



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Daniele Rosendo de Lima

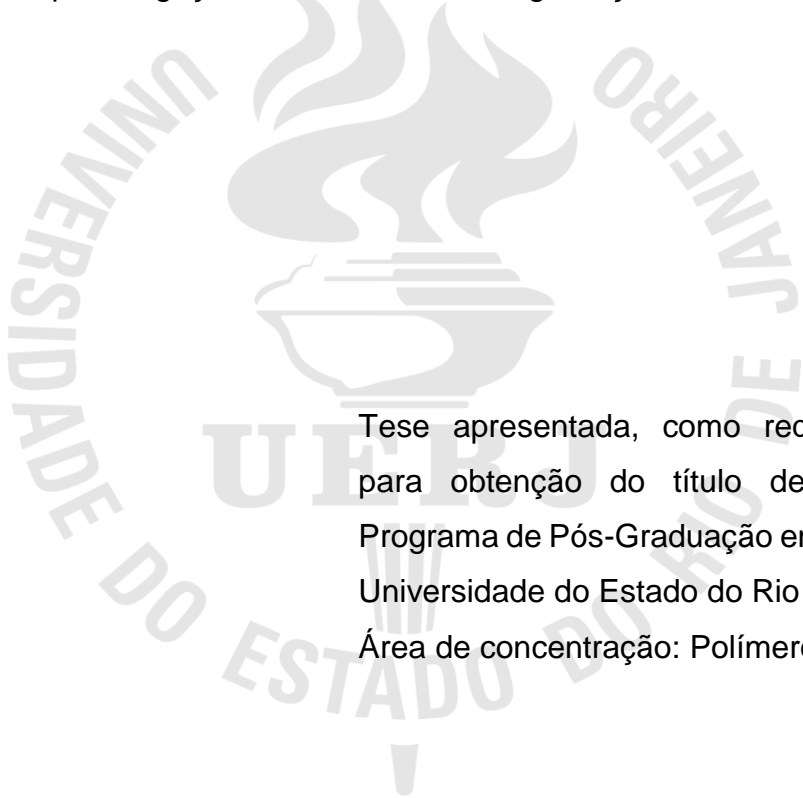
**Influência do tipo de ligações cruzadas na biodegradação da borracha
natural**

Rio de Janeiro

2023

Daniele Rosendo de Lima

Influência do tipo de ligações cruzadas na biodegradação da borracha natural



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

Orientadora: Profa. Dra. Cristina Russi Guimarães Furtado

Coorientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Augusto da Costa

Rio de Janeiro

2023

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

L732 Lima, Daniele Rosendo de.

Influência do tipo de ligações cruzadas na biodegradação da borracha natural. – 2023.
124 f.

Orientador (a): Cristina Russi Guimarães Furtado
Antonio Carlos Augusto da Costa

Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Látex – Teses. 2. Borracha – Teses. 3. Vulcanização – Teses. 4. Biodegradação – Teses. I. Furtado, Cristina Russi Guimarães. II. Costa, Antonio Carlos Augusto da. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 678.4.043

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Daniele Rosendo de Lima

Assinatura

13/07/2023

Data


Daniele Rosendo de Lima

Influência do tipo de ligações cruzadas na biodegradação da borracha natural


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

Aprovada em 31 de março de 2023.


Banca examinadora:

Documento assinado digitalmente
 CRISTINA RUSSI GUIMARAES FURTADO
Data: 07/07/2023 09:34:12-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Cristina Russi Guimarães Furtado (Orientadora)
Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ

Documento assinado digitalmente
 ANTONIO CARLOS AUGUSTO DA COSTA
Data: 01/07/2023 20:28:19-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Antonio Carlos Augusto da Costa (Coorientador)
Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ



Prof. Dr. Alex da Silva Sirqueira
Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ



Profa. Dra. Ana Maria Furtado
Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ



Profa. Dra. Regina Célia Reis Nunes
Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ



Profa. Dra. Viviane Alves Escócio
Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

Rio de Janeiro

2023

AGRADECIMENTOS

À energia e à força maior que me conduziram até aqui, dando a coragem necessária para superar as dificuldades enfrentadas durante a execução desse trabalho.

A todos aqueles que eu amo (e tenho a sorte de serem tantos), palavras não seriam capazes de traduzir a importância de cada gesto de carinho, incentivo e força ao longo desses anos, que não foram nada fáceis. Gratidão por ter ao meu lado tantas pessoas maravilhosas, que querem e fazem de tudo pelo meu bem. Cada um de vocês faz parte disso.

À minha orientadora, Profa. Dra. Cristina Russi e ao meu coorientador Prof. Dr. Antonio Carlos, pela amizade, disponibilidade, paciência e calma para lidarmos com as adversidades encontradas pelo caminho.

Aos professores e demais membros do PPGQ/UERJ pela troca de experiências e aprendizado ao longo dos cursos de mestrado e de doutorado.

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

O que importa se o tempo passou
O que importa se vai demorar
O que importa se o dia chegou
O que importa se nunca virá
O que importa se alguém falou
O que importa se ninguém falar
O que importa é aqui e agora,
Toda hora é hora,
Enquanto eu posso estar.
O que importa é ser aqui e agora,
Toda hora é hora,
Enquanto eu posso estar.

Sou feliz, alegre e forte
Tenho amor e sorte
Aonde quer que eu vá
Sou feliz, alegre e forte
Tenho amor e muita sorte
Aonde quer que eu vá

O que importa se o pneu furou
O que importa é se vai decolar
O que importa se escorregou
O que importa é se levantar
O que importa se a noite esfriou
O que importa é saber amar
O estado contente da mente
Depende somente de acreditar
O estado contente da mente
Depende da gente é só acreditar

Sou feliz, alegre e forte
Tenho amor e sorte
Aonde quer que eu vá
Sou feliz, alegre e forte
Tenho amor e muita sorte
Aonde quer que eu vá

Música: Feliz Alegre e Forte
Compositores: Marisa Monte,
Pretinho da Serrinha, Rachell Luz

RESUMO

LIMA, D. R. Influência do tipo de ligações cruzadas na biodegradação da borracha natural. 2023. 123f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

Esta Tese avaliou a influência do tipo e densidade das ligações cruzadas de enxofre para a biodegradação em solo simulado de filmes de látex de borracha natural. Um planejamento experimental de dois níveis com réplicas no ponto central foi realizado, dois aceleradores e enxofre foram variados para que diferentes sistemas de vulcanização fossem obtidos. Análises reométricas, térmicas, de inchamento e ensaios mecânicos foram realizadas, para avaliação da vulcanização nas diferentes formulações preparadas. A biodegradabilidade foi avaliada através de enterro em solo simulado durante 180 dias. A caracterização das amostras após ensaio para avaliação da biodegradação foi feita através de análise das propriedades físico-mecânicas, morfológicas por meio de microscopia eletrônica de varredura. A estabilidade térmica por meio da análise termogravimétrica e a estrutura química através de espectroscopia na região do infravermelho, além disso alterações visuais e de perda de massa também foram avaliadas. Os resultados mostraram que a biodegradação foi favorecida nos filmes com menor teor de enxofre e contendo maiores concentrações de ligações polissulfídicas, ou em outro caso, na formulação com maior tendência a reversão. Indicando que essas características contribuem para a biodegradabilidade em solo simulado.

Palavras-chave: Filmes de látex. Borracha natural. Sistema de vulcanização. Biodegradação. Ligações de enxofre.

ABSTRACT

LIMA, D. R. Influence of cross-linking type on natural rubber biodegradation. 2023. 123f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

This Thesis evaluated the influence of the type and density of sulfur crosslinks for the biodegradation in simulated soil of natural rubber latex films. A two-level experimental design with replicas at the center point was carried out, two accelerators and sulfur were varied so that different vulcanization systems were obtained. Rheometric, thermal, swelling and mechanical tests were carried out to evaluate vulcanization in the different prepared formulations. Biodegradability was evaluated by burial in simulated soil for 180 days. The characterization of the samples after testing for the evaluation of biodegradation was carried out through the analysis of the physical-mechanical and morphological properties using scanning electron microscopy. The thermal stability through thermogravimetric analysis and the chemical structure through infrared spectroscopy, in addition to visual changes and mass loss were also evaluated. The results showed that biodegradation was favored in films with lower sulfur content and containing higher concentrations of polysulfidic bonds, or in another case, in the formulation with a greater tendency to reversal. Indicating that these characteristics contribute to biodegradability in simulated soil.

Keywords: Latex films. Natural rubber. Vulcanization system. Biodegradation. Sulphur bonds.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura do Poli(cis-1,4-isopreno).....	21
Figura 2 - Foto sangria para obtenção do látex de borracha natural.....	22
Figura 3 - Principais aplicações que utilizam o látex de borracha natural.....	24
Figura 4 - Representação esquemática da estrutura de rede obtida através da cura de elastômeros.....	25
Figura 5 - Tipos de ligações estabelecidas no processo de vulcanização com enxofre e acelerador.....	27
Figura 6 - Representação esquemática da formação de filmes.....	33
Figura 7 - Representação esquemática do ciclo completo de biodegradação de um polímero.....	35
Figura 8 - Imagens obtidas por SEM de resíduo de pneu antes e após a biodegradação por <i>Bacillus</i> sp.....	41
Figura 9 - Metodologia resumida.....	45
Figura 10 - Representação esquemática da curva reométrica.....	49
Figura 11 - Processo de obtenção de filmes e corpos de prova.....	53
Figura 12 - Curvas reométricas das formulações com diferentes sistemas de vulcanização (S/ZDEC/TMTD). (a) teor de enxofre (-1) e ponto central, e (b) teor de enxofre (+1) e um ponto central da amostra.....	60
Figura 13 – Variação do torque (ΔM): (a) Gráfico de Pareto ΔM e (b) Superfície de resposta ΔM em função do S e TMTD com ZDEC no nível (0).....	61
Figura 14 - Gráfico de Pareto e projeção da média para t_{90} (a,d) e t_{S1} (b,c).....	63
Figura 15 - R300: Superfície de contorno em função do TMTD e S para (a) ZDEC:-1 e (b) ZDEC:+1.....	63
Figura 16 - Gráfico de Pareto para a densidade de ligações cruzadas $DLC \times 10^4$, (mol/cm^3).....	65
Figura 17 - DLC: Gráfico das médias marginais e intervalos de confiança 95% ($\times 10^4$, mol/cm^3) para o Enxofre e TMTD.....	65
Figura 18 - Gráfico de Pareto % Mono e Di.....	67
Figura 19 - Concentração da DLC do tipo Mono e Di: Gráfico das médias marginais e intervalos de confiança 95%.....	67
Figura 20 - Perfil de degradação e derivada da perda de massa para a F9.3.....	68

Figura 21 - Variação da taxa de aquecimento logarítmico <i>versus</i> o inverso de temperatura para a determinação da energia de ativação (a) F1, F2, F3, F4 (b) F5, F6, F7, F8, F9.1, F9.2 e (c) F9.3.	69
Figura 22 - Gráfico de dispersão DLC x Ea.....	71
Figura 23 - Ea: (a) Gráfico de Pareto e (b) interação ZDEC e TMTD.....	72
Figura 24 - Gráfico da superfície de contorno da Ea em função do S e ZDEC (a TMTD -1) (b TMTD +1)	73
Figura 25 - Gráfico de Pareto tração na ruptura (TR).....	75
Figura 26 - Aparência das amostras durante o teste de biodegradação em solo simulado.....	76
Figura 27 - Variação da tensão na ruptura durante o teste de biodegradação.....	80
Figura 28 - Gráfico das médias marginais e intervalos de confiança 95% da variação da resistência à tração após trinta dias de enterro.....	81
Figura 29 - Espectros de FTIR obtidos durante o teste de biodegradação de F1	82
Figura 30 - Espectros de FTIR obtidos antes e após o teste de biodegradação de F2, F3 e F4.....	83
Figura 31 - Espectros de FTIR obtidos antes e após o teste de biodegradação de F5, F6, F7 e F8.....	84
Figura 32 - Espectros de FTIR obtidos antes e após o teste de biodegradação de F9.1, F9.2 e F9.3	84
Figura 33 - Médias marginais e intervalos de confiança 95% da variação das razões entre as alturas das bandas 1635/835 após 180 dias de enterro.....	85
Figura 34 - Morfologia da superfície das amostras (a) F1, (b)F8 e (c) F9.1 antes do ensaio de biodegradação no aumento de 140X.....	86
Figura 35 - Figura 35 - Morfologia de F1, F2 e F3 após 180 dias de enterro com 140X de aumento; Morfologia de F1, F2 e F3 após 180 dias de enterro e tratamento para fixação de micro-organismos com 3500X de aumento.....	87
Figura 36 - Morfologia de F3, F4 e F5 após 180 dias de enterro com 140X de aumento; Morfologia de F3, F4 e F5 após 180 dias de enterro e tratamento para fixação de micro-organismos com 3500X de aumento	88
Figura 37 - Morfologia de F6, F7 e F8 após 180 dias de enterro com 140X de aumento; Morfologia de F6, F7 e F8 após 180 dias de enterro e tratamento para fixação de micro-organismos com 3500X de aumento	89

Figura 38 - Morfologia de F9.1, F9.2 e F9.3 após 180 dias de enterro com 140X de aumento; Morfologia de F9.1, F9.2 e F9.3 após 180 dias de enterro e tratamento para fixação de micro-organismos com 3500X de aumento.....	90
Figura 39 - Derivada da perda de massa das amostras F1 a F4 nos tempos de 90 e 180 dias e da amostra F9.1 no tempo de zero	92
Figura 40 - Derivada da perda de massa das amostras F5 a F8 nos tempos de 90 e 180 dias e da amostra F9.2 no tempo de zero	92
Figura 41 - Derivada da perda de massa das amostras F9.1 a F9.3 nos tempos de 90 e 180 dias e da amostra F9.3 no tempo de zero	93
Figura 42 - Projeção das médias marginais e intervalos de confiança 95% da massa perdida na faixa de temperatura de 150-325°C após 150 dias de enterro em solo simulado para a interação S e ZDEC.	94
Figura 43 - Gráfico da perda de massa das amostras ao longo do tempo do ensaio de biodegradação em solo simulado.....	96
Figura 44 - Médias marginais e intervalos de confiança 95% da perda de massa após 150 dias de enterro em solo simulado em função do S e do ZDEC	96
Figura 45 - Gráfico das médias marginais e intervalos de confiança 95% sem TMTD para (a) densidade de ligações cruzadas, (b) % modo e di e (c) perda de tensão na ruptura após 30 dias de enterro em função do S e do ZDEC.....	98
Figura 46 - Gráfico das médias marginais e intervalos de confiança 95% com TMTD para (a) densidade de ligações cruzadas, (b) % modo e di e (c) perda de tensão na ruptura após 30 dias de enterro em função do S e do ZDEC.....	99
Figura 47 - Espectros de FTIR de F2 após teste de biodegradabilidade em solo simulado.....	113
Figura 48 - Espectros de FTIR de F3 após teste de biodegradabilidade em solo simulado.....	113
Figura 49 - Espectros de FTIR de F4 após teste de biodegradabilidade em solo simulado.....	114
Figura 50 - Espectros de FTIR de F5 após teste de biodegradabilidade em solo simulado.....	114
Figura 51 - Espectros de FTIR de F6 após teste de biodegradabilidade em solo simulado.....	115
Figura 52 - Espectros de FTIR de F7 após teste de biodegradabilidade em solo simulado.....	115

Figura 53 - Espectros de FTIR de F8 após teste de biodegradabilidade em solo simulado.....	116
Figura 54 - Espectros de FTIR de F9.1 após teste de biodegradabilidade em solo simulado.....	116
Figura 55 - Espectros de FTIR de F9.2 após teste de biodegradabilidade em solo simulado.....	117
Figura 56 - Espectros de FTIR de F9.3 após teste de biodegradabilidade em solo simulado.....	117
Figura 57 – Derivadas da perda de massa de F1 após teste de biodegradabilidade em solo simulado	118
Figura 58 - Derivada da perda de massa de F2 após teste de biodegradabilidade em solo simulado	118
Figura 59 – Derivadas da perda de massa de F3 após teste de biodegradabilidade em solo simulado	119
Figura 60 - Derivada da perda de massa de F4 após teste de biodegradabilidade em solo simulado	119
Figura 61 – Derivadas da perda de massa de F5 após teste de biodegradabilidade em solo simulado	120
Figura 62 - Derivada da perda de massa de F6 após teste de biodegradabilidade em solo simulado	120
Figura 63 – Derivadas da perda de massa de F7 após teste de biodegradabilidade em solo simulado	121
Figura 64 - Derivada da perda de massa de F8 após teste de biodegradabilidade em solo simulado	121
Figura 65 – Derivadas da perda de massa de F9.1 após teste de biodegradabilidade em solo simulado	122
Figura 66 - Derivada da perda de massa de F9.2 após teste de biodegradabilidade em solo simulado	122
Figura 67 – Derivadas da perda de massa de F9.3 após teste de biodegradabilidade em solo simulado	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fontes de látex de borracha natural ³⁸	21
Tabela 2 - Energia de ligação nos diferentes tipos de ligação cruzadas nos elastômeros.....	26
Tabela 3 - Composição dos sistemas de vulcanização CONV, SEV e EV.....	29
Tabela 4 - Planejamento experimental ($2^3 + 3$) para as formulações de NRL.....	47
Tabela 5 - Resultados de sólidos totais e pH do látex e ingredientes do sistema de vulcanização.....	59
Tabela 6 - Características reométricas das amostras	60
Tabela 7 - Valores Razão A/S, sistema de cura e densidade de ligações cruzadas das formulações.....	64
Tabela 8 - Valores Razão A/S, sistema de cura e concentração de ligações Mono e Di	66
Tabela 9 - Valores Razão A/S, sistema de cura e E_a das formulações obtidas.....	69
Tabela 10 - Resultados da análise de tensão <i>Versus</i> Deformação.....	74
Tabela 11 - Perda de massa das amostras ao longo do teste de biodegradação em solo simulado	95
Tabela 12 - Resultados obtidos nos ensaios de resistência à tração, perda de massa	97

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	15
1.	OBJETIVOS	17
1.1	Objetivo geral	17
1.2	Objetivos específicos	17
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	Borracha	18
2.2	Borracha natural	19
2.3	Látex de borracha natural (NRL)	20
2.4	Cura dos elastômeros	25
2.5	Preparo de formulações de látex de borracha natural	29
2.6	Fabricação de produtos de látex	32
2.7	Polímeros biodegradáveis	34
2.8	Biodegradação em solo	36
2.9	Biodegradação da borracha natural	38
3	MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1	Equipamentos	43
3.2	Materiais	44
3.3	Métodos	44
3.3.1	<u>Caracterização do látex de borracha natural e das dispersões de S, ZnO, ZDEC e TMTD</u>	46
3.3.1.1	Determinação do teor de sólidos totais	46
3.3.1.2	Determinação do pH.....	46
3.3.2	<u>Preparo das formulações</u>	47
3.3.3	<u>Caracterização reométrica</u>	48
3.3.4	<u>Preparo de corpos de prova vulcanizados</u>	49
3.3.5	<u>Densidade de ligações cruzadas</u>	49
3.3.6	<u>Determinação da concentração dos tipos de ligações sulfídicas</u>	50
3.3.7	<u>Comportamento térmico, energia de ativação e previsão de vida útil</u>	50
3.3.8	<u>Preparação dos filmes de látex de borracha natural</u>	52
3.3.9	<u>Propriedades mecânicas</u>	53
3.3.10	<u>Preparação do solo simulado</u>	53

3.3.11	<u>Avaliação da biodegradabilidade das amostras em solo simulado</u>	54
3.3.12	<u>Caracterização das amostras após teste de biodegradabilidade em solo simulado</u>	55
3.3.12.1	Ensaio de resistência à tração.....	55
3.3.12.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada em Fourier (FTIR).....	56
3.3.12.3	Análise termogravimétrica (TGA)	56
3.3.12.4	Análise morfológica – Microscopia eletrônica de varredura	57
3.3.12.5	Colônias aderidas a superfície dos filmes de NRL	57
3.3.12.6	Perda de massa	58
3.3.13	<u>Análise Estatística</u>	58
4	RESULTADOS	59
4.1	Caracterização do látex de borracha natural e das dispersões de S, ZnO, ZDEC e TMTD	59
4.2	Caracterização reométrica	59
4.3	Densidade de ligações cruzadas	64
4.4	Determinação do tipo das ligações cruzadas	66
4.5	Energia de ativação	68
4.6	Propriedades mecânicas	74
4.7	Caracterização das amostras após teste de biodegradação em solo simulado	75
4.7.1	<u>Alterações visuais após teste de biodegradação em solo simulado</u>	75
4.7.2	<u>Resistência à tração após teste de biodegradação em solo simulado</u>	80
4.7.3	<u>Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)</u>	81
4.7.4	<u>Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)</u>	86
4.7.5	<u>Análise termogravimétrica (TGA)</u>	91
4.7.6	<u>Perda de massa</u>	94
4.8	Considerações finais	97
	CONCLUSÃO	100
	REFERÊNCIAS	101
	APÊNDICE A – Espectros de FTIR nos tempos de enterro de 30-150 dias	113
	APÊNDICE B – Espectros de FTIR nos tempos de enterro de 30-150 dias	114

APÊNDICE C – Espectros de FTIR nos tempos de enterro de 30-150 dias.....	115
APÊNDICE D – Espectros de FTIR nos tempos de enterro de 30-150 dias	116
APÊNDICE E – Espectros de FTIR nos tempos de enterro de 30-150 dias	117
APÊNDICE F – Derivada da perda de massa nos tempos de enterro de 0-60 e 120-150 dias.....	118
APÊNDICE G – Derivada da perda de massa nos tempos de enterro de 0-60 e 120-150 dias.....	119
APÊNDICE H – Derivada da perda de massa nos tempos de enterro de 0-60 e 120-150 dias.....	120
APÊNDICE I – Derivada da perda de massa nos tempos de enterro de 0-60 e 120-150 dias.....	121
APÊNDICE J – Derivada da perda de massa nos tempos de enterro de 0-60 e 120-150 dias.....	122
APÊNDICE K – Derivada da perda de massa nos tempos de enterro de 0-60 e 120-150 dias.....	123

INTRODUÇÃO

Dentre os recursos naturais de maior importância para a sociedade moderna, a borracha natural (NR) está classificada entre os dez de maior destaque.¹ 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.² Vale ressaltar que, além das excelentes propriedades mecânicas, a borracha natural é proveniente de fonte renovável. O crescente apelo para a utilização de materiais renováveis faz do uso da NR, quando possível, mais vantajoso frente às sintéticas.³ Este polímero tem ampla utilização industrial, destacando-se na fabricação de pneus, espumas, calçados, artefatos automobilísticos, aeronáuticos, hospitalares entre outros.⁴ Além de também ser matéria prima indispensável para a produção de materiais de paredes finas que atuam como barreira de proteção biológica, como por exemplo, preservativos, luvas e lençóis endodônticos.^{5,6}

A NR estando na forma sólida ou na forma líquida, látex, recebe a adição de aditivos que sob o efeito da temperatura levam à formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. A cura com enxofre (S) é o processo mais utilizado para que as propriedades elásticas da NR sejam obtidas. Este processo é conhecido como vulcanização.⁷⁻¹⁰ A densidade e também o tipo de ligação cruzada formada afetam diretamente as propriedades mecânicas da NR. Apesar da ampla utilização da NR em sua forma líquida na fabricação de produtos diversos, há pouca informação técnica sobre o processo de vulcanização e indicação das ligações formadas, e também, do efeito sobre as propriedades mecânicas dos produtos que são obtidos através de filmes de látex de borracha natural (NRL). Nos últimos anos, pesquisas foram realizadas para investigar novos componentes que possam ser usados nas formulações de NRL vulcanizados e também a incorporação de nano cargas nessas formulações.¹¹⁻¹⁵

Embora o NRL seja um biopolímero que se decompõe naturalmente no meio ambiente, a degradação microbiana torna-se lenta após a cura com S, criando um problema de acúmulo de resíduos à medida que a indústria do NRL se expande.¹⁶ Como a maioria dos artefatos de NRL são itens de uso único, uma grande quantidade

de resíduos é gerada. Além disso, estima-se que 15% dos materiais de paredes finas sejam descartados nas fábricas por não atenderem às especificações para comercialização.¹⁷ O surgimento da COVID-19 agravou ainda mais esse problema de resíduos, luvas descartáveis foram usadas mais do que nunca, e esses dispositivos, que antes eram usados quase exclusivamente por profissionais de saúde, tornaram-se comuns na sociedade, e esse comportamento provavelmente persistirá após a pandemia.¹⁸ Com a ampla utilização do NRL, o crescimento de estudos sobre a biodegradação da borracha natural é notável. Como a maioria dos produtos de NRL acabam em aterros sanitários^{19,20}, os estudos de biodegradação são de interesse público e podem fornecer uma alternativa sustentável para superar o desafio de gerenciar os resíduos gerados na produção e após o uso de materiais de NRL de paredes finas.^{21,22}

Os micro-organismos presentes nos locais de descarte de NRL são altamente adaptáveis ao meio, podendo secretar enzimas que atuam no substrato, causando a quebra da cadeia em segmentos menores. A disponibilidade de água, temperatura, presença de oxigênio, minerais, pH e fonte de energia são fatores que influenciam o crescimento de microrganismos.²³ A biodegradação ocorre quando materiais poliméricos entram em contato com o meio ambiente, contendo microrganismos que podem degradar naturalmente esses materiais em produtos mais simples como CO₂ e H₂O.²³ A literatura disponível concentra-se na avaliação da biodegradação do NRL por culturas isoladas ou na preparação de materiais contendo aditivos biodegradáveis.^{5,24-27} No entanto, nenhuma informação está atualmente disponível sobre o efeito do tipo de ligação cruzada de enxofre na biodegradação de NRL.

Considerando a importância dos materiais de paredes finas de NRL principalmente para a obtenção de barreiras biológicas, e o crescente apelo voltado para a biorremediação de resíduos. Este trabalho avaliou a influência do tipo e concentração das ligações cruzadas de enxofre nas propriedades mecânicas e no processo de biodegradação em solo simulado de filmes de látex de borracha natural.

1. OBJETIVOS

1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desta Tese foi avaliar a influência do tipo e do teor de ligações cruzadas para a biodegradação em solo de filmes de paredes finas preparados com látex de borracha natural.

1.2 Objetivos Específicos

- Investigar a biodegradação de filmes de látex borracha natural produzidos com sistemas de cura variados, tendo o enxofre como agente de cura, dietilditiocarbamato de zinco (ZDEC) e dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD) como os aceleradores.
- Caracterizar a densidade e tipo ligações cruzadas presente nos filmes.
- Avaliar a biodegradação dos filmes em solo simulado através da observação de alterações de suas características mecânicas e de sua estrutura química.
- Estudar se a predominância dos diferentes tipos de ligações cruzadas, mono e di ou polissulfídicas exercem efeito na biodegradação do látex de borracha natural em solo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Borracha

Os polímeros são divididos em classes de acordo com o comportamento mecânico. São classificadas como elastômeros as macromoléculas que possuem a capacidade de suportar altas deformações e retornar a sua forma original ao cessar a tensão aplicada. As borrachas são elastômeros com grande interesse industrial devido ao seu excelente comportamento elástico.²⁸

As borrachas são formadas por um conjunto de moléculas com cadeias longas, que quando estão livres de qualquer tensão se encontram emaranhadas com conformação aleatória. Quando alguma tensão é aplicada, as moléculas adquirem um pouco de organização e passam a ter conformação mais orientada. A partir do momento em que a tensão é retirada, as cadeias retornam à conformação original (aleatória). Essa é a característica que confere a elasticidade muito apreciada nesses materiais.²⁹

A utilização da borracha é bastante diversificada, sendo empregada como matéria-prima na fabricação de inúmeros produtos. Normalmente ela é usada quando a aplicação é submetida a tensões prolongadas ou cíclicas, como em *o-rings*, mangueiras, bandas de rodagem, solados, palmilhas, luvas, correias transportadoras, entre outros materiais.³⁰

A produção mundial de borracha cresceu 15% no primeiro trimestre de 2021, desde os anos 2000, o consumo de borracha deu um salto e apresentou crescimento de aproximadamente 50%.³¹⁻³³ Este fato, está diretamente relacionado a produção de veículos, que entre 2010 e 2017 aumentou cerca de 25%. Nos países em desenvolvimento, a venda de automóveis segue em ascensão, e projeções futuras indicam que a demanda mundial de borracha continuará em crescimento, principalmente para utilização na fabricação de pneus.^{32,33}

A borracha pode ser classificada quanto a sua origem, em dois tipos: natural e sintética. Atualmente, a borracha sintética é a mais consumida em escala mundial, tendo maior destaque a borracha de butadieno-estireno e a de polibutadieno que são muito empregadas na produção de pneus. Ainda assim a borracha natural apresenta

grande importância para economia, sendo responsável por mais de 40% do consumo mundial.^{32,33}

2.2 Borracha natural

Povos de civilizações antigas como os Olmecas (conhecidos como “povo da borracha”) já faziam uso da borracha natural. Evidências de sua utilização foram encontradas por arqueólogos ao explorarem uma região de sepultamento no México, em que diversas bolas de borracha foram achadas junto a outros objetos que eram oferecidos as divindades. Com base em testes de carbono 14, a esfera mais antiga foi datada em 1600 anos A.C.³⁴

A capacidade de saltar que as bolas de borracha possuíam levaram os Olmecas a acreditar que a substância funcionava como receptora de energia. Essas bolas eram consideradas símbolos da principal fonte de energia da humanidade, o sol. Para o povo Maia, a borracha armazenava energia e tinha papel de destaque em sua mitologia, sendo usada na preparação de bolas para jogos com fins religiosos. Além disso, a borracha era usada como adesivo para madeira e couro, no revestimento de utensílios e confecção de estatuetas que representavam as divindades.^{34,35} Até meados de 1800, a utilização da borracha natural e sua importância para a sociedade era discreta. Seu comportamento era frágil e quebradiço no frio, e pegajoso no calor. Assim a faixa de temperatura de trabalho era curta e limitava a sua utilização. Em 1844 foi patenteado um processo cujo o mérito foi atribuído à Charles Goodyear, que estabilizou o comportamento da borracha, aumentou a sua resistência a solventes e possibilitou a sua utilização em uma ampla faixa de temperatura.^{34,36}

O processo que permite a utilização da borracha em temperaturas variadas é conhecido como vulcanização, e utiliza enxofre para alterar quimicamente a borracha através da formação de ligações cruzadas entre as cadeias de polímero. A descoberta da vulcanização foi fundamental para o desenvolvimento da borracha e permitiu que ela fosse amplamente empregada na fabricação de diversos produtos. Atualmente, a borracha tem lugar de destaque no mundo, dentre os recursos naturais de maior

importância para a sociedade moderna, a NR se destaca e está classificado entre os dez mais importantes.^{1,36}

Em 1940, muitos tipos de borracha sintética surgiram no mercado para complementar e atender a demanda mundial. A sua comercialização rapidamente superou as vendas de borracha natural, gerando na época rumores de que a borracha sintética chegaria a substituir totalmente a natural. No entanto, existem aplicações que requerem propriedades que somente a borracha natural apresenta, como por exemplo, em pneus de aviões. Por este motivo, não é possível que este biopolímero seja completamente substituído por material sintético.³⁷

Dentre as propriedades especiais que a borracha natural apresenta, podem ser destacadas: alta elasticidade, resiliência, resistência à abrasão, ao impacto, boa adesão ao aço e a tecidos, impermeabilidade a líquidos e gases, isolamento elétrico, maleabilidade a baixas temperaturas, ótima relação custo-benefício, além de ser oriunda de fonte renovável.³⁸

2.3 Látex de borracha natural (NRL)

A borracha natural é obtida sob a forma de um líquido pegajoso, esbranquiçado, de aspecto leitoso, que algumas plantas liberam após sofrerem alguma ranhura ou incisão. Em contato com o ambiente, esse líquido vai secando e se transformando em uma massa pegajosa. Esse processo pode ser acelerado através de aquecimento, em condições que podem chegar próximas à temperatura de ebulição da água, sem que ocorram prejuízos no desempenho do material.³⁷

Mais de 2000 espécies de plantas podem ser utilizadas como fonte para extração do líquido que recebe o nome de látex. Este fato explica como a borracha pode ter sido descoberta e utilizada desde a antiguidade. A Tabela 1 mostra as principais fontes e algumas características do líquido recolhido.³⁷

O NRL pode ser definido como, uma emulsão aquosa que está presente nas células de plantas laticíferas. Entre as funções do látex, podem ser destacadas: a defesa através do selamento de lesões que impedem a entrada de micro-organismos patogênicos, nutrição, transporte de resíduos e armazenamento de água pelas plantas.^{39,40}

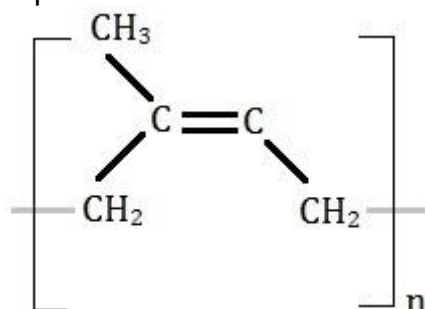
Tabela 1 - Fontes de látex de borracha natural³⁸

<i>Fonte</i>	<i>Nome Vulgar</i>	<i>Origem</i>	<i>Poli(cis-1,4-isopreno), %</i>
<i>Hevea brasiliensis</i>	Seringueira	Brasil	30-50
<i>Parthenium argentatum</i>	Guaiule	México	3-12
<i>Manihot glaziovii</i>	Maniçoba	Brasil	3-12
<i>Solidago altissima</i>	Goldenrod	Estados Unidos	5-12
<i>Ficus elastica</i>	Borracha indiana	Nigéria	15-28
<i>Taraxacum kok-saghyz</i>	Dente-de-leão russo	Rússia	30

Fonte: A autora, 2023.

O poli(cis-1,4-isopreno) é o nome do polímero que compõe o látex e dá origem a borracha natural. Além disso, proteínas, carboidratos, lipídios, pequena concentração de compostos inorgânicos e água em grande quantidade, também fazem parte da sua composição. A presença das cadeias com configuração predominantemente cis (Figura 1), confere o bom desempenho mecânico da borracha natural que é necessário para muitas aplicações.⁴¹

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura do Poli(cis-1,4-isopreno)



Fonte: A autora, 2019.

A *Hevea brasiliensis* é uma árvore nativa da Amazônia e é a principal fonte de látex de borracha natural. Mesmo existindo diversas espécies de plantas laticíferas, a maior quantidade de látex de qualidade superior é produzido pela árvore nativa da região amazônica, o que faz com que seja responsável por mais de 95% da produção comercial de látex no mundo.³⁴

Medindo de 30 a 40 metros de altura a *Hevea brasiliensis* produz látex durante todo ano, e seu ciclo de vida é de aproximadamente 30 anos. Após o seu desmate, a

árvore é aproveitada pela indústria madeireira e durante sua existência, ela atua na manutenção do meio ambiente como captadora de CO₂. Atualmente a Ásia é o maior produtor mundial de látex de borracha natural. Cerca de 90% desse material é produzido no continente asiático para utilização em diferentes setores da indústria em todo o mundo.³⁷

A extração para comercialização do látex é feita através de um processo conhecido como sangria. A casca da árvore sofre cortes regulares para que o conteúdo citoplasmático das células laticíferas seja expelido na forma de látex (Figura 2). Quase 9,5 milhões de hectares de seringueiras são cultivadas por ano, para suprir o consumo de borracha natural.^{42,43}

Figura 2 - Foto sangria para obtenção do látex de borracha natural



Fonte: Google imagens, 2019.

Dessa forma, existe forte preocupação em fazer a sangria sem comprometer o crescimento vegetativo, a fisiologia e a saúde da planta. Melhorias no processo produtivo de látex foram observadas através da intensificação da frequência de colheita. Além disso, a estimulação química pode ser realizada com o *Ethephon*, cujo ingrediente ativo é o ácido 2-cloroetanofosfônico, um estimulante que libera gás

etileno. Esse estimulante atua para aumentar o tempo de fluidez do látex, contribuindo para o aumento da produção.⁴⁴

É importante ressaltar que o efeito do estimulante no aumento da produção do látex depende também das características individuais de cada tipo de árvore no qual se está aplicando, ou seja, a utilização de um determinado estimulante não é capaz de produzir o mesmo efeito em diferentes clones. Um clone de *Hevea* é uma modificação genética produzida pelo enxerto de botões de flor de uma árvore escolhida por apresentar melhores características (árvore mãe). Assim, são produzidos grupos de árvores que possuem qualidade do látex (incluindo composição química), resistência a intempéries entre outros fatores. As características irão variar de acordo com o clone produzido, logo, dependem diretamente da árvore mãe utilizada.^{44,45}

Após a coleta, o látex pode sofrer coagulação espontânea. Se o processamento do material não for imediato, aditivos para a conservação (soluções básicas, por exemplo) devem ser adicionados para proteção contra a coagulação. Amônia em concentração de 0,7% costuma ser o meio mais utilizado para proteção do látex e é comum inclusive a adição de uma pequena quantidade (< 0,05%) nos vasos coletores de látex.⁴⁶

A ação bactericida da amônia é eficiente, pois o pH do látex é elevado para a faixa básica, fazendo com que o ambiente se torne desfavorável para o crescimento de micro-organismos que levam à coagulação prematura. Apesar de outros conservantes poderem ser aplicados, a amônia é normalmente utilizada devido a sua ótima relação custo-benefício e facilidade de produção. Preferencialmente sua adição é realizada na forma de soluções diluídas para evitar a instabilização do látex.⁴⁶

Comercialmente, látex *high-ammonia* é a denominação atribuída normalmente ao material que é estabilizado com concentração de 0,7% em massa de amônia. Existem também os látices chamados de *low-ammonia*, que apresentam concentração reduzida de amônia. Uma das grandes vantagens destes látices é a menor emissão de gás amônia para atmosfera, evitando assim a poluição por esta substância. Nesses casos, são usados conservantes secundários para evitar o crescimento bacteriano, que agem de forma combinada com a amônia em concentração <0,35%.^{46,47}

Os conservantes secundários comumente utilizados são o ditio-carbamato de zinco, tiurans, aminofenóis e ácido bórico. O sistema secundário mais utilizado

normalmente é o sistema formado por TMTD (dissulfeto de tetrametiluram) e óxido de zinco, em uma concentração máxima de 0,1% em massa. Esses ingredientes tem papel importante no processo de vulcanização atuando como acelerador e ativador respectivamente.^{46,47}

A maior parte do látex de borracha natural passa pelo processo de coagulação para ser comercializado na forma sólida, assim pode ser incluído em diversas composições e combinado com outras borrachas. Cerca de 10% do látex de borracha natural é comercializado na forma líquida para fabricação de diversos produtos, como por exemplo, luvas, preservativos, lençóis endodônticos, espumas, entre outros. A Figura 3 apresenta os principais produtos em que o látex de borracha natural é aplicado.⁴⁶

Figura 3 - Principais aplicações que utilizam o látex de borracha natural



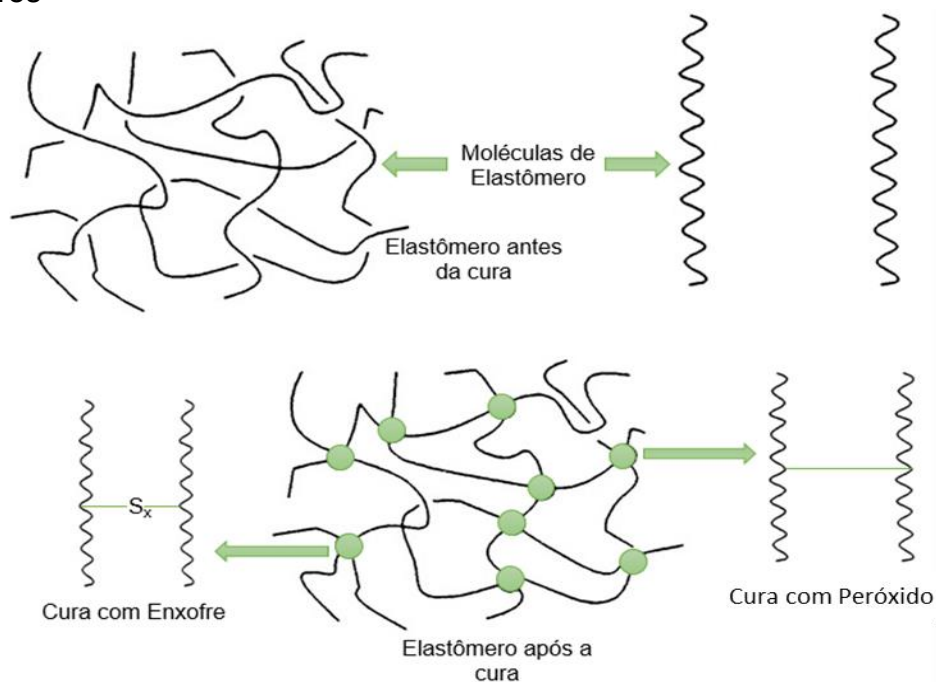
Fonte: A autora, 2023.

A comercialização do látex de borracha natural sob a forma como é coletado (fase líquida), se torna economicamente viável através do processo de concentração de polímero no látex. Na prática, a concentração do látex chega a 60% em massa ou maior, tornando o produto viável economicamente para ser transportado e com qualidades apropriadas para uso em muitos processos industriais. Os métodos mais utilizados para concentrar o látex são: evaporação, *creaming*, eletrodecantação e centrifugação, sendo este último o mais utilizado industrialmente.⁴⁶

2.4 Cura dos elastômeros

O processo de cura geralmente é realizado para melhorar as propriedades dos elastômeros. Dessa forma, ligações entre as cadeias poliméricas se formam em uma espécie de rede (Figura 4). A obtenção das ligações cruzadas entre as cadeias pode se dar através da vulcanização (cura por enxofre), ou através da reticulação (cura com peróxido).⁴⁶

Figura 4 - Representação esquemática da estrutura de rede obtida através da cura de elastômeros



Fonte: Adaptado de MARK, ERMER, ROLAND, 2013.³⁴

A rede formada através das ligações cruzadas restringe o movimento das macromoléculas, impedindo o deslizamento das cadeias, umas sobre as outras, o que confere elasticidade em polímeros amorfos, influenciando no comportamento físico, químico, mecânico e térmico do polímero. Após a cura dos elastômeros, a estrutura tridimensional produzida reduz a capacidade de cristalização. Simultaneamente, melhora a elasticidade, resistência mecânica e dureza em uma ampla faixa de temperatura. A formação da estrutura em rede é uma das condições essenciais para a obtenção das propriedades desejadas das borrachas.^{35,48}

O sistema de cura a ser utilizado depende do tipo de elastômero. A utilização de enxofre durante a cura é possível quando aplicada em polímeros que possuem insaturações na cadeia e leva a ligações do tipo C-S_x-C (onde x representa o nº de átomos de enxofre). A reticulação por peróxido leva a formação de ligações C-C entre as cadeias poliméricas, e pode ser usada na presença ou na ausência de insaturações na cadeia. Apesar de sua maior versatilidade, o uso de peróxido para obtenção das ligações cruzadas nos elastômeros é menos comum que a cura por enxofre.^{35,49}

As propriedades mecânicas dos elastômeros sofrem influência acentuada do sistema de cura. Uma razão para isto é a natureza das ligações químicas formadas entre as cadeias. Por exemplo, a força das ligações do tipo C-C é maior que as ligações C-S-S-C. O número de átomos de enxofre entre as cadeias também irá influenciar nas propriedades do polímero curado. O fato de a energia de ligação variar consideravelmente de acordo com o tipo de ligação (Tabela 2), explica a variação do comportamento do polímero com o sistema de cura.^{35,50}

Tabela 2 - Energia de ligação nos diferentes tipos de ligação cruzadas nos elastômeros

<i>Ligação</i>	<i>Energia de ligação (kJ mol⁻¹)</i>
-C-C-	351
-C-S-C-	280
-C-S-S-C-	262
-C-S _x -C-	<262

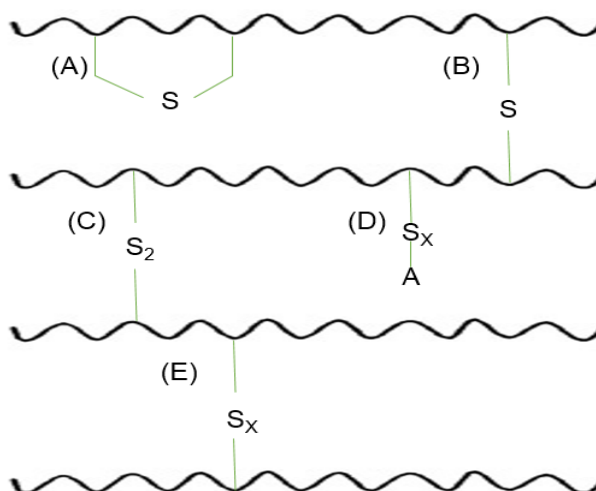
Fonte: A autora, 2023.

Para a formação de ligações cruzadas com enxofre é necessário um conjunto de componentes que é conhecido como sistema de vulcanização. O enxofre (S) é o agente de cura, os óxidos metálicos agem como ativador da reação e substâncias orgânicas são usadas como acelerador (A). Este último reduz drasticamente o tempo de vulcanização e torna o processo de cura economicamente viável. Alguns aceleradores, como por exemplo os tiurans, além de diminuir o tempo de vulcanização, contribuem para a formação de ligações cruzadas através da doação de enxofre.⁵¹

A utilização de aceleradores diminui a degradação térmica, o que facilita o processamento dos materiais através da redução da temperatura de cura. Além disso, a vulcanização com o uso de aceleradores necessita de um número consideravelmente menor de enxofre. Neste sistema, o S₈ é fragmentado em pequenos segmentos, que ficam disponíveis para formar as ligações cruzadas.⁵¹

A borracha natural sofre influência direta do tipo de ligação de enxofre formada, sendo função da quantidade, do tipo de acelerador e da quantidade de enxofre na formulação. O estudo das variações na estrutura da rede permite compreender melhor a correlação entre microestrutura e as propriedades macroscópicas da borracha vulcanizada. A Figura 5 mostra as diferentes formas que o enxofre pode se ligar as cadeias de borracha.^{51,52}

Figura 5 - Tipos de ligações estabelecidas no processo de vulcanização com enxofre e acelerador



Legenda: (A) ligações sulfídicas cíclicas, (B) ligação monossulfídica, (C) ligação dissulfídica, (D) ligação polissulfídica com fragmento de acelerador, (E) ligação polissulfídica.

Fonte: A autora, 2023.

Além do tipo, a densidade das ligações cruzadas é muito importante na determinação das propriedades que o composto de borracha irá assumir. Com o aumento das ligações cruzadas a resistência à tração alcança um valor máximo e então começa a reduzir devido a maior ancoragem das cadeias. A densidade de ligações cruzadas total existente em um composto vulcanizado será dada pela soma das ligações mono, di e polissulfídicas.⁵³⁻⁵⁵

A razão entre as quantidades de enxofre e de acelerador de uma formulação elastomérica irá influenciar no sistema de cura, bem como nos tipos de ligações cruzadas (mono, di ou polissulfídicas). De acordo com a razão acelerador/enxofre (A/S) presente nas formulações de elastômeros, haverá predominância na formação de ligações cruzadas do tipo: C-S-C (monossulfídicas), C-S₂-C (dissulfídicas), C-S_x-C (polissulfídicas), CS_x (grupos pendentes sulfídricos terminados pelo acelerador) e ligações mono e dissulfídicas cíclicas. É possível classificar e relacionar as ligações formadas com o sistema de vulcanização utilizado como:

- Vulcanização convencional (CONV): apresenta baixa razão de A/S, o que leva a predominância de ligações polissulfídicas.
- Vulcanização eficiente (EV): alta razão A/S, levando a predominância de ligações mono e dissulfídicas.
- Vulcanização semi-eficiente (SEV): razão A/S de ordem intermediária entre CONV e EV que resulta em diferentes tipos de ligações formadas.^{35,54,55}

Materiais que após a vulcanização têm predominância de ligações monossulfídicas apresentam maior resistência ao calor, já que a ligação C-S apresenta estabilidade. Quando existe predominância das ligações polissulfídicas, são observadas maior resistência à tração e à fadiga já que as ligações S-S ao serem quebradas se reorganizam, aliviando altas tensões antes que se inicie a falha no material.^{35,55}

A mobilidade das ligações cruzadas entre segmentos das cadeias do polímero difere de acordo com o tipo da ligação cruzada formada. As ligações C-C possuem rotação limitada, as ligações do tipo C-S-C apresentam uma maior capacidade de rotação em virtude da ponte de enxofre, para as ligações C-S-S-C a rotação aumenta, para as ligações C-S_x-C a rotação e os movimentos lineares aumentam em virtude da formação de pontes polissulfídicas. Conforme aumenta a mobilidade, a resistência à

tração se eleva também. Em virtude disto, borrachas curadas com enxofre apresentam maior elasticidade que as que tem ligações cruzadas promovidas por peróxido.⁵⁶ A Tabela 3 apresenta as quantidades típicas de acelerador e enxofre em phr (parte por cem de borracha) juntamente com a A/S que resultam nos diferentes tipos de sistemas de cura.

Tabela 3 - Composição dos sistemas de vulcanização CONV, SEV e EV

<i>Ligação</i>	<i>Enxofre (phr)</i>	<i>Acelerador (phr)</i>	<i>A/S</i>
CONV	2,0 - 3,5	1,2 - 0,4	0,1 - 0,6
SEV	1,0 - 1,7	2,5 - 1,2	0,7 - 2,5
EV	0 - 0,8	5,0 - 2,0	> 2,5

Legenda: phr (partes por cem de borracha).

Fonte: Adaptado de DIJKHUIS, NOORDERMEER, DIERKES, 2009.⁵³

2.5 Preparo de formulações de látex de borracha natural

Os produtos que são fabricados com látex de borracha natural são curados predominantemente por enxofre. As formulações utilizam o trio base para vulcanização (agente de cura, ativador e acelerador), no qual os ingredientes no geral são adicionados na forma líquida, exceto por alguns poucos itens, como as cargas de enchimento que são adicionadas na forma sólida.^{57,58}

Como o agente de cura, ativador e aceleradores são naturalmente encontrados na forma sólida é necessário preparar dispersões desses materiais. O pH das dispersões deve estar acima de 7 para evitar a coagulação do látex durante o preparo da formulação, caso necessário, o hidróxido de amônio pode ser usado no ajuste do pH. A preparação de formulações em fase aquosa é facilitada pela miscibilidade e rápida dispersão dos ingredientes na matriz polimérica. O tempo de vulcanização das formulações em fase líquida é menor que em fase sólida.⁵⁷

O agente de vulcanização usado é o enxofre elementar, no entanto, materiais de excelente resistência à oxidação térmica são obtidos quando vulcanizados na ausência de enxofre. Para isso, na ausência desse ingrediente, são usados

aceleradores doadores de enxofre como o dissulfeto de tetrametil tiuram (TMTD) que confere ao material ligações eficientes. O ativador usado normalmente nas formulações de látex é o óxido de zinco (ZnO). Empregam-se também, aceleradores ultrarrápidos, pois devido a sensibilidade térmica do látex a vulcanização é conduzida em temperatura mais baixa que na borracha.^{57,59,60}

A ação do acelerador no látex é afetada pela presença de outras substâncias. O dietilditiocarbamato de zinco (ZDEC) é o acelerador mais usado em formulações de látex que normalmente tem a presença de amônia como conservante. Apesar dos tiurans serem classificados como aceleradores primários (que aceleram a reação sem a necessidade de serem combinados com outro acelerador), ele normalmente é usado em combinação com outros aceleradores nas formulações de látex.^{31,56,57}

Os ditiocarbamatos e tiurans tem efeito antioxidante em filmes derivados de látex de borracha natural. A presença de aceleradores residuais, portanto, é vantajosa para retardar a degradação oxidativa de tais filmes. Isto é importante para filmes muito finos, como por exemplo, as luvas de procedimentos, que devido ao acesso imediato do oxigênio a praticamente toda a borracha do filme, acelera a degradação que é facilitada pela maior superfície de contato.^{46,47,57}

A vulcanização é um processo amplamente utilizado na produção de produtos de látex de borracha natural e que afeta diretamente o desempenho mecânico dos materiais. Para as misturas que utilizam a borracha natural em fase sólida, são encontradas muitas pesquisas em que a densidade e tipo de ligações cruzadas são o objetivo do estudo. No entanto, existem poucos estudos que avaliam a variação do sistema de cura nas formulações de látex e o seu efeito nas propriedades mecânicas.

Peres e colaboradores (2006) avaliaram a vulcanização em calorímetro diferencial de varredura, onde foi usado o látex de borracha natural contendo S/ZnO/ZDEC com as razões acelerador/enxofre (A/S) características dos sistemas de cura convencional e eficiente. A técnica se mostrou eficaz na obtenção de parâmetros de vulcanização e apresentaram concordância com os resultados obtidos pelos ensaios de resistência à tração.⁷

As propriedades reológicas de composições de látex de borracha natural contendo montmorilonita e curada com sistema S/ZnO/ZDEC foram avaliadas por Pojanavaraphan e colaboradores (2010). No trabalho, as amostras foram produzidas por congelamento em alto vácuo com posterior secagem em liofilizador durante 3 dias. Dessa forma, as diferentes composições foram analisadas em reômetro para

acompanhamento do processo de vulcanização. O composto contendo 7 partes de montmorilonita apresentou melhores resultados de resistência mecânica, e a adição de carga, em todos os casos, aumentou o tempo necessário para a ocorrência da vulcanização.⁸

Susamma e colaboradores (2010) testaram o efeito de um acelerador secundário à base de tioureia combinada com TMTD e/ou N-ciclo-hexilbenzotiazil-sulfenamida (CBS) como aceleradores primários para a vulcanização do látex de borracha natural. Foram preparados filmes através de derramamento em placas de vidro, que após secagem a temperatura ambiente, foram vulcanizados a 100 e 120°C, no intervalo de 10 até 80 minutos. O tempo ótimo de cura foi escolhido como o tempo necessário para se atingir máxima resistência à tração. As formulações que combinaram TMTD com o acelerador secundário tiveram redução no tempo de vulcanização e exibiram bom desempenho mecânico.⁶⁰

Kittipoomwong e Pongprayoon (2017) avaliaram o efeito do tempo e da temperatura no grau de vulcanização usando viscosímetro capilar e testes de inchamento. Para isto, foram preparadas formulações de látex para luvas de procedimentos médicos, com sistema de cura composto de S, ZnO e ZDEC. Os resultados da medição feita por viscosímetro capilar foram comparados com resultados obtidos pelo teste padrão de inchamento em solvente. No entanto, os valores de viscosidade observados se mostraram pouco precisos na avaliação da vulcanização, pois exibiram uma mudança muito sensível em amostras com pequenas variações no grau de vulcanização.⁶¹

Em um outro estudo, amostras de filmes foram preparadas por imersão de molde de cerâmica em um composto de látex pré-vulcanizado, então a cura foi feita a 120°C durante o intervalo de 10 a 25 minutos. Neste caso, os autores observaram que aumentando o tempo de vulcanização as ligações polisulfídicas diminuiriam. Em termos de resistência à tração, uma tendência similar foi observada, isto é, quando o tempo de vulcanização aumentou, a resistência à tração reduziu. A diminuição da resistência à tração quando o tempo de vulcanização é superior a 10 minutos foi atribuída a degradação de ligações polissulfídicas que resultaram em dissulfídicas, já que as ligações polissulfídicas contribuem para o comportamento elástico dos filmes.⁶²

Napaporn e colaboradores (2022) pesquisaram a influência do sistema de vulcanização em filmes de NRL reforçados com sílica contendo diferentes sistemas de cura. Filmes de 2mm de espessura foram preparados por moldagem em placa de

vidro e vulcanizados com auxílio de secador. A resistência à tração foi maior em sistemas convencionais que continham maior densidade de ligações cruzadas.⁶³

2.6 Fabricação de produtos de látex

Os produtos que possuem o látex natural ou sintético como principal matéria prima podem ser obtidos de diferentes maneiras, destacando-se o procedimento de imersão, moldagem, e obtenção de espumas, que são usados para as diferentes aplicações. Sendo possível com os dois primeiros, obter a formação de filmes muito finos, com espessura inferior a 0,1mm.⁵⁷

O preparo por imersão é usado para a fabricação de luvas, por exemplo, e consiste em utilizar um molde que é mergulhado em uma formulação de látex. O molde pode conter, ou não, em sua superfície, substâncias que provocam a instabilização do látex (como o nitrato de cálcio). Após a imersão, o molde contendo a camada de látex depositada em sua superfície é submetido ao aquecimento para secagem e cura. O tamanho e textura do molde são determinantes para as características do artefato final.^{57,64}

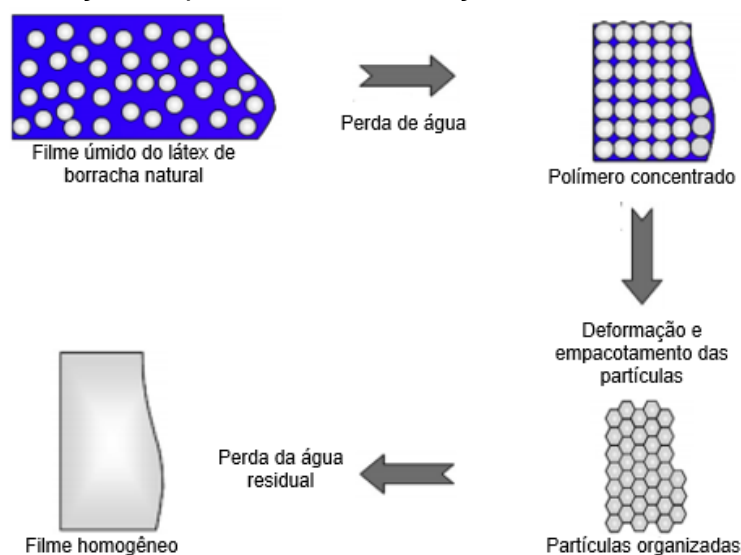
A obtenção de produtos por moldagem pode ser utilizada na produção de artefatos maciços, no entanto, são raros os casos em que essas peças são fabricadas por este processo, devido à dificuldade de secagem. O processo é mais indicado para produção de peças ocas ou de fina espessura, e, para isso, é necessário que o látex seja formador de filme na temperatura de moldagem. Neste processo, formulações de látex são depositadas em moldes que são aquecidos para secagem e vulcanização. Um artefato importante que pode ser feito por moldagem de látex é o balão meteorológico, contudo, atualmente existem poucos relatos desse método para fabricação de produtos de látex e é difícil determinar até que ponto esse processo é usado.^{57,65}

A produção de espuma é um processo utilizado na obtenção de travesseiros, por exemplo. A formulação de látex é previamente preparada recebendo sistema de cura, antioxidantes, reguladores de pH etc. Então, a formulação é espumada com equipamentos apropriados, no qual a adição de um gelificante é feita (fluossilicato de sódio é bastante empregado), e a espuma é derramada em um molde previamente

aquecido, e assim, segue até que a cura seja atingida. Neste caso, o produto final adquire o formato da cavidade do molde.⁵⁷

Em escala de laboratório, a formação de filme de látex é o processo pelo qual uma dispersão aquosa de partículas poliméricas forma um material polimérico contínuo. Esses filmes possuem tanto propriedades físicas interessantes quanto à elasticidade e adesividade. A Figura 6 mostra os diferentes estágios de formação de um filme de látex.⁶⁵

Figura 6 - Representação esquemática da formação de filmes



Fonte: Adaptado de GONZALEZ-MATHEUS, LEAL, ASUA, 2015.⁶⁵

Os estágios do processo de formação de filmes poliméricos podem ser assim descritos:

- Estágio 1: a água evapora da superfície do látex, aumentando o teor de sólidos, e chegando a uma fração de volume de 60-70%. Esta etapa constitui a mais longa da formação do filme. As partículas se movem com movimento browniano que cessa quando ocorre a interação das duplas camadas elétricas das partículas e um volume crítico de água tenha evaporado.
- Estágio 2: as partículas ficam permanentemente em contato e a taxa de evaporação da água por unidade de área é constante, mas a taxa global diminui

enormemente durante este estágio. As partículas se deformam através da aproximação e contato.

- Estágio 3: se inicia com a formação de um filme contínuo. A água remanescente evapora por canais que restaram ou ainda por difusão.⁶⁶

2.7 Polímeros Biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis são definidos como materiais que sob a ação de micro-organismos sofrem degradação. Neste processo, o material polimérico é convertido em água, dióxido de carbono (no caso de degradação aeróbica) e / ou metano (no caso de degradação anaeróbica) e uma nova biomassa celular. Normalmente a biodegradação de macromoléculas é um processo heterogêneo, pois o tamanho das moléculas é grande para os microrganismos as transportarem para dentro de suas células, que é onde a maioria dos processos bioquímicos ocorrem.^{67,68}

Nesses casos, os micro-organismos atuam secretando enzimas extracelulares que despolimerizam a cadeia polimérica fora das células, reduzindo a massa molar dos polímeros suficientemente para gerar moléculas solúveis em água, que possam ser transportadas para o interior das células dos micro-organismos, e serem usadas em sua nutrição, alimentando nas vias metabólicas apropriadas. Os micro-organismos envolvidos nesse processo podem ser algas, bactérias, fungos e protozoários que estejam distribuídos nos ecossistemas em quantidade e condições ambientais favoráveis para seu crescimento.⁶⁷⁻⁶⁹

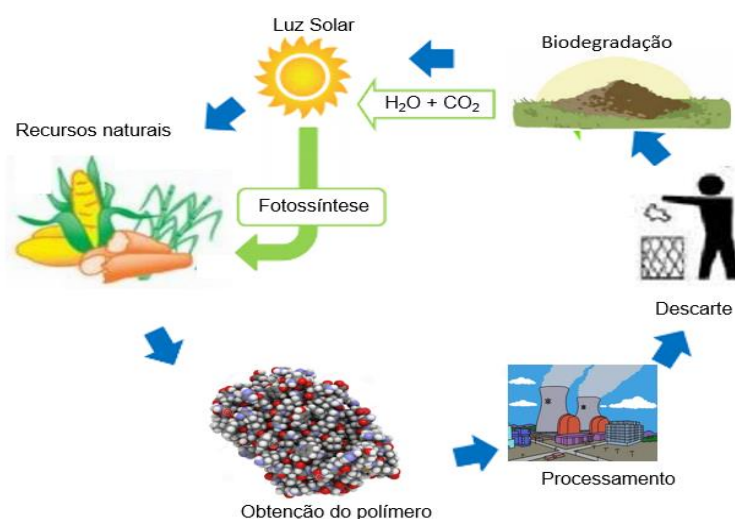
Os polímeros biodegradáveis podem ser obtidos através de fontes naturais renováveis, ou serem sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas como o polihidroxibutirato – PHB e o polihidroxibutirato-co-valerato – PHB-HV, respectivamente. Alguns são derivados de fonte animal, como a quitosana ou proteínas. E ainda, podem ser obtidos de fontes fósseis, petróleo, os mais conhecidos são as policaprolactonas – PCL, poliésteres alifáticos e os poliésteres aromáticos.⁷⁰

De maneira simplificada as etapas envolvidas no processo de biodegradação de polímeros são:

- Despolimerização: após a colonização do material polimérico, os micro-organismos agem secretando enzimas capazes de clivar as ligações covalentes das cadeias, reduzindo sua massa molar;
- Assimilação: após a conversão da cadeia polimérica em moléculas menores, os micro-organismos são capazes de absorver através da membrana celular os produtos da despolimerização;
- Mineralização: ao se nutrirem através das moléculas absorvidas na etapa de assimilação, os metabólitos formados são excretados pelos micro-organismos no meio extracelular e posteriormente, no ambiente.^{67,68}

Dentre os polímeros biodegradáveis, os que têm atraído mais atenção são os obtidos a partir de fontes renováveis, devido ao menor impacto ambiental causado com relação a sua origem, o balanço positivo de dióxido de carbono (CO₂) após biodegradação em solo, e a possibilidade de formação de um ciclo de vida fechado, como ilustrado na Figura 7.⁷¹

Figura 7 - Representação esquemática do ciclo completo de biodegradação de um polímero



Fonte: Adaptado de MOHANTY *et al.* 2005.⁷¹

É válido ressaltar que a característica e densidade da população microbiana afeta diretamente o processo de biodegradação. Além disso, o tipo de polímero irá influenciar diretamente no mecanismo da biodegradação. Alguns fatores

determinantes são: a estrutura química, o tamanho da cadeia polimérica, a cristalinidade, mobilidade, presença de substituintes na sua estrutura, bem como a presença de aditivos e plastificantes. Adicionalmente, o tipo de ambiente (solo, ar, água, tipo de sedimentos, organismos que habitam etc.) e fatores como pH, temperatura, umidade e teor de oxigênio no qual os polímeros são descartados também irão influenciar diretamente no mecanismo de biodegradação.^{69,72,73}

2.8 Biodegradação em solo

Muitos estudos voltados para biodegradação de materiais, em geral, são realizados em solo. Sabe-se que a degradação microbiana é causada pela atividade biológica, especialmente por ação enzimática, levando à uma mudança significativa na estrutura química do material. O solo é um ambiente biológico complexo, em que a diversidade microbiana é alta e agrupa diversas espécies de micro-organismos.⁷⁴

Os micro-organismos do solo são os principais componentes que atuam na decomposição da matéria orgânica, e os principais agentes que atuam na formação e estabilização de agregados e ciclagem de nutrientes no solo. A quantidade e diversidade de micro-organismos contidos no solo é imensa. Além de agirem como reguladores do ambiente, os micro-organismos são utilizados para controle biológico, biorremediação, produção de antibióticos, enzimas, corantes etc.⁷⁵

Testes de campo tais como o enterro de amostras para biodegradação em aterros, margens de rios, na areia da praia, seriam uma prática ideal. Por apresentarem todas as variáveis que a natureza oferece, como, a umidade gerada pelas chuvas, incidência de raios UV, sedimentos resultantes das plantas e animais etc., no entanto, algumas desvantagens influenciam esses testes. Uma delas é que as condições ambientais, como temperatura, pH ou umidade, não podem ser eficientemente controladas na natureza, e em muitos casos não é possível isolar a área do teste e garantir que não ocorra a intervenção de terceiros.²³

Vários testes de simulação foram desenvolvidos para superar os problemas dos testes em campo. Nestes casos, a degradação é realizada em um ambiente real (por exemplo, composto, solo ou água do mar), mas os parâmetros externos importantes que podem afetar o processo de degradação (por exemplo, temperatura,

pH, umidade, etc.) são controlados e ajustados facilmente em laboratório. Bons exemplos que podem ser citados são os testes realizados em compostagem ou em solo simulado.²³

Durante o processo de compostagem a matéria orgânica é convertida em CO₂, H₂O e um material semelhante ao solo (húmus) por atividade da comunidade microbiana. Representa uma importante forma de gerenciar resíduos orgânicos, e pode ser usada em pesquisas para avaliação da degradação por micro-organismos de diferentes materiais. No entanto, grande parte dos polímeros convencionais são contaminantes deste processo e não podem ser processados dessa forma. Por outro lado, materiais considerados biodegradáveis são comumente avaliados em sistema de compostagem simulada, para avaliar as etapas envolvidas durante sua degradação microbiana. É importante ressaltar que os materiais considerados compostáveis, não devem deixar resíduos visuais ou tóxicos, assim sendo, nem todo polímero biodegradável é compostável.⁷⁶⁻⁷⁹

Uma maneira de se avaliar a biodegradação de polímeros é através do preparo de solo simulado, cuja metodologia é descrita pela norma ASTM G160 e consiste no enterro do material em solo previamente preparado com terra fértil pobre em argila, areia de praia e esterco. Durante o ensaio, que pode se estender por longos períodos caso necessário, a umidade e temperatura do solo são controladas, e os sinais da degradação microbiana na matriz polimérica, como a perda de massa e características morfológicas das amostras são utilizados para acompanhar a evolução da biodegradação.^{23,69}

A adição de nutrientes no solo pode ser realizada com o objetivo de acelerar a degradação e reduzir o tempo dos testes. Além disso, podem ser realizados em laboratório testes de biodegradação, onde são utilizados meios de cultura definidos que são então inoculados com a população microbiana mista contida no solo. Em alguns casos, cepas ou misturas de algumas cepas são usadas para inoculação. Frequentemente os testes ocorrem sob condições otimizadas para a atividade dos microrganismos (por exemplo, temperatura, pH, umidade etc.). Enzimas extracelulares dos micro-organismos responsáveis pela degradação dos polímeros podem ser utilizadas para o primeiro passo do processo de degradação, a redução da massa molar por despolimerização, e assim acelerar o processo.²³

A avaliação da degradação dos polímeros, com particular ênfase na biodegradação, recebe uma grande quantidade de atenção. Polímeros de ocorrência

natural são facilmente biodegradados no meio ambiente, mas a maioria dos polímeros sintéticos não sofrem degradação microbiana, ou o processo ocorre muito lentamente sob condições de exposição favoráveis. Tendo em vista que o principal destino dos materiais poliméricos após seu uso são os aterros (sanitários), a avaliação da biodegradabilidade é uma consideração importante para o conhecimento do impacto e a manutenção do meio ambiente, e pode ser realizada de maneira relativamente simples em solo simulado.^{23,69}

2.9 Biodegradação da borracha natural

O consumo da borracha natural está em constante ascendência. Em 2016, a produção mundial total de borracha foi estimada em cerca de 27 milhões de toneladas, e há estimativas de que nos próximos anos esse valor seja ainda maior. O destino final dos produtos de borracha usados no cotidiano, representa uma séria preocupação em relação ao seu volume e baixa taxa de biodegradação. A borracha natural é um biopolímero que é facilmente eliminado através da nutrição de micro-organismos na natureza, mas após o processo de cura sua resistência aumenta gerando um resíduo de longa duração no meio ambiente.⁸⁰ A epidemia COVID-19 aumentou a preocupação com o descarte dos materiais fabricados com NR, as luvas descartáveis por exemplo, tiveram um salto de mais de 30% em sua produção em 2019.^{18,19}

A degradação microbiana da borracha natural vem sendo objeto de vários estudos nos últimos anos. A maioria desses trabalhos indicou que a borracha natural pode ser degradada por vários micro-organismos, principalmente bactérias e fungos filamentosos, e também através das enzimas extracelulares isoladas dos micro-organismos.⁸⁰⁻⁸³

Culturas foram preparadas com látex de borracha natural como única fonte de carbono na pesquisa de Jendrossek e colaboradores (1997). Após o crescimento do micro-organismos, coletados de diversos ecossistemas e o isolamento dos mesmos, ocorreu a inoculação nas culturas contendo NR. Todas as cepas que se mostraram degradantes do NR neste estudo pertencem aos actinomicetos.⁸³

Posteriormente, Jendrossek e Birke (2014) avaliaram o desempenho de enzimas secretadas por *Xanthomonas* sp. e por actinomicetos para a degradação da NR. Os autores identificaram que o mecanismo chave para a degradação do poli(cis-1,4-isopreno) é a redução de sua massa molar através da clivagem por ataque enzimático às ligações duplas carbono-carbono.⁸¹

Substâncias resultantes da degradação microbiana foram identificadas por Hapuarachchi e seu grupo de pesquisa (2016) quando isolaram micro-organismos do solo de plantação de *Hevea brasiliensis* no Sri Lanka, e realizaram a incubação em placas de ágar revestidas com NR. A estirpe microbiana *Paenibacillus lautus* apresentou capacidade de degradar o polímero por crescimento adesivo na superfície da NR, grupos carboxílicos provenientes de cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos foram produtos resultantes da biodegradação.⁸²

Recentemente, Bosco e colaboradores (2018, 2021) testaram a ação de diferentes espécies de micro-organismos (fungo filamentosos, levedura e bactéria), para degradação da NR. O crescimento dos micro-organismos foi confirmado através da observação de biofilme na superfície da borracha usando microscopia eletrônica de varredura (SEM). Além disso a observação de grupos funcionais contendo C=O por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) corroboraram a degradação por ação microbiana.^{80,84}

A biodegradação por ataque oxidativo às duplas ligações da borracha natural é descrita em muitas pesquisas.^{85,86} Micro-organismos como bactérias e fungos são capazes de utilizar a NR para sua nutrição como única fonte de carbono.⁸⁷⁻⁸⁹ As etapas para degradação microbiana da borracha natural são: formação de biofilme na superfície do polímero, secreção de enzimas, clivagem oxidativa das duplas ligações das moléculas de polímero e formação de moléculas menores com oxigênio ligado à cadeia principal e contendo principalmente as funções aldeído e cetona.⁹⁰⁻⁹³

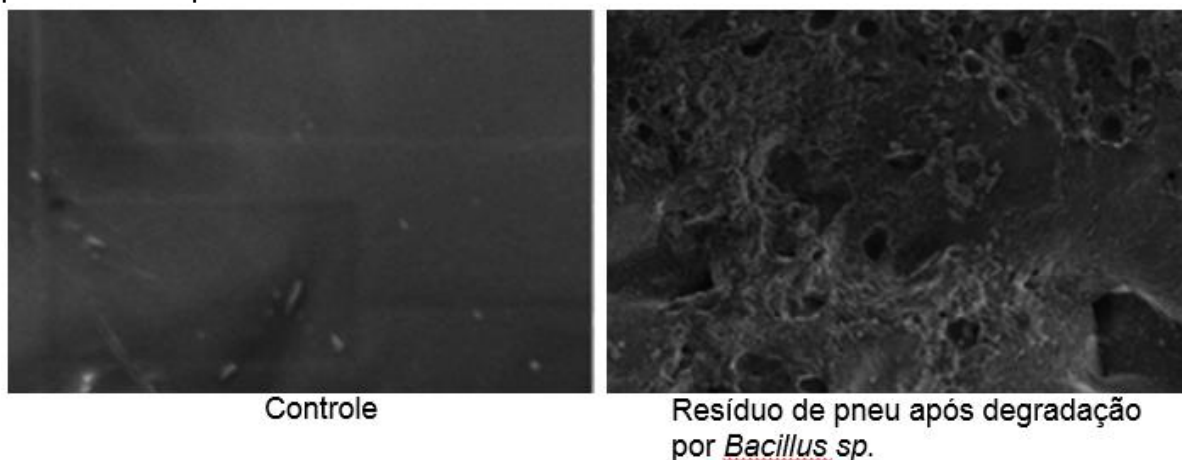
A vulcanização com enxofre confere à borracha alta resistência e dificuldade na decomposição, por isso, a preocupação com os prejuízos causados ao meio ambiente é crescente. Os materiais fabricados com NR podem ter a sua vida útil reduzida ou prolongada conforme o número de ligações de enxofre entre as cadeias. Estudos voltados para a biodegradação da borracha natural vulcanizada vem se destacando nos últimos anos. Diferentes micro-organismos capazes de utilizar a NR após a vulcanização como única fonte de carbono foram identificados.^{88,89,94}

A biodegradação da NR vulcanizada ocorreu durante um teste em que resíduos de pneu foram usados como fonte energética, por micro-organismos isolados do solo em uma mina de ferro em Xinlong, na China. Os resíduos foram adicionados aos meios de cultura líquidos com os micro-organismos. A análise de transformada de Fourier (FTIR) revelou a oxidação das macromoléculas que compõe o polímero. O teor de gel dos resíduos de pneus tratados com micro-organismos aumentou cerca de 3,0% indicando redução das ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas e consequentemente degradação microbiana do material.²²

Pneus também foram fonte de estudo da biodegradação da borracha natural por ação de *Bacillus* sp. que foram isolados de lodo contido em esgoto no Paquistão.²² A degradação microbiana foi avaliada através do preparo de culturas contendo os resíduos de pneus como única fonte de carbono e otimizada ao se utilizar pH 7,0 e 35°C de temperatura. Mudanças na superfície ficaram evidentes e foram observadas por SEM (Figura 8), e então sinais da degradação das amostras por ação dos *Bacillus* sp, como por exemplo a rugosidade e aparecimento de vazios, foram identificados e confirmaram a biodegradação do material.²²

A utilização de cargas no látex é uma ferramenta que pode acelerar o processo de degradação por ataque microbiano. Sareena e colaboradores (2015) avaliaram a biodegradação da NR vulcanizada misturando pó da casca do amendoim e da casca do coco e enterrando amostras em solo simulado. Após a retirada das amostras do solo, foi observado que a resistência mecânica havia reduzido significativamente e a morfologia das amostras apresentou sinais de degradação. Além disso, micro-organismos aderidos a superfície das amostras foram observados por SEM confirmando a ação microbiana na degradação do material.¹⁰¹

Figura 8 - Imagens obtidas por SEM de resíduo de pneu antes e após a biodegradação por *Bacillus* sp.



Fonte: Adaptado de KANWA, 2015.²²

Cargas à base de amido, obtidas de fontes diversas, tem se mostrado promissoras para acelerar a biodegradação da NR vulcanizada. As cargas podem ser adicionadas ao látex através de agitação mecânica ou por incorporação realizada em misturadores, quando se utiliza borracha sólida. Com os testes de avaliação da degradação microbiana, é possível observar alterações na morfologia, perda de massa, redução da resistência à tração e variações na composição química das amostras, além da observação de biofilmes aderidos aos compósitos e presença das funções aldeído e cetona. Todas essas alterações são associadas a biodegradação da NR, e o processo ocorre mais rapidamente na presença de amido.⁹⁵⁻⁹⁷

Recentemente um estudo avaliou a degradação de luvas de NR utilizando cultura pura e mista de bactérias. A maior perda de massa foi observada para as luvas que foram incubadas com consócio misto de bactérias. A análise de SEM indicou a aderência dos micro-organismos na superfície das luvas, grupos de aldeídos nos produtos de degradação foram observados por FTIR, alterações na aparência das amostras foram visualizadas e o conjunto de resultados indicaram a biodegradação das luvas.²¹

O solo é uma excelente fonte microbiana, que pode permitir a obtenção de culturas puras e a descoberta de novos micro-organismos degradadores de borracha natural. O solo também é utilizado para enterrar amostras de borracha natural com o objetivo de se observar a biodegradação e as alterações por ele causadas. Dessa

forma, a biorremediação dos resíduos gerados pelo descarte de borracha natural é uma possibilidade cada vez mais próxima.^{89,98-101}

Com base nos trabalhos anteriores é notável a importância da realização de estudos visando avaliar o impacto das ligações cruzadas com enxofre e do uso do solo para biodegradação da borracha natural. Alguns trabalhos disponíveis avaliaram o processo de degradação microbiana em solo do Látex de borracha natural vulcanizado, no entanto, nenhum estudo avaliou a influência do tipo e concentração das ligações cruzadas na biodegradação de filmes de látex de borracha natural em solo simulado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Equipamentos

Os equipamentos utilizados nesta Tese foram:

- Balança analítica - Marte modelo: AUW220. (a)
- Medidor de pH - Micronal modelo: B474. (a)
- Medidor de umidade - Mettler modelo: HB43. (a)
- Estufa - Fanem modelo: 515. (b)
- Agitador mecânico Ika modelo RW 20 (b)
- Reômetro de cavidade oscilante Tech Pro MDPt. (b)
- Espectrômetro de absorção no infravermelho com transformada de Fourier - Perkin Elmer – Frontier. (b)
- Analisador termogravimétrico - TA Instruments modelo: Q-50. (a)
- Dinamômetro - EMIC modelo: DL2000. (b)
- Microscópio eletrônico de varredura - JEOL modelo: 6510LV. (b)
- Metalizador - Gressington modelo: 108. (b)
- Ponto crítico de CO₂ - Bal-tec modelo: CPD030. (b)
- Medidor de umidade e pH no solo - Instrutherm modelo: PH-2500. (b)
- Autoclave vertical – Phoenix modelo: AV 75. (b)
- Estufa de incubação - Fanem modelo: 347 CDG. (b)
- Estufa de incubação - Nova Ética modelo: D-411. (b)

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

(b) Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química (IQ).

3.2 Materiais

Os materiais utilizados nesta Tese estão listados a seguir:

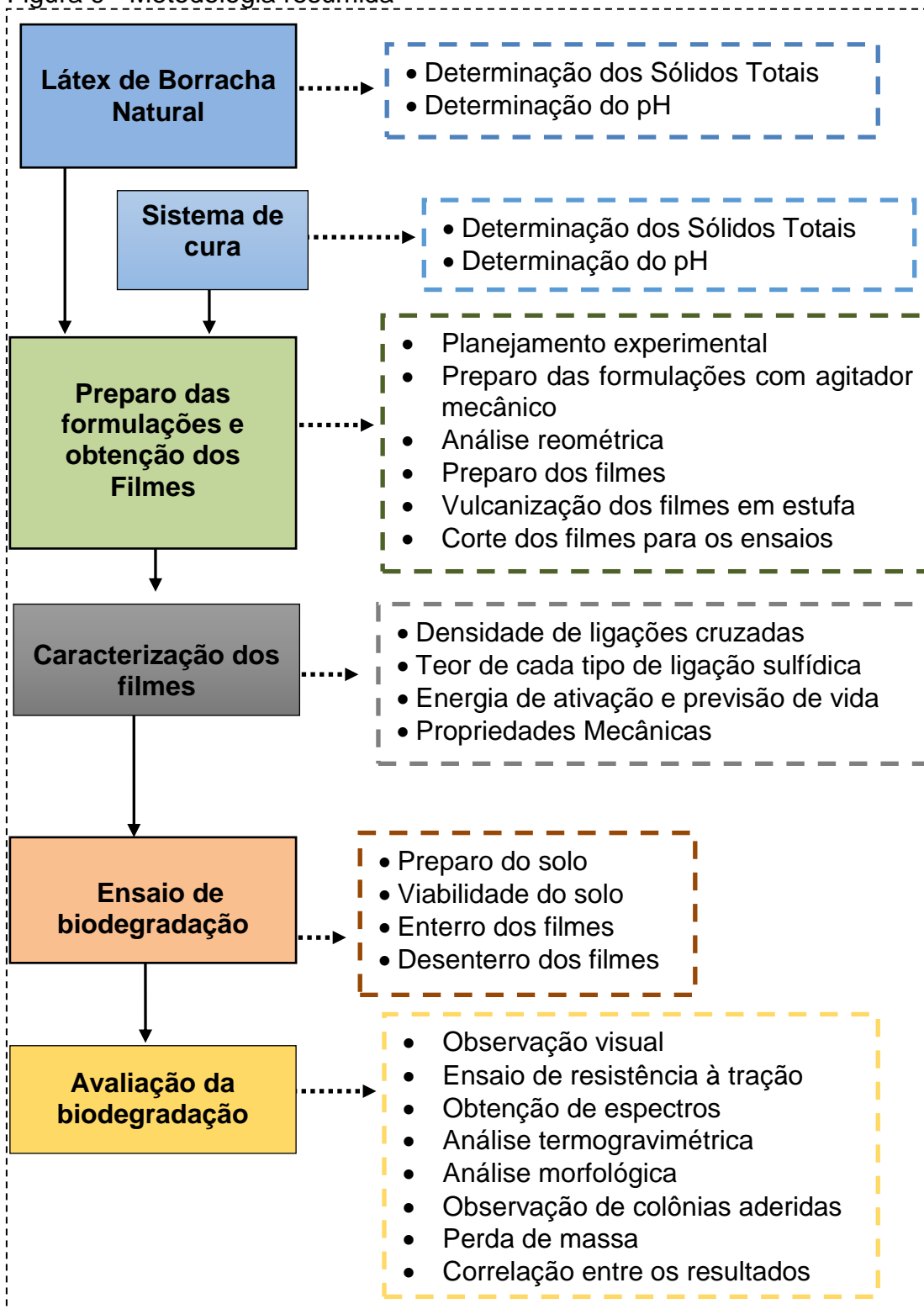
- Látex de Borracha Natural (NRL)
- Dispersão de Óxido de Zinco (ZnO)
- Dispersão de Enxofre (S)
- Dispersão de Dissulfeto de Tetrametiltiuram (TMTD)
- Dispersão de Dietilditiocarbamato de Zinco (ZDEC)
- Tolueno PA marca: Isofar
- Glutaraldeído 50% marca: Anidrol
- Etanol PA marca: Isofar
- Hexilamina 99% marca: Sigma-Aldrich
- Propano-2-tiol 97% marca: Sigma-Aldrich
- Fosfato de sódio monobásico marca: Synth

O látex de borracha natural foi gentilmente doado pela TEADIT indústria e Comércio Ltda. Os reagentes utilizados para a vulcanização da borracha (S, ZnO, TMTD, ZDEC) foram doados pela Masterbor Industria e Comércio. Todos os materiais foram utilizados como recebidos.

3.3 Métodos

A Figura 9 apresenta a metodologia resumida das etapas para execução desta Tese.

Figura 9 - Metodologia resumida



Fonte: A autora, 2023.

3.3.1 Caracterização do látex de borracha natural e das dispersões de S, ZnO, ZDEC e TMTD

3.3.1.1 Determinação do teor de sólidos totais

O teor de sólidos totais corresponde a massa seca de polímero presente no NRL e da concentração dos ingredientes do sistema de cura presente nas dispersões. Para o preparo das formulações de látex é necessário conhecer a concentração de ingredientes para o cálculo correto das formulações.¹⁰² O ensaio do teor de sólidos totais foi realizado em triplicata, de acordo com a norma ASTM D1417, no Laboratório de Processamento de Polímeros na Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Nesta análise, 1,0 g ± 0,3 g de cada substância (do látex e componentes da formulação) foram submetidos ao aquecimento em estufa a 100°C ± 2 °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 °C e resfriada em dessecador, até estabilização da massa. O resultado final (ST) foi dado pela razão entre a massa úmida inicial (m0) e a massa do produto seco obtido (m1), em porcentagem (Equação 1).

$$ST = \left[\frac{m1}{m0} \right] \times 100 \quad (1)$$

3.3.1.2 Determinação do pH

A determinação do pH do látex e dos componentes da formulação foi realizada de acordo com a norma ASTM D1417 com auxílio de um medidor de pH. Nesta análise, 50 ±1 g de amostra foram transferidos para um béquer com capacidade de 50 mL. O eletrodo foi imerso na amostra e após a estabilização a leitura do pH foi feita no mostrador digital. O pH do látex e das dispersões devem estar na mesma faixa, do contrário pode ocorrer coagulação.

3.3.2 Preparo das formulações

As formulações de NRL foram preparadas utilizando planejamento fatorial com dois níveis de experimentos (DOE) com ponto central ($2^3 + 3$) para avaliar a influência de 3 fatores: concentração de S, ZDEC e TMTD, no processo de vulcanização, nas propriedades mecânicas do NRL e na biodegradação em solo simulado.

Para medir o erro experimental o ponto central foi replicado três vezes. A Tabela 4 mostra o planejamento de experimentos com os níveis -1 para o menor conteúdo e +1 para o maior conteúdo dos fatores testados, que foram escolhidos para fornecerem diferentes razão A/S, isto é, sistema de vulcanização convencional (CV), sistema de vulcanização semi-eficiente (SEV) e sistema de vulcanização eficiente (EV). O ponto central foi representado na Tabela 4 por 0 (zero). Na Tabela 4 também é mostrada a quantidade dos outros constituintes das formulações (NRL e ZnO que foram mantidos constantes), e os valores reais de cada fator avaliado.

Tabela 4 - Planejamento experimental ($2^3 + 3$) para as formulações de NRL

Formulação	S		ZDEC		TMTD		ZnO	NRL
	Nível	phr ^a	Nível	phr ^a	Nível	phr ^a	phr ^a	phr ^a
F1	-1	1,0	-1	0,6	-1	0,0	2,0	100,0
F2	-1	1,0	-1	0,6	+1	2,0	2,0	100,0
F3	-1	1,0	+1	1,2	-1	0,0	2,0	100,0
F4	-1	1,0	+1	1,2	+1	2,0	2,0	100,0
F5	+1	2,0	-1	0,6	-1	0,0	2,0	100,0
F6	+1	2,0	-1	0,6	+1	2,0	2,0	100,0
F7	+1	2,0	+1	1,2	-1	0,0	2,0	100,0
F8	+1	2,0	+1	1,2	+1	2,0	2,0	100,0
F9 (replicado 3x)	0	1,5	0	0,9	0	1,0	2,0	100,0

^a parte por cem de borracha

Fonte: A autora, 2023.

As formulações foram preparadas com auxílio de agitador mecânico com hélice do tipo naval. Após adição de todos os componentes a agitação foi mantida por 20 minutos para favorecer a incorporação e homogeneização.

Imediatamente após o preparo, cerca de 10,0 gramas de cada formulação foram acondicionadas em capsulas de alumínio e secas em refrigerador doméstico a

8.0 ± 2.0°C de temperatura até atingir umidade abaixo de 2,0%. Esta técnica foi utilizada para garantir a secagem das formulações sem ocorrência de vulcanização durante o processo, visto que o acelerador ZDEC pode induzir a formação de ligações cruzadas de enxofre a temperatura ambiente (25°C).

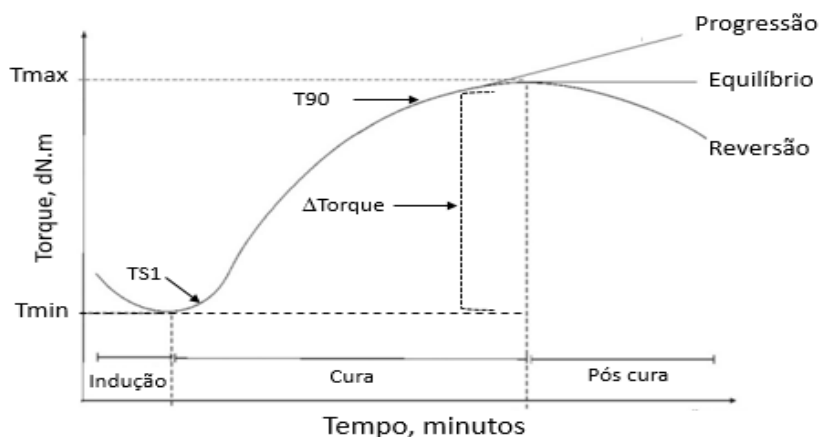
3.3.3 Caracterização reométrica

Após a secagem, as amostras de cada formulação foram analisadas em um reômetro de cavidade oscilante, baseando-se na norma ASTM D5289, durante 15 minutos a 140°C, para determinação dos parâmetros reométricos. A curva reométrica obtida, representada esquematicamente na Figura 10, fornece os seguintes parâmetros:

- torque máximo (Tmax): medida da rigidez ou módulo de cisalhamento da amostra completamente vulcanizada em uma dada temperatura de vulcanização obtida como ponto máximo da curva;
- torque mínimo (Tmin): está relacionado à viscosidade da composição na temperatura de vulcanização e é obtido como o ponto mínimo da curva;
- tempo de segurança ou pré-vulcanização (tsx): medida do tempo no qual inicia a vulcanização, indicado pelo aumento de uma (ts1) ou duas (ts2) unidades de torque acima do torque mínimo;
- tempo ótimo de vulcanização (t90): tempo necessário para atingir 90% do torque máximo na curva reométrica, obtido pela Equação 2.

$$t_{90} = (MH - ML) \times 0,9 + ML \quad (2)$$

Figura 10 - Representação esquemática da curva reométrica



Fonte: Adaptado de SIRQUEIRA; SOARES, 2006.¹⁰³

3.3.4 Preparo de corpos de prova vulcanizados

Imediatamente após a secagem descrita no item 3.3.2 todas as amostras foram vulcanizadas a 140°C em estufa utilizando o tempo ótimo de cura (t_{90}) para cada composição obtida nos ensaios reométricos.

3.3.5 Densidade de ligações cruzadas

É na vulcanização que ocorre a formação de ligações cruzadas entre as cadeias do polímero. Após esse processo, a borracha torna-se insolúvel e infusível, e ao ser colocada em contato com um fluido incha sem solubilizar. O inchamento é um processo de difusão, no início (tempo $t=0$) não existe fluido no interior do elastômero. Com o passar do tempo, as moléculas do líquido vão se difundindo para o interior da borracha vulcanizada e as dimensões aumentam até que a concentração do líquido se torne uniforme por todo material ¹⁰⁴. Para determinação da densidade de ligações cruzadas as diferentes formulações de NRL foram submetidas a teste de inchamento em tolueno. A densidade de ligações cruzadas foi calculada por equilíbrio, usando a equação de Flory-Rehner ¹⁰⁵ (Equação 3), à temperatura ambiente.

$$\nu = - \left[\frac{\ln(1 - Vr) + Vr + \chi Vr^2}{V_0 \left(Vr^{\frac{1}{3}} - \frac{Vr}{2} \right)} \right] \quad (3)$$

Onde: ν é a densidade de ligações cruzadas; V_r é a fração volumétrica de borracha na amostra inchada; V_0 é o volume molar do solvente (106,3 mL/mol para o tolueno); χ é o parâmetro de interação entre o solvente e o elastômero, para a borracha natural esse parâmetro assume o valor de 0,39 com tolueno.¹⁰⁵

3.3.6 Determinação da concentração dos tipos de ligações sulfídicas

A determinação da concentração dos tipo de ligações sulfídicas foi realizada segundo método de inchamento descrito por Choi e Kim.¹⁰⁶ Nesta análise, inicialmente, a amostra é previamente inchada com tolueno, a dissociação das ligações polissulfídicas é feita com sonda química de propano-2-tiol (0,40 M) / hexilamina (0,40 M) em tolueno. A densidade de ligações cruzadas monossulfídicas e dissulfídicas é determinada usando a usando a equação de Flory-Rehner¹⁰⁵ (Equação 3).

3.3.7 Comportamento térmico, energia de ativação e previsão de vida útil

A análise termogravimétrica é uma técnica que permite acompanhar as alterações de massa nas amostras em função de uma dada taxa de aquecimento. Esta técnica é amplamente usada, visto que permite determinar não somente a temperatura de degradação, mas fornece informações sobre composições e também permite o acompanhamento de reações.

Nesta pesquisa a estabilidade térmica e a composição das amostras foram avaliadas por TGA/DTG em analisador termogravimétrico TGA Q50 – TA Instruments, em atmosfera de nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, sendo a

varredura realizada na faixa de 50-500°C em amostra com massa de aproximadamente 20 mg.

Através da norma ASTM E1641, baseada no método de Flynn-Ozawa-Wall^{107,108}, a cinética de decomposição térmica das formulações de NRL foi avaliada. Neste método, a energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (A) são calculados de forma independente, com base nos dados que são determinados usando a taxa de conversão para as diferentes taxas de aquecimento.¹⁰⁹ Para isso, o método se baseia na Equação 4.

$$\frac{d\alpha}{dT} = - \left[\frac{A(1-\alpha)}{\beta} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \right] \quad (4)$$

Onde: α é a fração reagida; A é o fator pré-exponencial (min^{-1}); β é a taxa de aquecimento (K min^{-1}); E_a é a energia de ativação (J mol^{-1}); R é a constante universal dos gases, $8,314 \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$; e T é a temperatura absoluta (K).

A energia de ativação foi determinada através da equação 5.

$$E_a = \left[\frac{R}{b} (\Delta \log \beta / \Delta (1/T)) \right] \quad (5)$$

Onde: b é a constante de integração numérica e irá variar dependendo do valor encontrado para E_a / RT , e está disponível na norma ASTM E1641 dado em forma de tabela; $\Delta \log \beta / \Delta (1/T)$ é obtido por regressão linear. Assumindo um valor inicial de $b = 0,457$, uma primeira aproximação da energia de ativação (E_a) é obtida usando a Equação (3), esta energia de ativação aproximada é então usada para determinar um novo valor b' . Este processo iterativo é continuado até o valor da energia de ativação não mudar mais com a próxima iteração. Por fim, o fator pré-exponencial (A) pode ser determinado usando Equação 6.

$$A = \left(\frac{\beta R}{E_a} \right) (\ln [1 - \alpha]) 10^a \quad (6)$$

Onde: a é a constante de integração numérica e é dado em forma de tabela pela norma ASTM E1641.

Na norma ASTM E1877, baseada em Toop¹¹⁰, a energia de ativação pode ser usada para determinar a previsão de vida de diferentes materiais ¹⁰⁹ através da Equação 7.

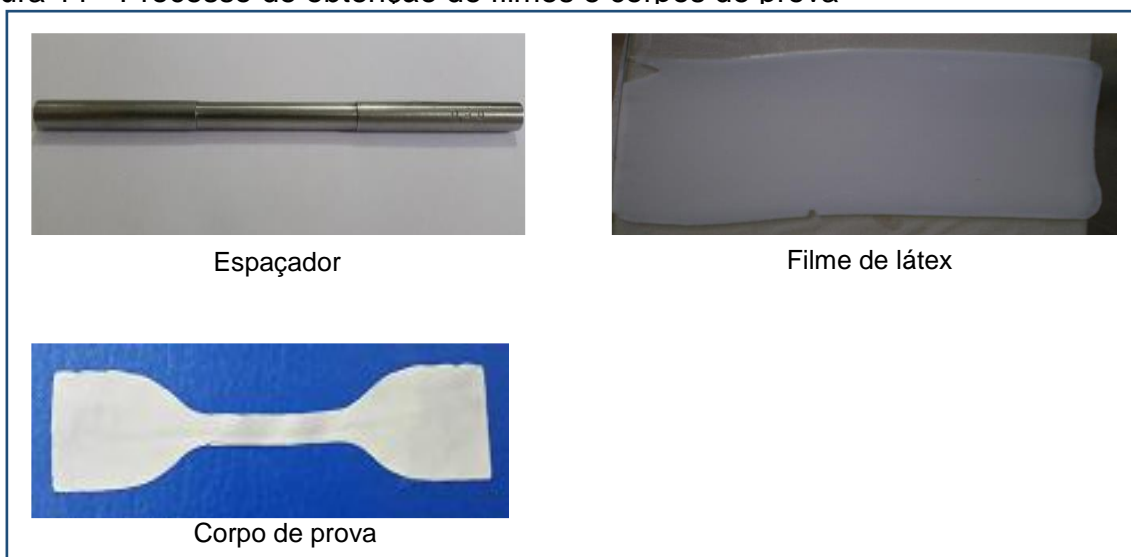
$$\log [tf] = \left(\frac{E_a}{2.303 \cdot RT} \right) + \log \left[\frac{E_a}{100.4R\beta} \right] - \frac{0.463E_a}{RT_c} \quad (7)$$

Onde: tf é a vida útil prospectiva, E_a é a energia de ativação, β é a taxa de aquecimento, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura arbitrariamente selecionada para a vida útil estimada e T_c é a temperatura medida no ponto de conversão constante em β . Todos os cálculos foram realizados com 5% de perda de massa como o critério de falha.

3.3.8 Preparação dos filmes de látex de borracha natural

Para a determinação das propriedades mecânicas e testes de biodegradação, foram preparados filmes das diferentes formulações de NRL com 0.15 ± 0.05 mm de espessura, através do derramamento das formulações em placa de vidro utilizando espaçador de 0,3 mm e secagem durante 4 horas a 14 ± 3 °C de temperatura. Todos os filmes foram pulverizados com sílica para evitar a aderência entre aos mesmos, e então foram vulcanizados a 140 °C em estufa utilizando o tempo ótimo de cura (t_{90}) para cada composição obtido nos ensaios reométricos. Após a vulcanização, os filmes foram cortados no modelo C no sentido longitudinal, sendo a largura da seção transversal medida com paquímetro a espessura com micrometro. As medidas de espessura foram expressas como a média das medidas feitas em 3 pontos na seção transversal. O registro fotográfico dos itens da preparação dos filmes e obtenção de corpos de prova estão apresentados na Figura 11.

Figura 11 - Processo de obtenção de filmes e corpos de prova



Fonte: A autora, 2023.

3.3.9 Propriedades mecânicas

O ensaio de tensão *versus* deformação foi realizado em máquina universal de ensaios EMIC DL2000 com célula de carga de 500 N, com velocidade de separação das garras de 500 mm/min, até a ruptura. Foram utilizados corpos de prova em formato de halteres cortados no modelo C segundo a norma ASTM D-412.

A partir das curvas de tensão *versus* deformação obtidas foram determinadas as seguintes propriedades: resistência à tração na ruptura, alongamento na ruptura, tensão na deformação de 100% e tensão na deformação de 300%. O resultado final de cada propriedade foi a média de cinco determinações.

3.3.10 Preparação do solo simulado

O solo simulado foi preparado seguindo a norma ASTM G160, através da mistura de 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. Durante esse período o

pH e umidade foram monitorados com o auxílio do Medidor de umidade e pH, marca Instrutherm, modelo PH-2500, tendo o pH ficado entre 6,5 - 7,5 e a umidade controlada entre 20 - 30%.

Para comprovar a viabilidade do solo, é necessário realizar um teste de resistência à tração em uma lona de algodão cru que fica enterrada durante cinco dias no solo. 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. Nesta Tese, foi utilizada uma lona de gramatura 445 g/cm³ e dimensões 1m², 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 foi realizado o teste de resistência à tração, sendo observada uma redução de mais de 50% de sua resistência inicial. Este resultado qualificou o solo como apto ao uso para avaliação da biodegradabilidade de materiais poliméricos.

3.3.11 Avaliação da biodegradabilidade das amostras em solo simulado

Durante o tempo em que as amostras permaneceram enterradas, corpos de prova foram retirados do solo nos intervalos pré-estabelecidos. A avaliação da biodegradação foi realizada através de mudanças na morfologia dos materiais, na temperatura de degradação térmica, perda de massa, e alterações das propriedades mecânicas e na estrutura química.^{113,114}

Os corpos de prova de látex de borracha natural foram preparados e enterrados em solo simulado. Copos descartáveis de poliestireno de 1000 mL foram utilizados como recipientes para o teste, garantindo uma coluna de solo com 12,7 cm, de acordo com a norma ASTM G160. No total, foram enterrados 5 corpos de prova em cada recipiente, e suas posições foram marcadas no fundo do copo com uma caneta piloto. Um conjunto de 11 copos (9 formulações e 3 réplicas no ponto central) para cada intervalo de enterramento foram utilizados. A umidade e o pH foram medidos e controlados ao longo do tempo com o auxílio de um Medidor de umidade e pH. Os recipientes foram mantidos em incubadoras a uma temperatura de 30 ± 2°C. As amostras permaneceram enterradas durante 180 dias, e a cada 30 dias foram

retirados filmes de cada formulação para avaliação da biodegradabilidade, totalizando seis intervalos de remoção e 66 copos.

3.3.12 Caracterização das amostras após teste de biodegradabilidade em solo simulado

Após a retirada do solo simulado, os corpos de prova dos filmes de látex de borracha natural das diferentes formulações foram cuidadosamente limpos com pincel para retirada do excesso de terra e secos a 20°C sobre papel absorvente. Para caracterização do processo de biodegradação, as alterações na aparência foram registradas e as análises físico-químicas e mecânicas foram realizadas conforme a seguir.

3.3.12.1 Ensaio de resistência à tração

Após o ensaio de biodegradação em solo simulado é esperado que a resistência à tração seja reduzida em decorrência da degradação das cadeias poliméricas por ação de micro-organismos. A análise de resistência à tração foi determinada conforme descrito em 3.3.9. Para avaliação da biodegradação das amostras a variação da tensão na ruptura foi determinada de acordo com a Equação 8.

$$\text{Tensão na ruptura perdida \%} = \frac{(Trf \times 100)}{Tri} \quad (8)$$

Onde: Tri e Trf são respectivamente a tensão na ruptura determinada antes e depois de 30 dias de ensaio de biodegradação em solo simulado.

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

Foram obtidos espectros na região do infravermelho dos filmes de látex de borracha natural, com auxílio de um espectrofotômetro modelo: Frontier do fabricante Perkin Elmer, dotado de acessório para refletância total atenuada (ATR). Foi utilizado o parâmetro de 4 acumulações e varredura de 4000-600 cm^{-1} para obtenção dos espectros. Alterações na composição química por efeito da biodegradação foram avaliadas nas amostras a cada retirada do solo, através dessa análise.

A altura das absorções que mais sofreram alterações foi determinada com auxílio do software Spectrum da Perkin Elmer. Para avaliação da biodegradação das amostras, a razão entre a altura das absorções foi determinada de acordo com a Equação 9.

$$\text{Razão de banda} = R1/R2 \quad (9)$$

Onde: R1 e R2 são, respectivamente, a altura da absorção em 1600 e 837 cm^{-1} .

3.3.12.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento Q-50 da TA Instruments em amostras de aproximadamente 10 mg, submetidas à varredura de temperatura de 50 até 550 $^{\circ}\text{C}$, em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. O percentual de perda de massa nas diferentes temperaturas e a comparação entre as curvas obtidas foram realizados com auxílio do software TA Universal Analysis. Além disso, para avaliação da biodegradação, o percentual de polímero degradado entre 150-325 $^{\circ}\text{C}$ foi calculado através das Equações de 10 e 11.

$$MO \% = (P1 + (P2 - P3)) \quad (10)$$

Onde: P1 é o percentual de massa perdido entre 150-325°, P2 é o percentual de massa perdido entre 325-500°C e P3 é o resíduo que sobrou. Este cálculo foi realizado para se ter o valor de matéria orgânica dos filmes de borracha natural (MO%).

$$D1\% = \frac{P1 \times 100}{MO\%} \quad (11)$$

Onde: D1% é o percentual de polímero degradado entre 150-325°, P1 é o percentual de massa perdido entre 150 e 325° e MO% a quantidade de matéria orgânica proveniente dos filmes de borracha natural.

3.3.12.4 Análise morfológica – Microscopia eletrônica de varredura

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, fraturas se formam na superfície do material e a observação de vazios também é comum.¹¹⁵ As análises para avaliação da morfologia das amostras foram realizadas utilizando microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM – Modelo: 6510LV, com voltagem de aceleração de feixe de elétrons de 10kV e aumento de 140x. Para efeitos comparativos foram obtidas imagens das amostras antes e após o ensaio de biodegradação.

3.3.12.5 Colônias aderidas a superfície dos filmes de NRL

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 celular dos micro-organismos, possibilitando a visualização de sua morfologia.^{116,117} Para a observação das colônias na superfície

dos filmes de látex de borracha natural após 180 dias de enterro retirados do solo, as amostras foram imediatamente fixadas em solução de glutaraldeído a 2% em tampão de fosfato de sódio monobásico em 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 CO₂ e metalizadas com uma fina camada de ouro. Após esta etapa os micro-organismos foram observados em microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM – Modelo: 6510LV, com voltagem de aceleração de feixe de elétrons de 20kV e aumento de 3500x.

3.3.12.6 Perda de massa

A massa das amostras foi determinada antes do enterro em solo. Após o desenterro, a massa foi verificada. Então, o percentual de massa perdido foi calculado de acordo com a Equação 12.

$$\text{Perda de massa \%} = \left(\frac{mf}{mi} \right) \times 100 \quad (12)$$

Onde: mf é a massa obtida após a retirada do solo e mi é a massa medida antes do enterro em solo.

3.3.13 Análise Estatística

Análise do planejamento de experimento foi feita com o auxílio do software Statistica 10 adotando o intervalo de 95% de confiança para as propriedades: parâmetros reométricos, densidade de ligações cruzadas, energia de ativação, propriedades mecânicas, como também a perda de tensão na ruptura, razão de banda (FTIR), perda de massa entre 150 e 325°C (TGA) e percentual de massa perdida após teste de biodegradação.

4 RESULTADOS

4.1 Caracterização do látex de borracha natural e das dispersões de S, ZnO, ZDEC e TMTD

Os resultados obtidos nos testes de sólidos totais e pH são mostrados na Tabela 5. Esses dados são importantes para o cálculo preciso das formulações e para que o látex permaneça estável durante a adição dos ingredientes do sistema de vulcanização.

Tabela 5 - Resultados de sólidos totais e pH do látex e ingredientes do sistema de vulcanização

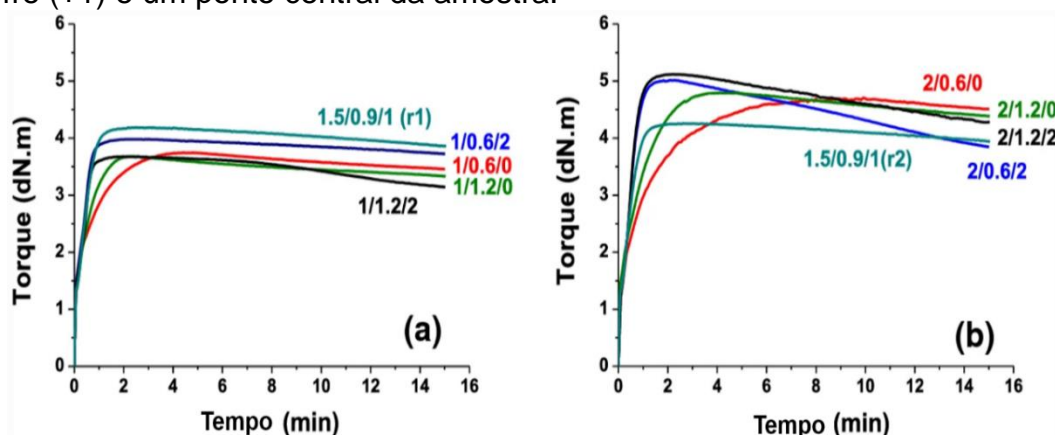
Formulação	Sólidos Totais	pH
Látex de Borracha natural	61,3 ± 0,20	10,1 ± 0,10
Dispersão S	48,5 ± 0,10	8,1 ± 0,10
Dispersão ZnO	38,5 ± 0,30	7,9 ± 0,10
Dispersão ZDEC	46,5 ± 0,20	8,5 ± 0,10
Dispersão TMTD	47,5 ± 0,20	8,7 ± 0,10

Fonte: A autora, 2023.

4.2 Caracterização reométrica

A Figura 12 apresenta a comparação das curvas reométricas das diferentes formulações agrupadas pelo teor de enxofre e, como esperado, é possível observar que o sistema de cura afeta o perfil da curva.¹¹⁸

Figura 12 - Curvas reométricas das formulações com diferentes sistemas de vulcanização (S/ZDEC/TMTD). (a) teor de enxofre (-1) e ponto central, e (b) teor de enxofre (+1) e um ponto central da amostra.



Fonte: A autora, 2023.

Como esperado, observa-se o aumento do torque em função do tempo, evidenciando a ocorrência da vulcanização em todas as formulações.¹¹⁸ Exceto pelo período de indução, que não é claramente visível, todos os perfis de curvas apresentados na Figura 12 são semelhantes aos relatados na literatura para compostos preparados com borracha natural em fardos¹¹⁹.

Os valores da variação do torque ($\Delta M = MH - ML$), torque mínimo (ML), tempo de indução ($tS1$), tempo ótimo de cura ($t90$) e resistência à reversão ($R300s$) estão apresentados na Tabela 6.

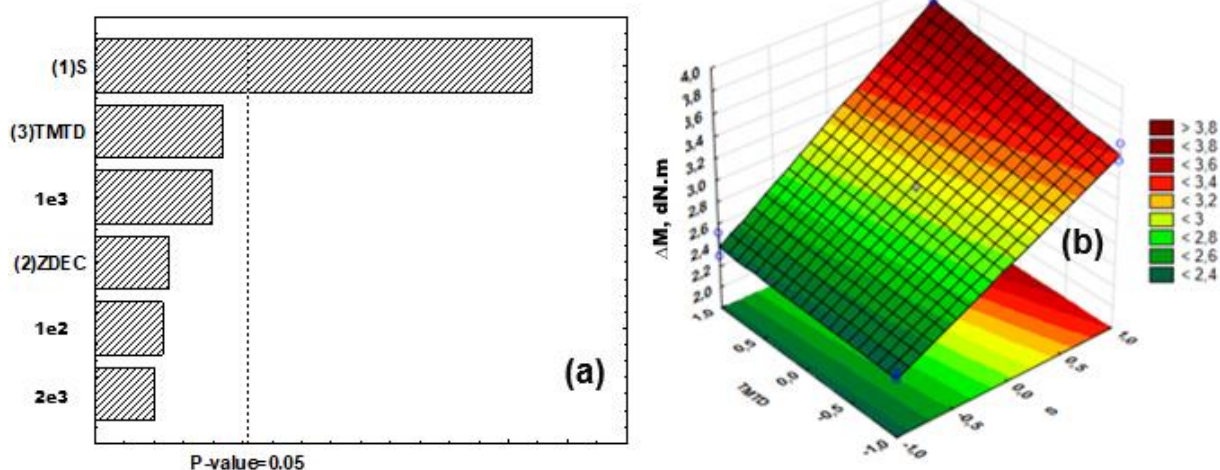
Tabela 6 - Características reométricas das amostras

Código	S/ZEDC/		Sistema	ML	MH	ΔM	$tS1$	$t90$	R_{300}
	TMTD	A/S		(dN,m)	(dN,m)	(dN,m)	(min)	(min)	(%)
	(PHR)			± 0.06	± 0.22	± 0.11	± 0.01	± 0.02	± 0.03
F1	1/0,6/0	0,6	CONV	1,41	3,75	2,34	0,6	2,37	2,20
F2	1/0,6/2	2,6	EV	1,48	3,99	2,51	0,4	0,77	1,30
F3	1/1,2/0	1,2	SEV	1,29	3,68	2,39	0,4	1,35	3,80
F4	1/1,2/2	3,2	EV	1,39	3,68	2,29	0,4	0,71	1,60
F5	2/0,6/0	0,3	CONV	1,21	4,71	3,50	0,5	4,18	0,30
F6	2/0,6/2	1,3	SEV	1,22	5,02	3,80	0,3	0,98	6,50
F7	2/1,2/0	0,6	CONV	1,45	4,80	3,35	0,5	2,19	2,00
F8	2/1,2/2	1,6	SEV	1,22	5,12	3,90	0,3	0,94	4,70
F9	1,5/0,9/1	1,3	SEV	1,31	4,22	2,92	0,40	0,97	1,38

Fonte: A autora, 2023.

A diferença entre o torque máximo e mínimo (ΔM) é um parâmetro reométrico importante, que está relacionado ao aumento da rigidez da borracha causado pela formação das ligações cruzadas. Observa-se na Tabela 6 e Figura 12 que valores ligeiramente superiores foram obtidos para as formulações com maior teor de enxofre. De fato, a análise do planejamento de experimento revelou que os aceleradores ZDEC (p-value = 0,6) e TMTD (p-value = 0,1) não exerceram efeito significativo na ΔM , sendo considerado determinante apenas o enxofre (p-value = 0,004). Para melhor visualização desse efeito, a Figura 13 apresenta a superfície de resposta da variação do torque ΔM em função do S e TMTD com ZDEC no ponto central (nível 0). Pode-se visualizar que à medida que o teor de enxofre aumenta, o ΔM também aumenta. Este efeito do enxofre sobre ΔM é um comportamento esperado visto que o ele é o agente de reticulação^{120,115}, mas também era esperado que TMTD tivesse influência em ΔM por ser um acelerador doador de enxofre. Como os filmes não contêm carga, pode-se inferir neste momento que a densidade de ligações cruzadas dos filmes de látex de NR tem a mesma dependência do teor de enxofre que o ΔM . Nenhuma influência dos componentes do sistema de vulcanização em relação as propriedades ML foram observadas através da análise do planejamento de experimento.

Figura 13 – Variação do torque (ΔM): (a) Gráfico de Pareto ΔM e (b) Superfície de resposta ΔM em função do S e TMTD com ZDEC no nível (0)

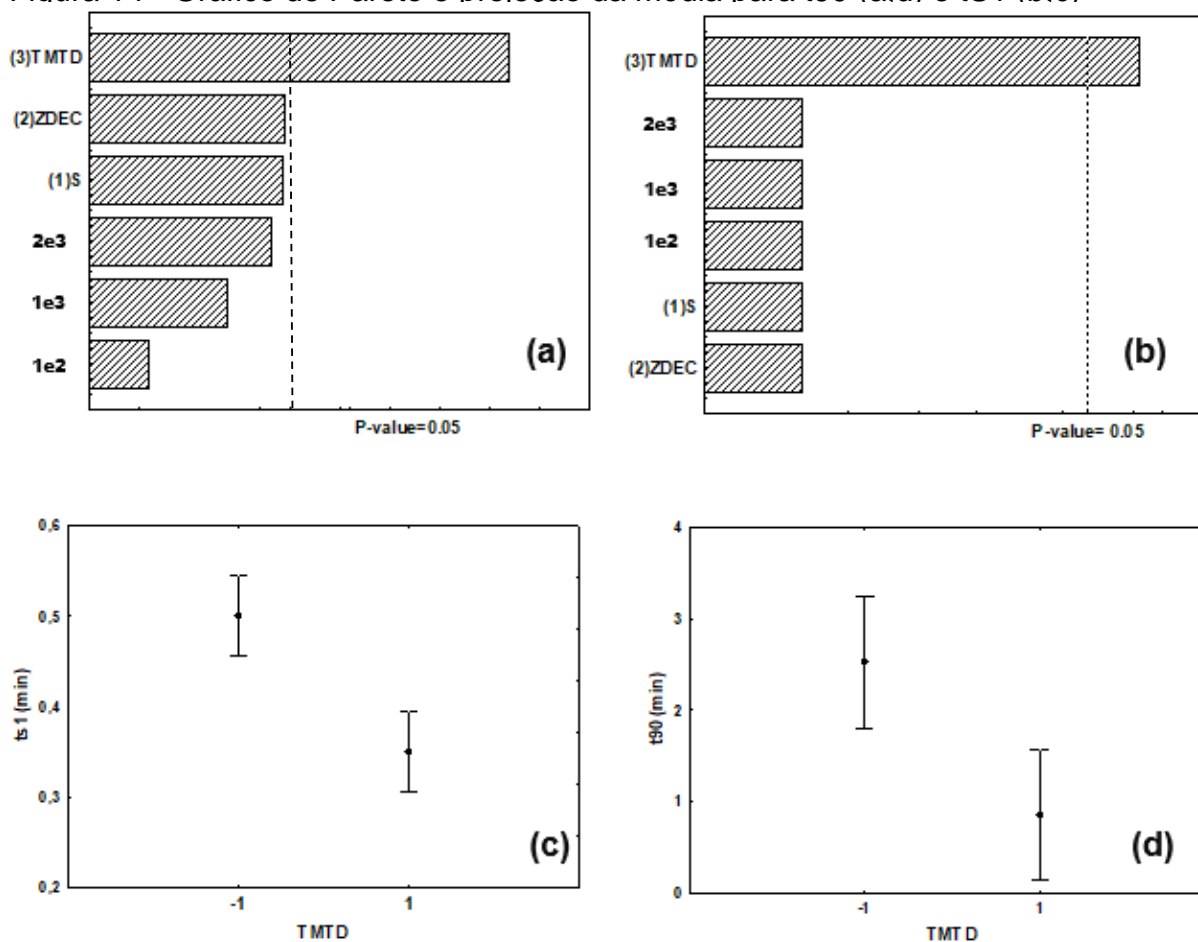


Fonte: A autora, 2023.

Com relação aos tempos de vulcanização, somente TMTD teve influência sobre t_{s1} (p-valor: 0,02) e t_{90} (p-valor: 0,02). A Figura 14 mostra o gráfico de Pareto (Figura 14a) e a comparação das médias para os teores de TMTD nos níveis (-1) e (+1). Conforme o teor de TMTD aumenta, ambos os tempos de vulcanização (t_{s1} e t_{90}) diminuem. No entanto essa diferença para o t_{s1} é muito pequena, na ordem de 30 segundos, sendo considerada desprezível na prática. Para o t_{90} , a diferença média observada é de 2,5 minutos. Este resultado é interessante porque o ZDEC é classificado como um acelerador ultrarrápido, portanto era esperado que ele tivesse influenciado os tempos de vulcanização t_{s1} e t_{90} .

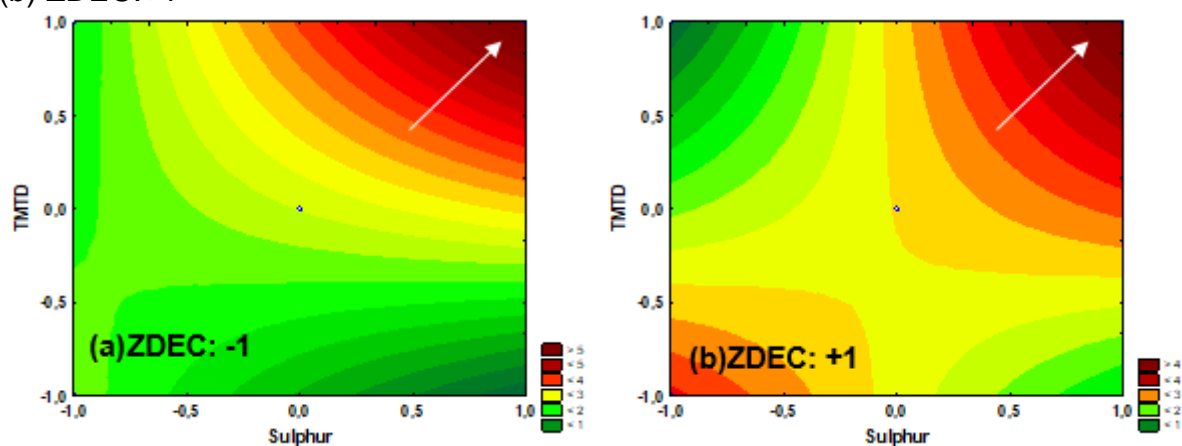
De acordo com a literatura¹²⁰, a reversão é um fenômeno que ocorre devido à quebra de ligações cruzadas de polissulfetos instáveis. Assim, espera-se que este efeito ocorra com mais intensidade em sistemas convencionais de vulcanização, no entanto, isso não foi verificado. As formulações que apresentaram maior comportamento de reversão foram as que possuem sistemas de vulcanização SEV. De acordo a análise de experimento, nenhum dos três componentes isoladamente afetou os R300 (p-values >0,05), exceto a interação entre S e TMTD (p-valor: 0,03). A partir da análise da Figura 15, que mostra a superfície de contorno da propriedade R300 em função do TMTD e S, é possível verificar que R300 tende a aumentar quando os valores do S e TMTD estão próximos das quantidades máximas (nível +1, setas brancas). Deste modo, pode-se inferir que o fenômeno de reversão observado nestes filmes de látex NR parece estar relacionado com o excesso de enxofre, o que leva a ligações cruzadas instáveis.

Figura 14 - Gráfico de Pareto e projeção da média para t90 (a.d) e tS1 (b.c)



Fonte: A autora, 2023.

Figura 15 - R300: Superfície de contorno em função do TMTD e S para (a) ZDEC:-1 e (b) ZDEC:+1



Fonte: A autora, 2023.

4.3 Densidade de Ligações Cruzadas

Nesta Tese a densidade de ligações cruzadas, DLC, foi avaliada em formulações usando sistema de cura de enxofre com diferentes razões acelerador/enxofre (A/S) através do método de inchamento. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores Razão A/S, sistema de cura e densidade de ligações cruzadas das formulações

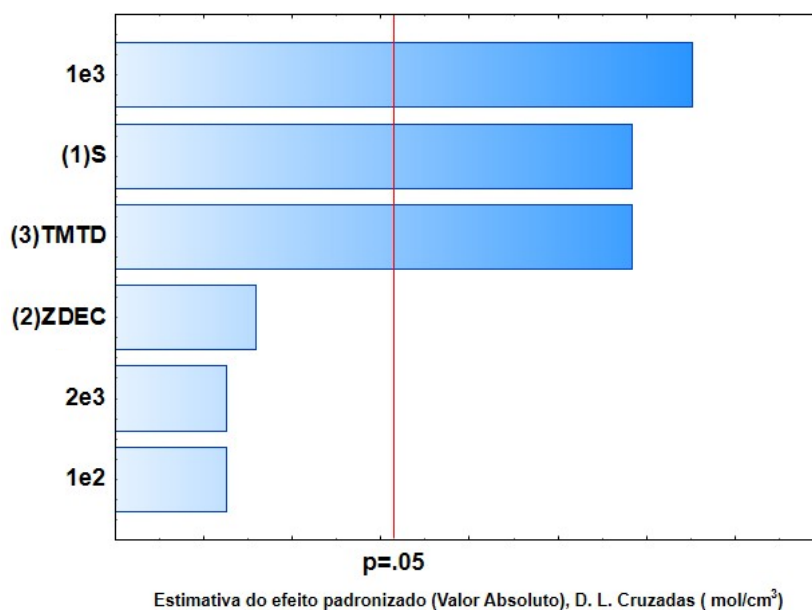
Código	S/ZDEC/TMTD (PHR)	A/S	Sistema	DLC x10 ⁴ , (mol /cm ³) ± 0,02
F1	1/0,6/0	0,6	CONV	0,77
F2	1/0,6/2	2,6	EV	1,03
F3	1/1,2/0	1,2	SEV	0,70
F4	1/1,2/2	3,2	EV	1,05
F5	2/0,6/0	0,3	CONV	1,03
F6	2/0,6/2	1,3	SEV	1,04
F7	2/1,2/0	0,6	CONV	1,05
F8	2/1,2/2	1,6	SEV	1,00
F9	1,5/0,9/1	1,3	SEV	1,32

Fonte: A autora, 2023.

A Figura 16 mostra o gráfico de Pareto gerado na análise do planejamento de experimento para a DLC. De acordo com a análise experimental, o enxofre (p-valor: 0,010), o TMTD (p-valor: 0,010) e suas interações (p-valor: 0,009) são fatores significativos. É esperado que um aumento do teor de enxofre em uma formulação contribua para elevar a concentração das ligações C-Sx entre as cadeias poliméricas^{56,121}. No entanto, de acordo com a Figura 17, que mostra os limites marginais médios, observa-se que este comportamento só ocorreu na ausência de TMTD (nível - 1 ou 0 phr). De fato, conforme mostra a Tabela 7, o máximo de reticulação foi obtido nas amostras do ponto central, ou seja, as que apresentam teor de S e de TMTD (acelerador doador de S) intermediários. Este resultado observado para a DLC

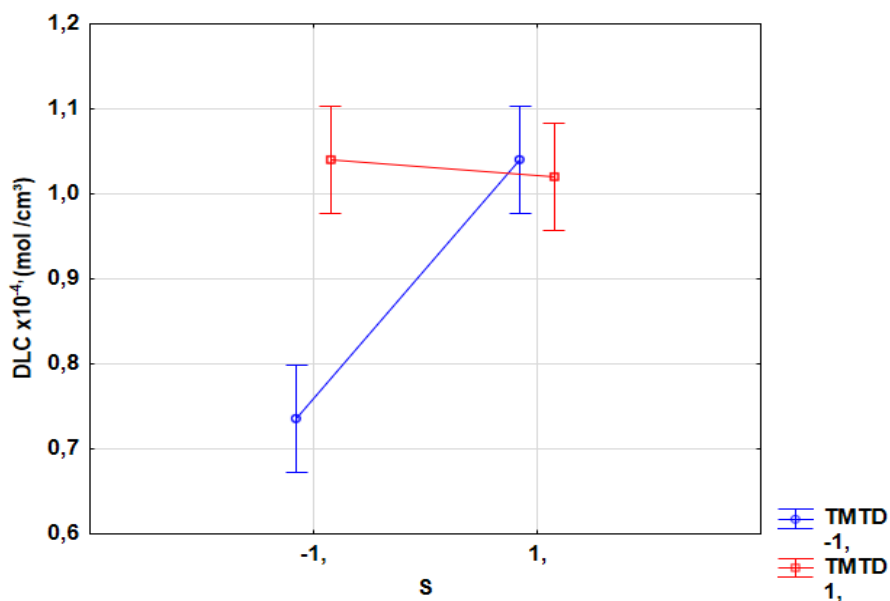
corroborar as observações mencionadas na discussão dos resultados de R_{300} , reforçando a hipótese de que, na presença do TMTD, a quantidade de enxofre estaria em excesso⁵⁵, ou seja, a quantidade de 2 phr de enxofre (nível + 1) é demasiada, sugerindo que qualquer quantidade de enxofre doada pelo TMTD não fez diferença.

Figura 16 - Gráfico de Pareto para a densidade de ligações cruzadas DLC $\times 10^4$, (mol/cm^3)



Fonte: A autora, 2023.

Figura 17 - DLC: Gráfico das médias marginais e intervalos de confiança 95% ($\times 10^4$, mol/cm^3) para o Enxofre e TMTD



Fonte: A autora, 2023.

Essas observações estão de acordo com o reportado na literatura, onde é relatado que a utilização de TMTD como acelerador na presença de enxofre pode resultar em um sistema de cura ineficiente com tendência à reversão^{121,122}.

4.4 Determinação do tipo das ligações cruzadas

A determinação da quantidade dos tipos das ligações monossulfídicas e dissulfídicas (Mono e Di) foi obtida através do método de inchamento em tolueno, realizado após clivagem das ligações polissulfídicas com sonda química de propanotiol/hexilamina. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 8.

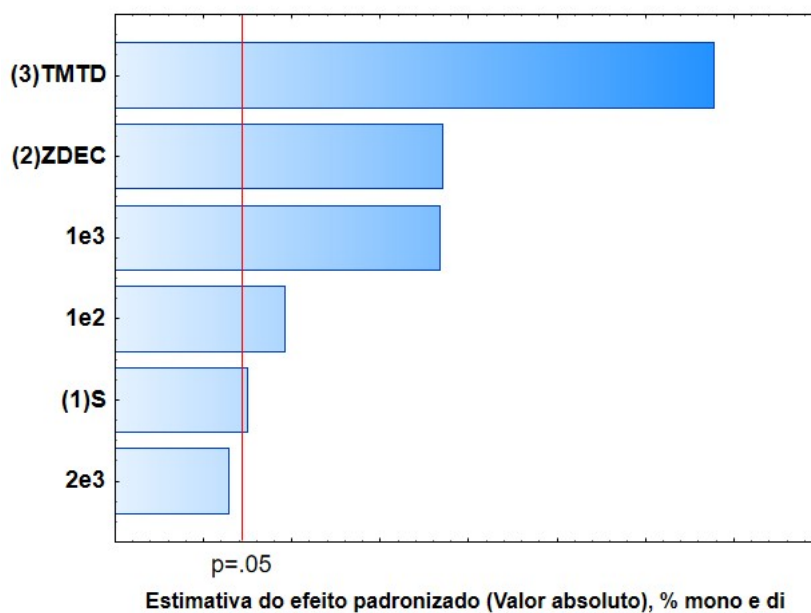
Tabela 8 - Valores Razão A/S, sistema de cura e concentração de ligações Mono e Di

ID	S/ZDEC/TMTD (PHR)	DLC Mono e Di x10 ⁵ , (mol /cm ³) ± 0,11	A/S	Sistema	Teor Mono e Di, % ± 1
F1	1/0,6/0	0,53	0,6	CONV	7
F2	1/0,6/2	2,59	2,6	EV	25
F3	1/1,2/0	1,91	1,2	SEV	27
F4	1/1,2/2	3,36	3,2	EV	32
F5	2/0,6/0	0,41	0,3	CONV	4
F6	2/0,6/2	3,23	1,3	SEV	31
F7	2/1,2/0	0,65	0,6	CONV	6
F8	2/1,2/2	4,24	1,6	SEV	42
F9	1,5/0,9/1	4,65	1,3	SEV	36

Fonte: A autora, 2023.

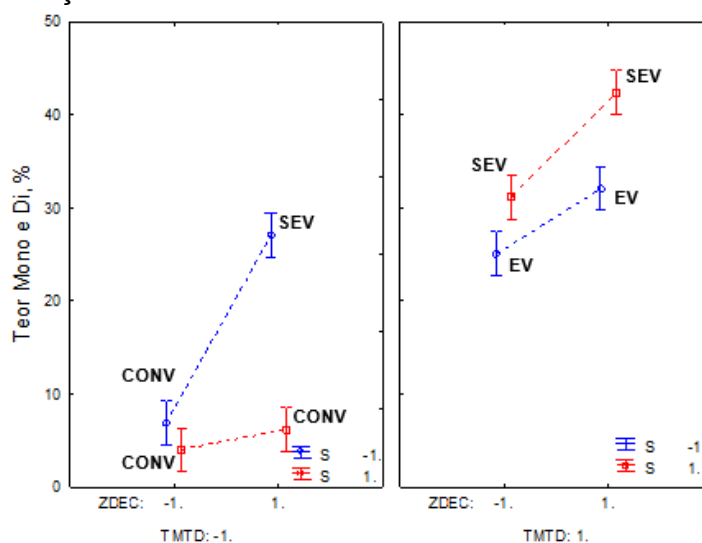
A análise do planejamento de experimento evidenciou que todos os componentes e suas interações contribuem para a concentração das ligações Mono e Di (p-values <0,05), exceto a interação ZDEC e TMTD. A Figura 18 apresenta o gráfico de Pareto ilustrando esse resultado. Já a Figura 19 apresenta o gráfico das médias marginais para a concentração de DLC do tipo Mono e Di.

Figura 18 - Gráfico de Pareto % Mono e Di



Fonte: A autora, 2023.

Figura 19 - Concentração da DLC do tipo Mono e Di: Gráfico das médias marginais e intervalos de confiança 95%



Fonte: A autora, 2023.

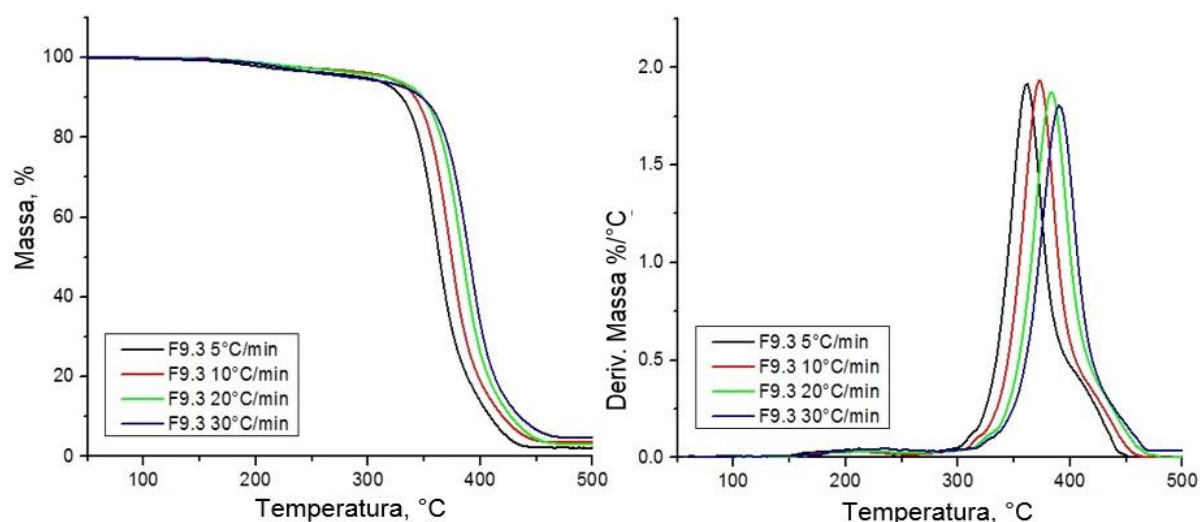
A partir dos dados apresentados na Tabela 8, observa-se que os filmes com sistema de cura CONV apresentam a concentração de DLC do tipo Mono e Di menor do que 10%. Para os filmes produzidos com o sistema SEV, os resultados variaram de 27 a 42%, enquanto os com o sistema EV apresentaram o range de 25 a 32%. Deste modo, parece que a premissa de que os sistemas classificados como eficientes

EV apresentariam maiores concentrações de ligações Mono e Di que os demais sistemas não foi atendida. Essa observação corrobora os resultados anteriores indicando excesso de enxofre disponível nas formulações com TMTD e/ou S no maior nível.

4.5 Energia de Ativação

A energia de ativação das diferentes formulações foi determinada por análise termogravimétrica. O perfil de degradação e a derivada da perda de massa nas diferentes taxas de aquecimento foi semelhante para todas as formulações e na Figura 20 é apresentado o resultado para a formulação F9.3. Como esperado, foi observado um estágio principal de degradação na faixa de 300-450°C referente à degradação das borracha,^{123,124} e um evento de perda de massa de aproximadamente 5,0% no intervalo de 150-250°C atribuído as substâncias de baixa massa molar que não fazem parte da cadeia polimérica.

Figura 20 - Perfil de degradação e derivada da perda de massa para a F9.3



Fonte: A autora, 2023.

A energia de ativação (E_a) para a degradação foi determinada usando o método de Flynn-Wall-Ozawa^{107,108} com ajuste por regressão linear, que apresentou

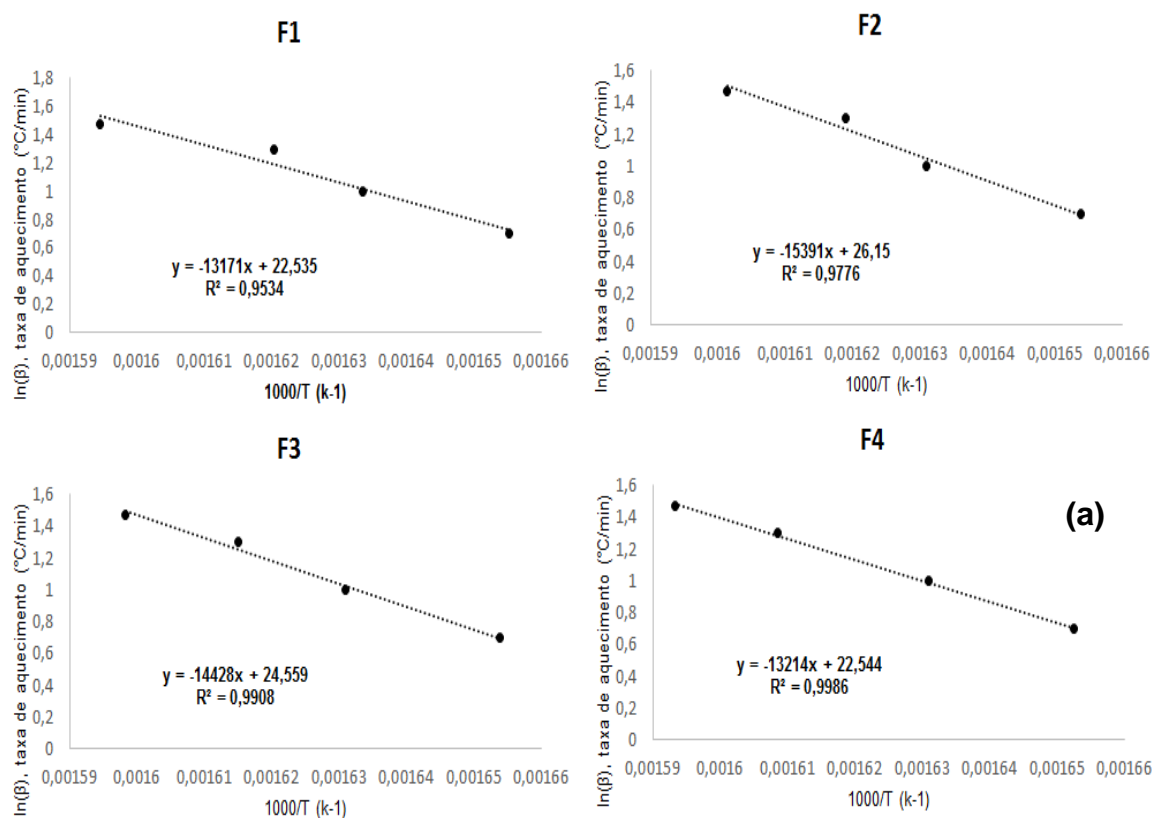
coeficiente de determinação (R^2) > 0,95, o que significa que o modelo pode explicar mais de 95% da variação total dos dados. Os valores das energias de ativação estão apresentados na Tabela 9 e as curvas que deram origem a esses valores na Figura 21.

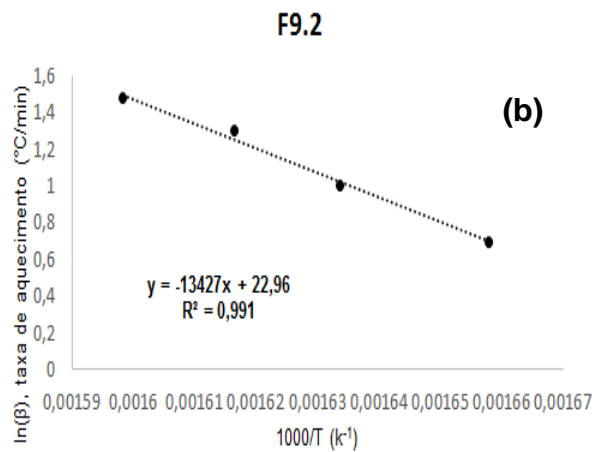
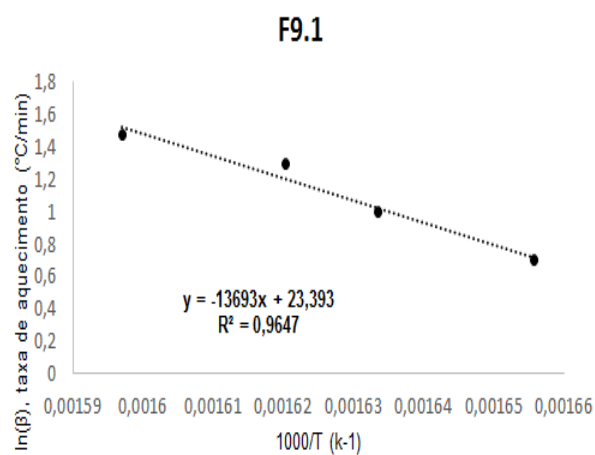
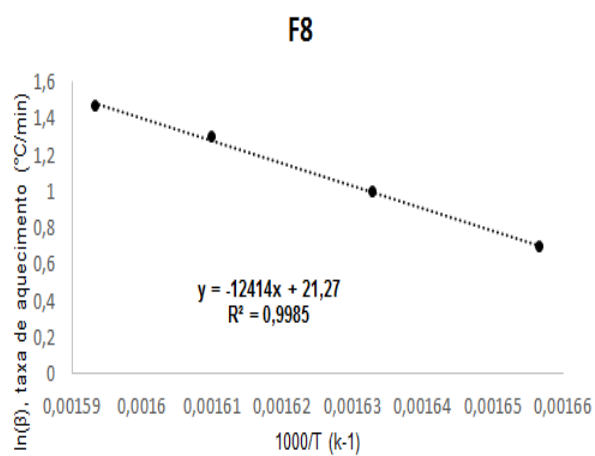
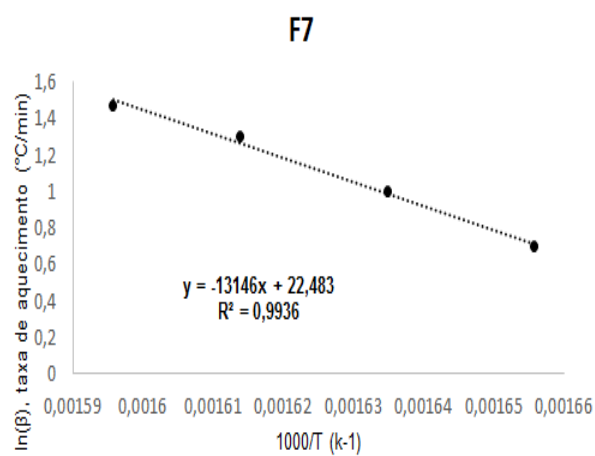
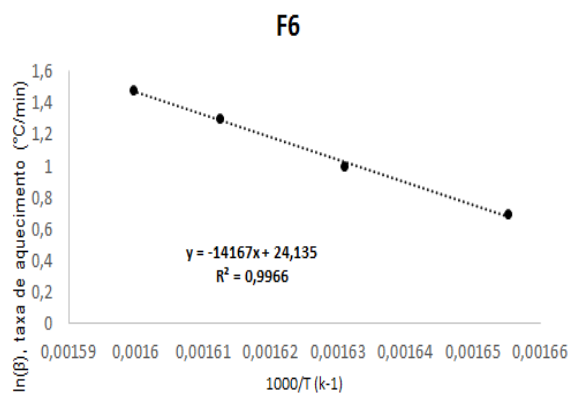
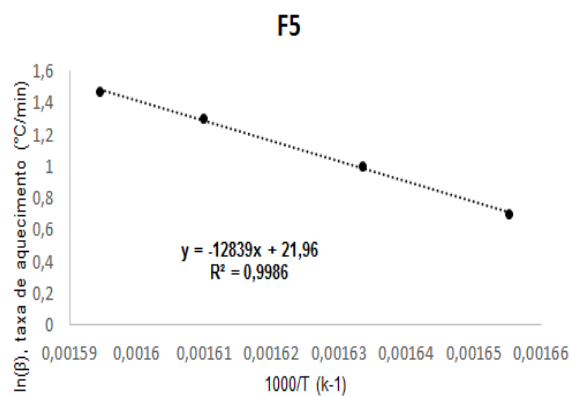
Tabela 9 - Valores Razão A/S, sistema de cura e E_a das formulações obtidas

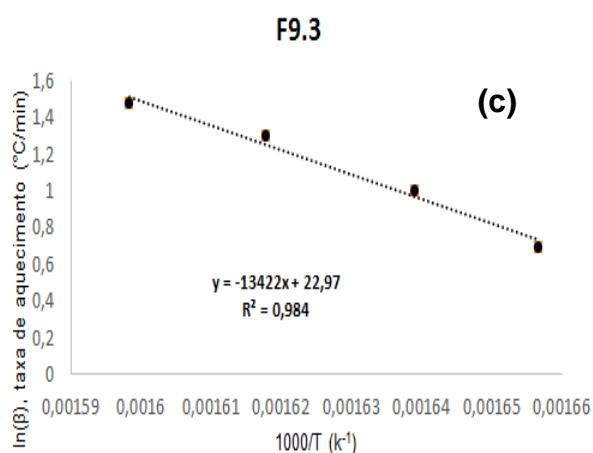
ID	S/ZDEC/TMTD (PHR)	A/S	Sistema	E_a (kJ/mol) (± 3)
F1	1/0,6/0	0,6	CONV	242
F2	1/0,6/2	2,6	EV	285
F3	1/1,2/0	1,2	SEV	266
F4	1/1,2/2	3,2	EV	243
F5	2/0,6/0	0,3	CONV	236
F6	2/0,6/2	1,3	SEV	261
F7	2/1,2/0	0,6	CONV	240
F8	2/1,2/2	1,6	SEV	228
F9.1	1,5/0,9/1	1,3	SEV	249

Fonte: A autora, 2023.

Figura 21 - Variação da taxa de aquecimento logarítmico *versus* o inverso de temperatura para a determinação da energia de ativação (a) F1, F2, F3, F4 (b) F5, F6, F7, F8, F9.1, F9.2 e (c) F9.3.



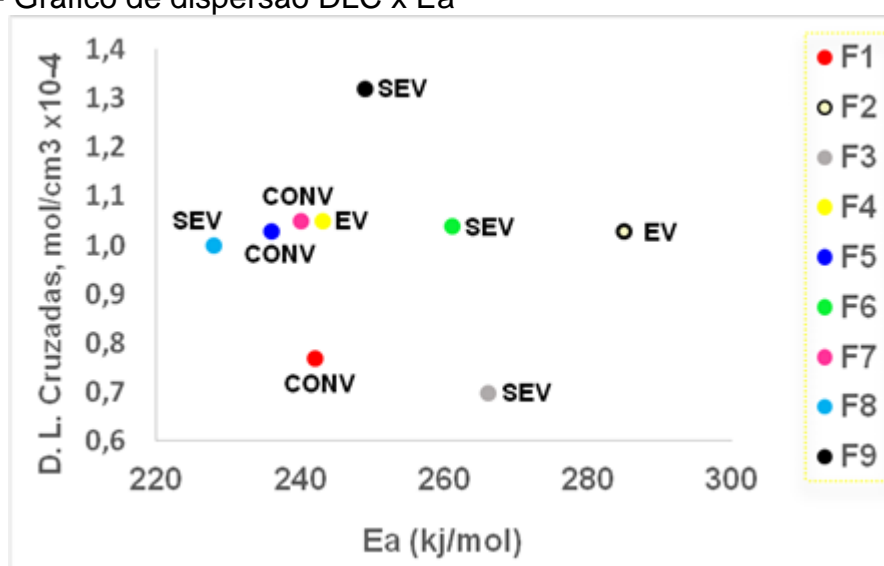




Fonte: A autora, 2023.

De acordo com a literatura, a ordem crescente de energia das ligações típicas presentes na borracha natural vulcanizada é: $C-S_x$ ($x > 2$) $<$ $C-S_2$ $<$ $C-S$ $<$ $C-C$.^{125,126} Com isso, era esperado que os resultados da E_a diminuíssem com o aumento do teor de ligações $C-S_x$, em razão da menor resistência térmica nessas ligações. A Figura 22 mostra que não existe uma relação direta entre E_a e a DLC, indicando que além da quantidade, o tipo de ligação de enxofre contribui para a variação da energia de ativação.

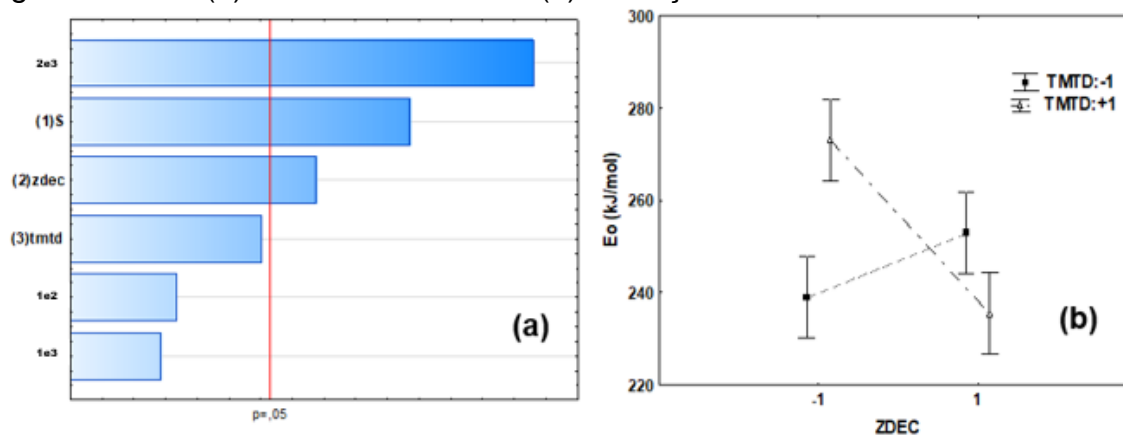
Figura 22 - Gráfico de dispersão DLC x E_a



Fonte: A autora, 2023.

A análise do planejamento de experimento mostrou que o efeito mais relevante sobre E_a é a interação entre ZDEC e TMTD (p-value = 0,006), seguido pelo S (p-value = 0,01) e o ZDEC (p-value = 0,03), conforme gráfico de Pareto apresentado na Figura 23.

Figura 23 - E_a : (a) Gráfico de Pareto e (b) interação ZDEC e TMTD



Fonte: A autora, 2023.

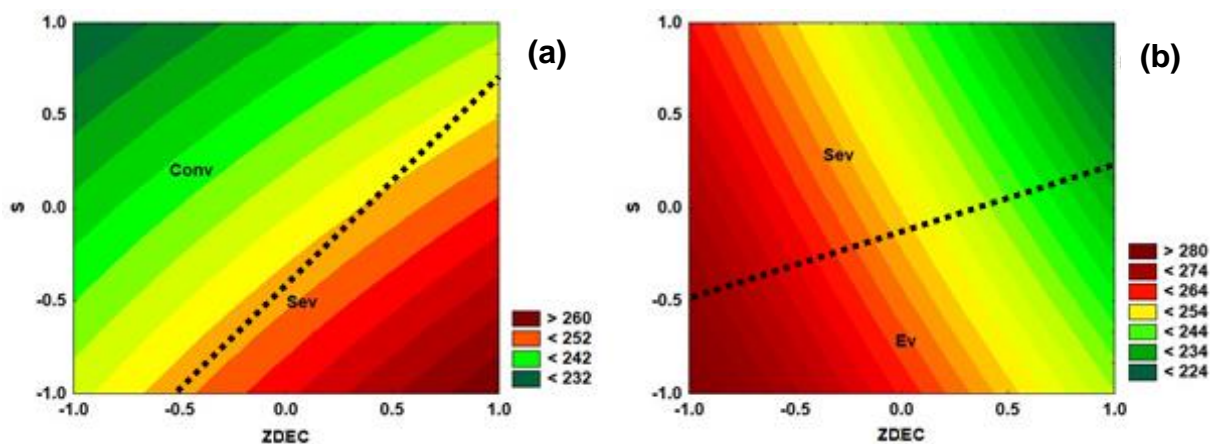
A respeito da interação ZDEC e TMTD, de acordo com a Figura 23, observa-se que quando o ZDEC está no nível -1 (0,6phr) a E_a aumenta com o aumento do TMTD de 0 para 2phr, porém quando o ZDEC estava no nível +1 (1,2 phr), onde a composição com 0 phr TMTD (nível -1) tem maior E_a que a composição com 2 phr (nível +1). O resultado observado quando o ZDEC estava com 0,6 phr (nível -1) de certo modo é esperado, uma vez que o TMTD é um acelerador doador de enxofre, o que favorece a formação de ligações monossulfídicas e dissulfídicas que necessitam de mais energia para serem rompidas quando comparadas às ligações polissulfídicas.^{50,127-129} Por esse mesmo motivo, a redução de E_a com o aumento da quantidade TMTD quando 1,2 phr (nível +1) de ZDEC é usado não era esperada. Esse comportamento evidencia que tanto o ZDEC quanto o TMTD contribuem para produzir um certo número de ligações cruzadas instáveis quando estão em seus níveis mais altos ao mesmo tempo. É importante destacar que ZDEC e TMTD são aceleradores rápidos e a interação observada pode ter sido gerada por uma quantidade excessiva criando reações competitivas.

A literatura sugere que a cinética para as reações de vulcanização da borracha natural tem no início maiores concentrações de ligações polissulfídicas que com o

passar do tempo sofrem maturação levando à maiores concentrações mono e dissulfídicas. Entretanto, reações paralelas que levam a formação de grupos pendentes de enxofre, terminados por acelerador ou enxofre cíclico também ocorrem^{122,130}. Além disso alguns trabalhos mostram que quanto mais enxofre estiver presente nas ligações polissulfídicas, maior a redução da energia exigida para o rompimento das ligações, o que sugere que os resultados inesperados observados podem estar relacionados a quantidade de enxofre nas ligações polissulfídicas^{131–133}, o que é razoável pelo fato dos resultados discutidos até o momento sugerirem excesso de enxofre em algumas formulações.

Além da interação entre ZDEC e TMTD, o enxofre ($p = 0,01$) e ZDEC ($p = 0,03$) também afetaram a Ea. As superfícies de contorno da Ea em função do enxofre e ZDEC são mostradas na Figura 24. Nas imagens também é possível ver as regiões onde estão localizados os sistemas de vulcanização convencionais (CONV), semi-eficiente (SEV) e eficientes (EV). Curiosamente, a comparação entre as superfícies de contorno da Figura 24 indica que, para o presente estudo, os sistemas SEV e EV não necessariamente produziram ligações cruzadas que requerem maior energia para quebrar quando comparados aos sistemas CONV. A interação entre ZDEC e TMTD discutida anteriormente pode ser o motivo.

Figura 24 - Gráfico da superfície de contorno da Ea em função do S e ZDEC (a TMTD -1) (b TMTD +1)



Fonte: A autora, 2023.

4.6 Propriedades Mecânicas

Os resultados de tensão na ruptura, alongamento na ruptura e das tensões a 100% e 300% para as diferentes formulações estão apresentadas na Tabela 10.

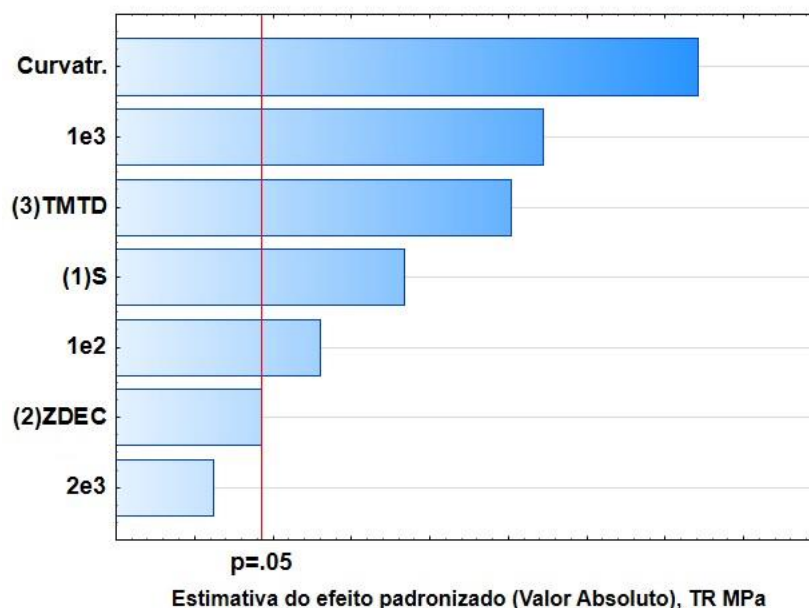
Tabela 10 - Resultados da análise de tensão *Versus* Deformação

ID	Tensão na ruptura (MPa) $\pm 0,2$	Alongamento na ruptura (%) ± 122	Tensão a 100% (MPa) $\pm 0,01$	Tensão a 300% (MPa) $\pm 0,01$
F1	19,0	1153	0,60	1,01
F2	25,2	1304	0,60	0,90
F3	18,4	1109	0,60	1,10
F4	24,7	1244	0,64	1,10
F5	23,2	1118	0,70	1,21
F6	22,6	1176	0,76	1,38
F7	24,7	1134	0,70	1,20
F8	24,7	1106	0,80	1,43
F9	27,4	1199	0,72	1,30

Fonte: A autora, 2023.

A análise estatística mostrou que, com exceção da interação ZDEC e TMTD, todos os componentes do sistema de vulcanização e suas interações (Figura 25) afetaram a tensão na ruptura (TR) ($p < 0,05$). A Figura 25 apresenta o gráfico de Pareto da análise de planejamento, onde se observa que a curvatura é o fator mais significativo, indicando haver ponto de máximo na superfície de resposta. Por este motivo, não foi possível prever o efeito das quantidades de enxofre, ZDEC e TMTD que produzem o máximo TR já que o Fatorial 3^2 usado não gera superfícies curvas, e para isso, experimentos extras devem ser adicionados. No entanto, com base nos valores de TR apresentados na Tabela 10, pode-se estimar que o máximo é alcançado com quantidades de enxofre, ZDEC e TMTD próximas ao experimento do ponto central (S/ZDEC/TMTD: 1,5/0,9/1 phr).

Figura 25 - Gráfico de Pareto tração na ruptura (TR)



Fonte: A autora, 2023.

Com relação as demais propriedades mecânicas, as análises feitas mostraram que nenhuma delas foi afetada pelo S, ZDEC e TMTD no range estudado, sendo elas características da borracha natural.

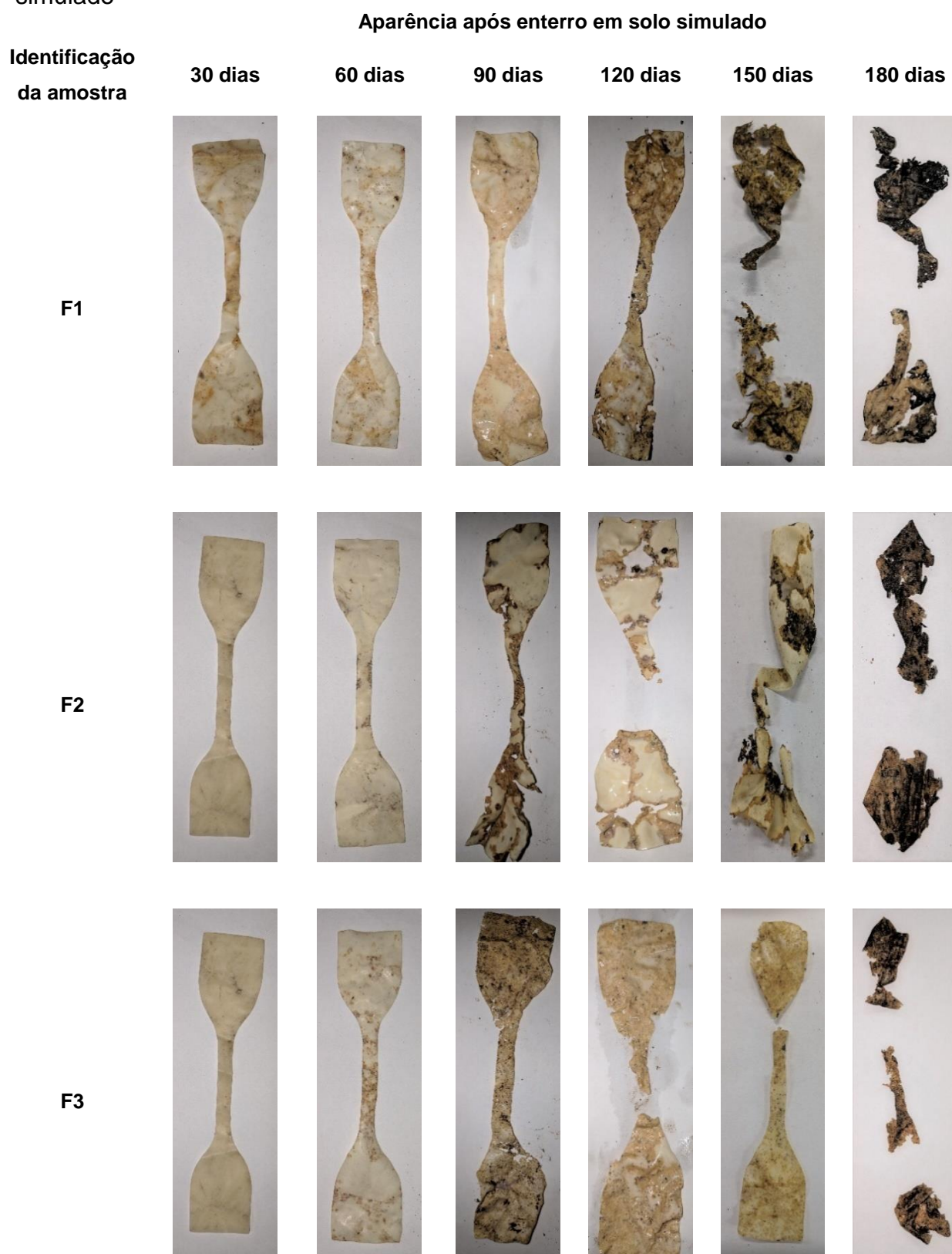
4.7 Caracterização das amostras após teste de biodegradação em solo simulado

Após o período de biodegradação das amostras através do enterro dos corpos de provas em solo simulado, os materiais foram avaliados quanto as mudanças em suas propriedades físicas e químicas.

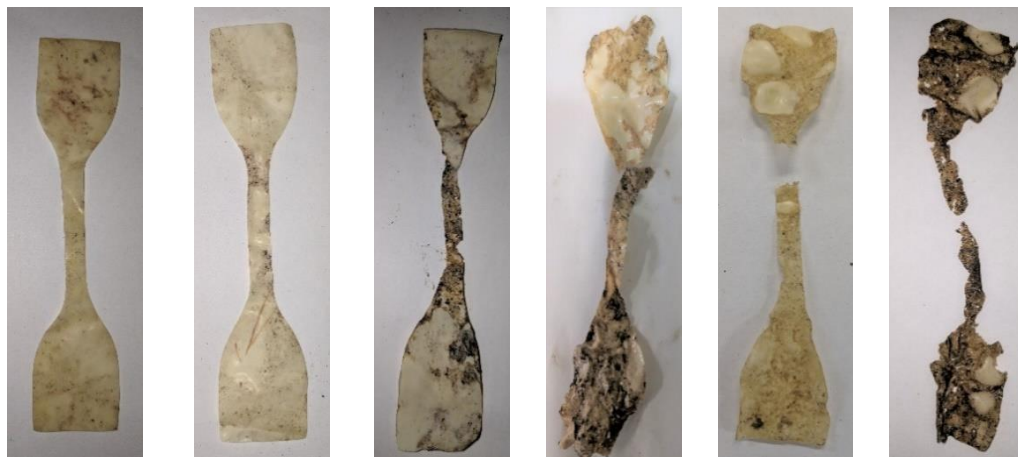
4.7.1 Alterações visuais após teste de biodegradação em solo simulado

A Figura 26 apresenta as fotos das amostras para avaliação visual em função do tempo de enterro.

Figura 26 - Aparência das amostras durante o teste de biodegradação em solo simulado



F4



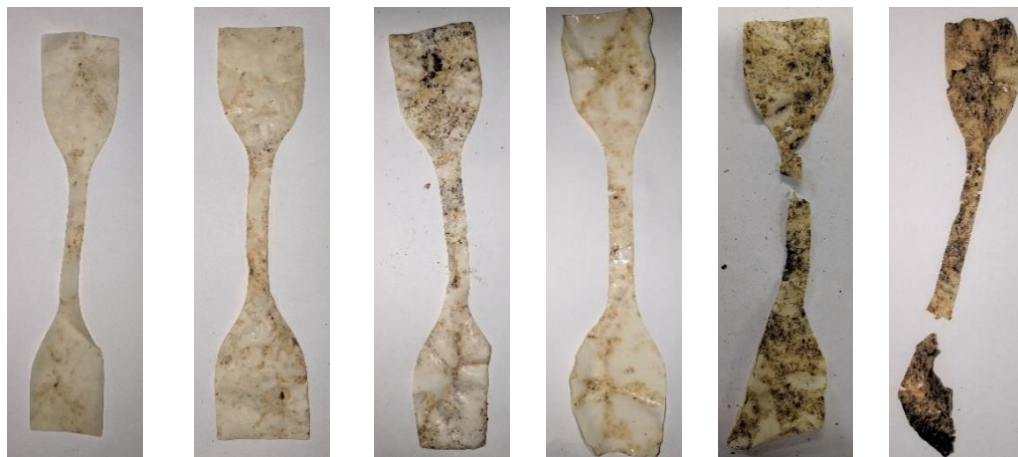
F5



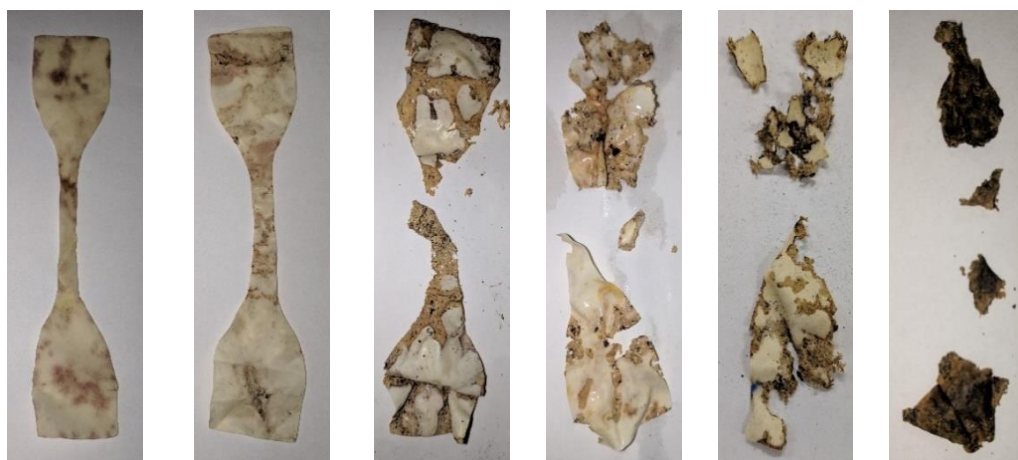
F6



F7



F8



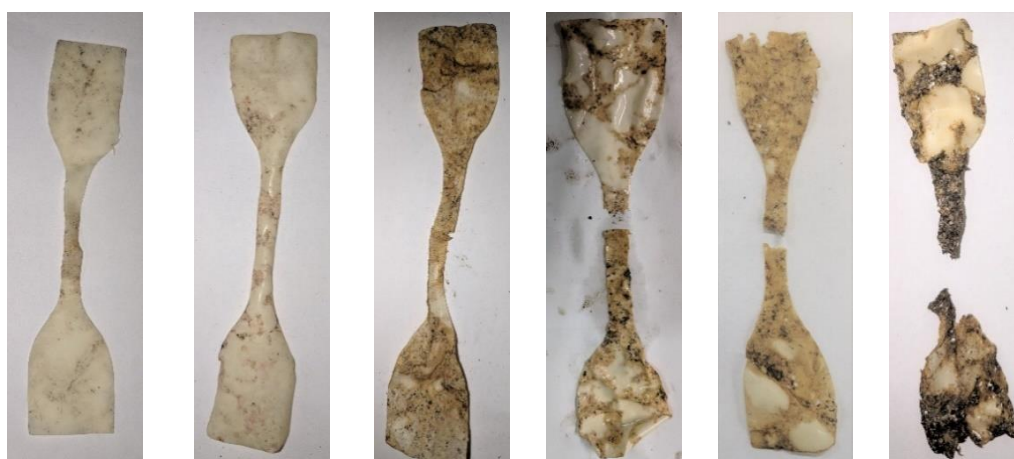
F9.1



F9.2



F9.3



Fonte: A autora, 2023.

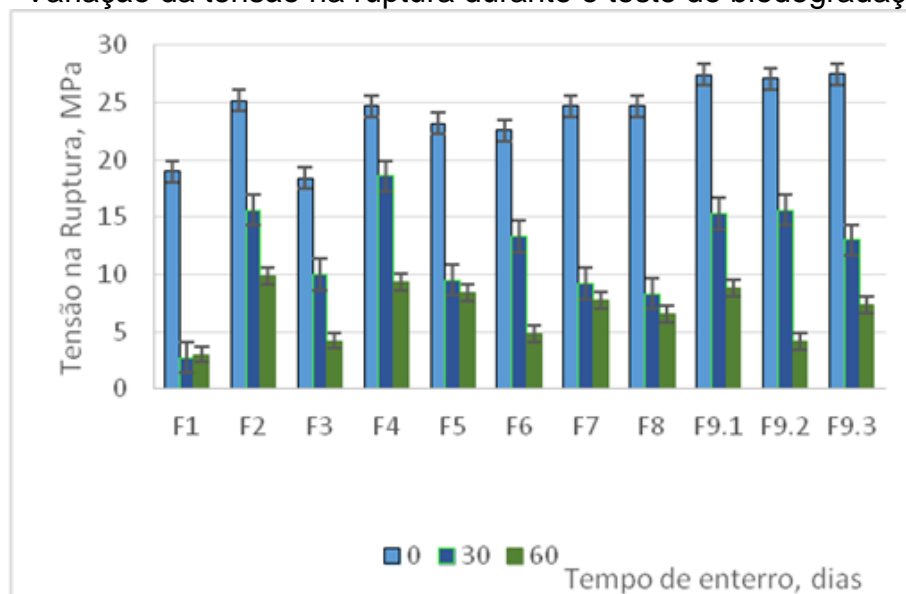
Todas as amostras sofreram alterações em sua aparência que são indicativos do processo de degradação, seja sua origem física, química ou biológica. Foram observadas manchas amareladas, escurecimento, buracos, falta de elasticidade e característica quebradiça após a retirada do solo.^{134,135} As diferenças de intensidade nas mudanças observadas sugerem que o processo de degradação das amostras variou entre as formulações, indicando que a composição do sistema de vulcanização além de afetar diretamente as propriedades mecânicas do filme de borracha natural, também afeta o processo de degradação.

4.7.2 Resistência à tração após teste de biodegradação em solo simulado

O ensaio de resistência à tração é um bom método para detecção de mudanças no comportamento mecânico que indiquem a ocorrência de degradação após o ensaio de biodegradação em solo simulado. Como o processo de degradação de uma borracha leva ao rompimento de ligações na cadeia polimérica, é esperada a ocorrência de queda acentuada nos valores da resistência à tração do material.¹³⁶

A Figura 27 mostra a variação da tensão na ruptura durante o teste de biodegradação para os tempos 0, 30 e 60 dias. Observa-se uma redução significativa da resistência à tração já no primeiro tempo de enterro (30 dias) e essa tendência de queda se manteve no tempo de 60 dias. Após noventa dias de enterro os corpos de prova se apresentavam quebradiços ao ponto de romperem imediatamente no início do teste ou durante a tentativa de posicioná-los nas garras do equipamento.

Figura 27 - Variação da tensão na ruptura durante o teste de biodegradação



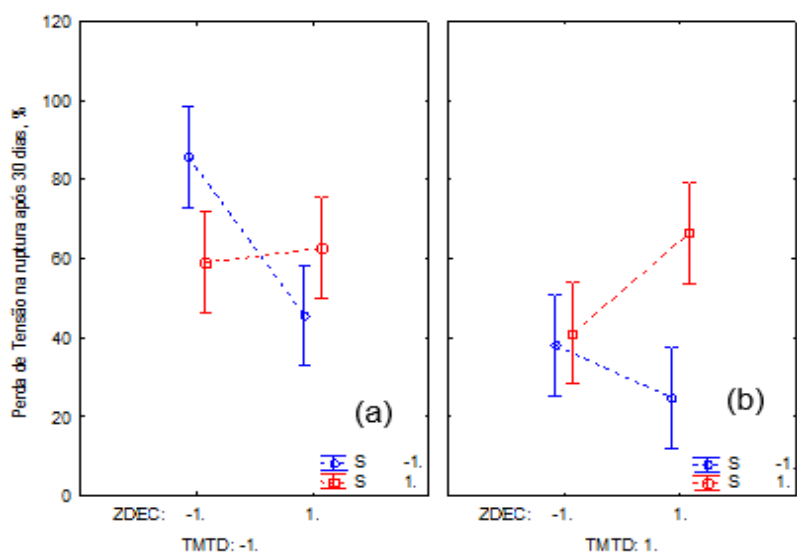
Fonte: A autora, 2023

A avaliação estatística dos resultados de resistência à tração feita para o tempo de 30 dias mostrou que o S, TMTD e interação S e ZDEC têm influência significativa ($p\text{-value} < 0.05$) na variação dos valores de tensão na ruptura. Nenhum fator teve

influência significativa para o alongamento na ruptura ou para a tensão na ruptura com 60 dias de enterro.

A Figura 28 apresenta o gráfico das projeções das médias marginais para a resistência à tração após 30 dias de enterro.

Figura 28 - Gráfico das médias marginais e intervalos de confiança 95% da variação da resistência à tração após trinta dias de enterro



Fonte: A autora, 2023.

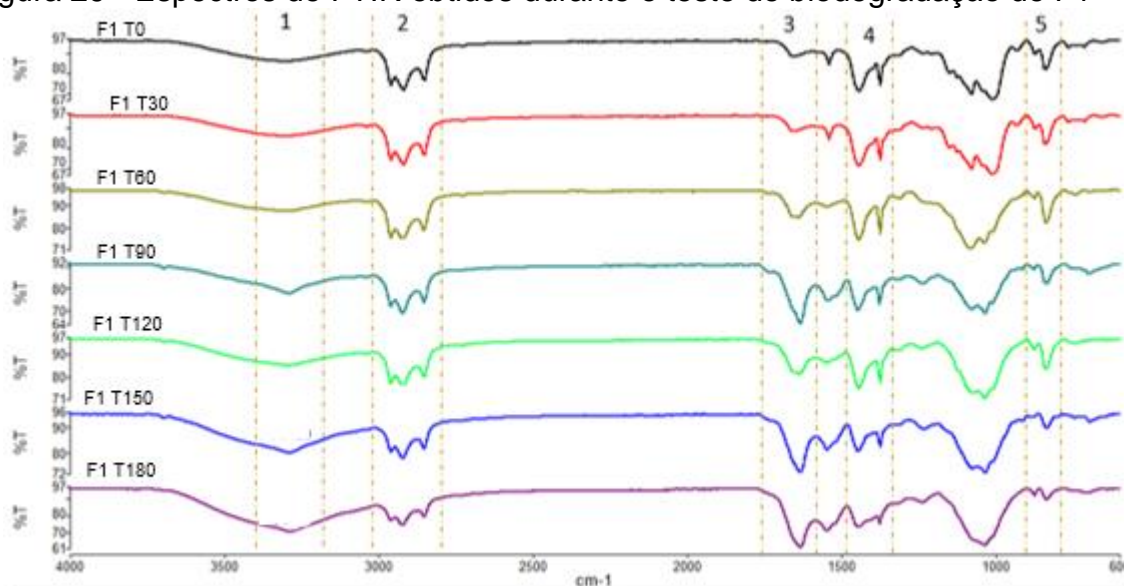
Observa-se na Figura 28 que quando o enxofre está no nível -1, a perda da tensão na ruptura reduz com o aumento do teor de ZDEC (linhas de cor azul). Por outro lado, quando o enxofre está no nível +1, a perda da tensão na ruptura aumenta com o aumento do teor de ZDEC (linha de cor vermelha, Figura 28.b) somente quando o TMTD está no nível +1 e praticamente se mantém constante quando o TMTD está no nível -1 (linha de cor vermelha, Figura 28.a).

4.7.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Espectros na região do infravermelho são uma ferramenta útil para visualizar mudanças na estrutura química como a formação ou desaparecimento de grupos

funcionais e, portanto, muito utilizados na identificação da biodegradabilidade dos materiais. A Figura 29 mostra espectros de FTIR da amostra F1 em função do tempo de enterro. Observa-se que durante o teste a degradação de F1 ocorreu de forma gradativa já que é notável que algumas absorções foram atenuadas ou intensificadas em função do tempo.⁸²

Figura 29 - Espectros de FTIR obtidos durante o teste de biodegradação de F1



Legenda: F1 T0 - espectro de F1 antes do enterro em solo simulado; F1 T30 - espectro de F1 após 30 dias de enterro em solo simulado; F1 T60 - espectro de F1 após 60 dias de enterro em solo simulado; F1 T90 - espectro de F1 após 90 dias de enterro em solo simulado; F1 T120 - espectro de F1 após 120 dias de enterro em solo simulado; F1 T150 - espectro de F1 após 150 dias de enterro em solo simulado; F1 T180 - espectro de F1 após 180 dias de enterro em solo simulado.

Fonte: A autora, 2023.

As principais diferenças observadas estão destacadas e numeradas na Figura 29, são:

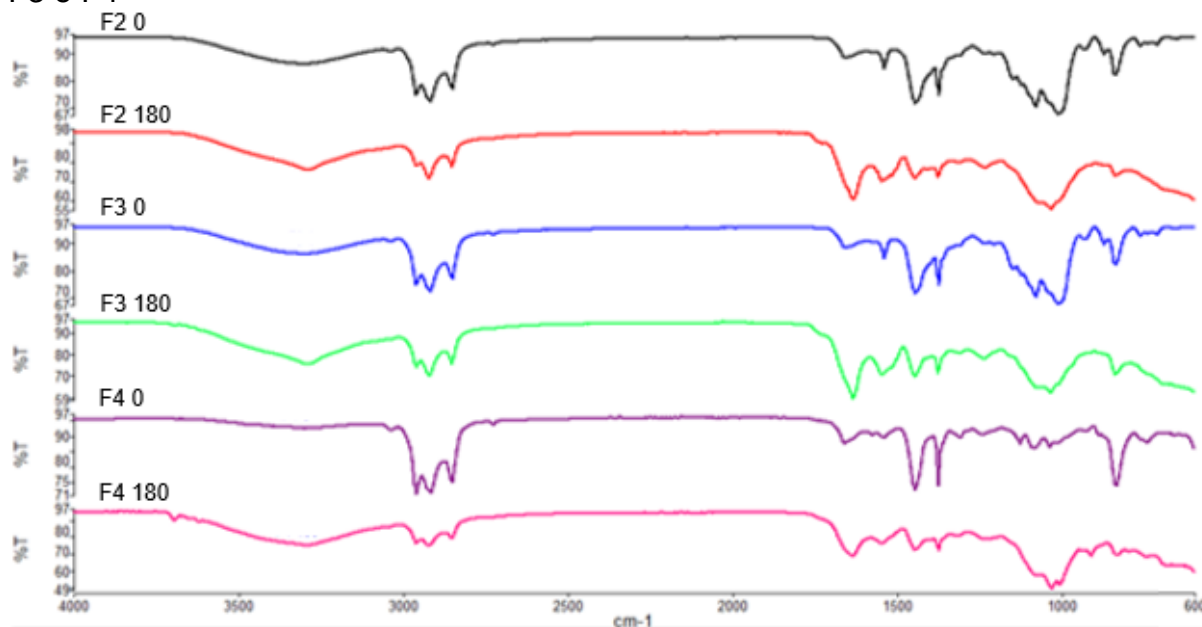
- (a) Região 1: absorção entre $3400-3150\text{ cm}^{-1}$ sofreu intensificação que pode ser atribuída a maior concentração de ligações O-H ao longo do teste de biodegradação, grupos hidroxila provenientes da oxidação da cadeia polimérica são comumente observados em testes de biodegradação da borracha natural^{80,137}.
- (b) Regiões 2, 4 e 5: Atenuação das absorções compreendidas entre $3050-2740$, $1500-1310$ e $900-780\text{ cm}^{-1}$ que estão relacionadas as absorções no infravermelho de CH_3 , CH_2 e CH . De acordo com dados da literatura a redução da intensidade

das absorções nessas regiões indica degradação da borracha natural por cisão da cadeia polimérica. E quanto mais reduzidas estiverem estas bandas mais degradado estará o material^{80,138}.

- (c) Região 3: Intensificação acentuada da absorção entre 1770-1590 cm^{-1} , absorções nessa região são características de carbonila e carboxila. Esta observação está relacionada ao processo de degradação da borracha natural, que leva a formação de aldeídos, cetonas, ésteres e ácidos carboxílicos após a oxidação da cadeia polimérica^{82,139}.

De forma geral, todas as formulações apresentaram o mesmo comportamento de F1 ao serem avaliadas pela técnica de FTIR. As Figuras 30-32 mostram os espectros das diferentes formulações nos tempo 0 e após 180 dias do teste de biodegradação, os espectros das formulações após o período de 30 até 150 dias de enterro estão disponíveis no Apêndice A até E.

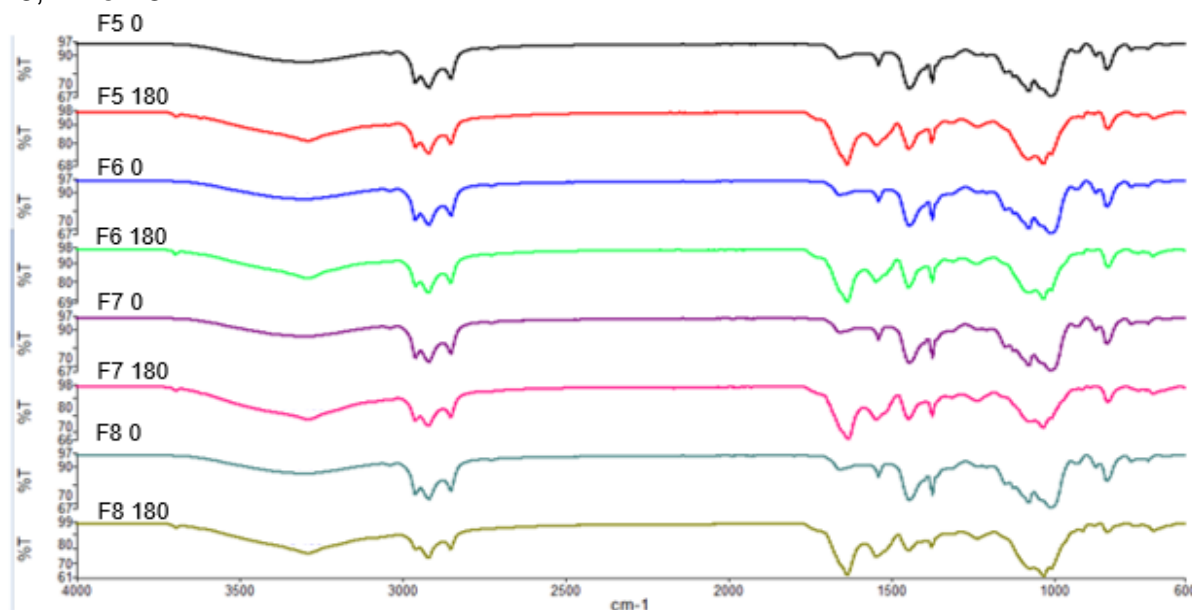
Figura 30 - Espectros de FTIR obtidos antes e após o teste de biodegradação de F2, F3 e F4



Legenda: F2 0 - espectro de F2 antes do enterro em solo simulado; F2 180 - espectro de F2 após 180 dias de enterro em solo simulado; F3 0 - espectro de F3 antes do enterro em solo simulado; F3 180 - espectro de F3 após 180 dias de enterro em solo simulado; F4 0 - espectro de F4 antes do enterro em solo simulado; F4 180 - espectro de F4 após 180 dias de enterro em solo simulado.

Fonte: A autora, 2023.

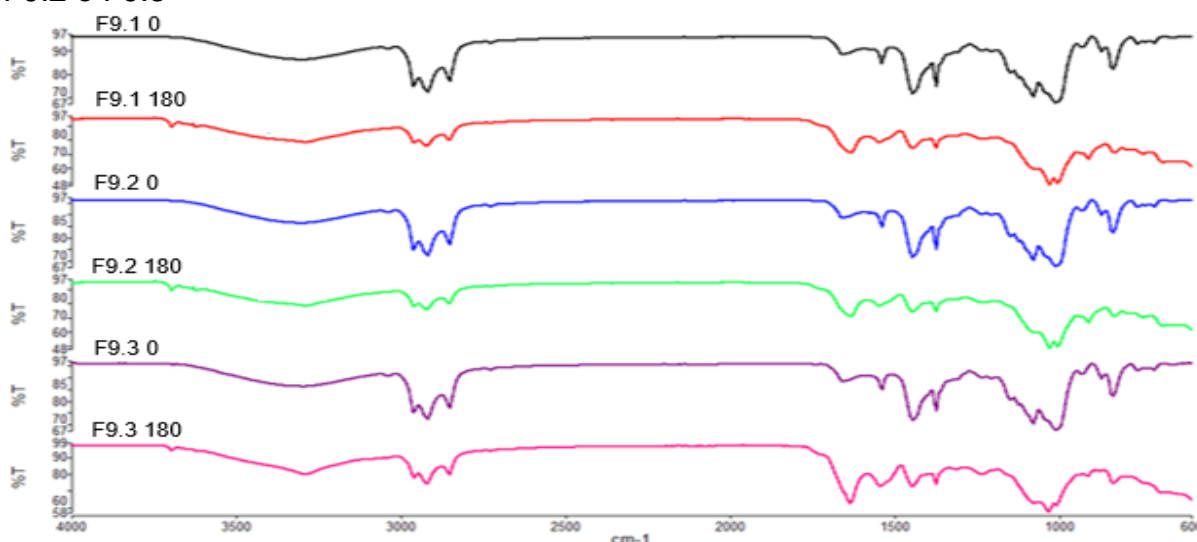
Figura 31 - Espectros de FTIR obtidos antes e após o teste de biodegradação de F5, F6, F7 e F8



Legenda: F5 0 - espectro de F5 antes do enterro em solo simulado; F5 180 - espectro de F5 após 180 dias de enterro em solo simulado; F6 0 - espectro de F6 antes do enterro em solo simulado; F6 180 - espectro de F6 após 180 dias de enterro em solo simulado; F7 0 - espectro de F7 antes do enterro em solo simulado; F7 180 - espectro de F7 após 180 dias de enterro em solo simulado; F8 0 - espectro de F8 antes do enterro em solo simulado; F8 180 - espectro de F8 após 180 dias de enterro em solo simulado.

Fonte: A autora, 2023.

Figura 32 - Espectros de FTIR obtidos antes e após o teste de biodegradação de F9.1, F9.2 e F9.3



Legenda: F9.1 0 - espectro de F9.1 antes do enterro em solo simulado; F9.1 180 - espectro de F9.1 após 180 dias de enterro em solo simulado; F9.2 0 - espectro de F9.2 antes do enterro em solo simulado; F9.2 180 - espectro de F9.2 após 180 dias de enterro em solo simulado; F9.3 0 - espectro de F9.3 antes do enterro em solo simulado; F9.3 180 - espectro de F9.3 após 180 dias de enterro em solo simulado.

Fonte: A autora, 2023.

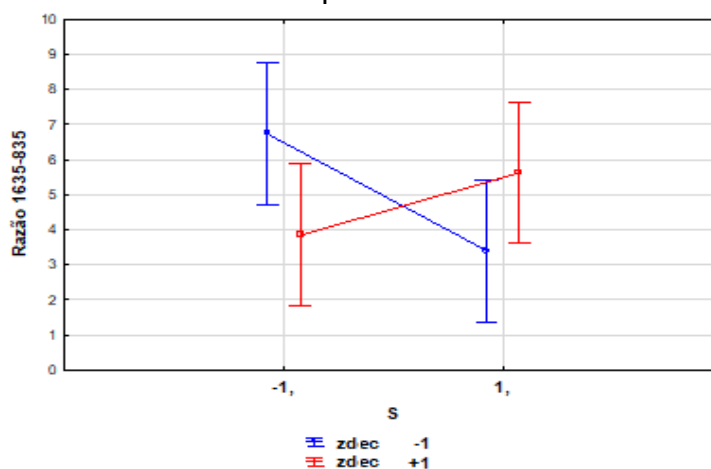
O fato de todas as formulações terem apresentado o mesmo comportamento quando avaliadas por FTIR indica que independente da formulação utilizada o processo de degradação da cadeia polimérica ocorreu pela mesma rota. Como as absorções referentes aos grupos CH, CH₂ e CH₃ sofreram atenuação, pode-se afirmar que ocorreram quebras de ligações na cadeia polimérica. E na sequência a oxidação dos radicais formados, visto que, a região que indica ligação de grupos carbonila ou carboxila aumentou significativamente.

As mudanças nos grupos funcionais observadas nos espectros de FTIR corroboram os dados da literatura em que a degradação oxidativa é frequentemente relatada para a borracha natural, principalmente pela presença de instaurações na cadeia que aumentam a afinidade com o oxigênio.^{86,140}

A altura das absorções que apresentaram maiores variações (Figura 29, região destacada 3 e 5) foram medidas nos espectros das amostras em 180 dias de teste de biodegradação em solo simulado, e a razão entre as alturas foi calculada. Como a região 3 foi intensificada e a região 5 atenuada, pode-se assumir que quanto maior a razão entre essas absorções, mais degradada está a amostra. O tratamento estatístico dos resultados das razões após 180 dias de enterro, indicou que somente a interação entre S e ZDEC influencia o processo de degradação (p-value = 0,03).

A Figura 33 apresenta a projeção das médias para melhor visualização da interação entre o S e ZDEC.

Figura 33 - Médias marginais e intervalos de confiança 95% da variação das razões entre as alturas das bandas 1635/835 após 180 dias de enterro



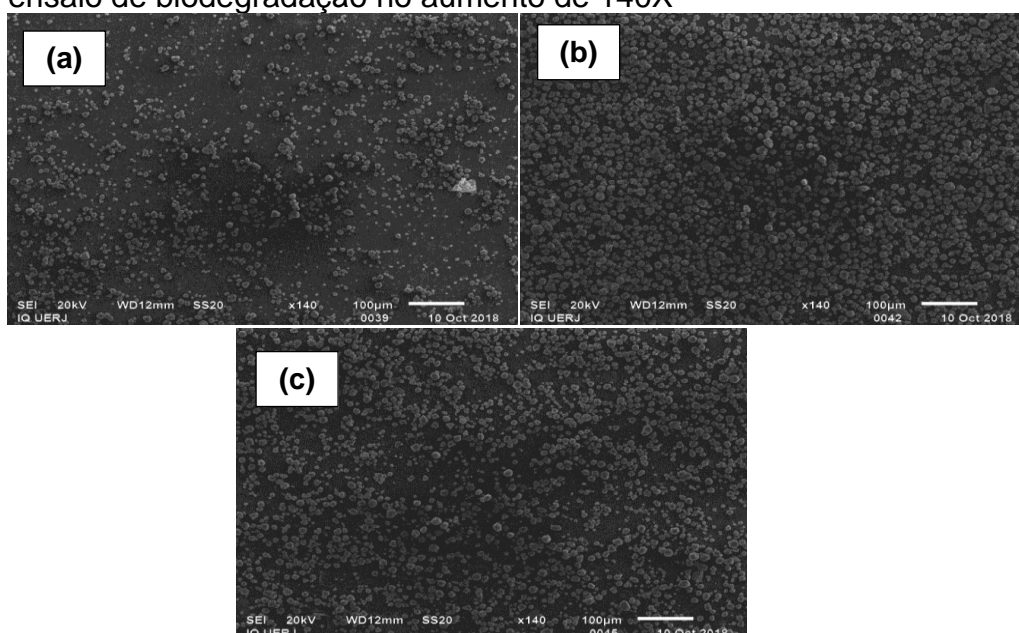
Fonte: A autora, 2023.

Admitindo-se que as amostras que apresentam maiores valores na razão de banda são as mais degradadas, pode-se afirmar que quando o ZDEC está no nível +1 (linha de cor vermelha), o aumento do teor de enxofre não contribui significativamente para a degradação. Por outro lado, quando o ZDEC está no nível -1 (linha de cor azul), a quantidade de enxofre tem efeito considerável sobre a degradação, sendo mais favorável ter a menor quantidade (nível -1).

4.7.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As amostras F1, F8 e F9.1 (Figura 34) foram escolhidas para avaliação da morfologia antes do ensaio de avaliação da biodegradação por apresentarem respectivamente a quantidade mínima, máxima e intermediária de aditivos na formulação. Observa-se similar morfologia entre os filmes, o que é razoável, já que as amostras são compostas da mesma matriz polimérica, aditivos e forma de preparo. Os pontos granulares observados na Figura 34 são atribuídos a sílica pulverizada sobre os filmes para evitar a aderência entre os mesmos durante o armazenamento.

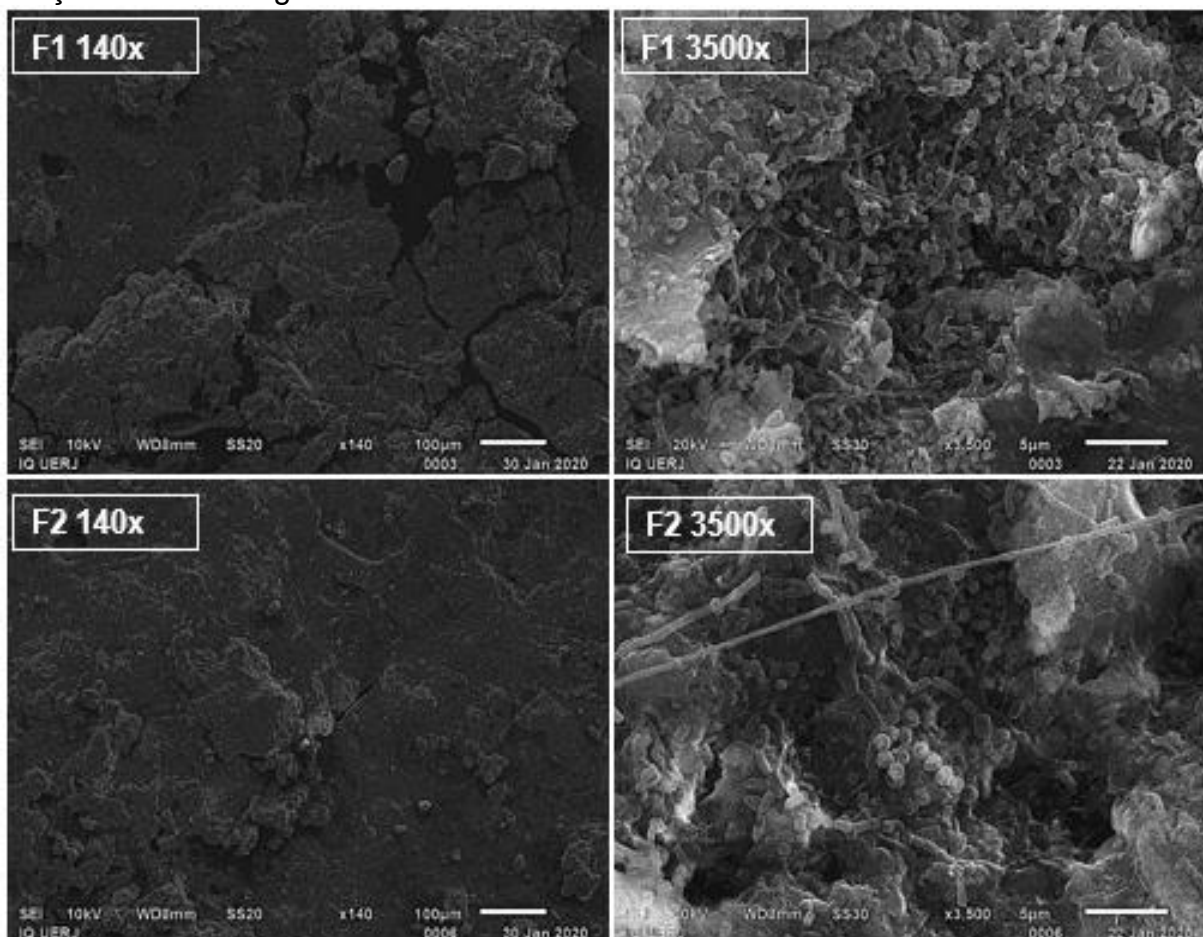
Figura 34 - Morfologia da superfície das amostras (a) F1, (b)F8 e (c) F9.1 antes do ensaio de biodegradação no aumento de 140X



Fonte: A autora, 2023.

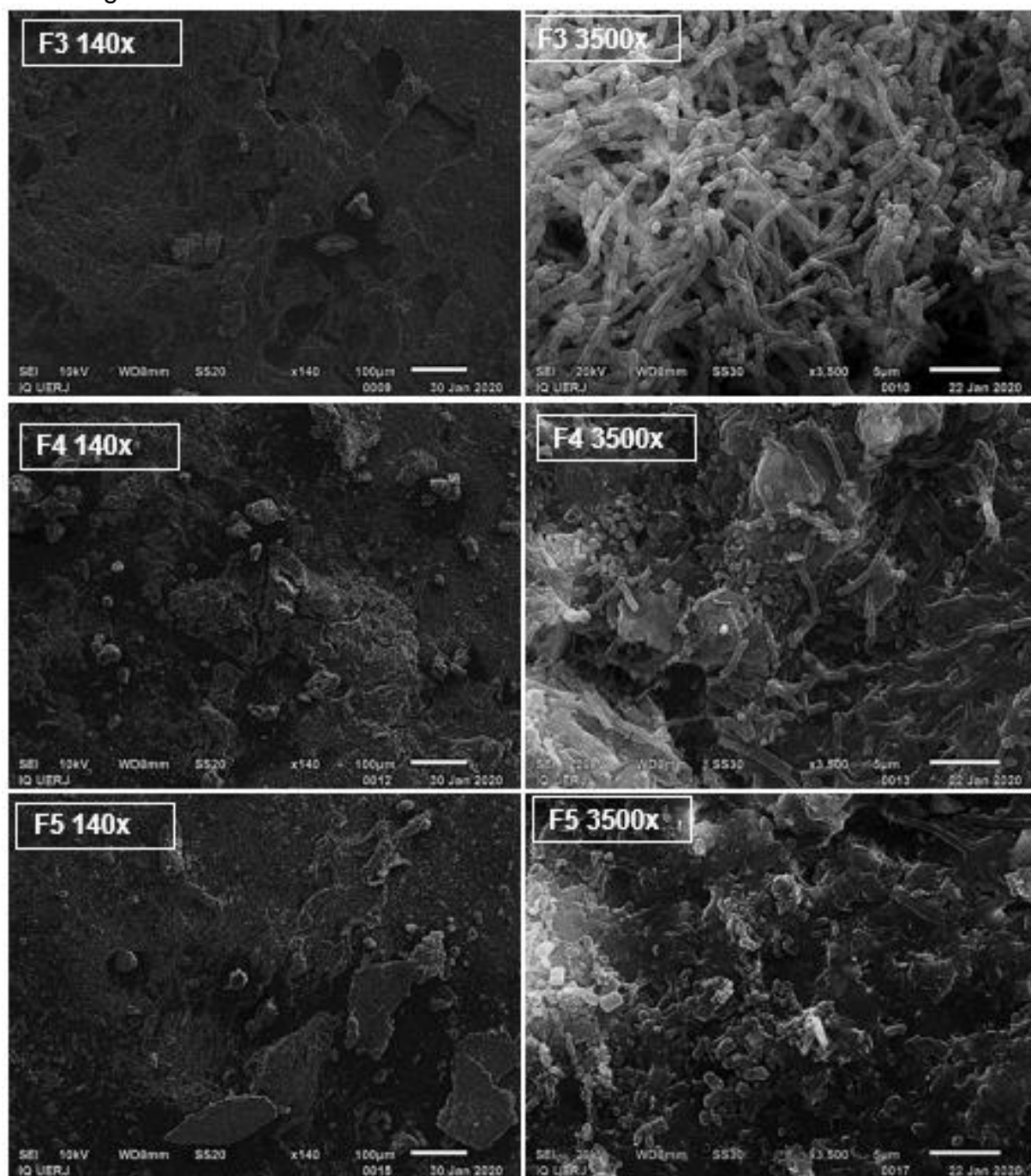
A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica muito utilizada para avaliação dos materiais após ensaios de biodegradação, já que a observação da morfologia de uma amostra pode fornecer indícios da ocorrência de degradação microbiana. Isso é feito pela verificação de alterações características desse processo, como por exemplo a formação de vazios e o aumento da rugosidade no material.¹⁴¹ As morfologias das amostras F1-F2, F3-F4-F5, F6-F7,F8 e F9.1-F9.2-F9.3 após 180 dias de enterro em solo simulado com e sem tratamento para avaliação da formação de biofilme estão apresentadas, respectivamente, nas Figuras de 35 até 38.

Figura 35 - Figura 35 - Morfologia de F1, F2 e F3 após 180 dias de enterro com 140X de aumento; Morfologia de F1, F2 e F3 após 180 dias de enterro e tratamento para fixação de micro-organismos com 3500X de aumento



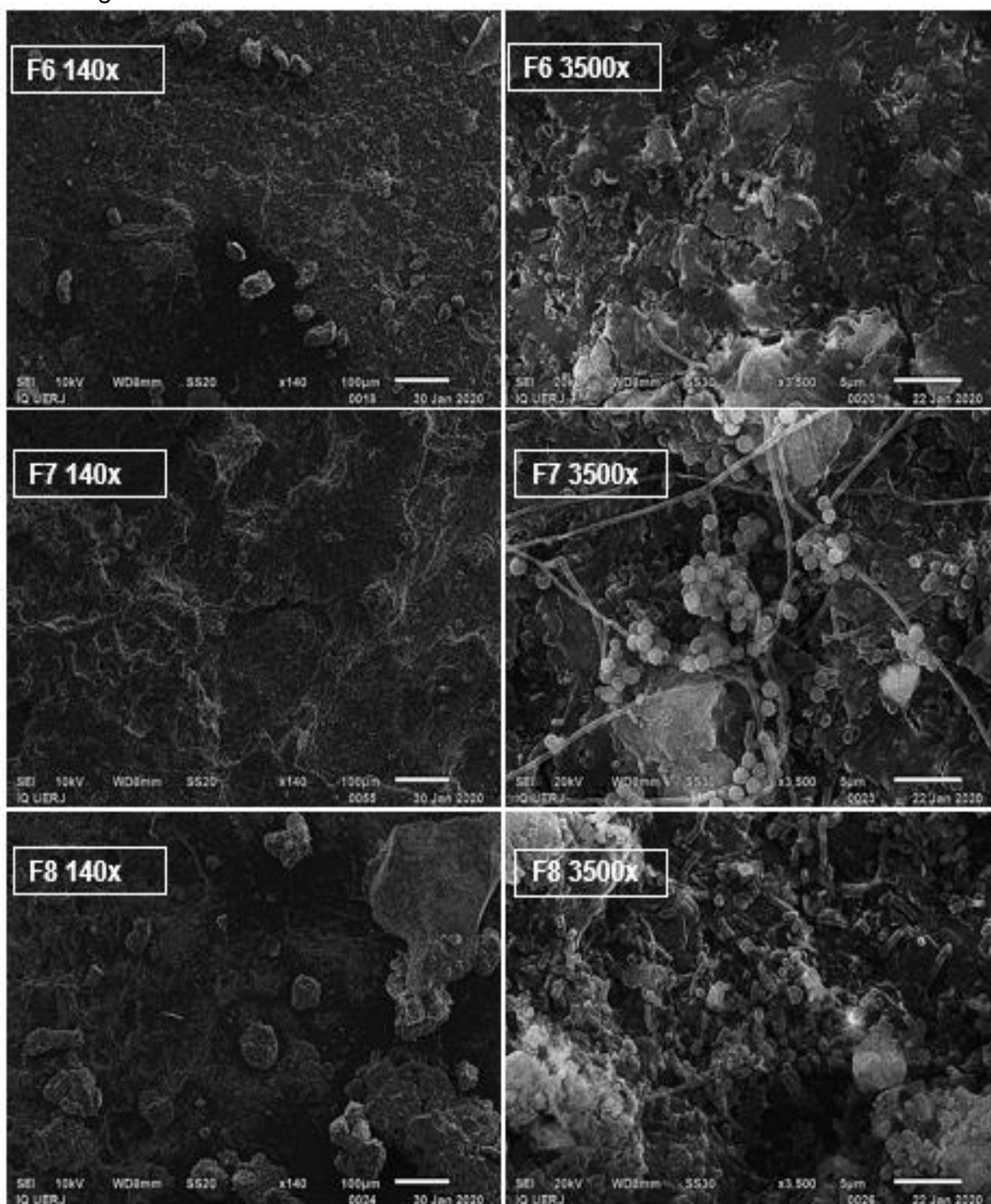
Fonte: A autora, 2023.

Figura 36 - Morfologia de F3, F4 e F5 após 180 dias de enterro com 140X de aumento; Morfologia de F3, F4 e F5 após 180 dias de enterro e tratamento para fixação de micro-organismos com 3500X de aumento



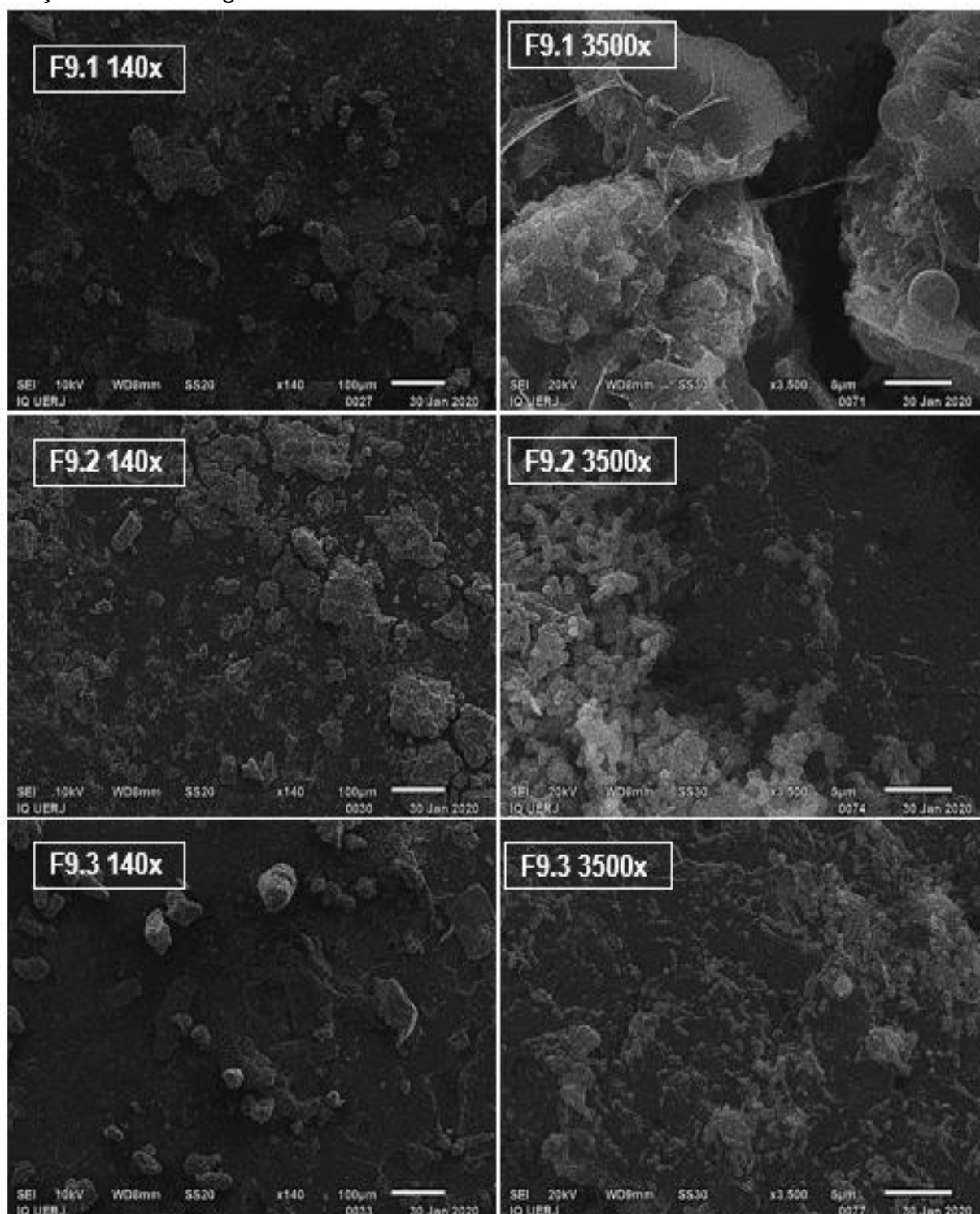
Fonte: A autora, 2023.

Figura 37 - Morfologia de F6, F7 e F8 após 180 dias de enterro com 140X de aumento; Morfologia de F6, F7 e F8 após 180 dias de enterro e tratamento para fixação de micro-organismos com 3500X de aumento



Fonte: A autora, 2023.

Figura 38 - Morfologia de F9.1, F9.2 e F9.3 após 180 dias de enterro com 140X de aumento; Morfologia de F9.1, F9.2 e F9.3 após 180 dias de enterro e tratamento para fixação de micro-organismos com 3500X de aumento



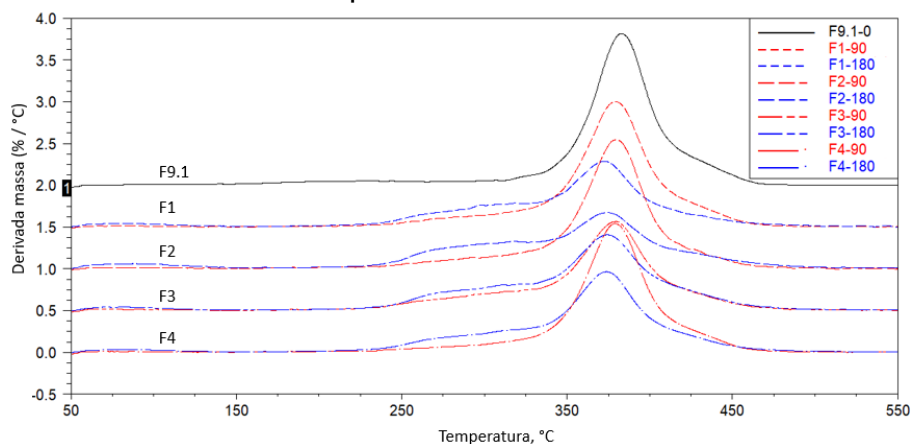
Fonte: A autora, 2023.

É notável a presença de fissuras, maior rugosidade ou vazios em todas as formulações após 180 dias de enterro em solo simulado, como também a presença de micro-organismos filamentosos, esporos, leveduras entre outras ocorrências que são características da formação de biofilme na superfície das amostras.¹⁴¹ Essas alterações na morfologia das amostras são um efeito que pode indicar a ocorrência de ataque microbiano. O consorcio microbiano atua em sinergia excretando enzimas que agem fragmentando as cadeias para possibilitar a assimilação de grupos carbônicos.¹⁴²

4.7.5 Análise termogravimétrica (TGA)

Mudanças no perfil de degradação térmica de um polímero após o enterro em solo simulado podem dar indícios da ocorrência da biodegradação do material. É esperado menor resistência térmica devido à redução da massa molar do polímero por degradação microbiana.¹⁴³ As Figuras de 39-41 mostram a comparação da derivada da perda de massa das amostras F1-F4 (Figura 39), F5-F8 (Figura 40) e F9.1-F9.3 (Figura 41) para os tempos enterro de 90 e 180 dias. O termograma da composição F9 (ponto central) no tempo zero também está incluído nas Figuras 39-41 para facilitar a visualização das mudanças sofridas no perfil de degradação. Os demais termogramas estão disponíveis no Apêndice F até K. Em todos os casos foi observado um evento de perda de massa na faixa de temperatura de 250 a 340°C, que se intensificaram com o tempo de ensaio de biodegradação, indicando a sensibilidade das amostras a degradação microbiana.

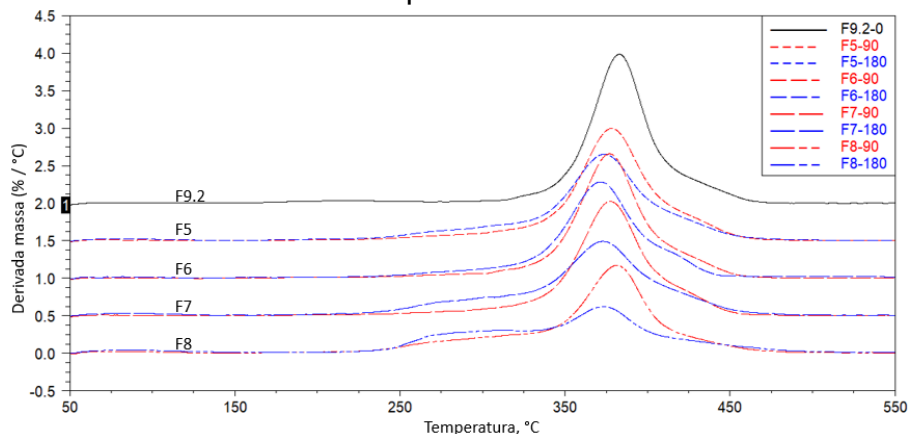
Figura 39 - Derivada da perda de massa das amostras F1 a F4 nos tempos de 90 e 180 dias e da amostra F9.1 no tempo de zero



Legenda: F9.1 antes do enterro (preto), F1 após 90 dias de enterro (vermelho), F1 após 180 dias de enterro (azul), F2 após 90 dias de enterro (vermelho), F2 após 180 dias de enterro (azul), F3 após 90 dias de enterro (vermelho), F3 após 180 dias de enterro (azul), F4 após 90 dias de enterro (vermelho) e F4 após 180 dias de enterro (azul).

Fonte: A autora, 2023.

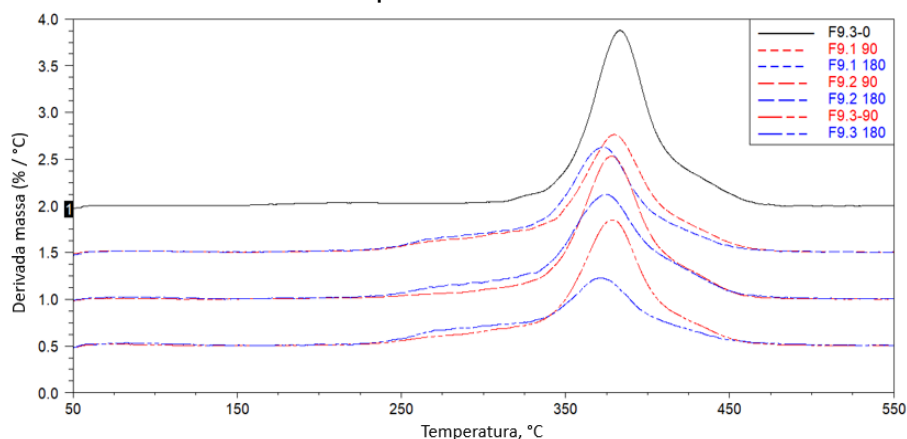
Figura 40 - Derivada da perda de massa das amostras F5 a F8 nos tempos de 90 e 180 dias e da amostra F9.2 no tempo de zero



Legenda: F9.1 antes do enterro (preto), F1 após 90 dias de enterro (vermelho), F1 após 180 dias de enterro (azul), F2 após 90 dias de enterro (vermelho), F2 após 180 dias de enterro (azul), F3 após 90 dias de enterro (vermelho), F3 após 180 dias de enterro (azul), F4 após 90 dias de enterro (vermelho) e F4 após 180 dias de enterro (azul).

Fonte: A autora, 2023.

Figura 41 - Derivada da perda de massa das amostras F9.1 a F9.3 nos tempos de 90 e 180 dias e da amostra F9.3 no tempo de zero

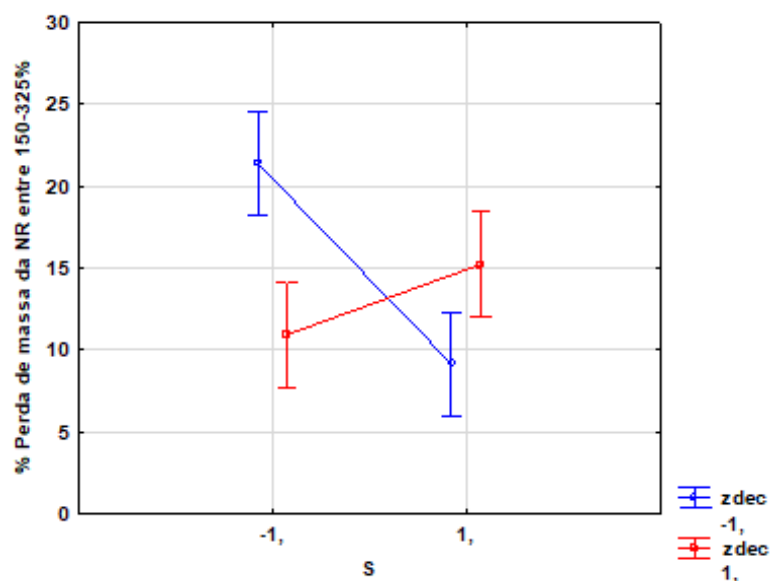


Legenda: F9.3 antes do enterro (preto), F9.1 após 90 dias de enterro (vermelho), F9.1 após 180 dias de enterro (azul), F9.2 após 90 dias de enterro (vermelho), F9.2 após 180 dias de enterro (azul), F9.3 após 90 dias de enterro (vermelho), F9.3 após 180 dias de enterro (azul).

Fonte: A autora, 2023.

A quantidade de massa perdida durante a análise termogravimétrica, na faixa de temperatura de 150-325°C, foi avaliada estatisticamente ao longo do teste de biodegradação. O tempo de 150 dias foi escolhido por ter apresentado maior coeficiente de determinação ($R^2 = 0,90$) dentre todos os intervalos de teste de biodegradação em solo simulado. Nessa avaliação, o S e a interação entre S e ZDEC apresentaram, respectivamente, *p-values* de 0,03 e 0,009. Para melhor visualização desses efeitos, a Figura 42 apresenta os gráficos da projeção das médias para o S e da interação S e ZDEC.

Figura 42 - Projeção das médias marginais e intervalos de confiança 95% da massa perdida na faixa de temperatura de 150-325°C após 150 dias de enterro em solo simulado para a interação S e ZDEC.



Fonte: A autora, 2023.

Observa-se na Figura 42 que o percentual da perda de massa no intervalo de 150-325°C tende a diminuir com o aumento da quantidade de enxofre somente quando o teor de ZDEC está no nível (-1). Deste modo, pode-se assumir que, menores quantidades de enxofre favoreceram a formação de uma rede de ligações cruzadas que contribuíram para o processo de biodegradação quando o ZDEC está em seu menor nível. Este resultado mostra que pela ótica dos resultados de TGA, algumas amostras sofreram maior efeito do ataque microbiano do que outras. A evidência da interação S e ZDEC sobre a biodegradação também foi avaliada na análise feita com a razão entre bandas do FTIR e na perda de resistência à tração, reportadas anteriormente.

4.7.6 Perda de massa

A variação de massa das amostras após os tempos de enterro em solo simulado é mostrada na Tabela 11 e na Figura 43. Para os intervalos de tempo de 30 e 60 dias não foi observada redução da massa e algumas vezes um acréscimo de até

7% nessa medida. Resultados semelhantes foram observados na literatura e este comportamento está relacionado a presença de resíduo de solo e hidrólise do material polimérico.^{68,113,141}

Tabela 11 - Perda de massa das amostras ao longo do teste de biodegradação em solo simulado

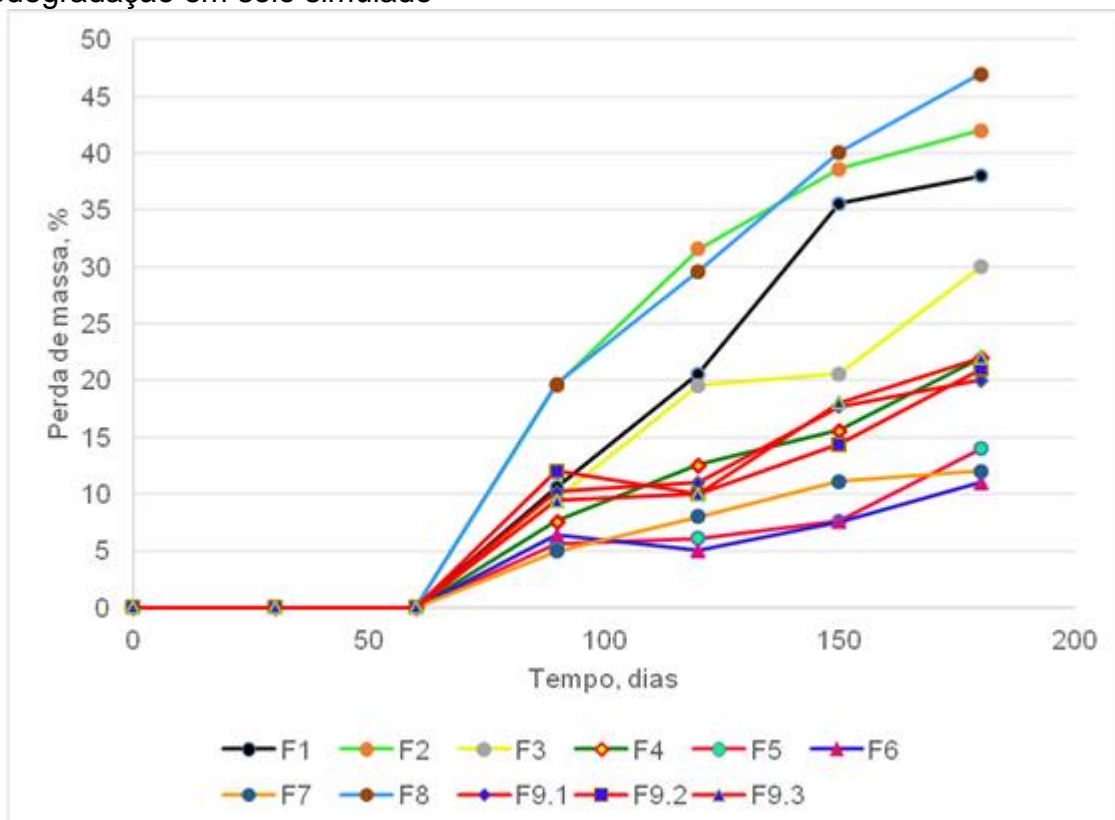
Formulação	Perda de massa, (%)			
	90 dias ± 2	120 dias ± 2	150 dias ± 2	180 dias ± 1
F1	11	21	36	38
F2	20	32	39	42
F3	10	20	21	30
F4	8	13	16	22
F5	6	6	8	14
F6	6	5	8	11
F7	5	8	11	12
F8	20	30	40	47
F9	10	11	17	21

Fonte: A autora, 2023.

Após os 180 dias de teste, as diferentes formulações de látex de borracha natural apresentaram perda de massa entre 11 e 47%. Essa diferença de comportamento sugere que a densidade e o tipo das ligações cruzadas influenciaram o processo de biodegradação dos filmes de látex. Esse resultado é interessante, pois apesar da borracha natural ser um material naturalmente biodegradável, a vulcanização confere resistência ao ataque microbiológico dos materiais.²⁵ De um modo em geral, pode-se considerar que as formulações F1, F2 e F8 foram as que mais apresentaram suscetibilidade ao ataque microbiano.^{22,144}

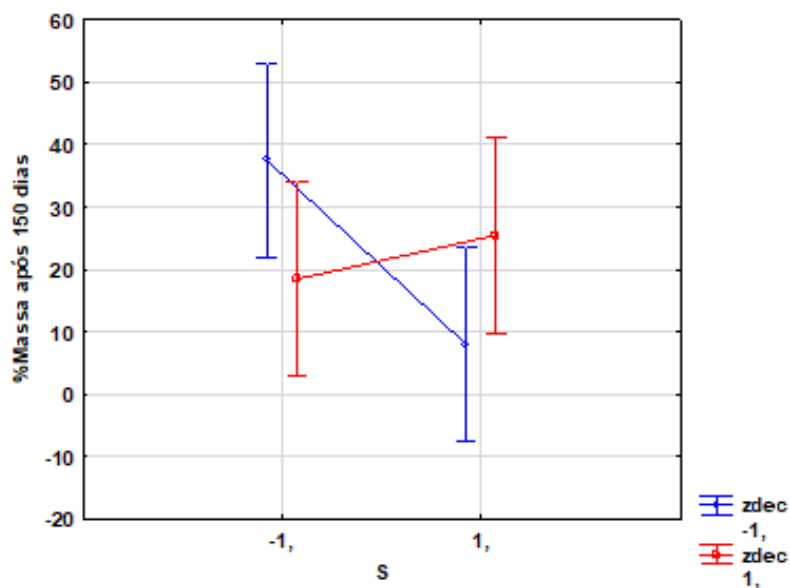
O tempo de 150 dias foi escolhido para realizar a avaliação estatística, sendo novamente observado somente a interação entre o S e ZDEC (p-value = 0,03). A Figura 44 mostra a projeção da média para os resultados de perda de massa após 150 dias de enterro em solo simulado em função da interação S e ZDEC.

Figura 43 - Gráfico da perda de massa das amostras ao longo do tempo do ensaio de biodegradação em solo simulado



Fonte: A autora, 2023.

Figura 44 - Médias marginais e intervalos de confiança 95% da perda de massa após 150 dias de enterro em solo simulado em função do S e do ZDEC



Fonte: A autora, 2023.

O comportamento observado na Figura 44 corrobora as demais análises para avaliação das características químicas, físicas e mecânicas que dão indícios da ocorrência da biodegradação.

4.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo de biodegradação das amostras revelou que as composições F1, F2 e F8 são as que mais apresentam tendência ao ataque microbiano. A Tabela 12 apresenta a comparação das propriedades mecânicas e da perda de massa no tempo de 180 dias para estas composições. Desta forma, a formulação que apresenta o melhor desempenho mecânico e similar degradação é a F2.

Tabela 12 - Resultados obtidos nos ensaios de resistência à tração, perda de massa

Cód.	S / ZDEC / TMTD (PHR)	Sist.	DLC x10 ⁴ (mol /cm ³) ± 0,02	Mono e Di (%) ± 1	RT (MPa) ± 0,2	Along. (%) ± 122	% Massa 180 dias ± 1
F1	1 / 0,6 / 0	CONV	0,77	7	19	1153	38
F2	1 / 0,6 / 2	EV	1,03	25	25,2	1304	42
F8	2 / 1,2 / 2	SEV	1,00	42	24,7	1106	47

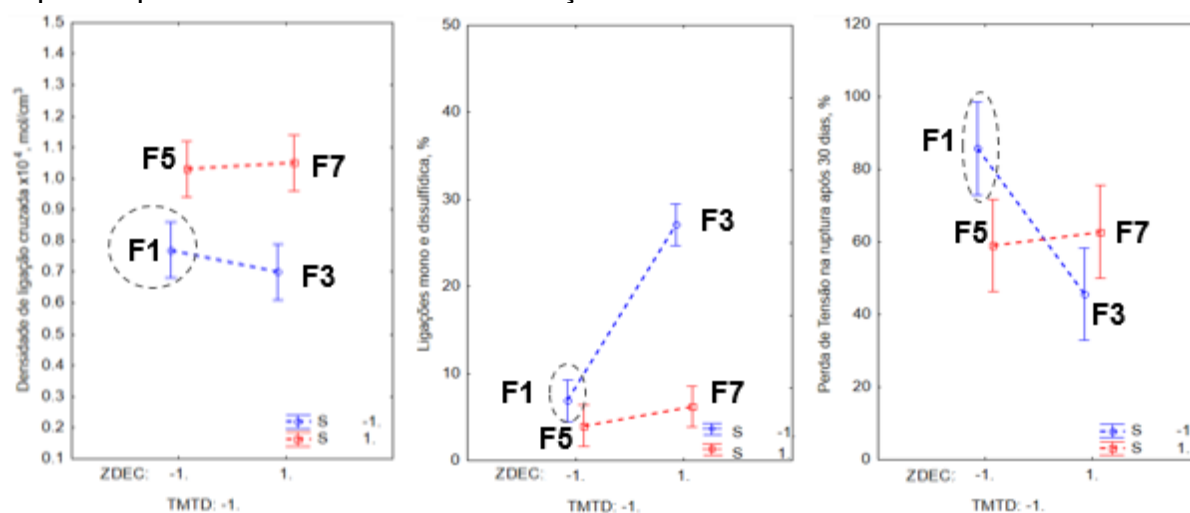
Legenda: Cód. Código; Sist. Sistema; RT resistência à tração; Along. Alongamento.

Fonte: A autora, 2023.

A biodegradação dos polímeros se inicia por alterações que afetam diretamente as propriedades mecânicas do material, como por exemplo a ocorrência de fissuras e hidrólise das cadeias. Essas são alterações que possibilitam a colonização da matriz polimérica e sua utilização como nutriente pelos micro-organismos.⁶⁸ Por este motivo, para melhor correlacionar o efeito do tipo e da densidade das ligações cruzadas nos filmes de látex de borracha natural com o início do processo de biodegradação foram utilizados os dados da variação da tensão na ruptura com 30 dias de enterro em solo simulado já que esta foi a única análise que apresentou uma diferença de comportamento.

As Figuras 45 e 46 mostram a correlação da densidade de ligações cruzadas, % Mono e Di, e perda da tensão na ruptura após 30 dias de enterro em função do S e ZDEC para as condições de TMTD ausente (nível -1) e presente (nível +1), respectivamente. As correlações entre as características das ligações de enxofre e o início do processo de biodegradação seguem descritas a seguir:

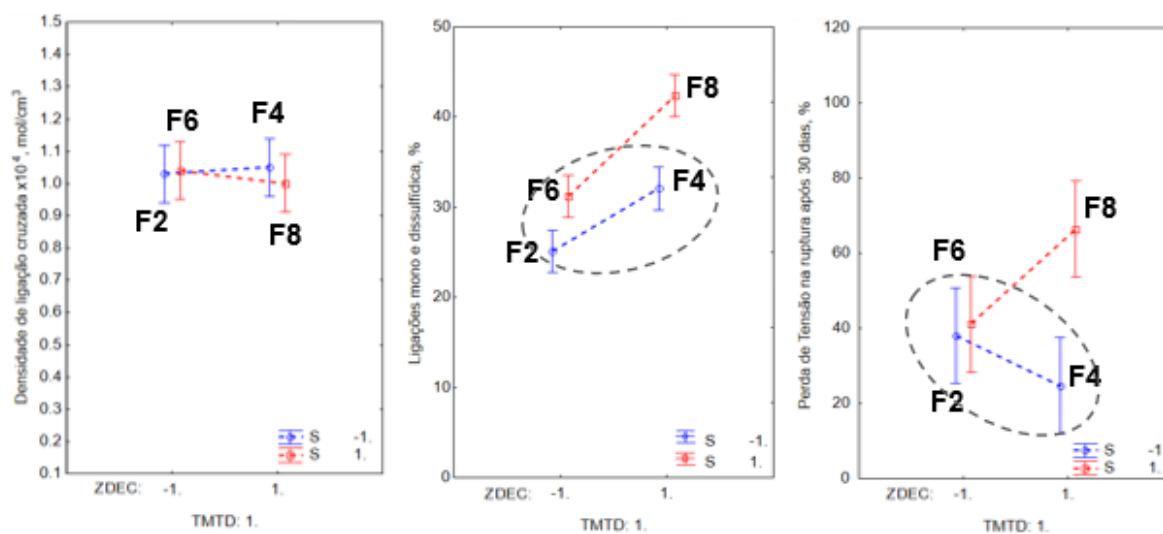
Figura 45 - Gráfico das médias marginais e intervalos de confiança 95% sem TMTD para (a) densidade de ligações cruzadas, (b) % modo e di e (c) perda de tensão na ruptura após 30 dias de enterro em função do S e do ZDEC



Fonte: A autora, 2023.

Com relação ao grupo de composições apresentados na Figura 45, verifica-se que a menor densidade de ligações cruzadas e o menor percentual de ligações mono e di foi apresentado pela composição que possui a maior perda de resistência a tração (composição F1). Conforme esperado quanto maior a concentração de enxofre efetivo entre as cadeias menor é a biodegradação. As composições F5 e F7 possuem maior quantidade dessas ligações e apresentaram menor redução na tensão na ruptura que F1. No entanto, ao observarmos o valor da tensão na ruptura perdida de F3, que possui densidade de ligações cruzadas próximas a F1, nota-se que o efeito da menor concentração de ligações cruzadas é superado. Pode-se atribuir esse comportamento a concentração de ligações mono e dissulfídicas significativamente maior em F3, indicando que ao se elevar a quantidade de ligações curtas de enxofre entre as cadeias aumenta-se a resistência à biodegradação.

Figura 46 - Gráfico das médias marginais e intervalos de confiança 95% com TMTD para (a) densidade de ligações cruzadas, (b) % mono e di e (c) perda de tensão na ruptura após 30 dias de enterro em função do S e do ZDEC



Fonte: A autora, 2023.

Com relação ao grupo de composições apresentados na Figura 46, observa-se as composições F2, F4 e F6 apresentam a mesma projeção de densidade de ligações cruzadas, similar teor de mono e di, como também a mesma tendência de perda de resistência à tração. No entanto, apesar de F8 apresentar similar densidade de ligações cruzadas que as demais (Figura 46 (a)), parece que o aumento da concentração de ligações mono e di reduziu a resistência a biodegradação. Este fato pode ser atribuído a quantidade de enxofre não efetivo entra as cadeias do polímero que agem como pontos frágeis e levam a aceleração da biodegradação, visto que essa foi a formulação que apresentou maior tendência a reversão.

CONCLUSÃO

Esta Tese investigou a influência de sistemas de cura à base de enxofre para a biodegradação em solo simulado de filmes de borracha natural contendo enxofre como agente de cura. As seguintes conclusões foram obtidas:

- Foram obtidos filmes de borracha natural variando-se os sistemas de cura que resultaram em teores e tipos de ligações cruzadas diferentes entre as cadeias do polímero.

- A densidade de ligações cruzadas aumentou com a adição de S, TMTD e a interação entre eles.

- O efeito da biodegradação dos filmes após enterro em solo simulado foi avaliado através de mudança na aparência física dos filmes e composição química, redução da resistência mecânica, térmica e de massa.

- Formulações sem adição de TMTD, com menor teor de enxofre e densidade de ligações cruzadas, apresentaram maiores efeitos de envelhecimento após teste de biodegradação em solo simulado.

- Maiores perdas de massa e propriedades mecânicas foram observadas em filmes onde o enxofre estava em menor teor e com maior concentração de ligações polissulfídicas, bem como em experimentos com maior tendência à reversão. Indicando que ligações cruzadas com maiores segmentos de enxofre entre as cadeias ou a presença de grupos pendentos na borracha natural favorecem a biodegradação.

REFERÊNCIAS

- 1 CORNISH, K. Biosynthesis of natural rubber (NR) in different rubber-producing species. In: _____. **Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber**. Sownston: Woodhead Publishing, p. 3–29, 2014.
- 2 MODI, S. J.; CORNISH, K.; KOELLING, K.; VODOVOTZ, Y. Fabrication and improved performance of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) for packaging by addition of high molecular weight natural rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 37, p. 1–9, 2016.
- 3 RASUTIS, D.; SORATANA, K.; MCMAHAN, C.; LANDIS, A. E. A sustainability review of domestic rubber from the guayule plant. **Industrial Crops and Products**, v. 70, p. 383–394, 2015.
- 4 THOMAS, S.; ALDLYAMI, E.; GUPTA, S.; REED, M. R.; MULLER, S. D.; PARTINGTON, P. F. Unsuitability and high perforation rate of latex-free gloves in arthroplasty: A cause for concern. **Archives of Orthopaedic and Trauma Surgery**, v. 131, n. 4, p. 455–458, 2011.
- 5 ISMAIL, M. A.; MOHAMED, N. H.; SHOREIT, A. A. M. Degradation of Ficus elastica rubber latex by Aspergillus terreus, Aspergillus flavus and Myceliophthora thermophila. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 78, p. 82–88, 2013.
- 6 LIAN, T.; FU, R.; BAO, K.; LIN, J.; ZHANG, J. Preparation and properties of NR/EUG composite film. **Industrial Crops and Products**, v. 187, n. 1, p. 1-10 2022.
- 7 PERES, A. C. C.; LOPES, L. M. A.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Uso de DSC na determinação de parâmetros de vulcanização de látex de borracha natural. **Polimeros-Ciencia E Tecnologia**, São Carlos, SP, v. 16, n. 1, p. 61–65, 2006.
- 8 POJANAVARAPHAN, T.; SCHIRALDI, D. A.; MAGARAPHAN, R. Mechanical, rheological, and swelling behavior of natural rubber/montmorillonite aerogels prepared by freeze-drying. **Applied Clay Science**, v. 50, n. 2, p. 271–279, 2010.
- 9 CHEN, M.; AO, N. J.; ZHANG, B. L.; DEN, C. M.; QIAN, H. L.; ZHOU, H. L. Comparison and evaluation of the thermooxidative stability of medical natural rubber latex products prepared with a sulfur vulcanization system and a peroxide vulcanization system. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 98, n. 2, p. 591–597, 2005.
- 10 NORHAZARIAH, S.; AZURA, A. R.; SIVAKUMAR, R.; AZAHARI, B. Effect of Different Preparation Methods on Crosslink density and Mechanical Properties of Carrageenan filled Natural Rubber (NR) Latex Films. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 986–992, 2016.
- 11 GALICIA, C.; MENDOZA-HERNÁNDEZ, G.; RODRÍGUEZ-ROMERO, A. Impact of the vulcanization process on the structural characteristics and IgE recognition of two allergens , Hev b 2 and Hev b 6 . 02 , extracted from latex surgical gloves. **Molecular Immunology**, v. 65, n. 2, p. 250–258, 2015.

- 12 LEOCMACH, M.; VAYSSE, L.; BONFILS, F. Irreversible hardening of a colloidal gel under shear: the smart response of natural rubber latex gels. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 539, p.287-296, 2018.
- 13 GONZÁLEZ-MATHEUS, K.; LEAL, G. P.; ASUA, J. M. Film formation from Pickering stabilized waterborne polymer dispersions. **Polymer**, v. 69, n. 1, p. 73–82, jul. 2015.
- 14 TRUTSCHEL, M.; CHASS, W.; LETOFSKY-PAPST, I.; SCHL, S.; SCHALLER, R.; HOLZNER, A.; RIESS, G.; KERN, W.; SAALW, K. Photo-vulcanization using thiol-ene chemistry: Film formation, morphology and network characteristics of UV crosslinked rubber latices. **Polymer**, v. 55, p. 5584–5595, 2014.
- 15 PIPATTANANUKUL, N.; ARIYAWIRIYANAN, W.; KAWAHARA, S. Thermal behavior of vulcanized deproteinized natural rubber. **Energy Procedia**, v. 56, p. 634–640, 2014.
- 16 SOARES, F. A.; STEINBÜCHEL, A. Natural rubber degradation products: Fine chemicals and reuse of rubber waste. **European Polymer Journal**, v. 165, p. 1-16 2022.
- 17 SAIWARI, S.; YUSOH, B.; THITITHAMMAWONG, A. Recycled Rubber from Waste of Natural Rubber Gloves Blending with Polypropylene for Preparation of Thermoplastic Vulcanizates Compatibilized by Maleic Anhydride. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, n. 5, p. 1141–1149, 2019.
- 18 MOUSAVI, S. S.; DEHESTANI, M. Influence of Latex and Vinyl Disposable Gloves as Recycled Fibers in 3D Printing Sustainable Mortars. **Sustainability (Switzerland)**, v. 14, n. 16, 2022.
- 19 JĘDRUCHNIEWICZ, K.; OK, Y. S.; OLESZCZUK, P. COVID-19 discarded disposable gloves as a source and a vector of pollutants in the environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 41, jan. 2021.
- 20 MISMAN, M. A.; AZURA, A. R. Overview on the potential of biodegradable natural Rubber Latex gloves for commercialization. **Advanced Materials Research**, v. 844, p. 486–489, 2014.
- 21 NAWONG, C.; UMSAKUL, K.; SERMWITTAYAWONG, N. Rubber gloves biodegradation by a consortium, mixed culture and pure culture isolated from soil samples. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 49, n. 3, p. 481–488, 2018.
- 22 ALI SHAH, A.; HASAN, F.; SHAH, Z.; KANWAL, N.; ZEB, S. Biodegradation of natural and synthetic rubbers: A review. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 83, p. 145–157, 2013.
- 23 MOHAN, K. Microbial deterioration and degradation of Polymeric materials. **Journal of Biochemical Technology**, v. 2, n. 4, p. 210–215, 2010.
- 24 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 and Biodegradation**, v. 85, p. 139–149, 2013.

- 25 JAYATHILAKA, L. P. I.; ARIYADASA, T. U.; EGODAGE, S. M. Development of biodegradable natural rubber latex composites by employing corn derivative bio-fillers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 40, p. 1–15, 2020.
- 26 LAO, W. C.; ALVES DE TOLEDO, R.; LU, Q.; SHIM, H. Degradation of scrap tyre by *Bacillus* sp. – Kinetic aspects of major environmental parameters and identification of potential growth substrates. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 137, p. 95–101, 2019.
- 27 RAHMAN, M. F. A.; RUSLI, A.; ADZAMI, N. S.; AZURA, A. R. Studies on the Influence of Mixed Culture from Buried Soil Sample for Biodegradation of Sago Starch Filled Natural Rubber Latex Gloves. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 548, n. 1, 2019.
- 28 URREGO YEPES, W.; VELÁSQUEZ RESTREPO, S. M.; GIRALDO VÁSQUEZ, D. H.; POSADA CORREA, J. C. Efecto del sistema de vulcanización en la red entrecruzada y en la reacción química de vulcanización del caucho natural. **Revista EIA**, v. 14, n. 28, p. 99–115, 28 abr. 2017.
- 29 GENT, A. N. **Rubber Elasticity: Basic Concepts and Behavior**. 4th ed. Akron: Elsevier Inc., 2013.
- 30 AIMURA, Y.; WADA, N. Reference materials for weathering tests on rubber products. **Polymer Testing**, v. 25, n. 2, p. 166–175, 2006.
- 31 JOSEPH, A.; GUPTA, P.; DE'RE, G.; LAL, M.; MEENA, M. K.; SINGH, L. P.; RATTAN, J. Biodegradation of Natural Rubber by Fungi and Bacteria. **Nature Environment and Pollution Technology**, v. 21, n. 3, p. 1039–1048, 2022.
- 32 REN, X.; SANCAKTAR, E. Use of fly ash as eco-friendly filler in synthetic rubber for tire applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 206, p. 374–382, 2019.
- 33 SHARATH A.M. Inclinations and Challenges of Global Rubber Production. **Perspectives on Business Management & Economics** v. 3, p. 119–127, 2020.
- 34 MOLINA-MARTÍNEZ, R.; LESHER-GORDILLO, J. El latex en Mexico, una vision historica. **Kuxulkab**, v. 15, n. 27, p. 1–12, 2008.
- 35 MARK, J. E.; ERMAN, B.; ROLAND, M. **The science and technology of rubber**. Waltham: Academic Press, 2013.
- 36 GUISE-RICHARDSON, C.; GUISE-RICHARDSON, CAI. Redefining Vulcanization: Charles Goodyear, Patents, and Industrial Control, 1834-1865. **Technology and Culture**, v. 51, n. 2, p. 1834–1865, 2010.
- 37 VENKATACHALAM, P.; GEETHA, N.; SANGEETHA, P.; THULASEEDHARAN, A. Natural rubber producing plants: An overview. **African Journal of Biotechnology**, v. 12, n. 12, p. 1297–1310, 2013.
- 38 BEILEN, J. B. VAN; POIRIER, Y. Establishment of new crops for the production of natural rubber. **Trends in Biotechnology**, v. 25, n. 11, p. 522–529, 2007.

- 39 BAUER, G.; SPECK, T. Restoration of tensile strength in bark samples of *Ficus benjamina* due to coagulation of latex during fast self-healing of fissures. **Annals of Botany**, v. 109, n. 4, p. 807–811, 2012.
- 40 PUSKAS, J. E.; GAUTRIAUD, E.; DEFFIEUX, A.; KENNEDY, J. P. Natural rubber biosynthesis-A living carbocationic polymerization? **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 31, n. 6, p. 533–548, 2006.
- 41 KANPANON, N.; KASEMSAP, P.; THALER, P.; KOSITSUP, B.; GAY, F.; LACOTE, R.; EPRON, D. Carbon isotope composition of latex does not reflect temporal variations of photosynthetic carbon isotope discrimination in rubber trees (*Hevea brasiliensis*). **Tree Physiology**, v. 35, n. 11, p. 1166–1175, 2015.
- 42 WU, C.; LAN, L.; LI, Y.; NIE, Z.; ZENG, R. The relationship between latex metabolism gene expression with rubber yield and related traits in *Hevea brasiliensis*. **BMC Genomics**, v. 19, n.1 p. 1–18, 2018.
- 43 VENKATACHALAM, P.; RAGHOTHAMA, K.; THULASEEDHARAN, A. Identification of expression profiles of tapping panel dryness (TPD) associated genes from the latex of rubber tree (*Hevea brasiliensis* Muell. Arg.). **Planta**, v. 226, n. 2, p. 499–515, 2007.
- 44 ROJAS M., J.; ROJAS, M.; RUEDA, G. H.; SUÁREZ, Y. J.; FURTADO, E. L.; ROJAS M., J.; ROJAS, M.; HERNANDO RUEDA, G.; SUÁREZ, Y. J.; FURTADO, E. L. Efecto de sistemas de sangría sobre la productividad de *Hevea brasiliensis* en el Magdalena Medio Santandereano. **Revista Colombiana de Ciencias Hortícolas**, v. 11, n. 1, p. 184–192, 1 jan. 2017.
- 45 KARUMAMKANDATHIL, R.; UTHUP, T. K.; SANKARAN, S.; UNNIKRIISHNAN, D.; SAHA, T.; NAIR, S. S. Genetic and epigenetic uniformity of polyembryony derived multiple seedlings of *Hevea brasiliensis*. **Protoplasma**, v. 252, n. 3, p. 783–796, 2015.
- 46 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.
- 47 KUMARN, S.; CHURINTHORN, N.; NIMPAIBOON, A.; SRIRING, M.; HO, C. C.; TAKAHARA, A.; SAKDAPIPANICH, J. Investigating the Mechanistic and Structural Role of Lipid Hydrolysis in the Stabilization of Ammonia-Preserved *Hevea* Rubber Latex. **Langmuir**, v. 34, n. 43, p. 12730–12738, 2018.
- 48 SPOLJARIC, S.; SALMINEN, A.; LUONG, N. D.; SEPPÄLÄ, J. Crosslinked nanofibrillated cellulose: Poly(acrylic acid) nanocomposite films; enhanced mechanical performance in aqueous environments. **Cellulose**, v. 20, n. 6, p. 2991–3005, 2013.
- 49 KRUŽELÁK, J.; SÝKORA, R.; HUDEC, I. Sulphur and peroxide vulcanisation of rubber compounds – overview. **Chemical Papers**, v. 70, n. 12, p. 1533–1555, 1 jan. 2016.

- 50 DIAZ, R.; COLOMINES, G.; PEUVREL-DISDIER, E.; DETERRE, R. Thermo-mechanical recycling of rubber: Relationship between material properties and specific mechanical energy. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 252, p. 454–468, fev. 2018.
- 51 HERNÁNDEZ, M.; VALENTÍN, J. L.; LÓPEZ-MANCHADO, M. A.; EZQUERRA, T. A. 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.
- 52 GLEBOVA, Y.; SEVERIN, N.; SHERSHNEV, V.; RABE, J. P. Nitrogen-doped graphene as an alternative to ecotoxic zinc oxide in rubbers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 17, p. 1–6, 2018.
- 53 DIJKHUIS, K. A. J.; NOORDERMEER, J. W. M.; DIERKES, W. K. The relationship between crosslink system, network structure and material properties of carbon black reinforced EPDM. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 11, p. 3302–3312, nov. 2009.
- 54 LINHARES, F. N.; KERSCH, M.; NIEBERGALL, U.; LEITE, M. C. A. M.; ATLSTÄDT, V.; FURTADO, C. R. G. Effect of different sulphur-based crosslink networks on the nitrile rubber resistance to biodiesel. **Fuel**, v. 191, p. 130–139, mar. 2017.
- 55 KHAOKHUM, L.; SAWASDIPUKSA, N. Cardanol Polysulfide as a Vulcanizing Agent for Natural Rubber. **J Sci Res Chula Uni**, v. 30, n. 1, p. 23–40, 2005.
- 56 STELESCU, M. D.; MĂNĂILĂ, E.; CRĂCIUN, G.; SÖNMEZ, M.; GEORGESCU, M.; NIȚUICĂ, M. Influence of crosslinking method on the properties of natural rubber mixtures. **ICAMS Proceedings of the International Conference on Advanced Materials and Systems**, v. 1, n.1, p. 1-6 2016.
- 57 BLACKLEY, D. C. **Polymer Latices Fundamental principles**. Amsterdam: Springer, 1997.
- 58 ROSLIM, R.; AMIR HASHIM, M. Y.; AUGURIO, P. T. Properties and Characterization of Kenaf-Filled Natural Rubber Latex Foam. **Journal of Engineering Science**, v. 8, n. 1, p. 154–27, 9 dez. 2012.
- 59 ALAM, M. N.; POTIYARAJ, P. Synthesis of nano zinc hydroxide via sol–gel method on silica surface and its potential application in the reduction of cure activator level in the vulcanization of natural rubber. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 81, n. 3, p. 903–911, 2017.
- 60 SUSAMMA, A. P.; CLARAMMA, N. M.; NAIR, A. B.; KURIAKOSE, A. P. New binary systems containing TMTD-amidino phenyl thiourea and CBS-amidinophenyl thiourea for the vulcanization and rheological behavior of natural rubber latex. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, n. 4, p. 2310–2316, 15 fev. 2010.
- 61 KITTIPOOMWONG, P.; PONGPRAYOON, T. Degree of Vulcanization of Rubber Latex by Capillary Viscometer. **Key Engineering Materials**, v. 728, p. 313–317, jan. 2017.

- 62 TOHSAN, A.; JOOMCOM, S.; LIMPHIRAT, W. Structural evolution of sulfidic linkages in natural rubber latex medical gloves revealed by X-ray near edge absorption structure. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 3, p. 9584–9589, 2018.
- 63 KUMKRONG, N.; DITTANET, P.; SAEOUI, P.; LOYKULNANT, S.; PRAPAINAINAR, P. Properties of silica/natural rubber composite film and foam: Effects of silica content and sulfur vulcanization system. **Journal of Polymer Research**, v. 29, n. 7, p. 302, 27 jul. 2022.
- 64 GROVES, R.; ROUTH, A. F. Film deposition and consolidation during thin glove coagulant dipping. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 55, n. 22, p. 1633–1648, 15 nov. 2017.
- 65 GONZÁLEZ, N.; CUSTAL, À.; TOMARA, G. N.; PSARRAS, G. C. Dielectric response of vulcanized natural rubber containing BaTiO₃ filler : The role of particle functionalization. **European Polymer Journal**, v. 97, p. 57–67, 2017.
- 66 STEWARD, P. A.; HEARN, J.; WILKINSON, M. C. An overview of polymer latex film formation and properties. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 86, n. 3, p. 195–267, jul. 2000.
- 67 RIZZARELLI, P.; CARROCCIO, S. Modern mass spectrometry in the characterization and degradation of biodegradable polymers. **Analytica Chimica Acta**, v. 808, p. 18–43, 2014.
- 68 LUCAS, N.; BIENAIME, C.; BELLOY, C.; QUENEUDEC, M.; SILVESTRE, F.; NAVA-SAUCEDO, J. E. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques – A review. **Chemosphere**, v. 73, n. 4, p. 429–442, set. 2008.
- 69 EMADIAN, S. M.; ONAY, T. T.; DEMIREL, B. Biodegradation of bioplastics in natural environments. **Waste Management**, v. 59, p. 526–536, jan. 2017.
- 70 AVÉROUS, L. Polylactic acid: synthesis, properties and applications. **Monomers, polymers and composites from renewable resources**, v.1, n. 1, p. 433–450, 2008.
- 71 MOHANTY, A.; MISRA, M.; DRZAL, L.; SELKE, S.; HARTE, B.; HINRICHSEN, G. **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites: An Introduction**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.
- 72 BALESTRI, E.; MENICAGLI, V.; VALLERINI, F.; LARDICCI, C. Biodegradable plastic bags on the seafloor: A future threat for seagrass meadows? **Science of The Total Environment**, v. 605, p. 755–763, dez. 2017.
- 73 HARRISON, J. P.; BOARDMAN, C.; O'CALLAGHAN, K.; DELORT, A.; SONG, J. Biodegradability standards for carrier bags and plastic films in aquatic environments: a critical review. **Royal Society Open Science**, v. 5, n. 5, p. 1-18, 23 maio 2018.
- 74 ABRAHAM, E.; ELBI, P. A.; DEEPA, B.; JYOTISHKUMAR, P.; POTHEN, L. A.; NARINE, S. S.; THOMAS, S. X-ray diffraction and biodegradation analysis of green composites of natural rubber/nanocellulose. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 11, p. 2378–2387, nov. 2012.

- 75 PREVIATI, R.; SILVA, J. da. Isolamento e quantificação das populações de bactérias em geral e de actinomicetos presentes no solo. **Arquivos de Ciências**, Umuarama, PR, v. 15, n. 2, p. 155–160, 2013.
- 76 PRZYBYTEK, A.; SIENKIEWICZ, M.; KUCIŃSKA-LIPKA, J.; JANIK, H. Preparation and characterization of biodegradable and compostable PLA/TPS/ESO compositions. **Industrial Crops and Products**, v. 122, p. 375–383, out. 2018.
- 77 CASTRO-AGUIRRE, E.; AURAS, R.; SELKE, S.; RUBINO, M.; MARSH, T. Enhancing the biodegradation rate of poly(lactic acid) films and PLA bio-nanocomposites in simulated composting through bioaugmentation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 154, p. 46–54, ago. 2018.
- 78 SUKTHAWORN, C.; REOWDECHA, M.; DITTANET, P.; MOONPRASITH, N.; NA LAMPANG, T.; LOYKULNANT, S.; PRAPAINAINAR, P. Degradation Test of Natural Rubber/Chitosan Composite. **Key Engineering Materials**, v. 751, p. 320–325, ago. 2017.
- 79 MONTAGNA, L. S.; CATTO, A. L.; CAMARGO FORTE, M. M. de; CAMPOMANES SANTANA, R. M. Biodegradation of PP films modified with organic pro-degradant: Natural ageing and biodegradation in soil in respirometric test. **Polyolefins Journal**, v. 3, n. 1, p. 59–68, 2016.
- 80 BOSCO, F.; ANTONIOLI, D.; CASALE, A.; GIANOTTI, V.; MOLLEA, C.; LAUS, M.; MALUCELLI, G. Biodegradation of unvulcanized natural rubber by microorganisms isolated from soil and rubber surface: A preliminary study. **Bioremediation Journal**, v. 22, n. 1–2, p. 43–52, 3 abr. 2018.
- 81 BIRKE, J.; JENDROSSEK, D. Rubber Oxygenase and Latex Clearing Protein Cleave Rubber to Different Products and Use Different Cleavage Mechanisms. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 80, n. 16, p. 5012–5020, 15 ago. 2014.
- 82 MORATUWA ENGINEERING RESEARCH CONFERENCE (MERCON), 2016, Moratuwa. **Anais...** Moratuwa, Sri Lanka: University of Moratuwa, 2016. 1 v.
- 83 JENDROSSEK, D.; TOMASI, G.; KROPPESTEDT, R. Bacterial degradation of natural rubber: a privilege of actinomycetes? **FEMS Microbiology Letters**, v. 150, n. 2, p. 179–188, 15 maio 1997.
- 84 BOSCO, F.; MOLLEA, C. Biodegradation of Natural Rubber: Microcosm Study. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 232, n. 6, p. 1–15, 2021.
- 85 FAINLEIB, A.; PIRES, R. V.; LUCAS, E. F.; SOARES, B. G. Degradation of non-vulcanized natural rubber renewable resource for fine chemicals used in polymer synthesis. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, São Carlos, SP, v. 23, n. 4, p. 441–450, 2013.
- 86 CHENGALROYEN, M. D.; DABBS, E. R. The Biodegradation of Latex Rubber: A Minireview. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 3, p. 874–880, 7 set. 2013.

- 87 JENDROSSEK, D.; REINHARDT, S. Sequence analysis of a gene product synthesized by *Xanthomonas* sp. during growth on natural rubber latex. **FEMS Microbiology Letters**, v. 224, n. 1, p. 61–65, jul. 2003.
- 88 YIKMIS, M.; STEINBÜCHEL, A. Importance of the latex-clearing protein (Lcp) for poly(cis -1,4-isoprene) rubber cleavage in *Streptomyces* sp. K30. **MicrobiologyOpen**, v. 1, n. 1, p. 13–24, mar. 2012.
- 89 ROSE, K.; STEINBÜCHEL, A.; ROSE, K.; STEINBU, 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.
- 90 TSUCHII, A.; TAKEDA, K.; TOKIWA, Y. Degradation of the rubber in truck tires by a strain of *Nocardia*. **Biodegradation**, v. 7, n. 5, p. 405–413, 1997.
- 91 TSUCHII, A.; TAKEDA, K.; SUZUKI, T.; TOKIWA, Y. Colonization and degradation of rubber pieces by *Nocardia* sp. **Biodegradation**, v. 7, n. 1, p. 41–48, fev. 1996.
- 92 LINOS, A. *Gordonia westfalica* sp. nov., a novel rubber-degrading actinomycete. **International journal of systematic and evolutionary microbiology**, v. 52, n. 4, p. 1133–1139, 1 jul. 2002.
- 93 LINOS, A.; BEREKAA, M. M.; REICHEL, R.; KELLER, U.; SCHMITT, J.; FLEMMING, H.-C.; KROPPESTEDT, R. M.; STEINBUCHER, A. 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, 1 abr. 2000.
- 94 SATO, S.; HONDA, Y.; KUWAHARA, M.; KISHIMOTO, H.; YAGI, N.; MURAOKA, K.; WATANABE, T. Microbial Scission of Sulfide Linkages in Vulcanized Natural Rubber by a White Rot Basidiomycete, *Ceriporiopsis subvermispora*. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 2, p. 511–515, mar. 2004.
- 95 SANHAWONG, W.; BANHALEE, P.; BOONSANG, S.; KAEWPIROM, S. Effect of concentrated natural rubber latex on the properties and degradation behavior of cotton-fiber-reinforced cassava starch biofoam. **Industrial Crops and Products**, v. 108, p. 756–766, dez. 2017.
- 96 MISMAN, M. A.; AZURA, A. R.; ROHANA, Y. S. The Effect of Sago Starch Filler Dispersion preparation on the Biodegradation Properties of Natural Rubber Latex Films. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1082, p. 1-6, ago. 2018.
- 97 RIYAJAN, S. A.; SASITHORNSONTI, Y.; PHINYOCHEEP, P. Green natural rubber-g-modified starch for controlling urea release. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 1, p. 251–258, 2012.
- 98 CUI, X.; ZHAO, S.; WANG, B. Microbial desulfurization for ground tire rubber by mixed consortium-*Sphingomonas* sp. and *Gordonia* sp. **Polymer Degradation and Stability**, v. 128, p. 165–171, jun. 2016.

- 99 LI, Y.; ZHAO, S.; WANG, Y. Microbial Desulfurization of Ground Tire Rubber by *Sphingomonas* sp.: A Novel Technology for Crumb Rubber Composites. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 20, n. 2, p. 372–380, 29 jun. 2012.
- 100 HU, M.; ZHAO, S.; LI, C.; WANG, B.; YAO, C.; WANG, Y. The influence of different Tween surfactants on biodesulfurization of ground tire rubber by *Sphingomonas* sp. **Polymer Degradation and Stability**, v. 107, p. 91–97, set. 2014.
- 101 SAREENA, C.; SREEJITH, M.; RAMESAN, M.; PURUSHOTHAMAN, E. Biodegradation behaviour of natural rubber composites reinforced with natural resource fillers – monitoring by soil burial test. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 33, n. 5, p. 412–429, 18 mar. 2014.
- 102 LATEXCO NV. GESQUIÈRE, VINCENT. **Latex based composite foams**. US n. 9,085,125, 29 june 2006, 21 july 2015.
- 103 SIRQUEIRA, A. S.; SOARES, B. G. O efeito de EPDM modificado com grupos mercapto ou tioacetato na cinética de vulcanização de misturas NR/EPDM. **Polimeros-Ciencia E Tecnologia**, v. 16, n. 4, p. 299–304, 2006.
- 104 MANO, E. B.; MENDES, L. C. Introdução a polímeros. **Polymer**, v. 44, n. 1, p. 172, 2003.
- 105 MOON, B.; LEE, J.; PARK, S.; SEOK, C.-S. Study on the Aging Behavior of Natural Rubber/Butadiene Rubber (NR/BR) Blends Using a Parallel Spring Model. **Polymers**, v. 10, n. 6, p. 658, 12 jun. 2018.
- 106 CHOI, S.; KIM, E. Test method A novel system for measurement of types and densities of sulfur crosslinks of a filled rubber vulcanizate. **Polymer Testing**, v. 42, p. 62–68, 2015.
- 107 OZAWA, T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis**, v. 2, n. 3, p. 301–324, 1970.
- 108 J. H. FLYNN, L. A. W. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. **Polymer Letters**, v. 4, p. 323–328, 1966.
- 109 YOU, J. ZONG; WU, C. JIE; WANG, X. JIE. The thermal decomposition mechanism and kinetics of tenoxicam. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 134, p. 573–579, 2018.
- 110 TOOP, D. J. Theory of Life Testing and Use of Thermogravimetric Analysis to Predict the Thermal Life of Wire Enamels. **IEEE Transactions on Electrical Insulation**, v. 6, n. 1, p. 2–14, 1971.
- 111 ROCHA, E. B. D. da; LINHARES, F. N.; GABRIEL, C. F. S.; SOUSA, A. M. F. de; FURTADO, C. R. G. Stress relaxation of nitrile rubber composites filled with a hybrid metakaolin/carbon black filler under tensile and compressive forces. **Applied Clay Science**, v. 151, n. 10, p. 181–188, 2018.

- 112 MITRA, S.; GHANBARI-SIAHKALI, A.; ALMDAL, K. A novel method for monitoring chemical degradation of crosslinked rubber by stress relaxation under tension. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 10, p. 2520–2526, 2006.
- 113 STLOUKAL, P.; KALEDOVA, A.; MATTAUSCH, H.; LASKE, S.; HOLZER, C.; KOUTNY, M. The influence of a hydrolysis-inhibiting additive on the degradation and biodegradation of PLA and its nanocomposites. **Polymer Testing**, v. 41, p. 124–132, fev. 2015.
- 114 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(ϵ -caprolactona)/fibra de coco verde. **Polímeros**, São Carlos, SP, v. 20, p. 339–344, 2010.
- 115 WAY, C.; DEAN, K.; WU, D. Y.; PALOMBO, E. 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.
- 116 HICKEY, W. J.; SHETTY, A. R.; MASSEY, R. J.; TOSO, D. B.; AUSTIN, J. 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.
- 117 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**, v. 105, n. 6, p. 1432–1437, 2017.
- 118 CARLI, L. N.; MAULER, R. S.; CRESPO, J. S. Crosslinking kinetics of SBR composites containing vulcanized ground scraps as filler. **Polymer Bulletin**, p. 1621–1631, 2011.
- 119 JANA, G. K.; DAS, C. K. Devulcanization of natural rubber vulcanizates by mechanochemical process. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 44, n. 8–9, p. 1399–1412, out. 2005.
- 120 KHANG, T. H.; ARIFF, Z. M. Vulcanization kinetics study of natural rubber compounds having different formulation variables. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 109, n. 3, p. 1545–1553, 2012.
- 121 JOSEPH, A. M.; GEORGE, B.; MADHUSOODANAN, K. N.; ALEX, R. Current Status of Sulphur Vulcanization and Devulcanization Chemistry : Process of Vulcanization. **Rubber Science**, v. 28, n. 1, p. 82–121, 2015.
- 122 BORNSTEIN, D.; PAZUR, R. J. The sulfur reversion process in natural rubber in terms of crosslink density and crosslink density distribution. **Polymer Testing**, v. 88, n. 3, p. 10–18, 2020.
- 123 RIYAJAN, S. A. Robust and biodegradable polymer of cassava starch and modified natural rubber. **Carbohydrate Polymers**, v. 134, p. 267–277, dez. 2015.

- 124 PIYA-AREETHAM, P.; PRASASSARAKICH, P.; REMPEL, G. L. Organic solvent-free hydrogenation of natural rubber latex and synthetic polyisoprene emulsion catalyzed by water-soluble rhodium complexes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 372, p. 151–159, 2013.
- 125 MATSUSHITA, K.; FUKUMORI, M. Material recycling technology of crosslinked rubber waste. **R&D Rew Toyota CRDL**, v. 38, n. 1, p. 39–47, 2003.
- 126 R. DIAZ, G. COLOMINES, E. PEUVREL-DISDIER, R. D. Thermo-mechanical recycling of rubber: Relationship between material properties and specific mechanical energy. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 252, p. 454–468, 2018.
- 127 GONZÁLEZ, L.; RODRÍGUEZ, A.; CAMPO, A.; FERNÁNDEZ, A. Crosslink reaction of natural rubber with thiuram sulphur donors in the presence of a thiuram monosulfide. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 85, n. 3, p. 491–499, 2002.
- 128 ZAREI, A.; JALALI-ARANI, A. The relationship of vulcanization and structural characteristics-dispersion of organoclay-mechanical properties in (butadiene rubber/natural rubber) based nanocomposite. **Advances in Polymer Technology**, v. 37, n. 5, p. 1469–1477, 2018.
- 129 WRĘCZYCKI, J.; BIELIŃSKI, D. M.; ANYSZKA, R. Sulfur/organic copolymers as curing agents for rubber. **Polymers**, v. 10, n. 8, 2018.
- 130 RABIEI, S.; SHOJAEI, A. Vulcanization kinetics and reversion behavior of natural rubber/styrene-butadiene rubber blend filled with nanodiamond - The role of sulfur curing system. **European Polymer Journal**, v. 81, p. 98–113, 2016.
- 131 WANG, M.; WANG, R.; CHEN, X.; KONG, Y.; HUANG, Y.; LV, Y.; LI, G. Effect of non-rubber components on the crosslinking structure and thermo-oxidative degradation of natural rubber. **Polymer Degradation and Stability**, v. 196, p. 1-15, 2022.
- 132 WANG, Y.; YAO, S.; WANG, W.; QIU, C.; ZHANG, J.; DENG, S. Pirólise de borracha de estireno-butadieno vulcanizada via simulação de dinâmica molecular. **ReaxFF**, v. 31, p. 1–24, 2022.
- 133 MILANI, G.; LEROY, E.; MILANI, F.; DETERRE, R. Mechanistic modeling of reversion phenomenon in sulphur cured natural rubber vulcanization kinetics. **Polymer Testing**, v. 32, n. 6, p. 1052–1063, 2013.
- 134 KANAKANNAVAR, S.; PITCHAIMANI, J.; THALLA, A.; RAJESH, M. Biodegradation properties and thermogravimetric analysis of 3D braided flax PLA textile composites. **Journal of Industrial Textiles**, v. 51, n. 1, p. 1066-1091, 2022 .
- 135 THUMWONG, A.; POLTABTIM, W.; KERDSANG, P.; SAENBOONRUANG, K. Roles of chitosan as bio-fillers in radiation-vulcanized natural rubber latex and hybrid radiation and peroxide-vulcanized natural rubber latex: Physical/mechanical properties under thermal aging and biodegradability. **Polymers**, v. 13, n. 22, 2021.

136 VASILE, C.; PAMFIL, D.; RÂPĂ, M.; DARIE-NIȚĂ, R. N.; MITELUT, A. C.; POPA, E. E.; POPESCU, P. A.; DRAGHICI, M. C.; POPA, M. E. Study of the soil burial degradation of some PLA/CS biocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 142, p. 251–262, jun. 2018.

137 CHERIAN, E.; JAYACHANDRAN, K. Microbial degradation of natural rubber latex by a novel species of bacillus sp. sbs25 isolated from soil. **International Journal of Environmental Research**, v.111, p. 599-604, 2009.

138 LINOS, A.; REICHEL, R.; KELLER, U.; STEINBÜCHEL, A. 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.

139 HARAHA, H.; WANGI, Y.; CHANDRA, T.; HALIMATUDDAHLIANA. Comparison of weight loss in natural rubber latex film (rubber dam) filled nanocrystal cellulose and synthetic dyes with soil burial methods. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 801, n. 1, 2020.

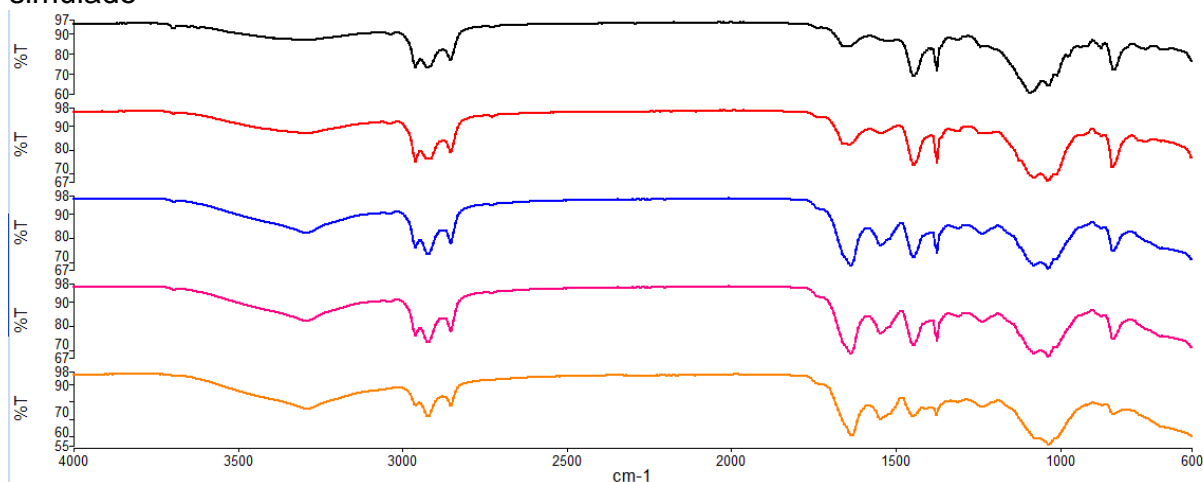
140 MANAILA, E.; STELESCU, M. D.; CRACIUN, G. Degradation studies realized on natural rubber and plasticized potato starch based eco-composites obtained by peroxide cross-linking. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 19, n. 10, 2018.

141 SHAH, A. A.; HASAN, F.; HAMEED, A.; AHMED, S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 246–265, 2008.

142 BASTIOLI, C. **Handbook of Biodegradable Polymers**. 2th ed. Novara: Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2020.

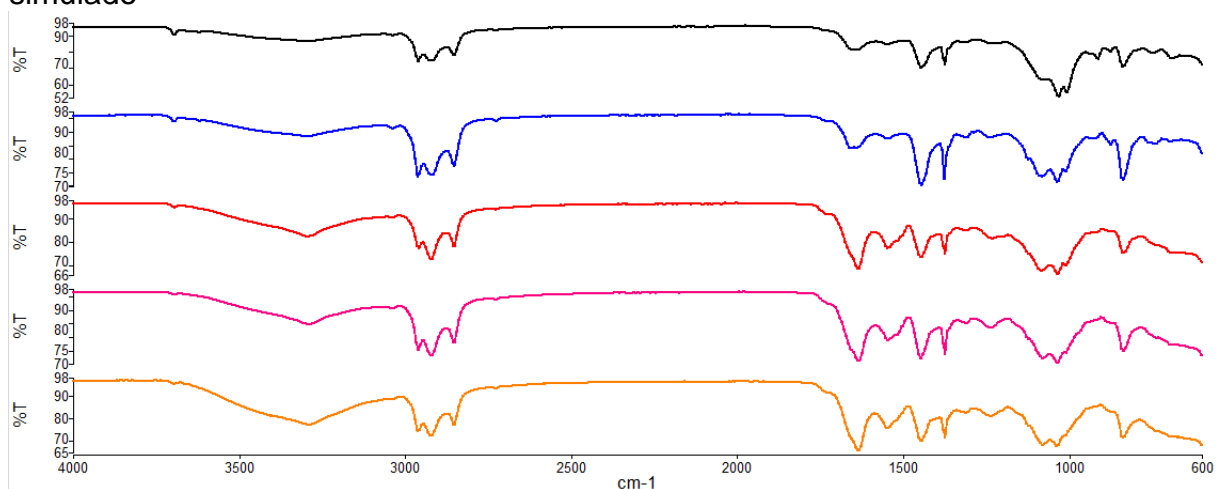
143 LEBLON, C. E.; PAI, R.; FODOR, C. R.; GOLDING, A. S.; COULTER, J. P.; JEDLICKA, S. S. In vitro comparative biodegradation analysis of salt-leached porous polymer scaffolds. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 5, p. 2701–2712, 2013.

144 YANG, J.; YANG, Y.; WU, W. M.; ZHAO, J.; JIANG, L. Evidence of polyethylene biodegradation by bacterial strains from the guts of plastic-eating waxworms. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 23, p. 13776–13784, 2014.

APÊNDICE A – Espectros de FTIR nos tempos de enterro de 30-150 dias**Figura 47 - Espectros de FTIR de F2 após teste de biodegradabilidade em solo simulado**

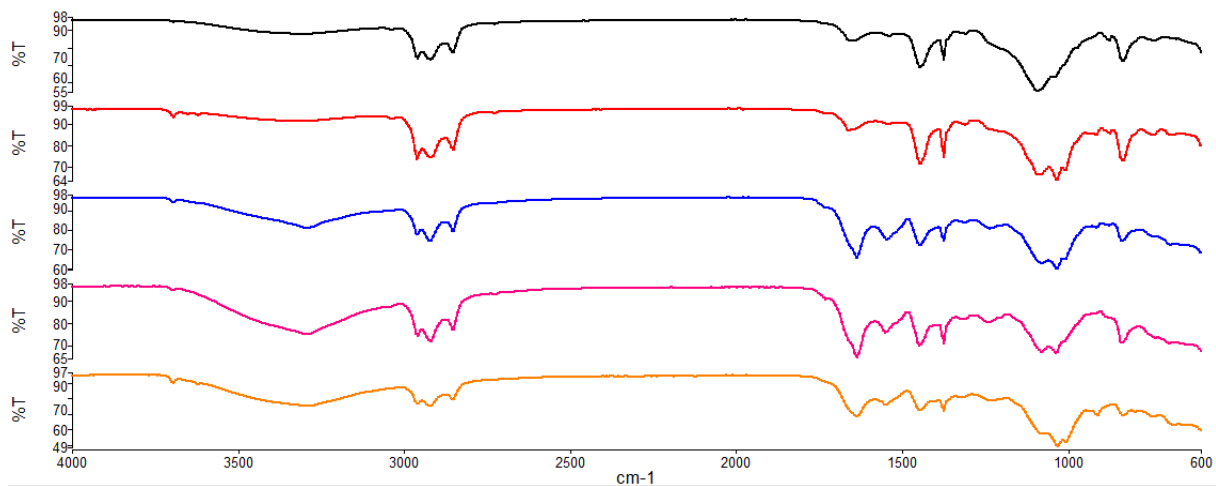
Legenda: Espectro de F2 obtido após teste de biodegradadação em solo simulado 30 dias (preto), 60 dias (vermelho), 90 dias (azul), 120 dia (rosa) e 150 dias (laranja).

Fonte: A autora, 2023

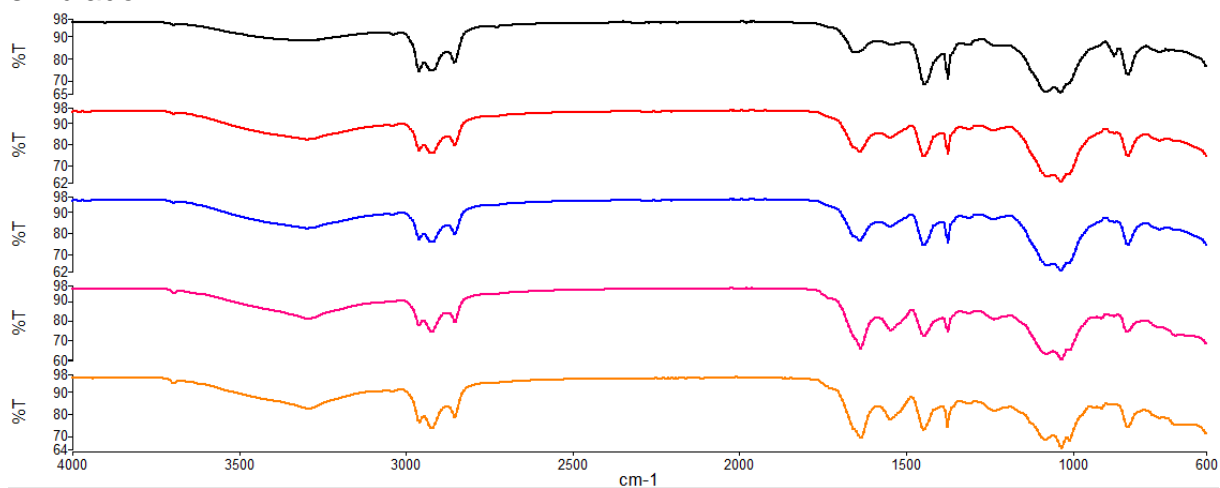
Figura 48 - Espectros de FTIR de F3 após teste de biodegradabilidade em solo simulado

Legenda: Espectro de F3 obtido após teste de biodegradadação em solo simulado 30 dias (preto), 60 dias (vermelho), 90 dias (azul), 120 dia (rosa) e 150 dias (laranja).

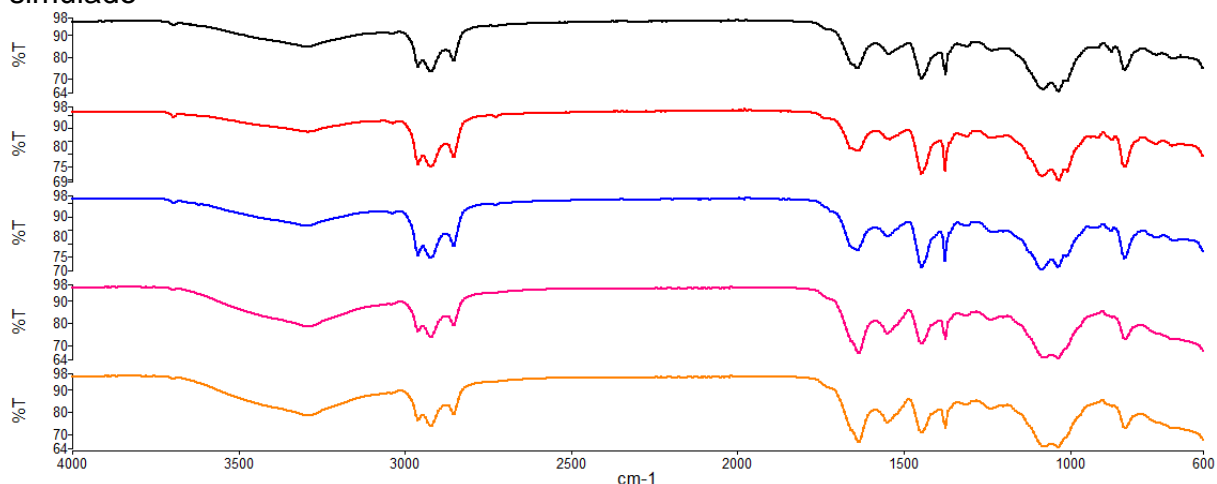
Fonte: A autora, 2023.

APÊNDICE B – Espectros de FTIR nos tempos de enterro de 30-150 dias**Figura 49 - Espectros de FTIR de F4 após teste de biodegradabilidade em solo simulado**

Legenda: Espectro de F4 obtido após teste de biodegradadação em solo simulado 30 dias (preto), 60 dias (vermelho), 90 dias (azul), 120 dia (rosa) e 150 dias (laranja).
Fonte: A autora, 2023.

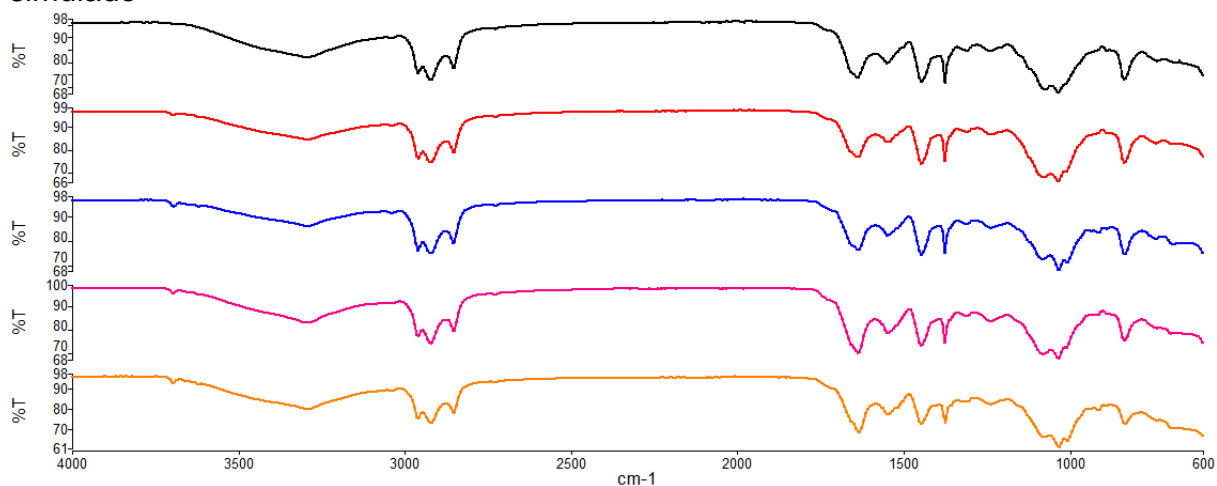
Figura 50 - Espectros de FTIR de F5 após teste de biodegradabilidade em solo simulado

Legenda: Espectro de F5 obtido após teste de biodegradadação em solo simulado 30 dias (preto), 60 dias (vermelho), 90 dias (azul), 120 dia (rosa) e 150 dias (laranja).
Fonte: A autora, 2023.

APÊNDICE C – Espectros de FTIR nos tempos de enterro de 30-150 dias**Figura 51 - Espectros de FTIR de F6 após teste de biodegradabilidade em solo simulado**

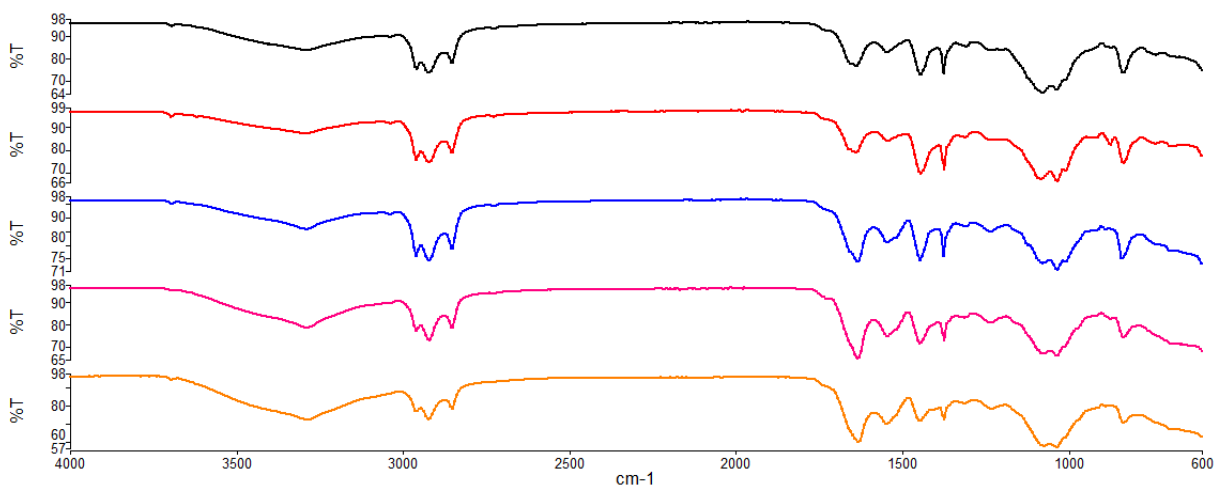
Legenda: Espectro de F6 obtido após teste de biodegradação em solo simulado 30 dias (preto), 60 dias (vermelho), 90 dias (azul), 120 dia (rosa) e 150 dias (laranja).

Fonte: A autora, 2023.

Figura 52 - Espectros de FTIR de F7 após teste de biodegradabilidade em solo simulado

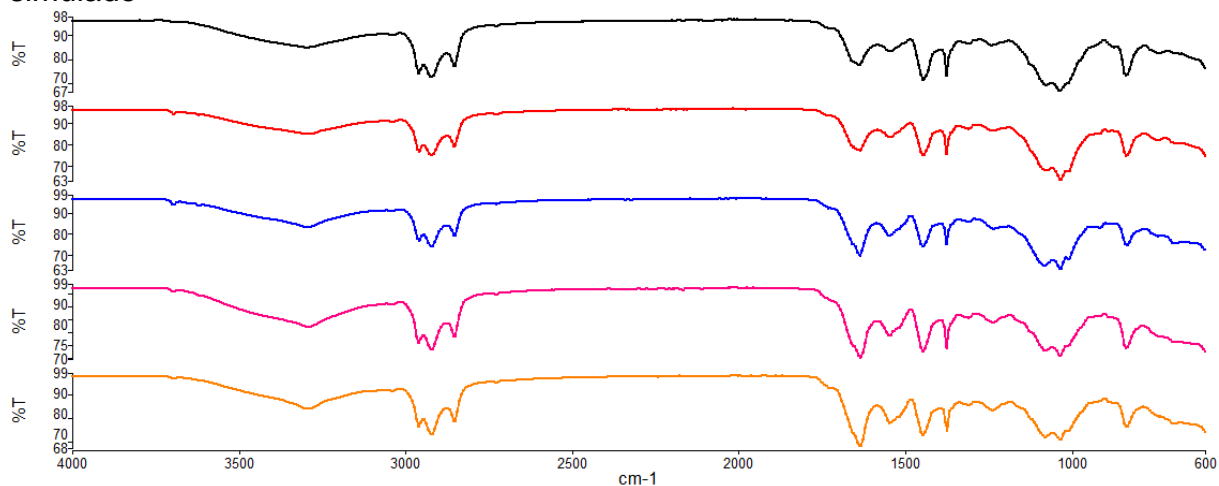
Legenda: Espectro de F7 obtido após teste de biodegradação em solo simulado 30 dias (preto), 60 dias (vermelho), 90 dias (azul), 120 dia (rosa) e 150 dias (laranja).

Fonte: A autora, 2023.

APÊNDICE D – Espectros de FTIR nos tempos de enterro de 30-150 dias**Figura 53 - Espectros de FTIR de F8 após teste de biodegradabilidade em solo simulado**

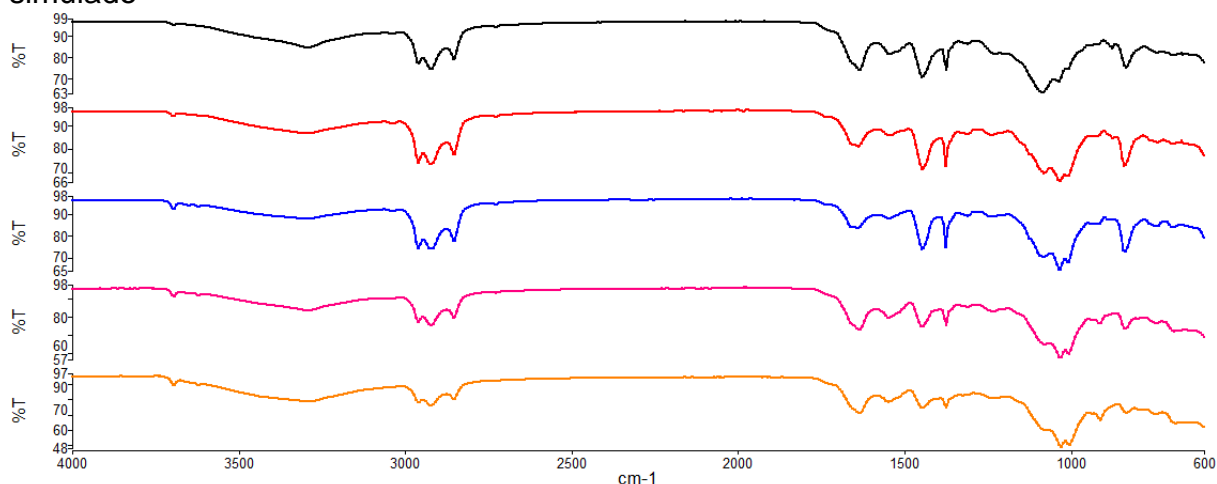
Legenda: Espectro de F8 obtido após teste de biodegradadação em solo simulado 30 dias (preto), 60 dias (vermelho), 90 dias (azul), 120 dia (rosa) e 150 dias (laranja).

Fonte: A autora, 2023.

Figura 54 - Espectros de FTIR de F9.1 após teste de biodegradabilidade em solo simulado

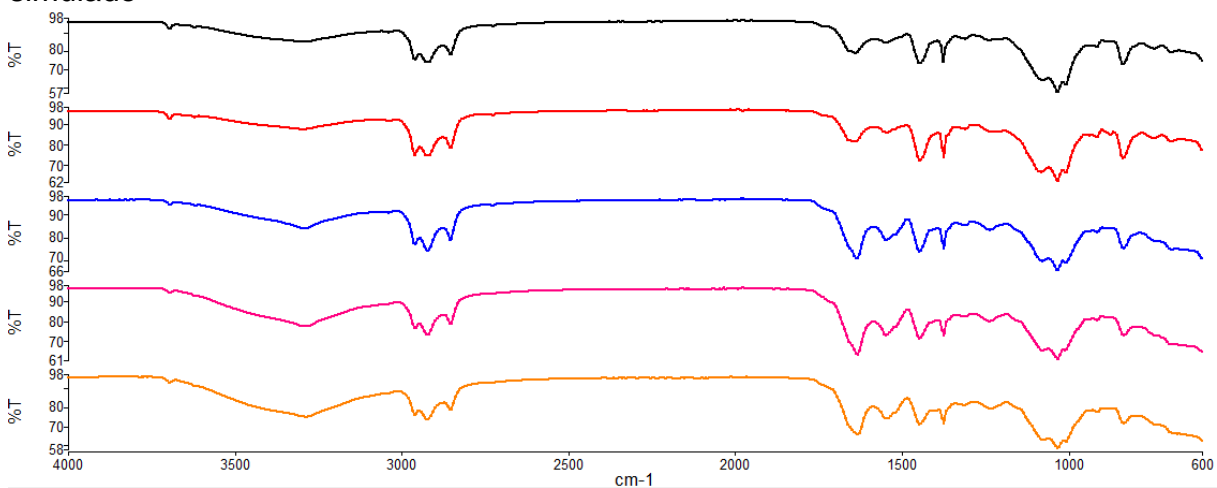
Legenda: Espectro de F9.1 obtido após teste de biodegradadação em solo simulado 30 dias (preto), 60 dias (vermelho), 90 dias (azul), 120 dia (rosa) e 150 dias (laranja).

Fonte: A autora, 2023.

APÊNDICE E – Espectros de FTIR nos tempos de enterro de 30-150 dias**Figura 55 - Espectros de FTIR de F9.2 após teste de biodegradabilidade em solo simulado**

Legenda: Espectro de F9.2 obtido após teste de biodegradação em solo simulado 30 dias (preto), 60 dias (vermelho), 90 dias (azul), 120 dia (rosa) e 150 dias (laranja).

Fonte: A autora, 2023.

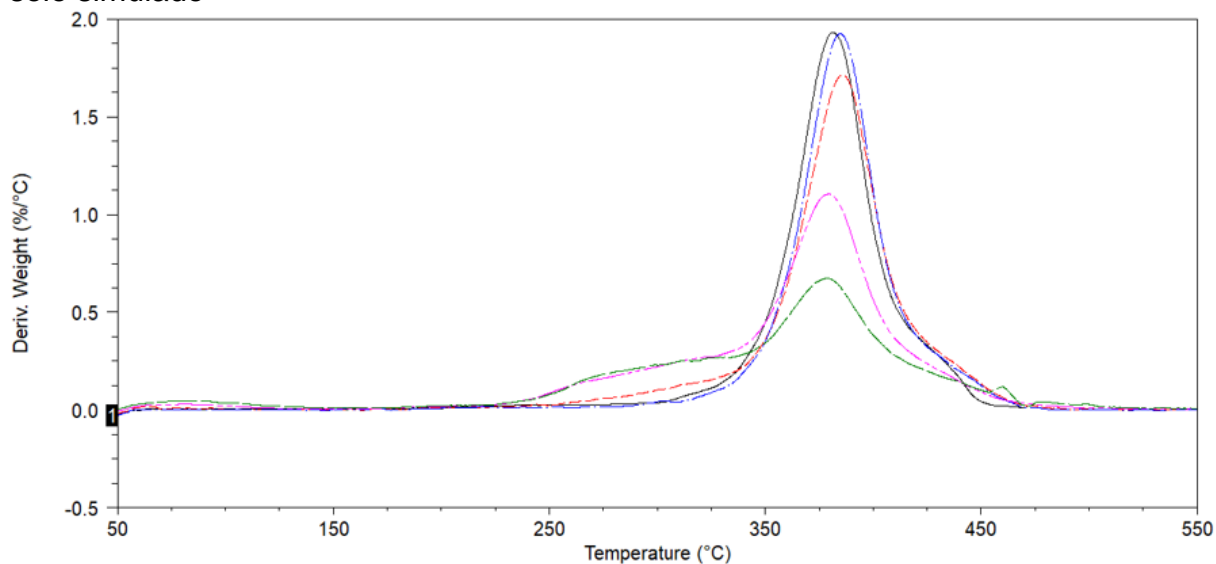
Figura 56 - Espectros de FTIR de F9.3 após teste de biodegradabilidade em solo simulado

Legenda: Espectro de F9.3 obtido após teste de biodegradação em solo simulado 30 dias (preto), 60 dias (vermelho), 90 dias (azul), 120 dia (rosa) e 150 dias (laranja).

Fonte: A autora, 2023.

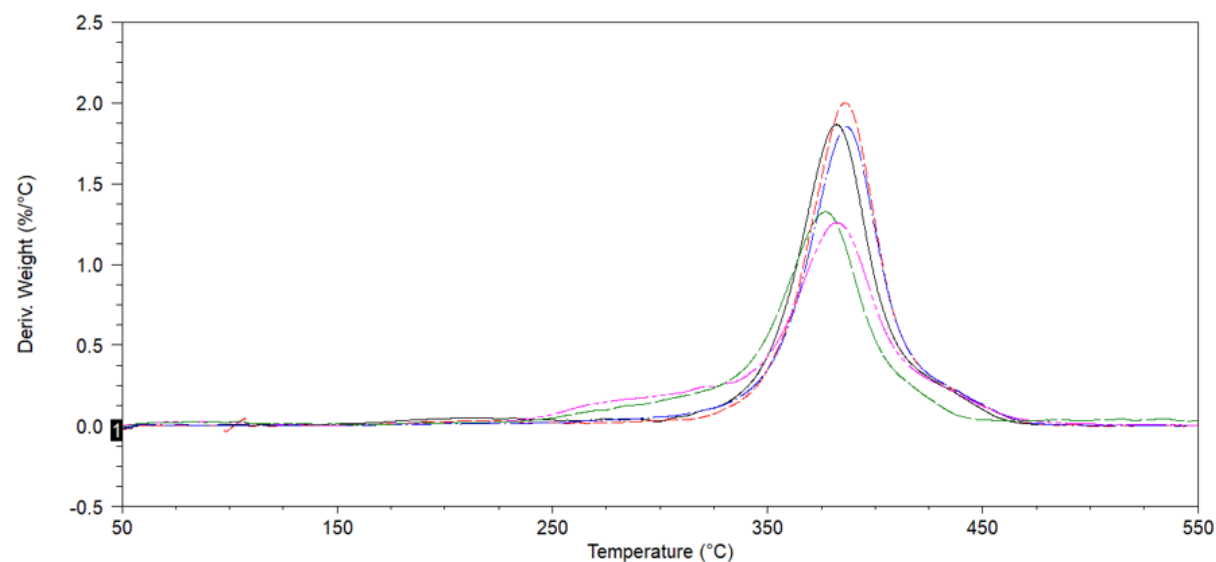
APÊNDICE F – Derivada da perda de massa nos tempos de enterro de 0-60 e 120-150 dias

Figura 57 – Derivadas da perda de massa de F1 após teste de biodegradabilidade em solo simulado



Legenda: Derivada da perda de massa de F1 obtido após teste de biodegradação em solo simulado 0 dias (preto), 30 dias (vermelho), 60 dias (azul), 120 dia (rosa) e 150 dias (verde).
Fonte: A autora, 2023.

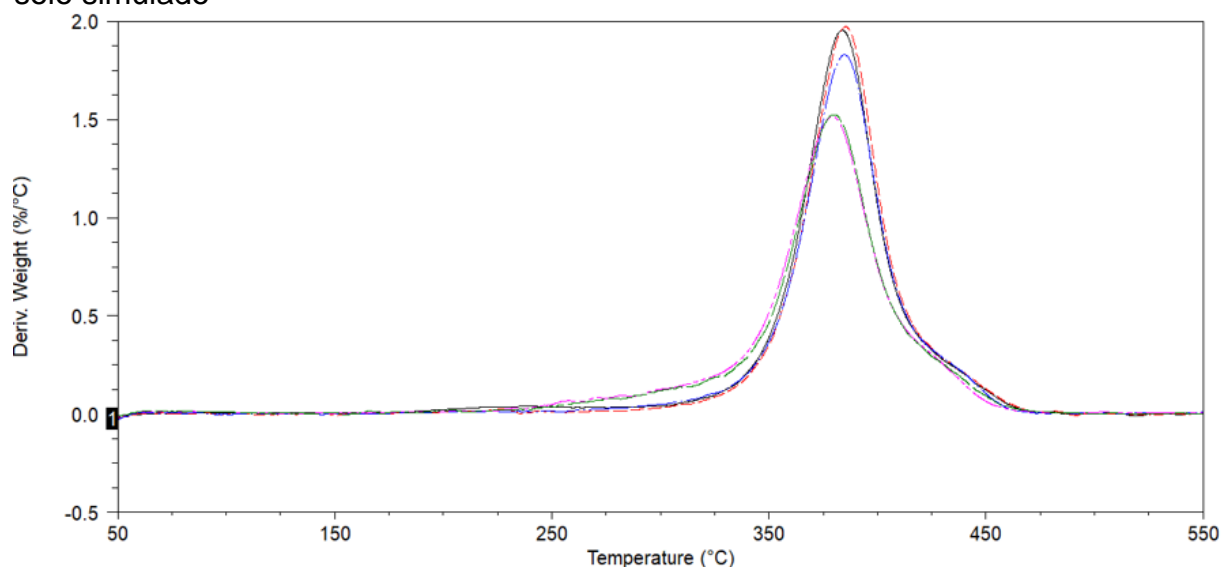
Figura 58 - Derivada da perda de massa de F2 após teste de biodegradabilidade em solo simulado



Legenda: Derivada da perda de massa de F2 obtido após teste de biodegradação em solo simulado 0 dias (preto), 30 dias (vermelho), 60 dias (azul), 120 dia (rosa) e 150 dias (laranja).
Fonte: A autora, 2023.

APÊNDICE G – Derivada da perda de massa nos tempos de enterro de 0-60 e 120-150 dias

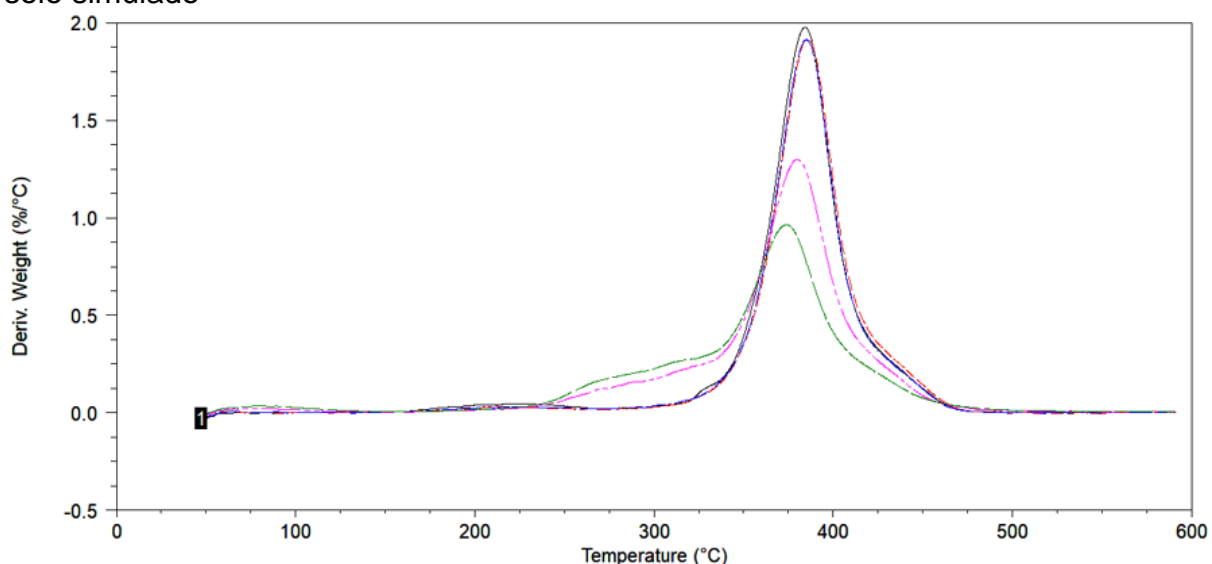
Figura 59 – Derivadas da perda de massa de F3 após teste de biodegradabilidade em solo simulado



Legenda: Derivada da perda de massa de F3 obtido após teste de biodegradação em solo simulado 0 dias (preto), 30 dias (vermelho), 60 dias (azul), 120 dia (rosa) e 150 dias (verde).

Fonte: A autora, 2023.

Figura 60 - Derivada da perda de massa de F4 após teste de biodegradabilidade em solo simulado

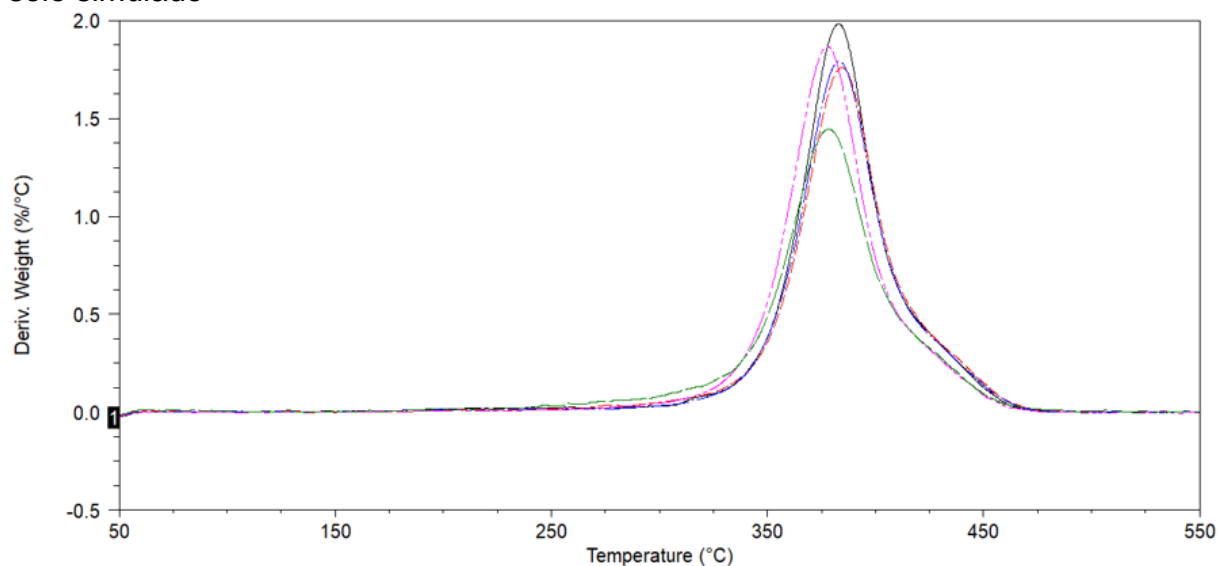


Legenda: Derivada da perda de massa de F4 obtido após teste de biodegradação em solo simulado 0 dias (preto), 30 dias (vermelho), 60 dias (azul), 120 dia (rosa) e 150 dias (laranja).

Fonte: A autora, 2023.

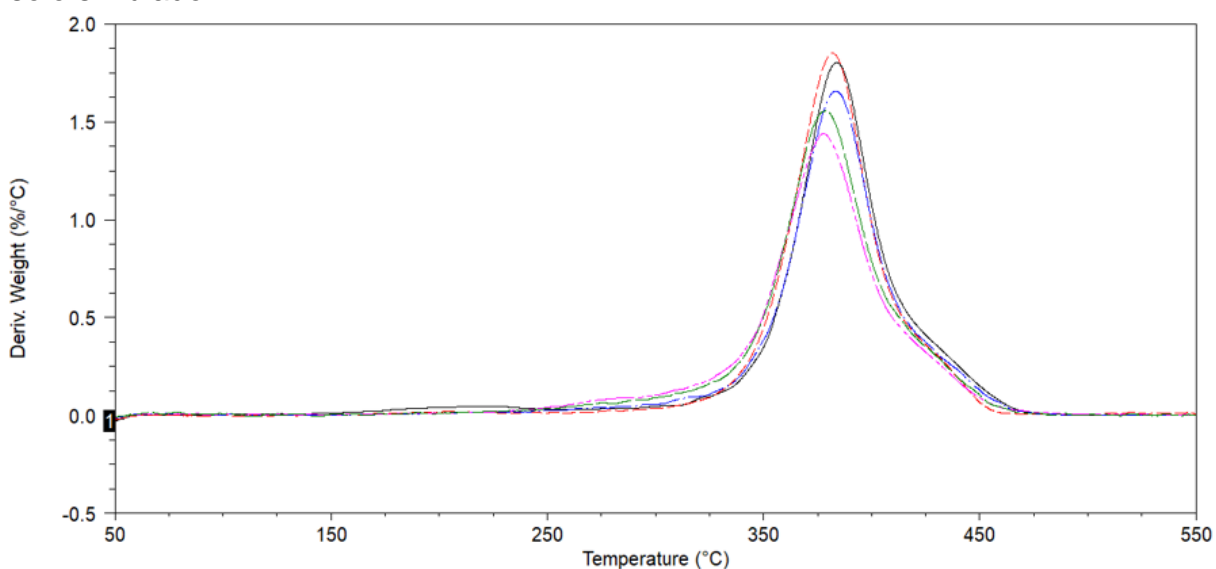
APÊNDICE H – Derivada da perda de massa nos tempos de enterro de 0-60 e 120-150 dias

Figura 61 – Derivadas da perda de massa de F5 após teste de biodegradabilidade em solo simulado



Legenda: Derivada da perda de massa de F5 obtido após teste de biodegradadação em solo simulado 0 dias (preto), 30 dias (vermelho), 60 dias (azul), 120 dia (rosa) e 150 dias (verde).
Fonte: A autora, 2023.

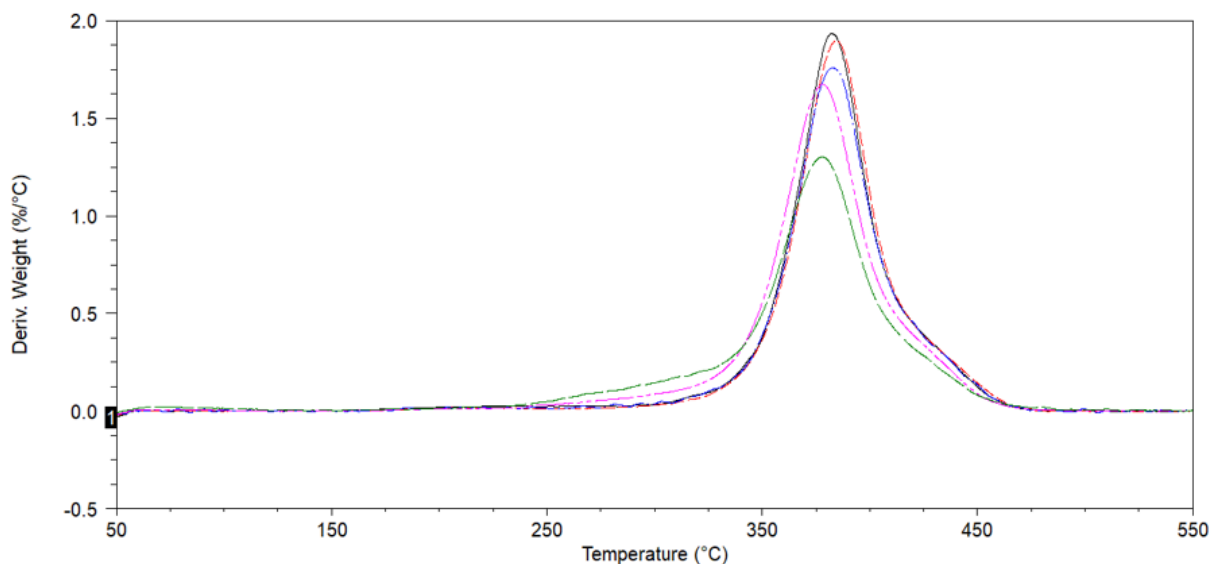
Figura 62 - Derivada da perda de massa de F6 após teste de biodegradabilidade em solo simulado



Legenda: Derivada da perda de massa de F6 obtido após teste de biodegradadação em solo simulado 0 dias (preto), 30 dias (vermelho), 60 dias (azul), 120 dia (rosa) e 150 dias (laranja).
Fonte: A autora, 2023.

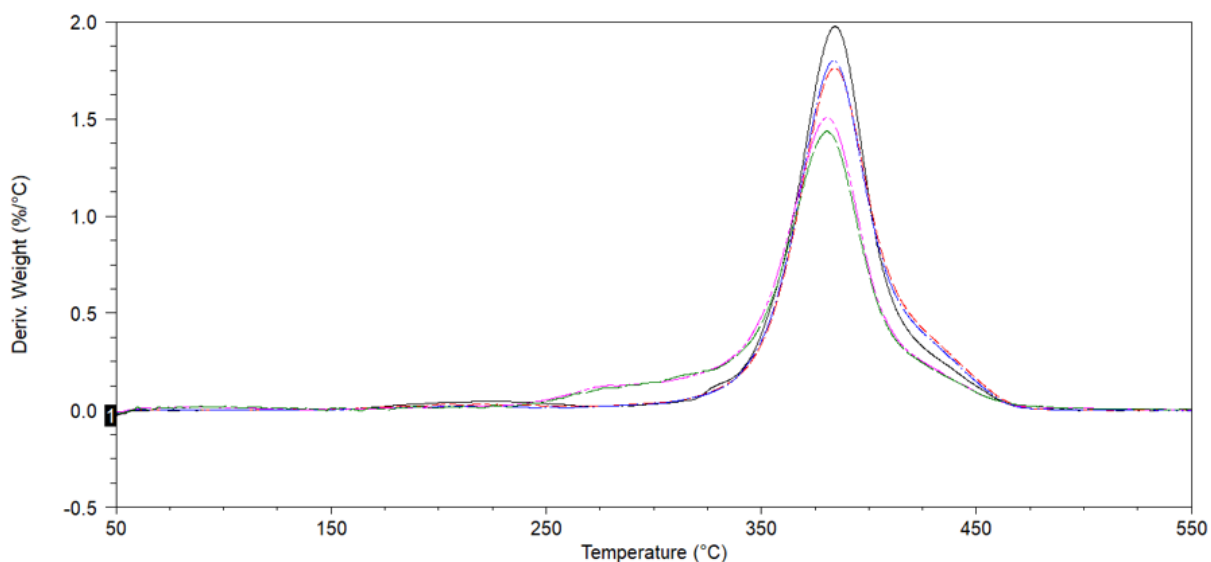
APÊNDICE I – Derivada da perda de massa nos tempos de enterro de 0-60 e 120-150 dias

Figura 63 – Derivadas da perda de massa de F7 após teste de biodegradabilidade em solo simulado



Legenda: Derivada da perda de massa de F7 obtido após teste de biodegradação em solo simulado 0 dias (preto), 30 dias (vermelho), 60 dias (azul), 120 dia (rosa) e 150 dias (verde).
Fonte: A autora, 2023.

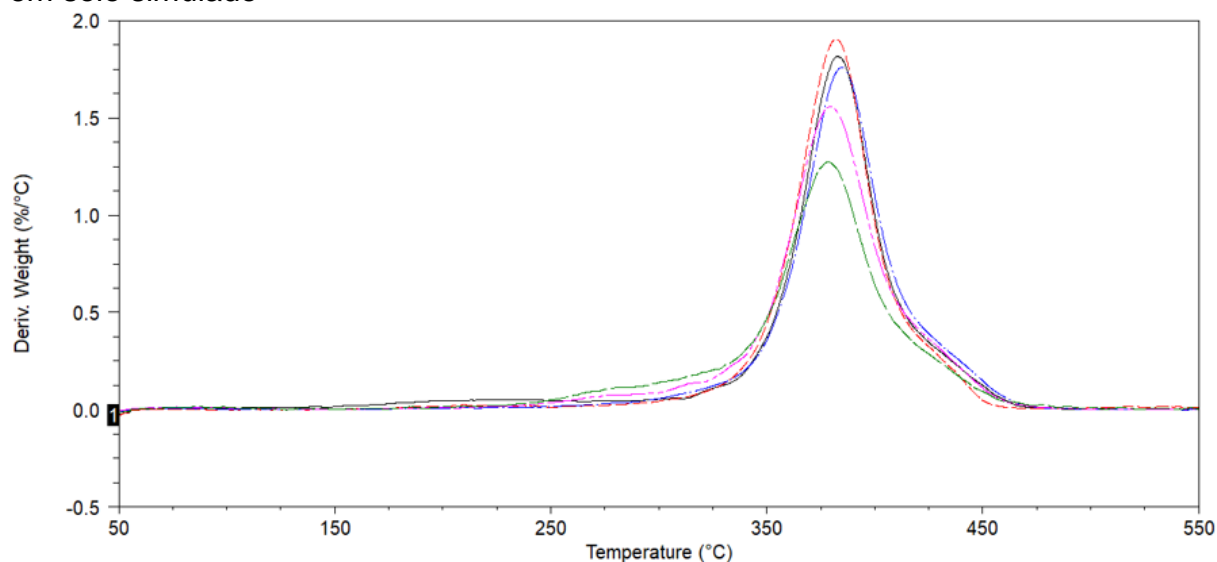
Figura 64 - Derivada da perda de massa de F8 após teste de biodegradabilidade em solo simulado



Legenda: Derivada da perda de massa de F8 obtido após teste de biodegradação em solo simulado 0 dias (preto), 30 dias (vermelho), 60 dias (azul), 120 dia (rosa) e 150 dias (laranja).
Fonte: A autora, 2023.

APÊNDICE J – Derivada da perda de massa nos tempos de enterro de 0-60 e 120-150 dias

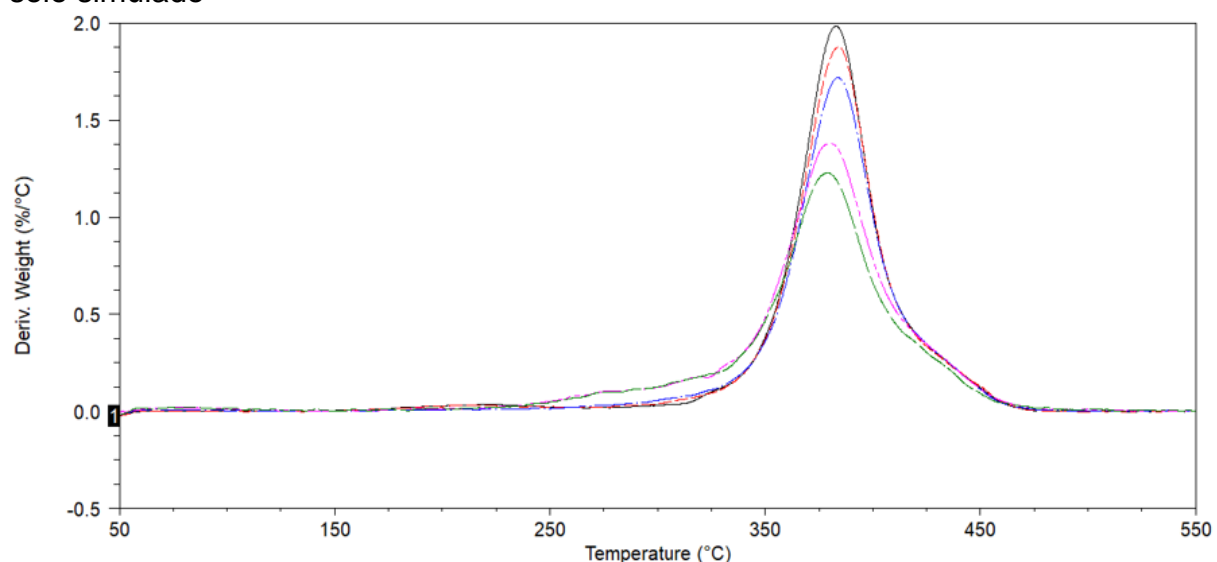
Figura 65 – Derivadas da perda de massa de F9.1 após teste de biodegradabilidade em solo simulado



Legenda: Derivada da perda de massa de F9.1 obtido após teste de biodegradadação em solo simulado 0 dias (preto), 30 dias (vermelho), 60 dias (azul), 120 dia (rosa) e 150 dias (verde).

Fonte: A autora, 2023.

Figura 66 - Derivada da perda de massa de F9.2 após teste de biodegradabilidade em solo simulado

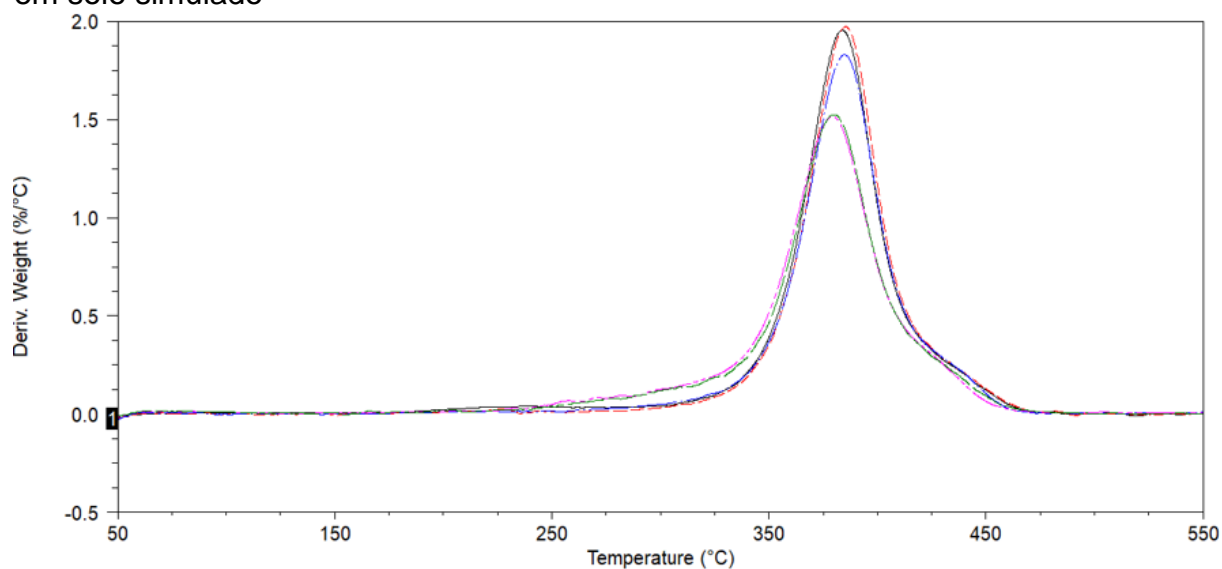


Legenda: Derivada da perda de massa de F9.2 obtido após teste de biodegradadação em solo simulado 0 dias (preto), 30 dias (vermelho), 60 dias (azul), 120 dia (rosa) e 150 dias (laranja).

Fonte: A autora, 2023.

APÊNDICE K – Derivada da perda de massa nos tempos de enterro de 0-60 e 120-150 dias

Figura 67 – Derivadas da perda de massa de F9.3 após teste de biodegradabilidade em solo simulado



Legenda: Derivada da perda de massa de F9.3 obtido após teste de biodegradadação em solo simulado 0 dias (preto), 30 dias (vermelho), 60 dias (azul), 120 dia (rosa) e 150 dias (verde).

Fonte: A autora, 2023.