

Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Lucas Lourenço Gonçalves da Silva

Desenvolvimento e avaliação de filme de borracha nitrílica com biomassa do albedo da laranja (*Citrus sinensis*)

Rio de Janeiro

2024

Lucas Lourenço Gonçalves da Silva

Desenvolvimento e avaliação de filme de borracha nitrílica com biomassa do albedo da laranja (*Citrus sinensis*)

Dissertação apresentada, como um dos requisitos para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Área de concentração: Polímeros

Orientadoras: Profa. Dra. Cristina Russi Guimarães Furtado, Profa. Dra. Ana Maria Furtado de Sousa Profa. Dra. Luisa Luz Marçal

> Rio de Janeiro 2024

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

S586	Silva, Lucas Lourenço Gonçalves da.			
	Desenvolvimento e avaliação de filme de borracha nitrílica com biomassa do albedo da laranja (Citrus sinensis). – 2024. 86 f.			
	Orientador (a): Cristina Russi Guimarães Furtado Ana Maria Furtado de Sousa Luisa Luz Marçal			
	Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química.			
	1. Borracha Nitrílica – Teses. 2. Biomassa – Teses. 3. Polímeros – Teses. I. Furtado, Cristina Russi Guimarães. II. Sousa, Ana Maria Furtado de. III. Marçal, Luisa Luz. IV. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. V. Título.			
	CDU 678.7			

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

18/02/2025

Assinatura

Data

Lucas Lourenço Gonçalves da Silva

Desenvolvimento e avaliação de filme de borracha nitrílica com biomassa do albedo da laranja (*citrus sinensis*)

Dissertação apresentada, como um dos requisitos para obtenção do título de mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Área de concentração: Polímeros.

Aprovada em 28 de novembro de 2024.

Orientadoras:

Prof.^a Dra. Cristina Russi Guimarães Furtado Prof.^a Dra. Ana Maria Furtado de Sousa Instituto de Química – UERJ

Prof.ª Dra. Luisa Luz Marçal

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro

Banca examinadora:

Documento assinado digitalmente LUCIANA DA CUNHA COSTA Data: 03/02/2025 14:12:29-0300 Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof.^a Dra. Luciana da Cunha Costa Instituto de Química – UERJ

Documento assinado digitalmente GOVOT MARCIA ANGELICA FERNANDES E SILVA NEVES Data: 03/02/2025 21/25/05 2020 Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof.^a Dra. Márcia Angélica Fernandes e Silva Neves Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro

2024

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Wladmir e Sandra, por terem investido e apoiado meus estudos desde os primeiros anos até que eu pudesse chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de deixar registrado meu agradecimento a todos aqueles que participaram e contribuíram, diretamente e indiretamente, para que fosse possível a realização desta dissertação.

Aos meus pais, minha irmã Letícia e meus amigos pelo apoio emocional e os momentos de descontração durante toda a época que realizei o curso.

À minha namorada e melhor amiga Ana Luiza por ter me acompanhado desde o início do curso, ter me motivado e me dado apoio durante todos os momentos difíceis, sendo minha companheira de vida.

Aos meus tios e tias que me ajudaram com conselhos e momentos de descontração que foram importantes para esvaziar a mente nos momentos difíceis.

Ao meu amigo João por todos os conselhos e ajuda com as questões referentes ao mestrado, passando sua experiência vivida recentemente e que me ajudou e guiou durante todo o curso.

Agradeço à minha orientadora Cristina Russi e minhas co-orientadoras Ana Maria Furtado e Luisa Luz Marçal por todos os ensinamentos prestados durante toda a realização da pesquisa e dissertação, que contribuíram para meu crescimento como profissional e pesquisador.

Agradeço a Daniele Rosendo por toda a ajuda, tanto remotamente como nas minhas visitas à empresa e ter intermediado minha relação com a Nitriflex.

À toda a equipe da Nitriflex que executou as análises e todo o processo de obtenção das amostras e corpos de prova que tornaram esse projeto possível.

Ao Thiago pela ajuda com o enterramento das amostras.

Ao Cléverson por ter cedido o solo utilizado na análise de biodegradabilidade e por ter ajudado em diversos ensaios mecânicos que realizamos.

Ao meu amigo Moisés, que entrou comigo na mesma turma de mestrado, por todas as conversas e conselhos compartilhados durante todo o curso.

À Arianne por ter me ajudado com as análises de densidade de ligação cruzada e questões referentes ao laboratório.

Ao Elisson por se disponibilizar e me ajudar com os ensaios de resistência à tração.

Ao professor Lidízio por me ajudar com as análises de MEV mesmo diante de alguns imprevistos.

À equipe de técnicos do laboratório de caracterização instrumental, Thiago Chaves e Marina Barbosa, por realizarem as análises de FTIR e TGA e me permitirem acompanhar as análises.

Ao secretário do programa de pós-graduação em química do IQ-UERJ, Luiz Oliveira, por sempre se dispor a sanar as dúvidas e pela paciência e cordialidade em resolver as questões referentes ao mestrado.

À toda a equipe do Laboratório de Tecnologia de Materiais Poliméricos (LAMAP) do Instituto Nacional de Tecnologia que cedeu o espaço e os equipamentos para realização dos ensaios mecânicos.

À Nitriflex pelo fomento à minha pesquisa e pagamento integral da bolsa, além de ceder parte de seu laboratório para realização de diversas etapas do processo do projeto.

RESUMO

SILVA, L. L. G. *Desenvolvimento e avaliação de filme de borracha nitrílica com biomassa do albedo da laranja (Citrus sinensis).* 2024. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

O uso de aditivos é uma estratégia comum para se obter um material de borracha nitrílica com propriedades superiores. Como grande parte desses aditivos são provenientes de fontes não renováveis, que pode apresentar riscos à saúde através de sua manipulação, torna-se necessário investigar a aplicação de outros tipos de compostos que não apresentem riscos à saúde e que sejam sustentáveis. Com isso, o uso de polímeros naturais como bioaditivos em composições de borracha tem sido estudado. As biomassas podem ser um forte aliado para utilização como bioaditivos, visto sua disponibilidade e baixo custo de obtenção, com destaque para a biomassa de laranja que pode ser obtida a partir de resíduos de indústrias de sucos. A partir desses dados, o presente estudo teve como objetivo obter composições de látex de borracha nitrílica com adição de 1, 2, 3 e 5 phr de biomassa do albedo da laranja e investigar as mudanças promovidas através de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), resistência ao puncionamento, resistência à tração, resistência ao rasgamento e na biodegradabilidade em solo do material. Nas análises antes do enterramento das amostras, os espectros de FTIR não apresentaram diferença nas absorções com a adição da biomassa; através dos resultados de TGA não foi possível observar mudanças significativas na estabilidade térmica do material, enguanto que a adição da biomassa apresentou decréscimo significativo dos valores para os ensaios de resistência à tração para a adição de 3 e 5 phr, leve decréscimo na resistência ao rasgamento; e para a resistência ao puncionamento o decréscimo foi mais pronunciado a partir da adição de 3 phr. Após o enterramento das amostras, pela análise de TGA, foi observado um leve decréscimo da temperatura de início de degradação e redução do teor de resíduos para todas as amostras. Pode-se observar uma redução da resistência à tração e leve aumento da perda de massa para todas as amostras, o que indica uma degradação ocasionada pelo contato com o solo. Porém, através dos espectros de FTIR não foi possível observar mudanças em absorções características de atividade microbiana, que não evidencia uma possível biodegradação.

Palavras-chave: borracha nitrílica; biomassa; albedo da laranja; bioaditivo. biodegradação.

ABSTRACT

SILVA, L. L. G. *Development and evaluation of nitrile rubber film with orange albedo (Citrus sinensis) biomass*. 2024. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

The use of additives is a common strategy to obtain nitrile rubber material with superior properties. Since many of these additives are derived from non-renewable sources and may pose health risks through handling, it is necessary to investigate the application of other types of compounds that are health-safe and sustainable. Consequently, the use of natural polymers as bioadditives in rubber compositions has been studied. Biomasses can be strong allies for use as bioadditives, given their availability and low cost, with special attention to orange biomass, which can be obtained from juice industry waste. Based on this data, the present study aimed to obtain nitrile rubber latex compositions with the addition of 1, 2, 3, and 5 phr of orange albedo biomass and to investigate the changes promoted through Fouriertransform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), puncture resistance, tensile strength, tear resistance, and soil biodegradability testing. In analyses before soil burial of the samples, the FTIR spectra showed no differences in absorptions with the addition of biomass; and TGA results did not indicate significant changes in the material's thermal stability. However, the biomass addition showed a significant decrease in tensile strength values for the 3 and 5 phr additions, a slight decrease in tear resistance; and a more pronounced decrease in puncture resistance starting from 3 phr. After soil burial of the samples, TGA analysis showed a slight decrease in the initial degradation temperature and a reduction in residual content for all samples. A reduction in tensile strength and a slight increase in mass loss were observed for all samples, indicating degradation due to soil contact. However, FTIR spectra did not show characteristic absorption changes indicating microbial activity, which does not support evidence of potential biodegradation.

Keywords: nitrile rubber; biomass; orange albedo; bioadditive; biodegradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura dos monômeros e da borracha nitrílica	.18
Figura 2 - Estrutura da borracha nitrílica carboxilada	.19
Figura 3 - Estrutura da laranja	.22
Figura 4 - Componentes da célula vegetal	.23
Figura 5 - Estrutura da pectina	.23
Figura 6 - Biomassa de laranja após pesagem	.33
Figura 7 - Biomassa de laranja sendo processada no ultraturrax	.34
Figura 8 - Látex com biomassa sob agitação mecânica	.35
Figura 9 - Moldes de cerâmicas utilizados na confecção das películas de látex	.37
Figura 10 - Etapa do processo de obtenção das películas de látex	.37
Figura 11 - Películas de látex no molde	.38
Figura 12 - Corpo de prova em formato de halter	.39
Figura 13 - Lonas de algodão cru durante o processo de enterramento	.40
Figura 14 - Esquema do ensaio de resistência ao puncionamento	.44
Figura 15 - Ensaio de puncionamento sendo realizado	.45
Figura 16 - Corpo de prova para ensaio de resistência ao rasgamento	.46
Figura 17 - Teste de resistência ao rasgamento sendo realizado	.46
Figura 18 - Comparação dos espectros de FTIR entre o látex puro, a película de	
látex e seus componentes	.50
Figura 19 - Comparação entre os espectros de FTIR da película de látex puro, da	
biomassa pura e as películas de látex com biomassa	.51
Figura 20 - Curvas de análise termogravimétrica da biomassa de laranja pura	.53
Figura 21 - Curvas de análise termogravimétrica da película de látex puro	.54
Figura 22 - Curvas de análise termogravimétrica da película de látex com 1 phr de	;
biomassa	.55
Figura 23 - Curvas de análise termogravimétrica da película de látex com 2 phr de	;
biomassa	.55
Figura 24 - Curvas de análise termogravimétrica da película de látex com 3 phr de	;
biomassa	.56
Figura 25 - Curvas de análise termogravimétrica da película de látex com 5 phr de	;
biomassa	.56

Figura 26 - Comparação entre os diferentes tempos de enterramento das películas	4
Figura 27 - Comparação entre os diferentes tempos de enterramento das películas	-
Figura 28 - Comparação entre os diferentes tempos de enterramento das películas	Э Е
Figura 29 - Comparação entre os diferentes tempos de enterramento das películas	6
Figura 30 - Comparação entre os diferentes tempos de enterramento das películas	6
Figura 31 - Curvas de análise termogravimétrica das amostras NBR0 (A), NBR1 (B), NBR2 (C), NBR3 (D) e NBR5(E) antes e após 6 meses de enterramento69 Figura 32 - Comparação entre as curvas de TGA da amostra de látex pura, com 5	9
phr de biomassa antes e após o enterramento e a biomassa pura	0
concentrações de biomassa7 Figura 34 - Comparação entre a aparência das amostras após 2 meses de enterro.	1
7 Figura 35 - Comparação entre a aparência das amostras após 4 meses de enterro. 7	2
Figura 36 - Comparação entre a aparência das amostras após 6 meses de enterro. 74	4
Figura 37 - Fotomicrografia de MEV (500x) das amostras com 0, 1 e 2 phr de biomassa antes e após 6 meses de enterramento70	6
Figura 38 - Fotomicrografia de MEV (500x) das amostras com 3 e 5 phr de biomassa antes e após 6 meses de enterramento	а 7
Figura 39 - Fotomicrograna de MEV (1500x) das amostras com 0, 1 e 2 phr de biomassa antes e após 6 meses de enterramento	8
antes e após 6 meses de enterramento	י 9

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de compostos presentes na laranja e localização na planta	21
Tabela 2 – Valores utilizados no preparo das dispersões de biomassa	34
Tabela 3 - Composições de látex com biomassa de laranja	36
Tabela 4 - Espessura média das amostras	39
Tabela 5 - Dados de análise termogravimétrica	.57
Tabela 6 - Dados de densidade de ligação cruzada das amostras	.57
Tabela 7 - Dados de resistência ao puncionamento	.58
Tabela 8 - Dados de resistência ao rasgamento	.60
Tabela 9 - Dados de resistência à tração das amostras antes do enterro	.61
Tabela 10 - Perda de massa (%) das amostras com 2, 4 e 6 meses de enterro	.67
Tabela 11 - Comparação entre os valores de análise de TGA das amostras antes	е
após 6 meses de enterramento	71
Tabela 12 - Dados de resistência à tração (MPa) para as amostras antes e após	
diferentes tempos de enterramento	75

SUMÁRIO

INT	RODUÇÃO	15
1	OBJETIVOS	17
1.1	Objetivo geral	17
1.2	Objetivos específicos	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	Borracha Nitrílica	18
2.2	Biomassa de laranja	20
2.3	Pectina	22
2.4	Luvas de látex	24
2.5	Biodegradação de polímeros	26
2.6	Polímeros naturais como bioaditivos	28
3 M		31
3.1	Materiais e equipamentos	31
3.2	Métodos	32
3.2	.1 Preparação da composição do látex de borracha nitrílica	32
3.2	2 <u>Preparação das dispersões de biomassa</u>	33
3.2	.3 <u>Adição das suspensões de biomassa no látex</u>	35
3.2	4 <u>Preparação das películas</u>	36
3.2	5 <u>Obtenção dos corpos de prova</u>	38
3.2	.6 <u>Solo utilizado no ensaio de biodegradabilidade</u>	39
3.2	7 <u>Teste de viabilidade do solo</u>	40
3.2	.8 <u>Teste de biodegradabilidade em solo</u>	41
3.2	9 <u>Avaliação das amostras</u>	41
3.2	.9.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada o	de
Fοι	ırier (FTIR)	41

3.2.9.2 Análise termogravimétrica (TGA)42
3.2.9.3 Densidade de ligação cruzada (DLC)42
3.2.9.4 Ensaio de resistência ao puncionamento43
3.2.9.5 Ensaio de resistência ao rasgamento45
3.2.9.6 Resistência à tração47
3.2.9.7 Perda de massa
3.2.9.8 Aparência visual
3.2.9.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)48
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO
4.1 Avaliação das amostras antes do teste de biodegradabilidade49
4.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de
Fourier (FTIR)
4.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)
4.1.3 <u>Densidade de ligação cruzada</u> 57
4.1.4 <u>Ensaio de puncionamento</u>
4.1.5 <u>Ensaios de resistência ao rasgamento</u> 59
4.1.6 <u>Resistência à tração</u> 61
4.2 Avaliação das amostras após processo de enterramento
4.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de
Fourier (FTIR)
4.2.2 <u>Perda de massa</u> 67
4.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)
4.2.4 <u>Aparência visual</u> 71
4.2.5 <u>Teste de resistência à tração</u> 74
4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)75
CONCLUSÕES
SUGESTÕES
REFERÊNCIAS

INTRODUÇÃO

Borrachas são polímeros que podem ser naturais ou sintéticos, amplamente utilizados em diversas indústrias, como de petróleo e gás, automotiva e de confecção de luvas. Isso se deve em grande parte por suas propriedades mecânicas e pela facilidade de se obter diferentes composições de borracha a partir da incorporação de aditivos na matriz polimérica, dependendo da função ao qual se destina (Rashid; Julkapli; Yehya, 2018).

Composições de borracha sintética para luvas são desenvolvidas a fim de se minimizar a dependência do uso de borracha natural e atenuar as preocupações com alergias associadas às proteínas residuais presentes na borracha natural (Ogunsona; Hojabr; *et al.*, 2020).

A borracha nitrílica (NBR) é uma borracha sintética composta por butadieno e acrilonitrila, que apresenta ótima resistência a óleo, produtos químicos, radiação e permeabilidade a gases. Suas propriedades podem ser modificadas variando-se a quantidade de acrilonitrila na composição, porém para uma aplicação de alta performance, a borracha nitrílica necessita do uso de aditivos em sua formulação a fim de se melhorar as propriedades (Dominic; Joseph; *et al.*, 2020).

O uso de aditivos permite a melhoria das propriedades da borracha nitrílica e a redução dos custos do produto. Os aditivos mais utilizados atualmente são provenientes de recursos não renováveis, como por exemplo o negro de fumo, que necessita de grande quantidade de energia para sua produção e pode apresentar riscos à saúde. A *Occupational Safety and Health Administration (OSHA)* e a *International Agency for Research on Cancer (IARC)* estabeleceram limite ao uso dessa substância, indicando um contato máximo de 3,5 mg.m⁻³ para o negro de fumo em uma jornada de trabalho de até 8 horas, por se tratar de uma substância considerada cancerígena (Celestini; Ribeiro; et al., 2021).

Outro problema relacionado às formulações com aditivos provenientes de fontes não renováveis é o descarte inadequado dos materiais que podem levar a bioacumulação, causando impacto ao meio ambiente. Nos últimos anos, com o crescimento do consumo de materiais poliméricos e, consequentemente, do setor industrial torna-se necessário investigar novos aditivos ambientalmente amigáveis, prontamente disponíveis, leves, renováveis e que melhorem a biodegradabilidade do

material, a fim de mitigar os problemas ambientais (Yu; He; *et al.*, 2015). Dentre os materiais de borracha que apresentam problemas quanto a bioacumulação, as luvas de látex ganham destaque por serem em sua maioria descartáveis e amplamente utilizadas, principalmente após a pandemia da covid-19.

Diversos estudos são encontrados na literatura sobre o uso de polímeros naturais, como os polissacarídeos, como bioaditivos em formulações de borracha natural e sintética, entre eles, destacam-se o amido, a celulose, a quitina e a quitosana. Esses estudos mostram que a adição desses polímeros naturais pode proporcionar uma melhora nas propriedades mecânicas, na estabilidade térmica e na biodegradabilidade da borracha (Dadkhah; Messori, 2024).

Com a necessidade de se investir em bioaditivos e que não representem riscos à saúde, um importante aliado é a biomassa obtida a partir de produtos naturais, como por exemplo a biomassa proveniente do albedo da laranja. O albedo da laranja, comumente conhecido como bagaço, é um resíduo descartado de um grande setor produtivo no Brasil, que é o de suco de laranja.

O Brasil é o maior produtor de laranja do mundo e lidera o mercado mundial do suco dessa fruta. Segundo (Vidal, 2021) na safra de 2020/21 o Brasil representou 32,8% da produção mundial de laranja e 62% do volume global do suco da fruta. De acordo com o (IBGE, 2024) em 2022 o Brasil produziu 16,9 milhões de toneladas de laranja, representando um valor de produção de 14,4 bilhões de reais.

A biomassa do albedo da laranja é composta por polissacarídeos, sendo a pectina o componente majoritário, que poderia ser incorporado em formulações visando a melhoria de propriedades e biodegradação da borracha, devido os polissacarídeos serem susceptíveis ao ataque microbiano.

Desse modo, devido ao potencial de aplicação da biomassa de produtos naturais, o presente trabalho tem como objetivo principal estudar o efeito da adição de diferentes concentrações de biomassa do albedo da laranja em formulações de látex de borracha nitrílica carboxilada, investigando as modificações nas propriedades mecânicas, na estabilidade térmica e na biodegradabilidade do material em solo simulado a fim de se avaliar uma possível aplicação dessa composição para confecção de luvas de procedimento não cirúrgico ambientalmente amigáveis.

1 OBJETIVOS

1.1 Objetivo geral

Esse trabalho tem como objetivo principal desenvolver formulações de látex de borracha nitrílica carboxilada com adição de biomassa de albedo de laranja em diferentes concentrações e investigar as mudanças ocasionadas nas propriedades mecânicas, na estabilidade térmica e na biodegradabilidade do material visando a aplicação em luvas de procedimentos não cirúrgicos.

1.2 Objetivos específicos

 Investigar mudanças nas características e propriedades de filmes produzidos a partir de formulações de látex de borracha nitrílica nas concentrações variando a quantidade de 0, 1, 2, 3 e 5 phr (partes por cem de borracha) de biomassa de albedo de laranja;

 Investigar as mudanças ocasionadas nas propriedades dos filmes produzidos com suporte das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), densidade de ligação cruzada e ensaios de resistência à tração, ao rasgamento e ao puncionamento;

 Investigar se há mudança de comportamento das amostras após enterro em solo simulado para os tempos de enterramento de 2, 4 e 6 meses. Caso exista, explicar o que houve usando como base as técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), ensaios de resistência à tração, perda de massa e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Borracha Nitrílica

A borracha nitrílica (NBR) é uma borracha sintética, polar, que está presente em diversos setores industriais como automotivo, aeroespacial e petrolífero, devido sua excelente resistência a óleos e produtos químicos (Dominic; Joseph; *et al.*, 2020).

A borracha NBR é produzida através da copolimerização via radical livre em emulsão, em baixa temperatura (entre 5-30°C), a partir dos monômeros de butadieno e acrilonitrila. Ela tem baixa resistência à tração, não cristaliza sob tensão e apresenta boa resistência a solventes não polares. Sua resistência ao óleo está relacionada diretamente ao teor de acrilonitrila na composição. A estrutura da borracha nitrílica é determinada a partir da temperatura em que ocorre a copolimerização, podendo ser linear ou altamente ramificada. Tem sido amplamente utilizada em vedação de tubos e em dutos de transporte de óleo (Fazli; Rodrigue, 2020). A Figura 1 apresenta a estrutura da borracha nitrílica.



Além da estrutura vista anteriormente, a borracha nitrílica pode apresentar um terceiro monômero carboxilado, ficando conhecida como XNBR (borracha nitrílica carboxilada). Na indústria de borrachas, o processo de carboxilação é bastante conhecido e tem como objetivo aprimorar as funcionalidades da cadeia do elastômero, como resistência à abrasão, ao rasgamento e a produtos químicos. A

borracha nitrílica carboxilada é um terpolímero obtido a partir da copolimerização em emulsão, onde a acrilonitrila, o butadieno e o ácido acrílico são polimerizados em uma emulsão aquosa. A incorporação do ácido acrílico permite que esses materiais reajam com óxidos e peróxidos metálicos e com sais e tiolatos, resultando na formação de sais carboxílicos que se comportam como ligações cruzadas iônicas (Utrera-Barrios; Manzanares; *et al.*, 2023). A estrutura da borracha nitrílica carboxilada pode ser observada na Figura 2.





Fonte: Ibarra; Rodríguez; Mora-Barrantes, 2008.

Comparada a borracha nitrílica (NBR), a borracha XNBR apresenta propriedades físicas aprimoradas, pode ser utilizada em temperaturas de trabalho mais elevada, tem um bom equilíbrio entre dureza e densidade e apresenta um melhor desempenho quando utilizada em condições de aplicações mais severas. Atualmente, tem sido aplicada em materiais de amortecimento e em compostos e misturas de polímeros (Ai; Gong; *et al.*, 2017).

Para fabricação de produtos com alta qualidade e resistência, a borracha XNBR necessita passar por um processo de vulcanização, onde durante esse processo a borracha passa a apresentar ligações cruzadas em sua matriz elastomérica, assim melhorando suas propriedades mecânicas. O método mais comum utilizado nas indústrias para a borracha XNBR é a vulcanização com enxofre na presença de óxido de zinco (ZnO), onde este atua como ativador da vulcanização, outro método envolve a reticulação térmica através de peróxidos combinados com ZnO (Lenko; Schlogl; *et al.*, 2013).

2.2 Biomassa de laranja

As frutas cítricas são as mais abundantes no mundo e são comumente produzidas em países de climas tropicais e subtropicais. Entre as frutas cítricas a laranja (Citrus sinensis) se destaca como a espécie mais produzida e conhecida, corresponde a cerca de 70% da produção anual. As diversas variedades de laranja apresentam uma morfologia semelhante, porém a composição guímica e característica física se difere dependendo de fatores como o solo, fertilização, irrigação, idade e sua posição na árvore. Em geral, 87% da sua composição é água. A laranja (C. sinensis) é uma rica fonte de metabólitos secundários e diversos tipos de compostos químicos são identificados em sua fruta, casca, folha, suco e raíz, que incluem os seguintes grupos: flavonoides, esteroides, hidroxiamidas, alcanos e ácidos graxos, cumarinas, peptídeos, carboidratos, carbamatos e alquilaminas, carotenoides, compostos voláteis e elementos nutricionais como potássio, magnésio, cálcio e sódio. A fração comestível da laranja (endocarpo) é cerca de 31-51% do peso total da fruta. Enquanto a fração não comestível se refere a glândulas de óleo, flavedo, núcleo, membranas de segmento e o albedo (comumente não consumido). A fração não comestível corresponde a 49–69% do peso total da fruta. Essa fração não comestível é chamada de resíduo de casca de laranja ou bagaço (Favela-Hernández; González-Santiago; et al., 2016; Ortiz-Sanchez; Alzate; Solarte-Toro, 2024). A Tabela 1 apresenta os grupos de compostos e em que parte da planta são encontrados.

Composto	Localização na planta		
Flavonoides	Casca, flavedo, fruta inteira e folhas		
Esteroides	Folhas		
Hidroxiamidas, alcanos e ácidos graxos	Folhas		
Cumarinas	Casca e raiz		
Peptídeos	Casca		
Carboidratos	Fruta		
Carbamatos e alquilaminas	Fruta		
Carotenoides	Fruta		
Compostos voláteis	Fruta, flor de laranjeira, casca e folha		
Potássio, magnésio, cálcio e sódio	Suco natural		

Tabela 1 - Tipos de compostos presentes na laranja e localização na planta.

Fonte: Adaptado de Favela-Hernández; González-Santiago; et al., 2016.

A laranja *in natura* é uma das frutas mais consumidas no Brasil e também é utilizada amplamente em indústrias para produção de suco. O bagaço de laranja é um subproduto das indústrias de suco, que é descartado após sua extração. Cerca de 50% da fruta é descartada em forma de bagaço, composto de casca, albedo e semente. O albedo é uma camada espessa, branca e esponjosa, envolve completamente o endocarpo, protegendo-o de possíveis impactos. Sua composição química apresenta polissacarídeos em maioria, com destaque para celulose, hemicelulose, lignina e a pectina, componente majoritário da massa seca da laranja (Zanella, 2013; Cypriano; Da Silva; *et al.*, 2017). A Figura 3 apresenta a estrutura da laranja.



Fonte: Ortiz-Sanchez; Alzate; Solarte-Toro, 2024.

Há um crescente interesse nos últimos anos em reaproveitar essa biomassa de laranja, a fim de gerar novos produtos, já que até então eram tratados como resíduos. Diversos estudos vêm propondo alternativas para utilização dos resíduos de laranja, devido ser um material abundante e de baixo custo, podendo ser utilizado para a obtenção de fertilizantes orgânicos, pectina, óleos essenciais, compostos antioxidantes (Rezzadori; Benedetti, 2009).

2.3 Pectina

A Pectina é um componente natural das plantas, se apresentando predominantemente na forma de substância péctica ou protopectina. A substância péctica é uma parte essencial da estrutura da parede celular das plantas, que atua como um "cimento" para a rede celulósica e como um agente hidratante. Apresenta uma estrutura complexa na qual a pectina é anexada a outros componentes da parede celular da planta, como celulose, hemicelulose e proteínas através de ligações covalentes, ligações de hidrogênio e/ou interações iônicas. Na planta, os grupos carboxila residuais são parcialmente neutralizados com cátions de cálcio, potássio e magnésio que estão presentes nos tecidos da planta (Flutto, 2003). A Figura 4 apresenta a estrutura de uma célula vegetal mostrando a pectina e os outros componentes.



O termo pectina abrange diversos polímeros que variam de acordo com sua massa molecular, configuração química e conteúdo de açúcares neutros, onde diferentes tipos de plantas produzem pectina com diferentes propriedades funcionais. Sua estrutura química consiste em uma cadeia principal linear composta por unidades de ácido *d*-galacturônico unidas através de ligações glicosídicas α -(1 \rightarrow 4), que são as regiões lisas da cadeia. Entretanto, dependendo da fonte e do modo de extração da pectina, os grupos carboxilas das unidades do ácido d-galacturônico são parcialmente esterificados por metanol em diferentes extensões, tornando-se ésteres metílicos e, em certas pectinas, são parcialmente acetilados (Zanella, 2013). A estrutura da pectina pode ser observada na Figura 5.



Fonte: Flutto, 2003.

A pectina é solúvel em água e insolúvel na maioria dos solventes orgânicos. Sua solubilidade está relacionada ao grau de polimerização e ao número e distribuição de grupos metil-éster em sua estrutura. Os fatores como pH, temperatura e força iônica da solução são os de maior importância para a taxa de dissolução da pectina. As soluções de pectina são viscosas, porém não são tão efetivas quando aplicadas como agente espessante. Sua estrutura é estável com níveis de pH entre 2,5-4,5 e em valores acima desse ocorre uma despolimerização da cadeia de ácido galacturônico. Além disso, a estrutura molecular da pectina apresenta boa resistência ao calor. Em pH em torno de 3,5, sua despolimerização só ocorre em altas temperaturas (Flutto, 2003).

A pectina é conhecida por ser utilizada como agente gelificante/espessante e estabilizador na indústria alimentícia devido à sua capacidade de formar géis aquosos e tem sido usada em compotas e geleias, preparações de frutas, concentrados de bebidas de frutas, sucos de frutas, sobremesas e produtos lácteos fermentados. Além disso, as características de excelentes propriedades de biocompatibilidade não gelificação, boa е toxicidade. bem como а biodegradabilidade, fazem da pectina um novo e atraente material biopolimérico, que pode ser empregado em diversas aplicações industriais (Chen; Liu; et al., 2014). Atualmente a pectina é produzida comercialmente principalmente a partir de bagaço de maçã e cascas de frutas cítricas por um processo de extração seguido de separação, purificação, isolamento e, em seguida, secagem, moagem e padronização (Flutto, 2003).

2.4 Luvas de látex

As luvas de látex têm como principal função agir como uma camada física de proteção, que é utilizada principalmente para se evitar a contaminação durante cirurgias e procedimentos em hospitais. O uso de luvas em hospitais tem sido obrigatório desde 1890, após a proposta de uma enfermeira do hospital John Hopkins a fim de evitar o contato direto das mãos com microrganismos patógenos (Yew; Tham; *et al.*, 2020).

Existem diversos tipos de luvas de látex, como luvas de uso médico, de uso doméstico, de uso industrial e luvas de usos especiais. Para o uso médico podem ser divididas em luvas cirúrgicas e luvas de procedimentos não cirúrgicos. As luvas podem ser produzidas através de técnica de imersão em batelada ou contínua, e sua produção envolve a utilização de aditivos para a borracha, como agentes de cura, aceleradores, antioxidantes, estabilizadores e pigmentos. O processo de fabricação segue com a imersão do molde em uma solução coagulante, contendo nitrato de cálcio e carbonato de cálcio; imersão no látex; lixiviação para remover o

excesso de agentes químicos; vulcanização para obtenção das ligações cruzadas na matriz da borracha; nova lixiviação; mergulho em pasta úmida de amido para obtenção do pó, seguida de secagem, passando pelo controle de qualidade e, após empacotamento, passando pelo processo de esterificação que pode ser por irradiação de raios gama (Meleth, 2012).

A qualidade do material utilizado em luvas cirúrgicas e de procedimento é de alta prioridade, pois atuam diretamente como uma barreira para se evitar contaminação entre pacientes e funcionários do hospital. A alta durabilidade e resistência à perfuração são propriedades fundamentais que as luvas devem ter. Luvas com baixa durabilidade podem não proporcionar elasticidade e retenção de tensão necessários para uma boa sensibilidade no tato do usuário (Yew; Tham; *et al.*, 2020).

O INMETRO é o órgão que controla a conformidade das luvas cirúrgicas e de procedimento no Brasil. As luvas cirúrgicas são divididas por tamanhos que variam de 5,0 a 9,5 mm com a largura variando de 67mm até 121mm, o comprimento variando de 250 até acima de 280mm e a espessura da área lisa sendo de, no mínimo, 0,10mm. Enquanto as luvas de procedimento podem ser divididas por número ou tamanho, sendo os números variando de 6,0 a 9,0 e o tamanho de PP até GG. A largura varia de 80 até 110mm, o comprimento de no mínimo 220mm e a espessura da área lisa de 0,08mm (INMETRO, 2021).

A demanda por luvas de borracha tem aumentado na Índia, na China e no Vietnã devido ao aumento da conscientização sobre saúde e higiene. As luvas de látex com pó e de baixo custo ganham destaque entre os países em desenvolvimento, visto que os usuários finais estão mais preocupados com os custos do produto. Já em países desenvolvidos, como os Estados Unidos e países da Europa, há uma tendência de mudança para luvas de látex de borracha nitrílica sem pó. O látex de borracha natural apresenta problemas relacionados a alergias, devido à proteína presente na borracha. Pessoas sensíveis a esse tipo de látex preferem as luvas de borracha nitrílica (Meleth, 2012).

Estima-se que o uso de luvas excedeu 76 milhões por mês durante a pandemia da covid-19. As projeções para 2027 indicam um aumento sustentado na demanda pela luva nitrílica, com previsão de crescimento a uma taxa anual entre 10,6 e 11,2%. A Malásia é a maior fabricante mundial de luvas de borracha com mais de 200 bilhões de luvas fabricadas anualmente, representando uma produção

de cerca de 65% do mercado global. Em 2019, a Malásia exportou cerca de 182 bilhões de luvas. Por se tratar de um produto de uso único, a utilização de luvas de látex resulta no descarte de milhares de toneladas do material, levando a problemas ambientais e a uma significativa preocupação quanto à poluição por se tratar de um produto com biodegradação extremamente baixa e que pode persistir na natureza por tempo indeterminado. Além do descarte inadequado resultar na presença desse material em ambientes marinhos, solos e atmosféricos em forma de microplásticos (Rahman; Rusli; *et al.*, 2020; Delgado-Nungaray; Grajeda-Arias; *et al.*, 2024).

2.5 Biodegradação de polímeros

O descarte indevido de resíduos poliméricos leva a um problema associado a acumulação desses materiais no meio ambiente. Grande parte desses materiais são resistentes a ação de fatores externos e podem permanecer por anos na natureza. Investigar os fatores que aceleram o processo de biodegradação dos materiais é de fundamental importância para se evitar esse problema.

A biodegradação é influenciada por diferentes fatores, que incluem a característica do polímero, o tipo de organismo e natureza do pré-tratamento. As características do polímero, como mobilidade, taticidade, cristalinidade, massa molar, tipo de grupos funcionais e substituintes presentes em sua estrutura, além da presença de aditivos, apresentam importante influência na biodegradação do polímero (Shah; Hasan, *et al.*, 2013).

A biodegradação dos polímeros naturais no meio biológico se dá através de oxidação ou hidrólise. No caso dos polímeros sintéticos, a degradação ocorre através da ação do metabolismo de microrganismos, que podem ser bactérias, fungos ou algas. No caso das bactérias, elas aderem na matriz do polímero, onde secretam enzimas que iniciam o processo de degradação, esse processo ocasiona a quebra das cadeias poliméricas. Parte dessa estrutura do polímero é utilizada como fonte de carbono, gerando produtos que não são tóxicos para o meio ambiente (Agarwal; Prasad; *et al.*, 2014). O solo é uma fonte rica em microrganismos, onde diversos tipos de bactérias e fungos são encontrados, esses podem degradar a borracha natural e sintética.

O processo de biodegradação apresenta quatro estágios: a biodeterioração, a biofragmentação, a assimilação e mineralização. Durante o primeiro estágio, as propriedades químicas e físicas do polímero são alteradas, enquanto no segundo ocorre a clivagem enzimática, permitindo que o polímero seja quebrado. Na assimilação ocorre a absorção de moléculas pelo microrganismo, e, por fim, a fase de mineralização, que se caracteriza pela emissão de gás carbônico, água ou metano dependendo do ambiente em que se encontra (Joseph; Gupta; *et al.*, 2022).

Na presença de oxigênio, microrganismos aeróbicos são os principais responsáveis pela degradação de materiais complexos, tendo como produtos a biomassa microbiana, o gás carbônico e a água. Em condições de ausência de oxigênio, os consórcios anaeróbicos de microrganismos são responsáveis pela deterioração dos polímeros. Tendo como produtos primários a massa microbiana, gás carbônico, metano e água em condições metanogênicas ou sulfeto de hidrogênio, gás carbônico e água em condições sulfetogênicas (Shah; Hasan; *et al.*, 2013).

Em 2022 foram descobertas diversas cepas bacterianas que podem consumir a borracha como sua única fonte de carbono e energia. Essas bactérias podem ser divididas em dois grupos com base em seus diferentes métodos de degradação da borracha. O primeiro grupo (Grupo A) produz halos translúcidos quando cultivado em meio sólido contendo partículas de látex, indicando a excreção de uma enzima de quebra de poliisopreno, enquanto o segundo grupo (Grupo B) não forma halos translúcidos nem se desenvolve em placas de látex, pois precisa de contato direto com a borracha e cresce de forma aderida em sua superfície em culturas líquidas, usando-a como fonte de carbono e energia. As cepas mais eficazes do Grupo A incluem Streptomyces e Micromonospora, enquanto Corynebacterium, Nocardia, Mycobacterium são as mais efetivas do Grupo B (Joseph; Gupta; *et al.*, 2022).

2.6 Polímeros naturais como bioaditivos

Os polímeros naturais são polímeros que por sua biodegradabilidade, abundância e por não apresentarem riscos à saúde tornam-se atraentes para diversas aplicações em áreas como biomedicina, agricultura, construção civil, automotiva e de embalagens. Visto as vantagens de se utilizar os polímeros naturais, uma aplicação efetiva desses polímeros é como bioaditivo para elastômeros, onde podem melhorar as propriedades físico-mecânicas e a biodegradabilidade dos materiais (Gill; Saeed; *et al.*, 2018).

Diversos estudos são encontrados na literatura sobre a aplicação de polímeros naturais em composições de borracha visando avaliar o efeito desses bioaditivos nas propriedades mecânicas, estabilidade térmica e biodegradabilidade dos materiais. Rashid; Julkapl; Yehya (2018) avaliaram o efeito do reforço da nanocelulose na estabilidade térmica dos compósitos de borracha nitrílica. As análises termogravimétricas (TGA) mostraram um leve aumento na estabilidade térmica com a adição de 2phr de nanocelulose. A melhora na estabilidade térmica permite, por exemplo, a aplicação da composição na produção de luvas para altas temperaturas.

Fadzli; Dzulkafly; Rashid (2022) utilizaram a borracha nitrílica carboxilada (XNBR) modificada com celulose de fruto de dendê e avaliaram os efeitos em sua biodegradabilidade e propriedades mecânicas. As amostras receberam adição de 2, 4, 6 e 8 phr de celulose e foram enterradas por 4 semanas. Após retiradas e testadas, os autores observaram um decréscimo do valor de resistência à tração com o aumento da concentração de celulose, indicando possivelmente uma quebra das cadeias de carbono devido a atividade microbiana. De acordo com os ensaios mecânicos do material que não foi enterrado, os autores também verificaram que a resistência ao rasgamento foi maior a medida em que a concentração de celulose aumento u e a resistência à tração apresentou decréscimo com o aumento da concentração apresentou decréscimo com o aumento da concentração de celulose aumentou e a resistência a tração apresentou decréscimo com o aumento da concentração de celulose, no existencia a aglomerações ocasionadas pela interação da celulose com ela mesma.

Chen; Zhang; *et al.* (2015) avaliaram a capacidade de reforço de nanocristais de celulose em espumas de borracha nitrílica. As análises mecânicas mostraram que a adição de nanocristais de celulose proporcionaram uma melhora na

resistência à tração, na resistência ao rasgamento e no módulo elástico do material de acordo com aumento da concentração dos nanocristais.

Ogunsona; Hojabr; *et al.* (2020) avaliaram as mudanças nas propriedades da borracha nitrílica com a adição de nanocelulose. As análises mecânicas mostraram um aumento na resistência à tração do material com a adição de 1 e 3 phr de nanocelulose e um aumento significativo na resistência ao rasgamento com adição de 3 phr de nanocelulose.

Ding; Huang; *et al.* (2019) investigaram o efeito da adição de nanofibras de quitina em compósitos de borracha natural. As análises mecânicas mostraram grande aumento na resistência à tração do material mesmo com adição de uma quantidade pequena de quitina.

Yuan; Sun; *et al.*, (2022) investigaram o efeito da adição de quitosana na borracha natural desproteinada sem a utilização de enxofre na formulação. As análises mecânicas mostraram que a adição de quitosana apresentou grande mudança na resistência à tração e na dureza dos compósitos. A resistência à tração variou de 2,8 MPa, na ausência de quitosana, para 15,2 MPa, com adição de 7% em massa de quitosana.

Akbarian-Saravi; Basar; et al. (2024) avaliaram a mudança nas propriedades mecânicas, na biodegradação e nas propriedades morfológicas de compósitos de borracha XNBR com a adição de 10% em massa de biopolímero baseado em pectina. Para análise das propriedades mecânicas foi utilizado testes de resistência à tração, ao puncionamento e ao rasgamento. A estabilidade térmica foi avaliada através de análise termogravimétrica e a morfologia através de microscopia eletrônica de varredura. A biodegradação foi avaliada através de testes respirométricos com e sem a presença de oxigênio. Foi observado um aumento de 11% na resistência à tração e 15% na resistência ao rasgamento, enquanto para a resistência ao puncionamento houve um decréscimo de 13%. O alongamento na ruptura foi maior para os compósitos com biopolímero do que com a borracha pura, sendo de 506 e 358%, respectivamente. A análise morfológica por MEV mostrou que as partículas do biopolímero não se aderiram de forma eficiente à matriz do elastômero, além de apresentar formato oval e diferenças entre o tamanho das partículas, o que corrobora com a queda na resistência ao puncionamento, sendo a utilização de agentes compatibilizantes uma estratégia para aumentar a adesão entre o biopolímero e a borracha. A análise de TGA mostrou que o comportamento das amostras com e sem a adição do biopolímero foi parecido, sendo notado uma leve diferença na temperatura de início de degradação, onde o compósito de XNBR/biopolímero apresentou 229°C enquanto a borracha pura apresentou 321°C. Para a temperatura onde a taxa de degradação é máxima, ambas as amostras apresentaram valores próximos a 464°C. Para os testes de biodegradação, observou-se um comportamento inibitório da borracha pura e do compósito XNBR/biopolímero, visto que a produção de CO₂ foi menor que no branco e não houve biodegradação em meio aeróbico. Entretanto, a presença de biopolímero implicou em uma produção de CO₂ maior do que para a amostra de borracha pura, o que demonstra uma diminuição dessa inibição. Em meio anaeróbico as amostras apresentaram biodegradação, com o carbono sendo liberado em forma de biogás.

Os estudos apresentados na literatura evidenciam a potencial utilização dos polímeros naturais como bioaditivos em formulações de borracha, sendo necessária uma investigação de novos compostos submetidos a diferentes condições para uma análise mais abrangente dos efeitos desses polímeros.

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais e equipamentos

Os materiais utilizados na realização da presente Dissertação de Mestrado foram:

 Aproximadamente 7kg de Solo simulado - proveniente de pesquisas anteriores realizadas no Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ);

Biomassa de Albedo de Laranja (*Citrus Sinensis*) – Cedido pela Profa. Dra.
Luísa Marçal do Instituto Federal do Rio de Janeiro (IFRJ);

• Dispersão de Enxofre – doado pela Nitriflex;

Dispersão de Óxido de Zinco – doado pela Nitriflex;

 Dispersão de acelerador ZDEC (dietilditiocarbamato de zinco) – doado pela Nitriflex;

 Látex de borracha nitrílica carboxilada NTL-525 – Cedido pela empresa Nitriflex S.A. Indústria e Comércio;

• Lona de Algodão cru, com gramatura 445,3 g/cm²;

• Solução Anticoagulante composta de Nitrato de magnésio 30% e Carbonato de Cálcio 12% - Cedida pela empresa Nitriflex S.A. Indústria e Comércio;

• Solução desmoldante composta por 10% de Silicato de Magnésio - Cedido pela empresa Nitriflex S.A. Indústria e Comércio;

Os equipamentos utilizados na realização da presente Dissertação foram:

Agitador mecânico – IKA RW 20 – IQ-UERJ;

 Analisador termogravimétrico – TA instruments Q50 – Laboratório de Caracterização Instrumental I e Laboratório de Catálise em Petróleo e Meio Ambiente do IQ-UERJ; Balança Analítica – Bel engineering – Laboratório de Materiais Poliméricos Sustentáveis do IQ-UERJ;

Dinamômetro – Emic modelo: DL2000 – Laboratório de Materiais Poliméricos
Sustentáveis do IQ-UERJ e Instituto Nacional de Tecnologia (INT);

• Dispersor - Ika T25 Ultra-Turrax - Laboratório de Materiais Poliméricos Sustentáveis do IQ-UERJ;

 Espectrômetro por Transformada de Fourier na região do Infravermelho – Pelkin Elmer Frontier FT-IR – Laboratório de Caracterização Instrumental I do IQ-UERJ;

• Estufa – Fanem modelo: 515 – Laboratório de Processamento de Polímeros do IQ-UERJ;

 Estufa de incubação – Laboratório de Processamento de Polímeros do IQ-UERJ;

Medidor de pH – Metrohm 913 - Nitriflex S.A. Indústria e Comércio;

 Moldes de cerâmica - Cedido pela empresa Nitriflex S.A. Indústria e Comércio;

- Prensa Nitriflex S.A. Indústria e Comércio;
- Viscosímetro Nitriflex S.A. Indústria e Comércio

3.2 Métodos

A seguir serão abordados os métodos utilizados para elaboração da presente Dissertação.

3.2.1 Preparação da composição do látex de borracha nitrílica

O látex de borracha nitrílica carboxilada utilizado foi o látex NTL-525, cedido pela empresa Nitriflex S.A. Indústria e Comércio. Foram adicionadas dispersões de

enxofre (S, 1 phr), óxido de zinco (ZnO, 2 phr) e dietilditiocarbamato de zinco (ZDEC, 2 phr) em sua composição.

3.2.2 Preparação das dispersões de biomassa

As dispersões de biomassa foram preparadas a partir da mistura de água destilada e biomassa de laranja, onde uma quantidade de água destilada foi medida com auxílio de uma proveta e a biomassa pesada em balança analítica de modo a se obter as concentrações desejadas, como mostra a Figura 6. Após a mistura, o material foi levado ao dispersor ultra-turrax, conforme observado na Figura 7, e seguiu as seguintes etapas: 10 minutos de processamento a 21500 RPM, após isso, foi deixado descansando durante 3 minutos para controle de temperatura e processado por mais 10 minutos. A temperatura foi medida ao final de cada processo.



Figura 6 - Biomassa de laranja após pesagem.

Fonte: O autor, 2023.



Figura 7 - Biomassa de laranja sendo processada no ultraturrax.

Fonte: O autor, 2023.

A Tabela 2 apresenta os valores de biomassa e água destilada utilizados na preparação de cada dispersão que, posteriormente, foi adicionada às formulações de látex.

Dianaraão	Massa de	Volume de água	Temperatura	
Dispersao	biomassa (g)	destilada (ml)	máxima (°C)	
Para 1phr	4	653	44	
Para 2phr	7	657	44	
Para 3phr	11	661	45	
Para 5phr	17	670	46	

Tabela 2 – Valores utilizados no preparo das dispersões de biomassa.

Fonte: O autor, 2024.

3.2.3 Adição das suspensões de biomassa no látex

As suspensões de biomassa de laranja foram adicionadas ao látex de borracha nitrílica em quantidades para se obter composições nas concentrações de 1, 2, 3, 5 phr (partes por cem de borracha) e deixado em agitação mecânica por 60 minutos, como pode ser observado na Figura 8. As composições preparadas estão apresentadas na Tabela 3.



Figura 8 - Látex com biomassa sob agitação mecânica.

Fonte: O autor, 2023.

Tabela 3 - Composições de látex com biomassa de laranja.					
Componentes	NBR0 (phr)	NBR1 (phr)	NBR2 (phr)	NBR3 (phr)	NBR5 (phr)
Látex NTL-525	100	100	100	100	100
S	1	1	1	1	1
ZnO	2	2	2	2	2
ZDEC	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Biomassa de Laranja	0	1	2	3	5

Fonte: O autor, 2023.

3.2.4 Preparação das películas

Após o processo de adição das suspensões de biomassa de laranja no látex descrito no item 3.2.3 o material seguiu para o preparo das películas. As películas foram obtidas pelo processo de imersão (*dipping*) e foram utilizados moldes de cerâmica para sua confecção, mostrados na Figura 9. Essas películas foram obtidas simulando a confecção de luvas de procedimento. Os moldes foram previamente limpos e secos em estufa à 100°C durante 15 minutos. Posteriormente o molde foi imerso na solução coagulante, composta por nitrato de cálcio e carbonato de magnésio, e levado a estufa por 2 minutos à temperatura de 100°C. Após retirado da estufa, o molde foi imerso na formulação do látex e levado novamente a estufa por 10 minutos para secagem à 100°C. Após secagem, o molde contendo o filme de látex foi imerso em solução desmoldante composta por silicato de magnésio (talco) e levado novamente a estufa durante 2 minutos à 120°C. Esse processo foi repetido, para todas as formulações de látex. Uma etapa do processo pode ser observada na Figura 10 e os filmes de látex obtidos podem ser observados na Figura 11.


Figura 9 - Moldes de cerâmicas utilizados na confecção das películas de látex.

Fonte: O autor, 2023.

Figura 10 - Etapa do processo de obtenção das películas de látex.



Fonte: O autor, 2023.



Figura 11 - Películas de látex no molde.

Fonte: O autor, 2023.

3.2.5 Obtenção dos corpos de prova

Os corpos de prova foram obtidos a partir das películas preparadas nas diferentes formulações, onde foram usados uma prensa e um molde para cortar as amostras em formato de halter, de acordo com a norma ASTM D-412, como pode ser observado na Figura 12. Esse formato foi escolhido devido a ser o formato utilizado nos testes de resistência à tração. Também foram obtidos corpos de prova para os ensaios de resistência ao rasgamento de acordo com a norma ASTM D-624 que será detalhado no item 3.2.11. A espessura média das amostras foi medida e está apresentada na Tabela 4.



Figura 12 - Corpo de prova em formato de halter.

Fonte: O autor, 2024.

Tabela 4 - Espessura média das amostras.				
Amostra	Espessura (mm)			
NBR0	0,118			
NBR1	0,119			
NBR2	0,125			
NBR3	0,129			
NBR5	0,164			

Fonte: O autor, 2024.

3.2.6 Solo utilizado no ensaio de biodegradabilidade

Foi utilizado um solo simulado proveniente de pesquisas anteriores desenvolvidas no IQ/UERJ, composto por três partes iguais de terra fértil com baixo teor de argila, esterco de cavalo seco e areia da praia peneirada. O pH e a umidade do solo foram preservados durante o tempo em que ficou armazenado, mantidos em 7,5 aproximadamente para o pH e entre 10-30% para umidade, em temperatura ambiente.

3.2.7 Teste de viabilidade do solo

Segundo a norma ASTM G 160-12 o solo deve passar pelo teste de viabilidade antes de prosseguir para os testes de biodegradação. De acordo com a norma, deve-se enterrar os tecidos de algodão cru, no mínimo de 13cm de profundidade e corpo de prova na vertical, para se evitar o acúmulo de umidade, e após 7 dias de enterro realizar testes de resistência à tração. O solo será considerado apto se o tecido perder mais de 50% de sua resistência à tração em comparação com o tecido que não foi enterrado.

Foram cortadas 24 amostras de lona de algodão cru, com dimensões de 300mm x 50mm, nas orientações trama e urdidura, sendo 12 unidades de cada. Após obtidas, foram enterradas 6 amostras de cada por um período de 7 dias, como pode ser observado na Figura 13. Após 7 dias as amostras foram retiradas, limpas com auxílio de um pincel de cerdas finas e deixadas secando em temperatura ambiente durante 24 horas. Após esse período, foram feitos os ensaios de resistência à tração nas amostras antes e depois do enterramento.



Figura 13 - Lonas de algodão cru durante o processo de enterramento.

Fonte: O autor, 2024.

3.2.8 Teste de biodegradabilidade em solo

Após os testes de viabilidade do solo descritos em 3.2.7 o solo foi considerado apto para seguir com os ensaios de biodegradabilidade. Para os ensaios de biodegradabilidade foram separados 5 corpos de prova, onde foram identificados, pesados e enterrados para cada uma das concentrações de 0, 1, 2, 3, 5 phr de biomassa de laranja para retiradas em 2, 4 e 6 meses. Após o enterro as amostras foram acondicionadas em estufa à 30°C e o solo foi mantido com teor de umidade entre 10 e 30%.

3.2.9 Avaliação das amostras

Abaixo serão descritas as metodologias utilizadas para avaliação das amostras. As amostras sem enterro foram submetidas às análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), termogravimétrica (TGA), densidade de ligação cruzada (DLC) e aos ensaios de resistência ao puncionamento, resistência ao rasgamento e resistência à tração. Após desenterradas nos tempos de 2, 4 e 6 meses as amostras foram submetidas às análises de FTIR, TGA, perda de massa, resistência à tração e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.2.9.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier permite avaliar o material a partir de mudanças em sua estrutura, sendo possível observar alterações características em seus espectros no que diz respeito às mudanças nas bandas de absorção. Desse modo é possível avaliar se o aditivo foi bem incorporado na matriz polimérica e as possíveis alterações estruturais provocada pela biodegradação. Foi feita a análise de FTIR nas amostras antes e após o enterro e os espectros foram comparados, assim como com o espectro do látex puro (sem adição de biomassa de laranja). Foi utilizado o método de reflectância total atenuada (ATR) com varredura entre 4000 e 600 cm⁻¹.

3.2.9.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) permite verificar as mudanças na estrutura do material no que diz respeito a sua composição, estabilidade térmica e cinética de decomposição. Permitindo avaliar o teor de umidade, a temperatura de início de degradação, a temperatura onde a degradação é máxima e a quantidade de resíduo na amostra. A análise de TGA foi realizada nas amostras antes e após o enterro. As condições de análise foram: faixa de temperatura de 50 até 800°C; taxa de aquecimento de 20°C/min; atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100mL/min; padrões de calibração – Alumel (154°C) e Níquel (354°C).

3.2.9.3 Densidade de ligação cruzada (DLC)

As amostras foram cortadas em formato quadricular (com as dimensões de 2 por 2cm), identificadas e pesadas ao ar com auxílio de um aparato suspenso na balança. As amostras foram imersas em tolueno e pesadas novamente com auxílio do mesmo aparato suspenso. Após as duas pesagens as amostras permaneceram imersas em tolueno por 7 dias, onde foram retiradas para pesagem com elas inchadas pelo solvente. Por fim, as amostras foram deixadas secando à temperatura ambiente para evaporação total do solvente, onde passaram por duas pesagens após 10 dias. A densidade de ligação cruzada foi calculada através da Equação de Flory-Rehner (1).

$$\eta = \frac{-(\ln(1-V_B)+V_B+\chi(V_B)^2)}{(\rho_B)(V_0)(V_B^{\frac{1}{3}} - \frac{V_B}{2})}$$
(1)

Onde, η é a densidade de ligações cruzadas (mol/cm³), χ o parâmetro de interação entre o polímero e o solvente, ρ_B é a densidade da borracha, V₀ o volume molar do solvente e V_B a fração de volume de borracha da forma inchada.

A fração de volume de borracha da forma inchada (V_B) foi calculada a partir da Equação 2, onde M₁ é a massa inicial da amostra, f_f é a fração de carga, ρ_c é a densidade calculada da composição, M₂ é a massa da amostra inchada, M₃ é a massa da amostra após inchamento e evaporação do solvente e ρ_s é a densidade do solvente.

$$V_B = \frac{\frac{M_1 - f_f M_1}{\rho_c}}{\frac{M_1 - f_f M_1}{\rho_c} + \frac{M_2 - M_3}{\rho_s}}$$
(2)

O parâmetro de interação entre solvente-polímero (χ) foi calculado a partir da Equação 3, onde β_1 é a constante de rede (0,34), R é a constante universal dos gases, T é a temperatura em Kelvin, δ_s é o parâmetro de solubilidade do solvente e δ_p o parâmetro de solubilidade do polímero.

$$\chi = \beta_1 + \left(\frac{V_0}{RT}\right) (\delta_s - \delta_p)^2 \tag{3}$$

Os valores para $\delta_{s e} \delta_{p}$ utilizados no cálculo foram 0,663 e 0,703 ((cal/cm³)^{0,5}), respectivamente, obtidos na literatura. (Balachandran, 2012; Aliabadi; Naderi; *et al.*, 2014)

3.2.9.4 Ensaio de resistência ao puncionamento

O ensaio de puncionamento é realizado através de uma haste metálica que se move a uma velocidade constante contra a superfície do material analisado até

sua ruptura. O esquema do ensaio pode ser observado na Figura 14. Os dados da força aplicada são gerados e utilizados para se medir a resistência à perfuração do material. Os ensaios de puncionamento foram realizados no dinamômetro Emic modelo DL2000 do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) de acordo com a norma ASTM D6241-04. As amostras foram presas no suporte do aparelho para não escorregar e o teste seguiu com a haste se movendo a uma velocidade constate de aproximadamente 50mm/min. A Figura 15 apresenta uma imagem do ensaio sendo realizado.



Figura 14 - Esquema do ensaio de resistência ao puncionamento.

Fonte: Adaptado de Nguyen; Vu-Khanh; Lara, 2004.



Figura 15 - Ensaio de puncionamento sendo realizado.

Fonte: O autor, 2024.

3.2.9.5 Ensaio de resistência ao rasgamento

O ensaio de resistência ao rasgamento foi realizado no dinamômetro Emic modelo DL2000 do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) de acordo com a norma ASTM D-624. Foram obtidos 6 corpos de prova para cada uma das concentrações de biomassa (0, 1, 2, 3 e 5 phr) cortados no modelo tipo C (Figura 16) e a espessura foi medida em três partes distintas de cada corpo de prova. A espessura utilizada foi a média dos 6 corpos de prova de cada concentração. A velocidade de separação das garras foi de aproximadamente 500mm/min. A Figura 17 apresenta o teste sendo realizado.



Figura 16 - Corpo de prova para ensaio de resistência ao rasgamento.

Fonte: O autor, 2024.



Figura 17 - Teste de resistência ao rasgamento sendo realizado.

Fonte: O autor, 2024.

O teste de resistência à tração possibilita a obtenção de diversas propriedades mecânicas do material, como o módulo, a tensão e o alongamento na ruptura. O material é submetido à uma tensão que causa uma deformação até sua ruptura e os valores são registrados.

Este teste foi realizado no Laboratório de Processamento de Polímeros do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (IQ-UERJ), utilizando o equipamento EMIC modelo: DL2000, com célula de 500N e velocidade de separação das garras de 500 mm/min. Os corpos de prova utilizados estão descritos no item 3.2.5. As espessuras foram medidas com espessímetro analógico e foram expressas como a média de medidas feitas em 3 pontos do corpo de prova. A partir dos dados de tensão *versus* deformação foram determinados os valores de tensão na ruptura, alongamento na ruptura e tensão na deformação de 100%.

3.2.9.7 Perda de massa

Os corpos de prova foram identificados e pesados antes do enterro. Após cada uma das retiradas (2, 4 e 6 meses), os corpos de prova foram limpos, deixados em temperatura ambiente durante 7 dias para secagem e passaram por uma nova pesagem para se observar a perda de massa possivelmente ocasionada pela biodegradação. A partir do cálculo apresentado na Equação (4) é possível calcular a perda de massa.

% perda de massa =
$$\frac{massa inicial - massa final}{massa inicial} \times 100$$
 (4)

As alterações na aparência das amostras antes e após enterro foram avaliadas e registradas por fotografia utilizando câmera digital de aparelho celular.

3.2.9.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise morfológica dos corpos de prova, para cada concentração de biomassa, foi feita através de micrografias de microscópio eletrônico de varredura. Foi utilizado o aparelho JEOL JSM – Modelo: 6510LV no Laboratório de Processamento de Polímeros da Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Antes da análise, foi realizada a metalização através da fixação das amostras no suporte com fita de carbono e posteriormente um fino recobrimento com ouro para melhorar a condutibilidade elétrica, melhorando o sinal obtido pelo equipamento. As micrografias foram obtidas com um aumento de 500 e 1500x e uma aceleração de voltagem de 15kV.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação das amostras antes do teste de biodegradabilidade

Antes do enterramento em solo simulado as amostras passaram por ensaios para avaliar as características e o comportamento do filme de borracha nitrílica após a adição de biomassa de laranja. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

4.1.1 <u>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de</u> <u>Fourier (FTIR)</u>

O látex NTL-525 puro e a película de látex obtida após o processo de coagulação, vulcanização, e aplicação de solução desmoldante foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os espectros são apresentados a seguir na Figura 18.

No espectro do látex NTL-525 puro (não vulcanizado) apresentado na Figura 18 (espectro A) pode-se notar a presença de estiramentos simétricos e assimétricos de CH₂ em 2924 e 2848 cm⁻¹, deformação no plano e estiramento para o mesmo grupo em 1448 e 1352 cm⁻¹, respectivamente, estiramento da ligação tripla do grupo nitrila em 2237cm⁻¹, absorção em 1732 e 1698 cm⁻¹ atribuídos ao estiramentos do grupo carbonila e do estiramento da ligação O-H do grupo carboxílico, respectivamente, e modos vibracionais associados ao butadieno, com as absorções aparecendo em 969 cm⁻¹ (trans 1,4-butadieno), em 916 cm⁻¹ (1,2-butadieno) e em 616 cm⁻¹ (cis 1,4-butadieno) (Sala, 2014; Laskowska; Maniukiewicz; Marzec, 2014).

Quando comparados os espectros do látex NTL-525 puro (espectro A), e da película de látex (espectro B), nota-se uma diferença de absorção em algumas bandas devido a vulcanização e aos aditivos utilizados no preparo da película. Na Figura 18 também estão apresentados os espectros referentes ao carbonato de cálcio (espectro C) contido na solução coagulante, ao óxido de zinco (espectro D)

utilizado como ativador para vulcanização e ao talco (espectro E) utilizado como solução desmoldante. Para o espectro das películas de látex, apresentado na Figura 18.B, pode-se notar o estiramento simétrico e assimétrico do grupo metileno em 2848 e 2923 cm⁻¹, em 2237 cm⁻¹ o estiramento da ligação tripla da nitrila e os modos vibracionais associados ao butadieno em 966 e 915 cm⁻¹ como visto no parágrafo anterior (Ain; Azura, 2010). As absorções em 1732 e 1698 cm⁻¹ sumiram após a vulcanização, em contrapartida observa-se o surgimento de uma absorção em 1606 cm⁻¹ que pode ser atribuída aos modos vibracionais assimétricos das ligações do carboxilato (COO⁻) que possivelmente surgiu após a vulcanização na presença de ZnO, pela interação de íons de zinco com o grupo (Laskowska; Maniukiewicz; Marzec, 2014; Gao; Yang; *et al.*, 2021).

Figura 18 - Comparação dos espectros de FTIR entre o látex puro, a película de látex e seus componentes.



Fonte: O autor, 2024.

Outra diferença observada na película de látex (espectro B, Figura 18) é a presença de uma banda de absorção que aparece em 1044 cm⁻¹ e 1015 cm⁻¹ que pode ser atribuída às vibrações de deformação e estiramento do grupo C-O (Ch'ng;

Loh; *et al.*, 2017). Em 668 cm⁻¹ que pode ser atribuída ao talco e o alongamento observado entre as bandas de absorção em 1436 e 1350 cm⁻¹ possivelmente ocasionado pelo carbonato de cálcio que apresenta uma absorção de característica larga de em 1403 cm⁻¹.

Na Figura 19 estão apresentados os espectros para a película de látex puro, para a biomassa pura e para a película de látex com 3 e 5 phr de biomassa, que foram escolhidas para comparação.



Figura 19 - Comparação entre os espectros de FTIR da película de látex puro, da biomassa pura e as películas de látex com biomassa.

Fonte: O autor, 2024.

Visto que a pectina é o composto majoritário presente na biomassa de laranja, pode-se observar no espectro da biomassa seca (Figura 19, espectro B) a absorção em 3336 cm⁻¹ atribuída à deformação axial do grupo OH devido à umidade adsorvida presente na biomassa. A absorção em 2920 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento do CH do grupo CH₃ presente na molécula de pectina. A absorção em 1724 cm⁻¹ é

referente a deformação axial do grupo carbonila C=O do éster de metila e em 1606 cm⁻¹ é atribuída a deformação axial do grupo carboxilato. A absorção observada em 1232 cm⁻¹ é atribuída as ligações de éter C-O-C no anel da estrutura do ácido galacturônico, unidade básica, presente na molécula de pectina (Zanella, 2013).

Segundo Duwee; Kiew; Yeoh (2022), as absorções observadas entre 800 e 1200 cm⁻¹ representam uma característica única na molécula da pectina e que se tornam difíceis de se determinar baseado na interpretação dos grupos funcionais. Entretanto, a vibração do ciclo piranose pode ser detectada entre 950 e 1200 cm⁻¹ do espectro.

Ao comparar o espectro da película de látex (Figura 19, espectro A) e da biomassa pura (Figura 19, espectro B), pode-se observar absorções na mesma faixa, como por exemplo as bandas presentes nas faixas de 1606, 1350, 1015 e 815 cm⁻¹, o que torna difícil a observação das absorções da biomassa nos espectros das amostras, visto que a biomassa está em pequena quantidade e pode ocorrer sobreposição das absorções. No entanto, pode-se notar um alongamento nas absorções na faixa entre 1700-1600 cm⁻¹, uma absorção em 1638 cm⁻¹ observada na amostra com 5phr de biomassa (Figura 19.D) e um aumento de intensidade na absorção referente ao grupo OH, que pode ter sido influenciada pela presença da biomassa.

4.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica e a decomposição das amostras foram avaliadas a partir das curvas de análise termogravimétrica, onde a temperatura de início de degradação (T_{onset}) e a temperatura onde a degradação é máxima (T_{máx}) foram obtidas com auxílio do programa *TA Universal Analysis*. As Figuras 20 e 21 apresentam as curvas de TGA para a biomassa de laranja e para a amostra de látex puro (NBR0), respectivamente. As Figuras 22, 23, 24 e 25 apresentam as curvas de TGA para a biomassa adicionada em diferentes concentrações.



Figura 20 - Curvas de análise termogravimétrica da biomassa de laranja pura.

O processo de degradação térmica da biomassa ocorre em quatro etapas, sendo a primeira em torno de 70°C, que corresponde a massa de umidade retida pela amostra, de aproximadamente 4,7%. O segundo e terceiro eventos têm início em 149°C e 236°C e velocidade máxima de degradação em 175°C e 248°C, respectivamente, e são atribuídos à pectina. De acordo com Aburto; Moran; et al. (2015) a pectina, extraída de compostos cítricos, sofre duas principais etapas de desidratação, degradação térmica após sendo а primeira relacionada despolimerização inicial pela quebra das ligações glicosídicas em torno de 180 até 210°C, seguida de uma degradação secundária das unidades de pectina em torno de 250°C. Em análises feitas por Einhorn-Stoll; Kunzek; Dongowski (2006) e Einhorn-Stoll; Kunzek (2007), a pectina apresentou temperatura de início de degradação e velocidade máxima de degradação em torno de 240 e 255°C, respectivamente. Pode-se observar um comportamento semelhante na curva de TGA da biomassa pura.

Em estudos com a utilização da celulose, Quan; Gao; Song (2016) obtiveram valores para a degradação térmica da celulose entre 260 e 410°C; Varol; Mutlu (2023) observaram um pico na curva de TGA da celulose em torno de 340°C e a degradação ocorreu na faixa de 291-395°C. Segundo Stefanidis; Kalogianni; *et al.* (2013), a celulose apresenta mudança no valor da temperatura de velocidade máxima de degradação (entre 349-353°C) quando presente em compostos que

apresentam outros polissacarídeos, como lignina e hemicelulose. Então, após o segundo e o terceiro eventos, o quarto evento de degradação observado no TGA da biomassa pura, com início em 332°C e velocidade máxima de degradação em 348°C, são atribuídos à celulose, de acordo com a literatura. Por fim, a lignina apresenta uma estrutura com diversos anéis aromáticos e ramificações, o que dificulta a degradação térmica e possivelmente contribuiu para o valor mais elevado de resíduo ao final da análise (21%), já que segundo Quan; Gao; Song (2016) a análise termogravimétrica da lignina pura apresentou 54% de resíduo sólido.

Para a amostra de NBR0 (Figura 21), a amostra apresentou um evento de degradação em aproximadamente 82°C que pode ser atribuído à perda de umidade retida. Apresentou um segundo evento de degradação em 335°C, que pode ser atribuído aos aditivos usados na polimerização e proteção do latex. O terceiro evento, atribuído à degradação da borracha, iniciou em 440°C onde houve a maior perda de massa (70%), e sua taxa de degradação máxima ficou em torno de 471°C e o resíduo 17%.



Figura 21 - Curvas de análise termogravimétrica da película de látex puro.

Para a amostra de látex com a adição de 1 phr de biomassa (Figura 22), em comparação com a amostra sem adição de biomassa, observou-se um pequeno decréscimo na temperatura de início de degradação, ficando em 439°C, enquanto a temperatura onde a degradação é máxima variou apenas 1°C. O resíduo da NBR1 foi cerca de 15%.



Figura 22 - Curvas de análise termogravimétrica da película de látex com 1 phr de biomassa.

Figura 23 - Curvas de análise termogravimétrica da película de látex com 2 phr de biomassa.





Figura 24 - Curvas de análise termogravimétrica da película de látex com 3 phr de biomassa.

Figura 25 - Curvas de análise termogravimétrica da película de látex com 5 phr de biomassa.



Para a película de látex com a adição de 2, 3 e 5 phr de biomassa (Figura 23, 24 e 25), observou-se um pequeno decréscimo na temperatura de início de degradação em relação a amostra de 1 phr, ficando em torno de 437, 436 e 435°C, respectivamente. Houve uma leve mudança na temperatura onde a taxa de degradação foi máxima, ficando entre 468 e 471°C. A perda de massa no evento principal foi cerca de 74% para as amostras o. de 2 e 5 phr, enquanto A a amostra

de 3 phr apresentou a 75%. O resíduo foi ficou em torno de 16% para essas três amostras.

A comparação dos dados de TGA (Tabela 5) mostra que a presença biomassa não teve grande impacto na estabilidade térmica da borracha, visto o leve decréscimo ocasionado na temperatura de início de degradação com sua adição. Deve-se notar também que à medida que se adicionou uma maior quantidade de biomassa as temperaturas de início de degradação não seguiram uma tendência de decréscimo, se mantendo estáveis. A temperatura onde a degradação é máxima praticamente não sofreu alteração.

Tabela 5 - Dados de analise termogravimetrica.					
Amostra	Tonset (°C)	T _{max} (°C)			
Biomassa pura	154	348			
NBR0	441	471			
NBR1	439	472			
NBR2	437	471			
NBR3	436	471			
NBR5	435	468			
Fonte: Q autor, 2024.					

Tabela 5 - Dados de análise termogravimétrica.

4.1.3 Densidade de ligação cruzada

A densidade de ligação cruzada em uma composição está relacionada com a formulação usada no sistema de vulcanização (Jacob; *et al.* 2004). A Tabela 6 apresenta os dados de densidade de ligação cruzada para as amostras.

lat	e de ligação cruzada das amostras.	
Amostras	Média (x10 ⁻⁴ mol/cm ³)	Desvio-padrão (x10 ⁻⁴ mol/cm³)
NBR0	2,03	0,18
NBR1	2,32	0,04
NBR2	2,05	0,21
NBR3	1,82	0,02
NBR5	1,93	0,00

labela 6 - Dados de densidade de ligação cruzada das amostras.

Fonte: O autor, 2024.

Observa-se que não existe diferença significativa de densidade de ligação cruzada entre as amostras, o que é um resultado esperado, já que foi usado o

mesmo sistema de vulcanização em todas as formulações. Ademais, a presença da adição de biomassa não produziu nenhum efeito inibidor das reações, já que com o aumento da concentração da biomassa, os valores de ligação cruzada se mantiveram próximos ao do látex puro, ou seja, o uso da biomassa não afetou o processo de vulcanização.

4.1.4 Ensaio de puncionamento

A resistência ao puncionamento é uma importante propriedade observada quando se trata de materiais que são utilizados como proteção, pois corresponde a quanto o material resiste a uma força externa que pode causar uma perfuração, situação bem característica da aplicação cotidiana do material. Como o exemplo das luvas de procedimentos não cirúrgicos, que durante sua utilização pode entrar em contato com objetos com potencial perfurante. A Tabela 7 apresenta os resultados de resistência ao puncionamento. Ressalta-se que as amostras NBR0 e NBR1 não sofreram ruptura durante a realização do teste, chegando o movimento da haste ao limite máximo de deslocamento, quando a análise foi interrompida. Entretanto, foi observado que a amostra NBR1 apresentou um pequeno decréscimo na resistência à força aplicada pelo equipamento em comparação com a NBR0, sendo deformada mais facilmente. Por outro lado, as amostras NBR2, NBR3 e NBR5 apresentaram ruptura, sendo observada uma redução na resistência ao puncionamento com o aumento do teor de biomassa.

Amostras	Média (N/mm)	Desvio-Padrão (N/mm)				
NBR0	236,5	11				
NBR1	206,8	10				
NBR2	80,7	3				
NBR3	75,2	3				
NBR5	49,5	4				
Easte: O autor 2024						

Tabela 7 - Dados de resistência ao puncionamento.

Fonte: O autor, 2024.

Em estudo similar, Akbarian-Saravi; *et al.* (2024) observaram que a adição de um biopolímero a base de pectina ocasionou na redução de 13% da resistência ao

puncionamento da borracha XNBR. Após análise na superfície dos materiais, foi observada uma relação entre os valores de dureza da superfície e resistência ao puncionamento, onde a borracha pura apresentou uma maior dureza da superfície que o compósito de XNBR/biopolímero. Porém, outros fatores como os parâmetros da superfície, propriedades do material e a geometria do objeto perfurante também influenciam na resistência ao puncionamento. O decréscimo na resistência ao puncionamento observado neste estudo com o aumento contínuo na concentração de biomassa pode ter sido ocasionado por uma interação fraca e por uma dispersão não homogênea entre o aditivo e a matriz do látex, que torna a estrutura do material vulnerável a ação de uma força externa sendo aplicada em pontos específicos. Segundo Misman; Azura; Hamid (2015), uma formulação que contém componentes que produzem interação com a matriz polimérica podem afetar positivamente as propriedades físicas do material. Nesse contexto, pode-se supor que a biomassa pode apresentar formação de aglomerados, uma distribuição não homogênea e não interação na estrutura do látex ocasionando em decréscimo das propriedades mecânicas.

4.1.5 Ensaios de resistência ao rasgamento

De acordo com Lawandy; Halim (2005), o estudo da iniciação e a propagação de uma trinca (resistência ao rasgamento) são de grande importância para se conhecer as falhas dos materiais de borracha. Além disso, a resistência ao rasgamento está diretamente relacionada à densidade de ligação cruzada da matriz elastomérica. No entanto, a melhora na resistência ao rasgamento proporcionada pelas ligações cruzadas apresenta um limite, já que a partir de um certo valor de densidade dessas ligações o material apresenta grande rigidez, implicando em uma diminuição dessa propriedade.

De acordo com George; Varughese; Thomas (2000), o tamanho da partícula das cargas também influencia na resistência ao rasgamento do material. Durante o rasgo, as partículas da borracha ficam sujeitas a grandes deformações, dando início a formação de fissuras. Em uma mistura incompatível, vazios podem se formar na interface carga-borracha e ocasionar uma fissura quando submetidos a aplicação de

uma tensão. Essa fissura pode facilmente se propagar de uma partícula para outra sem muitos obstáculos. Em um material vulcanizado, as ligações cruzadas e o uso de cargas com tamanho de partícula reduzido ajudam a conter e desviar a propagação do rasgo.

A Tabela 8 mostra que a resistência ao rasgamento da NBR1 sofreu um pequeno decréscimo em relação a NBR0. Não se observa alterações significativas entre as composições NBR1, NBR2 e NBR3, mas novamente um decréscimo um pouco mais acentuado é observado para a NBR5. Deste modo, pode-se inferir que a adição de biomassa não contribuiu para a melhora da resistência ao rasgamento, o que sugere pobre compatibilidade.

	Dudoo do robiol	onola ao raogamonto.
Amostras	Média (N/mm)	Desvio-Padrão (N/mm)
NBR0	27,2	1,3
NBR1	25,7	1,1
NBR2	25,5	1,3
NBR3	25,1	1,2
NBR5	23,6	0,6
	Fonto: O outo	r 2024

Tabela 8 - Dados de resistência ao rasgamento.

Fonte: O autor, 2024.

Ibarra (1998) comparou a resistência ao rasgamento de três formulações de borracha XNBR: formulação A vulcanizada apenas com enxofre, formulação B vulcanizada apenas com peróxido de zinco e formulação C que foi vulcanizada com enxofre e peróxido de zinco. Os valores de resistência ao rasgamento para as formulações A, B e C ficaram em torno de 11, 29 e 26 N/mm, respectivamente. Com isso, foi possível para o autor observar uma relação entre a densidade e a natureza de ligação cruzada (iônica ou covalente) na resistência ao rasgamento do material.

Daud; You; Azura (2019) observaram decréscimo na resistência ao rasgamento das amostras de XNBR com a adição de amido de sagu e amido de sagu hidrolisado com decréscimo dos valores de 37 N/mm para a XNBR pura até 29 e 31 N/mm para o amido e o amido hidrolisado, respectivamente. Esse decréscimo foi atribuído a uma interação ruim entre a borracha e o aditivo, que não impede a propagação do rasgo no filme. Através desses estudos é possível inferir a importância de uma boa interação entre aditivo/polímero e da densidade de ligação cruzada na manutenção ou melhoria da resistência ao rasgamento dos materiais.

4.1.6 Resistência à tração

De acordo com Chong; Ahmad; *et al.* (2010) e Ramasamy; Ismail; Munusamy (2012) a interação entre as partículas do aditivo e a matriz polimérica é fundamental para melhoria de suas propriedades de tração. Uma interação mais eficiente proporciona uma transferência de energia dentro do sistema mais facilitada, característica que é essencial para uma boa absorção e dissipação da energia aplicada sobre o material durante a tração. Essa transferência eficiente de energia permite que o compósito redistribua melhor a tensão, reduzindo a chance de deformação ou ruptura. Como resultado, a forte interação entre as partículas e a matriz polimérica torna o compósito mais resistente, aumentando sua capacidade de suportar maiores tensões sem se romper, característica que contribui diretamente para a resistência à tração do material. Os dados de resistência à tração das amostras estão apresentados na Tabela 9.

NBR0	14,1	1,1
NBR1	14,6	1,3
NBR2	13,5	1,0
NBR3	11,2	0,8
NBR5	5,8	0,1

Tabela 9 - Dados de resistência à tração das amostras antes do enterro.

∆mostras

Média (MPa) Desvio nadrão (MPa)

Fonte: O autor, 2024.

Nota-se que não houve mudanças significativas na resistência à tração entre as amostras NBR0 e NBR1. No entanto, observa-se uma redução à medida que o teor de biomassa aumenta. Em estudo similar que abordou a resistência à tração de compósitos de borracha XNBR com diferentes cargas (Misman; Azura; Hamid, 2015) também observou um decréscimo dos valores da resistência, com o valor de aproximadamente 22 MPa para borracha pura e 20 MPa para a borracha contendo

amido enxertado com acrilonitrila, sendo este resultado atribuído a uma redução na densidade de ligação cruzada provocada pelo aditivo. Daud; You; Azura (2019) observaram decréscimo da resistência à tração da borracha XNBR, de 16MPa (XNBR pura) para 12 e 11 MPa com a incorporação de amido de sagu e amido de sagu hidrolisado, respectivamente, e atribuíram as regiões gelatinosas formadas pelo amido que evitando a coalescência das partículas na formação dos filmes de látex. Ain; Azura (2010) observaram uma leve melhoria na resistência à tração para a borracha XNBR, de 7,9 MPa (XNBR pura) até 9 MPa com a adição de sílica e mica, respectivamente, no qual foi atribuído a uma boa incorporação dos aditivos na matriz polimérica. Xue; Jiang; et al. (2019) observaram uma melhoria significativa da resistência à tração da borracha XNBR, de aproximadamente 5 MPa (XNBR pura) para 10, 11, 13 e 15 MPa com a adição de 1, 3, 5 e 7 phr de nanofibras de kevlar hidrolisado, respectivamente. Essa melhoria foi atribuída ao alto módulo mecânico e razão de aspecto das cadeias de kevlar, que são mais longas e promovem uma melhor interação com a matriz polimérica, permitindo uma transferência de stress eficiente pelo material. Fadzli; Dzulkafly; Rashid (2022) observaram decréscimo de 20 MPa para 14 MPa com a adição de 2 até 8 phr de fibra de celulose no látex de borracha XNBR. Esse decréscimo foi atribuído a uma alta interação entre as moléculas de fibra-fibra, implicando em uma formação de aglomerados de celulose que ocasionam pontos de concentração de stress na estrutura do material, reduzindo sua resistência mecânica devido a uma ineficiente capacidade de dissipação de energia.

Através do comportamento observado em estudos similares, pode-se notar que a diminuição da resistência à tração do látex de borracha XNBR pode ser resultado de uma interação fraca entre a biomassa e a matriz do polímero. A presença de celulose na biomassa pode ter contribuído para a formação de aglomerados, que em conjunto com o tamanho de partículas promoveu uma dispersão ruim, sendo essa piora com o aumento da concentração de biomassa. Possivelmente uma diminuição do tamanho de partículas e isolamento de alguns componentes da biomassa podem resultar em uma melhora na interação entre os componentes.

4.2 Avaliação das amostras após processo de enterramento

A seguir serão apresentadas as análises realizadas nas amostras após serem enterradas em solo simulado por 2, 4 e 6 meses.

4.2.1 <u>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de</u> Fourier (FTIR)

A comparação entre os espectros das amostras que não foram enterradas com as que permaneceram enterradas por diferentes períodos está apresentada nas Figuras 26, 27, 28, 29 e 30.

A Figura 26 apresenta a comparação entre os espectros da NBR0. Os espectros não apresentaram grande diferença, sendo possível observar as mesmas absorções nas amostras com e sem enterro, exceto a absorção em 1044 cm-¹ que desapareceu nas amostras que foram enterradas e 1355 cm⁻¹ que desapareceu na amostra com 4 meses de enterramento. A absorção em 1015 cm⁻¹ ficou mais intensa após desaparecimento da absorção em 1044 cm⁻¹ que pode ser devido a mudanças no estado de vibração do grupo C-O da parte carboxílica do material após a interação com o solo. Alterações na estrutura do grupo, como ligações de hidrogênio na interação com a água, a presença de minerais no solo e processos de hidrólise ou oxidação podem mudar a configuração das vibrações de deformação e estiramento do grupo.



Figura 26 - Comparação entre os diferentes tempos de enterramento das películas de látex puro.

Para as amostras NBR1, NBR2, NBR3 e NBR5 (Figuras 27, 28, 29 e 30) é possível observar uma mesma tendência nos espectros, ou seja, ocorre o desaparecimento da absorção na faixa de 1348 cm⁻¹ que foi atribuída a vibração de estiramento para CH₂ e um ganho de intensidade de absorção na faixa de 1438 cm⁻¹, atribuído à deformação no plano para o mesmo grupo. Semelhante a amostra NBR0, também é observado desaparecimento na absorção em 1044 cm⁻¹ e ganho de intensidade em 1015 cm⁻¹. Para NBR3 (Figura 29, Espectro D) e NBR5 (Figura 30, Espectro A, B e C) nota-se um desaparecimento da absorção em 1606 cm⁻¹ e o reaparecimento das absorções em 1696 e 1640 cm⁻¹ que foram observados no látex não vulcanizado (item 4.1.1). É provável que a interação entre os íons de zinco e com grupo carboxílico tenha sido desfeita para essas amostras, causando desaparecimento da banda de absorção atribuída ao carboxilato originado dessa interação.



Figura 27 - Comparação entre os diferentes tempos de enterramento das películas com 1 phr de biomassa.

Figura 28 - Comparação entre os diferentes tempos de enterramento das películas com 2 phr de biomassa.





Figura 29 - Comparação entre os diferentes tempos de enterramento das películas com 3 phr de biomassa.

Figura 30 - Comparação entre os diferentes tempos de enterramento das películas com 5 phr de biomassa.



De acordo com Delgado-Nungaray; Grajeda-Arias; *et al.* (2024) após testes de biodegradação com luvas de borracha nitrílica utilizando culturas de bactéria *P. aeruginosa* isoladas do solo, foi possível observar que a bactéria utilizou a borracha nitrílica como fonte de carbono, ocorrendo biodegradação em uma mistura contendo 5% de borracha nitrílica em um meio de cultura. Após análise de FTIR, foi observado

novas absorções em 1738 e 1216 cm⁻¹ para o espectro da borracha nitrílica. As absorções foram atribuídas as vibrações dos grupos de C=O de aldeídos e C-N de aminas alifáticas, que são produtos característicos do metabolismo de bactérias e podem ser identificados como produto da biodegradação da borracha nitrílica.

Comparando os espectros das amostras com e sem biomassa com o resultado obtido por Delgado-Nungaray; Grajeda-Arias; *et al.* (2024), não foi possível identificar os picos de absorção característicos do metabolismo de microrganismos em nenhum dos espectros das amostras enterradas. Desse modo, através das análises de FTIR, não foi possível observar mudanças que indiquem uma possível biodegradação das amostras.

4.2.2 Perda de massa

A perda de massa das amostras pode ser resultado de biodegradação ou de uma deterioração do látex, ocorrida através de reações químicas do material em contato com o solo na presença de umidade e calor. Os resultados de perda de massa para as amostras estão apresentados na Tabela 10.

		c massa (70)	aus uniosi	145 00m z, ¬	0 0 110000	de enterro.	
	2 me	2 meses		4 meses		6 meses	
Amostra	Média	Desvio- padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio- padrão	
NBR0	5,9	0,8	9,2	0,2	9,6	0,5	
NBR1	8,8	0,2	11,0	0,4	11,3	1,2	
NBR2	10,1	1,8	10,7	1,7	11,3	1,0	
NBR3	15,0	0,2	16,3	0,1	15,5	0,3	
NBR5	15,8	0,8	16,5	0,7	15,4	0,1	
		_					

Tabela 10 - Perda de massa (%) das amostras com 2, 4 e 6 meses de enterro

Fonte: O autor, 2024.

Observa-se que a NBR0 teve uma perda de massa de aproximadamente 9% a partir dos quatro meses de enterramento. Com relação as amostras com a biomassa, observa-se que não há variação de perda de massa entre os tempos de enterro, permanecendo praticamente constante. Além disso, não se observa uma tendência de aumento dos valores de perda de massa com o aumento do teor de biomassa. Avaliação de ensaios de biodegradação realizados por Akbarian-Saravi; Basar; *et al.* (2024) mostraram que a borracha XNBR não apresenta perda de massa em meio aeróbico, sendo somente observado uma perda de massa 2% em ambiente anaeróbico após 60 dias. Deste modo, comparando os dados obtidos por Akbarian-Saravi; Basar; *et al.* (2024) feitos com um biopolímero similar à biomassa e os dados obtidos nesta dissertação, além dos resultados de espectro de FTIR discutidos no item 4.2.1, pode-se inferir que possivelmente a perda de massa ocorrida nas amostras não representa uma biodegradação, e sim uma deterioração induzida pelo contato das amostras com o solo na presença de umidade e calor. A perda de massa das amostras com biomassa já observadas em 2 meses, em comparação com a NBR0, pode ser explicada por uma degradação mais acelerada da mesma, que por se tratar de uma matéria orgânica é mais susceptível a deterioração.

4.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas de análise termogravimétrica para as amostras antes e após 6 meses de enterramento estão apresentadas na Figura 31. A Figura 32 apresenta a comparação entre as curvas de TGA para a amostra de látex pura, com 5 phr, antes e após o enterramento, e a biomassa pura. As temperaturas de início (T_{onset}) e de máxima taxa de degradação (T_{max}) estão apresentados na Tabela 11.



Figura 31 - Curvas de análise termogravimétrica das amostras NBR0 (A), NBR1 (B), NBR2 (C), NBR3 (D) e NBR5(E) antes e após 6 meses de enterramento.

Fonte: O autor, 2024.



Figura 32 - Comparação entre as curvas de TGA da amostra de látex pura, com 5 phr de biomassa antes e após o enterramento e a biomassa pura.

A comparação dos valores na Tabela 11 mostra uma redução mais pronunciada na temperatura T_{onset} para a NBR0 e que não houve redução nas temperaturas T_{onset} e T_{max} para todas as composições. Na Figura 31, indicado por seta, observa-se que o evento de degradação em torno de 300°C desaparece nas amostras após enterramento. Como não houve evidência que sugerem a biodegradação das amostras, pode-se supor que os compostos de baixa massa molar (possíveis aditivos residuais provenientes da polimerização) tenham sido extraídos, mudando o perfil das curvas. Através das curvas apresentadas na Figura 32, na faixa entre 250 e 350°C, é possível observar que a biomassa não está presente na amostra após enterramento, o que indica uma possível degradação durante o processo de enterramento.

Antes do enterramento				Após 6 meses de enterramento		
Amostras	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	Resíduo (%)	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	Resíduo (%)
NBR0	445	471	17,2	419	465	8,7
NBR1	432	472	15,4	423	462	9,9
NBR2	429	471	16,6	426	457	9,3
NBR3	427	471	16,0	419	465	13,7
NBR5	428	468	16,5	426	464	9,4

Tabela 11 - Comparação entre os valores de análise de TGA das amostras antes e após 6 meses de enterramento.

Fonte: O autor, 2024.

4.2.4 Aparência visual

A Figura 33 apresenta uma foto das amostras antes do enterro. Nota-se que não há grandes mudanças na aparência, apenas a cor, ou seja, quanto maior a quantidade de biomassa mais alaranjada ficou a amostra.



Figura 33 - Comparação entre a aparência das amostras com diferentes concentrações de biomassa.

Legenda: A – NBR0; B – NBR1; C - NBR2; D – NBR3; E – NBR5. Fonte: O autor, 2024.

As Figuras 34, 35 e 36 mostram as imagens das amostras após 2, 4 e 6 meses de enterramento, respectivamente. É possível observar que não houve

grandes mudanças. O formato foi preservado para todas as amostras, não sendo observado perda de material em termos macroscópicos. As amostras apresentaram uma tonalidade mais escura após enterramento.



Figura 34 - Comparação entre a aparência das amostras após 2 meses de enterro.

Legenda: A – NBR0; B – NBR1; C - NBR2; D – NBR3; E – NBR5. Fonte: O autor, 2024.


Figura 35 - Comparação entre a aparência das amostras após 4 meses de enterro.

Legenda: A – NBR0; B – NBR1; C - NBR2; D – NBR3; E – NBR5. Fonte: O autor, 2024.



Figura 36 - Comparação entre a aparência das amostras após 6 meses de enterro.

Legenda: A – NBR0; B – NBR1; C - NBR2; D – NBR3; E – NBR5. Fonte: O autor, 2024.

4.2.5 Teste de resistência à tração

Os dados de resistência à tração antes e após diferentes tempos de enterramento estão apresentados na Tabela 12. Observa-se um decréscimo nos valores já em 2 meses de enterramento para todas as amostras, porém um decréscimo mais pronunciado nas amostras com adição de biomassa.

	Antes do enterramento		2 meses		4 meses		6 meses	
	Média	Desvio- padrão	Média	Desvio- padrão	Média	Desvio- padrão	Média	Desvio- padrão
NBR0	14,1	1,1	12,8	0,4	2,7	0,0	1,8	0,1
NBR1	14,6	1,3	3,3	0,3	3,6	0,9	2,9	0,4
NBR2	13,5	1,0	8,3	1,1	6,6	0,3	1,9	0,1
NBR3	11,2	0,8	3,4	0,3	2,1	0,1	1,8	0,1
NBR5	5,8	0,1	1,7	0,2	1,7	0,1	1,8	0,4

Tabela 12 - Dados de resistência à tração (MPa) para as amostras antes e após diferentes tempos de enterramento.

Fonte: O autor, 2024.

Nota-se que com apenas 2 meses de enterramento a amostra NBR1 sofreu grande decréscimo na sua resistência à tração, no entanto os valores se mantiveram próximos para os tempos de 4 e 6 meses, o que indica uma degradação acelerada, mas que logo atinge um limite e se mantém na faixa em períodos maiores. Para NBR0 observa-se um leve decréscimo com 2 meses de enterramento, decréscimo mais pronunciado com 4 meses que se mantém na mesma faixa para 6 meses. Para a amostra NBR2, a perda de resistência pela ação da degradação é menos intensa nos períodos de 2 e 4 meses e em 6 meses a resistência decai na mesma faixa que para as demais amostras. Para a amostra NBR3 os valores indicam um comportamento parecido com a amostra com 1 phr, onde já em 2 meses a amostra sofre grande decréscimo em sua resistência. Porém, diferente da NBR1, novo decréscimo ocorre nos tempos de 4 e 6 meses. Para a amostra NBR5, a perda de resistência é mais intensa, onde houve grande decréscimo já com 2 meses, e se mantendo na faixa nos demais tempos de enterramento. Os dados indicam que a longo prazo não há grande diferença na perda de resistência à tração causada pela exposição ao solo.

4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Através das micrografias de MEV é possível analisar as mudanças na morfologia das amostras, como a dispersão da biomassa na matriz polimérica, falhas e alterações ocasionadas por degradação. As Figuras 37, 38, 39 e 40 mostram as fotomicrografias para as amostras nas diversas concentrações de biomassa, antes e após 6 meses de enterramento.



Figura 37 - Fotomicrografia de MEV (500x) das amostras com 0, 1 e 2 phr de biomassa antes e após 6 meses de enterramento.

Legenda: A, C e E – 0, 1 e 2 phr (sem enterramento); B, D e F – 0, 1 e 2 phr (6 meses de enterramento). Fonte: O autor, 2024.

Os poucos grânulos presentes no látex puro antes do enterramento (Figura 37, A) podem ser atribuídos aos aditivos utilizados na preparação das películas, como o coagulante e o talco (desmoldante). Na micrografia para a amostra com 1 phr de biomassa, antes do enterramento (Figura 37, C), com 500x de aumento, é possível observar que a superfície da amostra apresenta grande quantidade de pequenos grânulos brancos, que não são observados no látex puro (Figura 37, A) e podem ser atribuídos à biomassa, além dos aditivos utilizados na preparação das

películas. Nota-se que os grânulos presentes na micrografia da amostra com 1 phr não estão dispersos uniformemente na matriz do látex, formando aglomerados em parte do material. Para a amostra com 2 phr (Figura 37, E), antes do enterramento, não foi possível observar os mesmos grânulos, o que corrobora a afirmação de que a dispersão de biomassa na amostra não ocorreu de forma homogênea, no qual os grânulos são observados em grande quantidade em algumas partes da amostra e em outras não.

Figura 38 - Fotomicrografia de MEV (500x) das amostras com 3 e 5 phr de biomassa antes e após 6 meses de enterramento.



Legenda: A e C – 3 e 5 phr (sem enterramento); B e D – 3 e 5 phr (6 meses de enterramento). Fonte: O autor, 2024.

Para as amostras com maiores concentrações de biomassa, 3 e 5 phr (Figura 38, A e C), antes do enterramento, é possível observar grandes aglomerações de grânulos de biomassa e presença de vazios com uma superfície não uniforme nas amostras.

Nas micrografias das amostras, após o enterramento (Figura 37 e 38), a superfície se mostrou mais irregular e com a presença de poucos grânulos, em comparação com as amostras sem enterramento, o que pode ser atribuído a degradação da biomassa, como também a extração dos aditivos, em conformidade com o descrito no item 4.2.3.



Figura 39 - Fotomicrografia de MEV (1500x) das amostras com 0, 1 e 2 phr de biomassa antes e após 6 meses de enterramento.

SEI
15.00
10 µm
55.00
10 µm
1





Legenda: A e C – 3 e 5 phr (sem enterramento); B e D – 3 e 5 phr (6 meses de enterramento). Fonte: O autor, 2024.

Para as micrografias com 1500x de aumento, antes do enterramento, as amostras com 1 e 2 phr de biomassa (Figura 39, C e E) não apresentaram muitos grânulos na superfície, enquanto para as amostras com 3 e 5 phr (Figura 40, A e C) nota-se a presença de grandes espaços vazios e a presença de aglomerado de partículas. Nas amostras após o enterramento, para as micrografias com 1500x, foi possível observar que a superfície também se mostrou bastante irregular, com a presença de aglomerados que podem ser atribuídos ao resíduo de solo que podem ter permanecido nas amostras mesmo após limpeza, além de espaços vazios e ranhuras. Com isso, a partir das análises das micrografias foi possível inferir que a biomassa apresentou a formação de aglomerados de partículas e não apresentou uma distribuição uniforme na matriz da borracha. Além disso, a presença de resíduo de solo nos valores dos testes de resistência à tração, o que corrobora o resultado observado nos ensaios mecânicos.

CONCLUSÕES

Obteve-se formulações de látex com a adição de biomassa de laranja nas concentrações de 0, 1, 2, 3 e 5 phr e os processos ocorreram sem problemas. A presença da biomassa não interferiu no processo de vulcanização da borracha e também não houve mudanças significativas na estabilidade térmica das amostras. No entanto, nos ensaios mecânicos foi observado uma piora na resistência à tração, ao puncionamento e ao rasgamento, no qual essa redução foi maior conforme a adição de uma maior quantidade de biomassa.

Após o processo de enterramento das amostras, foi observado através da análise de TGA, a ausência de curva referente à biomassa e a redução no teor de resíduos. Foi observado decréscimo na resistência mecânica para todas as amostras, esse decréscimo foi mais pronunciado já com 2 meses de enterramento para as amostras com a adição de biomassa. Porém, com 6 meses de enterramento a resistência à tração de todas as amostras ficou próxima.

Através dos espectros de FTIR não foi possível observar mudanças em absorções características de atividade microbiana, o que não evidencia uma possível biodegradação.

Nas condições estudadas na presente Dissertação, a utilização da biomassa em formulações de borracha nitrílica carboxilada para a confecção de luvas de procedimentos não cirúrgicos não se mostrou uma alternativa viável quando o objetivo é a biodegradação do artefato de borracha.

SUGESTÕES

- Utilizar agentes compatibilizantes em conjunto com a biomassa.
- Diminuir o tamanho de partícula da biomassa.
- Testar a biodegradabilidade da borracha com a adição de biomassa em novos meios e métodos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABURTO, *et al.* Non-isothermal pyrolysis of pectin: A thermochemical and kinetic approach. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015.

AGARWAL, K. *et al.* Novel Bio-Degradable Lignin Reinforced NBR Composites. **International Journal of Energy Engineering**, Abril 2014.

Al, *et al.* Determination of carboxyl content in carboxylated nitrile butadiene rubber (XNBR) after degradation via olefin cross metathesis. **Polymer Testing**, 6 Abril 2017.

AIN, Z. N.; AZURA, A. R. Effect of Different Types of Filler and Filler Loadings on the Properties of Carboxylated Acrylonitrile–Butadiene Rubber Latex Films. **Journal of Applied Polymer Science**, 2010.

AKBARIAN-SARAVI, *et al.* Characterization of the Mechanical, Biodegradation, and Morphological Properties of NBR/Biopolymer Blend, Integrated with a Risk Evaluation. **ACS Omega**, 13 Fevereiro 2024.

ALIABADI, *et al.* Transport properties of carboxylated nitrile butadiene rubber (XNBR)-nanoclay composites; a promising material for protective gloves in occupational exposures. **Journal of Environmental Health Science & Engineering**, 2014.

AZEVEDO, V. V. C. *et al.* Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, 2007.

BALACHANDRAN, M. Mechanical, thermal and transport properties of nitrile rubber (NBR)-Nanoclay composites. **Journal of Polymer Research**, Fevereiro 2012.

CAMPANA-FILHO, P. *et al.* Extração, estruturas e propriedades de alfa- e betaquitina. **Química Nova**, Rio Grande, Junho 2007.

CELESTINI, V. *et al.* Changes in the rheometric, morphological and mechanical properties of nitrile rubber composites by the use of different concentrations of cellulose nanofibers. **Journal of Elastomers & Plastics**, 2021.

CH'NG, S. *et al.* Vasorelaxant properties of Vernonia amygdalina ethanol extract and its possible mechanism. **Pharmaceutical Biology**, 2017.

CHEN, J. *et al.* Pectin Modifications: A Review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, 2014.

CHONG, E. L. *et al.* Reinforcement of natural rubber/high density polyethylene blends with electron beam irradiated liquid natural rubber-coated rice husk. **Radiation Physics and Chemistry**, Agosto 2010.

CYPRIANO, D. Z. *et al.* A Biomassa da Laranja e seus Subprodutos. **Revista Virtual de Química**, 2017.

DADKHAH, M.; MESSORI, M. A comprehensive overview of conventional and biobased fillers for rubber formulations sustainability. **Materials Today Sustainability**, Junho, 2024.

DAUD, S.; YOU, Y. S.; AZURA, A. R. The Effect of Acid Hydrolyzed Sago Starch on Mechanical Properties of Natural Rubber and Carboxylated Nitrile Butadiene Rubber Latex. **Materials Today: Proceedings**, 2019.

DE SOUSA, L. N. *et al.* Modificação química da pectina do melão caipira (Cucumis melo var. Acidulus). **Química Nova**, 2017

DELGADO-NUNGARAY, A. *et al.* Biodegradation of Nitrile Gloves as Sole Carbon Source of Pseudomonas aeruginosa in Liquid Culture. **Polymers**, 20 Abril 2024.

DELGADO-NUNGARAY, J. *et al.* Biodegradation of Nitrile Gloves as Sole Carbon Source of Pseudomonas aeruginosa in Liquid Culture. **Polymers**, Abril 2024.

DIAS, *et al.* Chitin and chitosan: Characteristics, uses and production current perspectives. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, Agosto 2013.

DOMINIC, M. *et al.* Chitin nanowhiskers from shrimp shell waste as green filler in acrylonitrile-butadiene rubber: Processing and performance properties. **Carbohydrate Polymers**, 02 Junho 2020.

DUWEE, S.; KIEW, L.; YEOH, M. Multi-objective optimization of pectin extraction from orange peel via response surface methodology: yield and degree of esterification. **Journal of Food Measurement and Characterization**, 2022.

EINHORN-STOLL, ; KUNZEK, H.; DONGOWSKI, G. Thermal analysis of chemically and mechanically modified pectins. **Food Hydrocolloids**, Berlim, Agosto 2006.

EINHORN-STOLL, U.; KUNZEK, H. Thermoanalytical characterisation of processingdependent structural changes and state transitions of citrus pectin. **Food Hydrocolloids**, Berlim, Novembro 2007.

FADZLI, A.; DZULKAFLY, ; RASHID, A. A. Utilization of oil palm empty fruit bunch cellulose fillers for biodegradable properties of carboxylated nitrile butadiene rubber latex films. **Materials Today: Proceedings**, Agosto 2022.

FAVELA-HERNÁNDEZ, M. J. *et al.* Chemistry and Pharmacology of Citrus sinensis. **Molecules**, 22 Fevereiro 2016.

FAZLI, A.; RODRIGUE, D. Waste Rubber Recycling: A Review on the Evolution and Properties of Thermoplastic Elastomers. **Materials**, 08 Fevereiro 2020.

FLUTTO, L. Pectin: properties and determination. **Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition**, 2003.

GAO, B. *et al.* Oxidized cellulose nanocrystal as sustainable crosslinker to fabricate carboxylated nitrile rubber composites with antibiosis, wearing and irradiation aging resistance. **Composites Part b: engineering**, 2021.

GEORGE, J.; VARUGHESE, K. T.; THOMAS, S. Dynamically vulcanised thermoplastic elastomer blends of polyethylene and nitrile rubber. **Polymer 41**, 2000. GILL, Y. Q. *et al.* Hybrid NBR/Chitosan/Nano-silanised silica based green rubber products. **Journal of Rubber Research**, 2018.

IBARRA, L. The Effect of Crosslinking Type on the Physical Properties of Carboxylated Acrylonitrile Butadiene Elastomers. **Carboxylated Acrylonitrile Butadiene Elastomers**, Outubro 1998.

IBARRA, L.; RODRÍGUEZ, ; MORA-BARRANTES,. Crosslinking of carboxylated nitrile rubber (XNBR) induced by coordination with anhydrous copper sulfate. **Polymer International**, 2008.

IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**, 2024. Disponivel em: https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/laranja/br>. Acesso em: 09 Setembro 2024.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA -INMETRO. Portaria nº 485, de 08 Dezembro 2021. Aprova os Requisitos de Avaliação da Conformidade para Luvas Cirúrgicas e de Procedimento Não Cirúrgico, sob Regime de Vigilância Sanitária, de Borracha Natural, e de Mistura de Borrachas Natural e Sintética. Diário Oficial da União, Brasília, DF, n. 237, 17 de dez de 2021. Seção I, p. 66

JACOB, M.; THOMAS, S.; VARUGHESE, K. T. Mechanical properties of sisal/oil palm hybrid fiber reinforced natural rubber composites. **Composites Science and Technology**, Junho 2004.

JOSEPH, *et al.* Biodegradation of Natural Rubber by Fungi and Bacteria. **Nature Environment and Pollution Technology: An International Quarterly Scientific Journal**, 2022.

LASKOWSKA, A.; MANIUKIEWICZ, ; MARZEC, A. lonic Elastomers Based on Carboxylated Nitrile Rubber (XNBR) and Magnesium Aluminum Layered Double Hydroxide. **EXPRESS Polymer Letters**, 2014.

LAWANDY, S. N.; HALIM, S. F. Effect of Vulcanizing System on the Crosslink Density of Nitrile Rubber Compounds. **Journal of Applied Polymer Science**, 2005.

LENKO, D. *et al.* Dual Crosslinking of Carboxylated Nitrile Butadiene Rubber Latex Employing the Thiol-ene Photoreaction. **Journal of Applied Polymer Science**, 1 Fevereiro 2013. MELETH, J. P. An introduction to latex gloves. Lambert Academic Publishing, Setembro 2012.

MISMAN, M. A.; AZURA, A. R.; HAMID, Z. A. A. The physical and degradation properties of starch-graft-acrylonitrile/carboxylated nitrile butadiene rubber latex films. **Carbohydrate Polymers**, Setembro 2015.

MOURA, M. D. *et al.* Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: avaliação do processo em escala piloto. **Vetor**, Rio Grande, 2006.

NGUYEN, ; VU-KHANH, ; LARA,. Puncture characterization of rubber membranes. **Theoretical and Applied Fracture Mechanics**, 20 Julho 2004.

NGUYEN, C. T.; VU-KHANH, T.; LARA, A Study on the Puncture Resistance of Rubber Materials Used in Protective Clothing. **Journal of ASTM International**, Abril 2005.

OGUNSONA, *et al.* Nanocellulose-triggered structural and property changes of acrylonitrile-butadiene rubber films. **International Journal of Biological Macromolecules**, 31 Julho 2020.

ORTIZ-SANCHEZ, M.; ALZATE, A. C.; SOLARTE-TORO, C. Orange Peel Waste as a Source of Bioactive Compounds and Valuable Products: Insights Based on Chemical Composition and Biorefining. **Biomass**, Fevereiro fev. 2024.

QUAN, ; GAO, N.; SONG, Q. Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixedbed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Setembro 2016.

RAHMAN, F. A. *et al.* Biodegradable Gloves for Waste Management Post-COVID-19 Outbreak: A Shelf-Life Prediction. **ACS Omega**, 12 Novembro 2020.

RAMASAMY, S.; ISMAIL, H.; MUNUSAMY, Y. Tensile and Morphological Properties of Rice Husk Powder Filled Natural Rubber Latex Foam. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, Novembro 2012.

RASHID, S. A.; JULKAPLI, B. M.; YEHYA, A. H. Reinforcement effect of nanocellulose on thermal stability of nitrile butadiene rubber (NBR) composites. **Journal of applied polymer science**, 24 Março 2018.

REZZADORI, K.; BENEDETTI,. Proposições para Valorização de Resíduos do Processamento do Suco de Laranja. **2nd International Workshop | Advances in Cleaner Production**, São Paulo, 2009.

ROY, S. *et al.* Recent progress in pectin extraction, characterization, and pectinbased films for active food packaging applications: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, 31 Março 2023. SALA, R. L. Modificação das propriedades dos polímeros de NBR carboxilado comerciais a partir da incorporação de nanoparticulas sintéticas. 2014. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2014.

SHAH, A. A. *et al.* Biodegradation of natural and synthetic rubbers: A review. **International biodeterioration & biodegradation**, 06 Junho 2013.

STEFANIDIS, S. D. *et al.* A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Outubro 2013.

UTRERA-BARRIOS, S. *et al.* New insights into the molecular structure and dynamics of a recyclable and ionically crosslinked carboxylated nitrile rubber (XNBR). **Materials & Design**, 2023.

VAROL, A.; MUTLU,. TGA-FTIR Analysis of Biomass Samples Based on the Thermal Decomposition Behavior of Hemicellulose, Cellulose, and Lignin. **Energies**, Abril 2023.

VIDAL, M. D. F. Produção de laranja na área de atuação do BNB. **Caderno Setorial ETENE**, Fortaleza, Dezembro 2021.

XUE, X. *et al.* Tailoring the structure of Kevlar nanofiber and its effects on the mechanical property and thermal stability of carboxylated acrylonitrile butadiene rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, Fevereiro 2019.

YUAN, C. *et al.* Preparation of high-performance deproteinized natural rubber/chitosan composite films via a green and sulfur-free method. **Journal of Applied Polymer Science**, 2022.

YEW, *et al.* Unlocking the Secret of Bio-additive Components in Rubber Compounding in Processing Quality Nitrile Glove. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, 31 jan. 2020.

YU, P. *et al.* Enhanced oil resistance and mechanical properties of nitrile butadiene rubber/lignin composites modified by epoxy resin. **Journal of applied polymer science**, 07 set. 2015.

ZANELLA, K. **Extração da pectina da casca da laranja-pera (Citrus sinensis L. Osbeck) com solução diluída de ácido cítrico**. 2013. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2013.