 45 dias em solo 1; E - Película após 60 dias em solo 1; F - Película após 75 dias em solo 1; G - Película após 90 dias em solo 1.

Fonte: O autor, 2017.

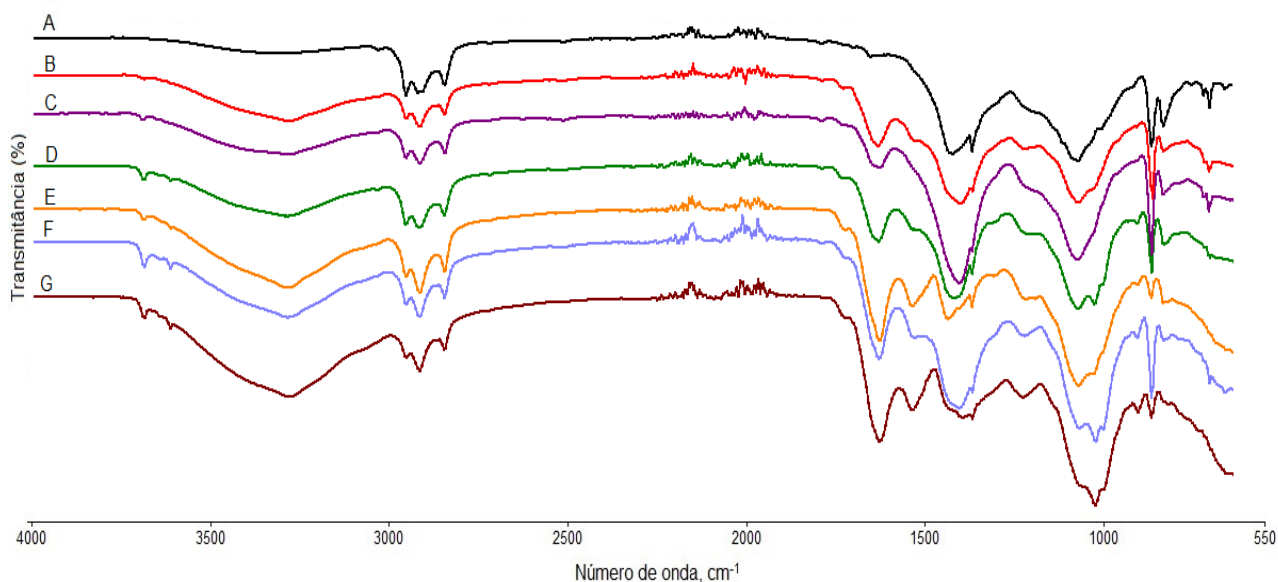
Figura 52 – Espectros das películas de látex de borracha natural retiradas do solo MP



Legenda: A - Película antes de enterrar; B - Película após 15 dias em solo MP; C - Película após 30 dias em solo MP; D - Película após 45 dias em solo MP; E - Película após 60 dias em solo MP; F - Película após 75 dias em solo MP; G - Película após 90 dias em solo MP.

Fonte: O autor, 2017.

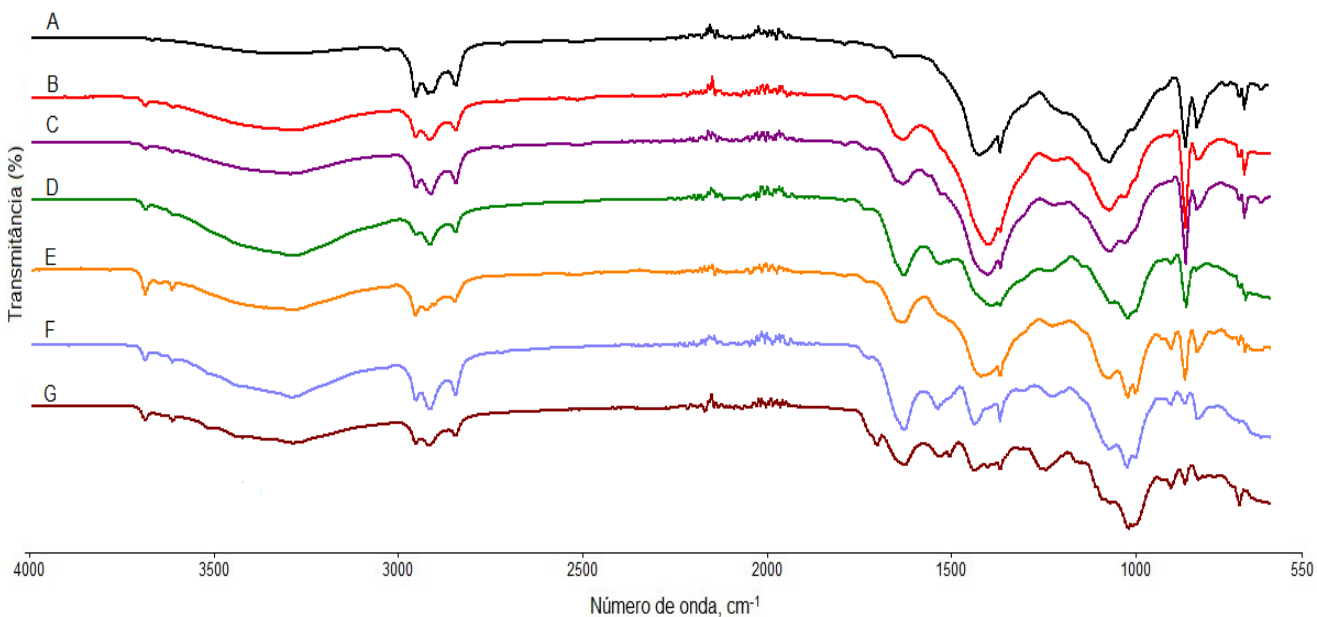
Figura 53 – Espectros das películas de látex de borracha natural retiradas do solo 2



Legenda: A - Película antes de enterrar; B - Película após 15 dias em solo 2; C - Película após 30 dias em solo 2; D - Película após 45 dias em solo 2; E - Película após 60 dias em solo 2; F - Película após 75 dias em solo 2; G - Película após 90 dias em solo 2.

Fonte: O autor, 2017.

Figura 54 – Espectros das películas de látex de borracha natural retiradas do solo Vide



Legenda: A - Película antes de enterrar; B - Película após 15 dias em solo Vide; C - Película após 30 dias em solo Vide; D - Película após 45 dias em solo Vide; E - Película após 60 dias em solo Vide; F - Película após 75 dias em solo Vide; G - Película após 90 dias em solo Vide.

Fonte: O autor, 2017.