



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DA BIODEGRADABILIDADE E ENVELHECIMENTO
DE FILMES DE BORRACHA OBTIDOS POR PROCESSOS DE
VULCANIZAÇÃO DO LÁTEX POR RADIAÇÃO INDUZIDA DE
FONTE GAMA**

CARLOS FELIPE PINTO MARTINS

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientadora:
Dra. Duclerc F. Parra

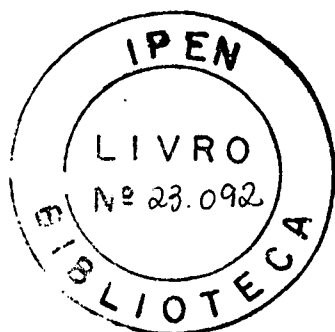
São Paulo
2005

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares *ipen*

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DA BIODEGRADABILIDADE E ENVELHECIMENTO DE
FILMES DE BORRACHA OBTIDOS POR PROCESSOS DE
VULCANIZAÇÃO DO LÁTEX POR RADIAÇÃO INDUZIDA DE
FONTE GAMA**

CARLOS FELIPE PINTO MARTINS



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientadora:

Dra. Duclerc F. Parra

SÃO PAULO

2005

Exemplar revisado pelo autor.

*À minha mãe Heidi Pinto Martins,
pela sua sabedoria.*

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer ao Prof. Dr. Benedito Corrêa, do ICB-USP, pela sua ajuda com a análise de caracterização de fungos.

Ao técnico do IPEN Eleosmar Gasparin pelos ensaios de análise térmica, IPEN/CNEN-SP, laboratório de Polímeros do Centro de Química e Meio Ambiente.

À técnica Sandra Cunha pelas análises de espectroscopia no infravermelho, IPEN/CNEN-SP, laboratório do Departamento de Metalurgia.

Ao técnico Nildemar Aparecido Messias pelas micrografias em MEV, IPEN/CNEN-SP, laboratório do Departamento de Metalurgia

À Basf pelo ensaio de envelhecimento acelerado, teste Q-U-V.

Aos funcionários do IPEN Wilson e Marcos Scapin, sem os quais meu ingresso neste mestrado não teria sido possível.

Ao meu melhor amigo Danilo SM, pelos conselhos.

À Comissão de Pós-Graduação do IPEN, CPG e ao CNPq pela oportunidade de desenvolvimento do estudo e pelo apoio financeiro ao projeto.

"A vida é bem loca, a gente é que bitola."

Danilo SM

ESTUDO DA BIODEGRADABILIDADE E ENVELHECIMENTO DE FILMES DE BORRACHA OBTIDOS POR PROCESSOS DE VULCANIZAÇÃO DO LÁTEX POR RADIAÇÃO INDUZIDA DE FONTE GAMA

Carlos Felipe Pinto Martins

RESUMO

O látex de borracha natural (LBN) é reticulado industrialmente pelo processo convencional de vulcanização que utiliza o enxofre e calor. Porém a reticulação também pode ser feita por processo alternativo utilizando-se a radiação ionizante. Neste trabalho foi estudado a reticulação de LBN comparando-se um sistema convencional de vulcanização com um processo de radiação utilizando-se o ^{60}Co como fonte de radiação. Os produtos obtidos, látex irradiado, látex irradiado com aproximadamente 1% de lecitina de soja e látex vulcanizado pelo processo convencional com enxofre, foram ensaiados após envelhecimento acelerado por ultravioleta (UV) e envelhecimento normal por compostagem, resistência à tração na ruptura, intumescimento e fração de gel, microbiota fúngica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise de espectroscopia no infravermelho (FTIR) e análise térmica (TG e DSC). Os resultados mostraram que o envelhecimento na presença de microorganismos influencia sensivelmente as propriedades físicas das amostras. A ordem de estabilidade térmica observada mostrou que o látex vulcanizado com enxofre é mais resistente, o que provavelmente está associado a um retículo mais estável nas condições de envelhecimento, por outro lado o látex irradiado apresentou aspectos de biodegradação intensa, particularmente na presença de lecitina de soja.

BIODEGRADABILITY AND AGING STUDY OF RUBBER FILMS OBTAINED BY GAMA RADIATION VULCANIZATION PROCESSES OF LATEX

Carlos Felipe Pinto Martins

ABSTRACT

The natural rubber latex (NRL) is industrially crosslinked by the conventional process of vulcanization, which uses sulphur and heat. Otherwise, the network can also be done by the alternative process with ionizing radiation. In this work the crosslinking of NRL was studied by the comparison of the conventional vulcanization system and the ionizing radiation process of ^{60}Co source. The products obtained, the irradiated latex, the irradiated latex with approximately 1% of soy lecithin and the sulphur vulcanized latex were tested by accelerated aging with ultraviolet (UV) and outdoor aging with compostage, tensile strength at break, swelling and gel fraction, fungi microbiota, scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetry and differential scanning calorimetry analysis (TG and DSC). The results showed that the aging with microorganisms have a great influence in the physical properties of the samples. The thermal stability order observed showed that the sulphur vulcanized latex is more resistant, what is probably associated to a network more stable under the aging conditions. On the other hand, the irradiated latex showed intense biodegradation aspects, particularly with the presence of the soy lecithin.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE ABREVIATURAS.....	9
1. INTRODUÇÃO.....	10
2. OBJETIVO.....	11
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	12
3.1. Produção do Látex.....	12
3.2. Composição.....	12
3.2.1. <i>Fase Dispersa</i>	12
3.2.2. <i>Materiais Não Borrachosos no Soro</i>	13
3.2.3. <i>Materiais Não Borrachosos Absorvidos</i>	13
3.3. Propriedades Físico-Químicas e Características do Látex.....	13
3.3.1. <i>Propriedades Específicas</i>	14
3.3.2. <i>Viscosidade</i>	14
3.3.3. <i>Tamanho de Partícula</i>	14
3.3.4. <i>Condutividade</i>	15
3.3.5. <i>Concentração do látex</i>	15
3.4. Processos de Vulcanização.....	16
3.4.1. <i>Processo de Vulcanização com Enxofre</i>	16
3.4.2. <i>Processo de Vulcanização Induzido por Radiação</i>	17
3.5. Processo de Degradação da Borracha Natural Reticulada.....	19
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
4.1. Preparação dos filmes de borracha a partir de látex irradiado.....	22
4.2. Preparação dos filmes de borracha a partir de látex irradiado com lecitina de soja.....	23
4.3. Preparação dos filmes de borracha a partir de látex vulcanizado com enxofre.....	23
4.4. Ensaio de Envelhecimento.....	23
4.4.1. <i>Ensaio de Envelhecimento Acelerado</i>	23
4.4.2. <i>Ensaio de Envelhecimento Normal</i>	24

4.5. Ensaio de Resistência à Tração na Ruptura.....	25
4.5.1. <i>Preparação dos Corpos de Prova</i>	25
4.5.2. <i>Procedimento Experimental</i>	26
4.6. Ensaio de Intumescimento e Fração de Gel.....	26
4.7. Microbiota Fúngica.....	27
4.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	27
4.9. Análise de espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	28
4.10. Análise Térmica (TG e DSC).....	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1. Ensaio de Envelhecimento.....	30
5.1.1. <i>Ensaio de Envelhecimento Acelerado</i>	30
5.1.2. <i>Ensaio de Envelhecimento Normal</i>	30
5.2. Ensaio de Resistência à Tração na Ruptura.....	32
5.3. Ensaio de Intumescimento e Fração de Gel.....	34
5.4. Microbiota Fúngica.....	35
5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	36
5.6. Análise de espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	39
5.7. Análise Térmica (TG e DSC).....	42
6. CONCLUSÕES	48
ANEXO	49
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

LISTA DE ABREVIATURAS

IR-novo	Filme de látex vulcanizado com radiação ionizante novo
L-novo	Filme de látex vulcanizado com radiação ionizante com ~1% em massa de lecitina de soja novo
S-novo	Filme de látex vulcanizado com enxofre novo
Irrad2	Filme de látex vulcanizado com radiação ionizante enterrado por dois meses em terra e húmus de minhoca
Irrad12	Filme de látex vulcanizado com radiação ionizante enterrado por doze meses em terra e húmus de minhoca
Irrad12t	Filme de látex vulcanizado com radiação ionizante enterrado por doze meses em apenas terra
Lecitina2	Filme de látex vulcanizado com radiação ionizante com ~1% em massa de lecitina de soja enterrado por dois meses em terra e húmus de minhoca
Lecitina10	Filme de látex vulcanizado com radiação ionizante com ~1% em massa de lecitina de soja enterrado por dez meses em terra e húmus de minhoca
Lecitina10t	Filme de látex vulcanizado com radiação ionizante com ~1% em massa de lecitina de soja enterrado por dez meses em apenas terra
Enxofre2	Filme de látex vulcanizado com enxofre enterrado por dois meses em terra e húmus de minhoca
Enxofre6	Filme de látex vulcanizado com enxofre enterrado por seis meses em terra e húmus de minhoca
NAO-Vulc	Filme de látex não vulcanizado enterrado por um mês em terra e húmus de minhoca

1. INTRODUÇÃO

A borracha natural (cis-1,4 poliisopreno) é sintetizada por mais de 2000 espécies de plantas, muitas pertencentes às *Euphorbiaceae* e também por alguns fungos, porém a maior quantidade de borracha natural ainda é extraída da árvore *Hevea Brasiliensis* e é usada na produção de pneus, luvas, etc¹. O processo de vulcanização de borracha foi descoberto casualmente por Charles Goodyear, em 1839, ao deixar cair enxofre em uma amostra de borracha que estava sendo aquecida. Com isso, foi descoberto um material mais resistente e elástico, cuja demanda se multiplicou no mundo todo. Uma das principais aplicações da borracha vulcanizada sempre foi em pneu de veículos rodoviários.

A biodegradabilidade é a suscetibilidade à decomposição e degradação por microorganismos. O fenômeno da biodegradabilidade da borracha natural por ataques microbióticos já tem sido estudado há algum tempo^{2,3}. Alguns trabalhos mostraram os efeitos de pré-tratamentos na biodegradabilidade da borracha quando atacada por diferentes tipos de bactérias. Algumas das bactérias que já foram estudadas em borracha foram *Gordonia* (Kb2, Kd2 e VH2), *Mycobacterium*, *Micromonospora* e *Pseudomonas*.

Durante as últimas décadas muitos estudos ligados à biodegradabilidade da borracha tentaram encontrar meios de protegê-la de agentes biológicos e poucos estudos focaram a biodegradabilidade da borracha sem a ação das substâncias antimicrobianas que são adicionadas pela indústria ao látex pelos mais diversos motivos. Estudos foram realizados⁶ utilizando-se amostras de látex de borracha natural com e sem tratamento em solventes. Nestas amostras foram incubadas bactérias por um período de 40 dias.

Resultados analíticos indicam que ocorre cisão de duplas ligações residuais da cadeia polimérica como passo inicial no processo de degradação como efeito de biodegradação⁵.

A biodegradabilidade de filmes reticulados de borracha natural é um assunto de notável importância tecnológica quando se pensa em produtos que possam participar do consumo cotidiano visando atender ao apelo ecológico de não agressão ao meio ambiente.

2. OBJETIVO

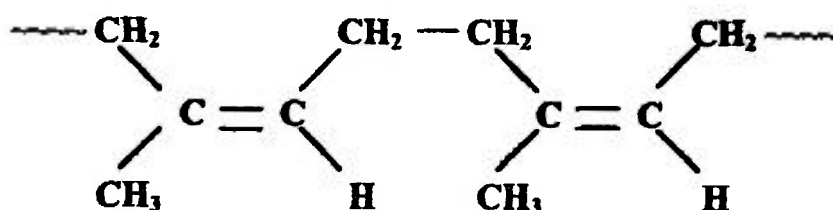
Este trabalho tem como objetivo estudar a degradabilidade de filmes de borracha de látex natural reticulado com radiação ionizante de fonte gama em comparação ao sistema de vulcanização tradicional com enxofre, tendo como agentes de degradação tempo, temperatura, presença de oxigênio e microorganismos presentes em compostagem.

3. REVISÃO DA LITERATURA

O látex é extraído diretamente da árvore *Hevea Brasiliensis* e tem uma concentração de borracha de 25 a 40% em peso. A variação se deve a fatores tais como o tipo de árvore, o método de extração, as condições do solo e a estação do ano. O látex não é utilizado em sua forma original devido ao seu alto teor de água e por ser muito vulnerável ao ataque de bactérias. É necessário preservá-lo e concentrá-lo para que no final ele apresente um teor de borracha de 60% ou maior.

3.1. Produção do Látex

O concentrado de látex é diferenciado pelo método de concentração e pelo tipo de conservante utilizado. Três métodos de concentração são empregados, centrifugação, evaporação e concentração; centrifugação é o método preferido e é utilizado em 95% das vezes⁷. A estrutura química do polímero cis-1,4 poliisopreno na forma coloidal é a seguinte:



3.2. Composição

A borracha no látex natural é o cis-1,4 poliisopreno, o hidrocarboneto de fórmula $(C_5H_8)_n$, onde n é da ordem de 10.000 e apresenta massa molar média de 600.000 a 950.000g/mol.

3.2.1. Fase Dispersa

A massa molar não pode ser determinada precisamente porque sempre existe uma porção de borracha que é insolúvel, a fração de gel. Esta fração aumenta constantemente assim que o látex é estocado, presumidamente devido a

processo similar de envelhecimento que ocorre na armazenagem da borracha seca. Após dois ou três meses de estocagem o endurecimento cessa e o teor de gel pode chegar a 50% em tolueno. A medição do teor de gel é dificultada pelo fato de ser dependente do solvente, o que sugere que a reticulação aparente não envolva ligações covalentes. Como resultado de endurecimento durante a armazenagem, a borracha no látex concentrado maduro tem uma viscosidade Mooney (ML₄) maior que 100 e uma plasticidade Wallace na faixa de 80-100. O aumento na dureza da borracha, entretanto, não produz nenhuma mudança compreensível das propriedades da formação de filmes de borracha.

3.2.2. Materiais Não Borrachosos no Soro

Os materiais não borrachosos no soro do concentrado de látex englobam uma grande variedade de espécies químicas. Os maiores constituintes conhecidos são proteínas e os produtos de sua decomposição, soluções de ácidos graxos e uma faixa de sais orgânicos e inorgânicos. As proteínas no soro concentrado maduro não têm sido identificadas especificamente, mas presume-se que sejam as mesmas que foram identificadas no soro concentrado fresco.

3.2.3. Materiais Não Borrachosos Absorvidos

Ainda na árvore, as partículas no látex natural possuem uma camada de absorção de um complexo de proteína-lipídio similar às membranas citoplasmáticas das células⁷. Como conseqüência da adição de amônia para conservar o concentrado de látex acredita-se que os materiais lipídicos sofram hidrólise lentamente, liberando soluções de ácidos graxos que por si só são absorvidas pela superfície das partículas. Presume-se que a absorção destas soluções contribua para o aumento espontâneo da estabilidade mecânica quando o concentrado tratado com amônia for estocado.

3.3. Propriedades Físico-Químicas e Características do Látex

Os concentrados de látex de borracha natural são materiais de alta especificidade e por meio de um acordo internacional foram estabelecidos limites

de aceitação fundamentados em suas propriedades básicas. Este acordo é exemplificado pelas especificações publicadas pela *International Standards Organization* (ISO) que são baseadas nas antigas especificações Americanas e Britânicas⁸⁻¹¹.

3.3.1. Propriedades Específicas

As propriedades de maior importância do látex para o usuário são: a concentração de borracha seca (DRC), concentração de materiais não borrachosos (NRS), o tempo de estabilidade mecânica (MST), o número de equivalente de ácidos graxos voláteis (VFA), o número de equivalente de hidróxido de potássio (KOH) e a alcalinidade.

3.3.2. Viscosidade

O látex natural, assim como outras dispersões com mais do que 25% (em volume) de fase dispersa, é um fluido não Newtoniano. Tais fluidos são aqueles para os quais a viscosidade, numa dada pressão e temperatura, é uma função do gradiente de velocidade. A viscosidade do látex diminui conforme aumenta a taxa de cisalhamento de maneira exponencial.

3.3.3. Tamanho de Partícula

As partículas de borracha no látex natural são polidispersas e têm uma grande faixa de diâmetro de 0,01 a 5,00 μm . O tamanho médio está normalmente entre 0,25 e 0,80 μm , dependendo do método utilizado para o cálculo da média. A maior parte das partículas no látex tem menos de 0,50 μm , porém a massa da borracha está diretamente ligada às partículas maiores que 0,60 μm de diâmetro.

A distribuição do tamanho das partículas do látex é um fator importante na determinação de suas características de viscosidade. Os produtores não podem alterar a distribuição do tamanho das partículas, porém, a técnica de espectroscopia de correlação de fótons permite uma determinação rápida do

tamanho das partículas e sua distribuição até mesmo para materiais altamente polidispersos⁷.

3.3.4. Condutividade

O látex natural apresenta condutividade elétrica mensurável devido aos sais dissolvidos em fase aquosa. Os valores de condutividade para os concentrados mais centrifugados vão de 3,0 a 5,0mS a 25°C^{13,14}, mas, concentrados a partir de centrifugações múltiplas normalmente exibem valores muito menores.

3.3.5. Concentração do látex

Desde que a densidade da borracha (0,93mg/m³) dispersa no látex seja menor que a densidade do soro (1,02mg/m³), as partículas de látex mover-se-ão para cima com o passar do tempo. A taxa de movimentação de uma partícula esférica suspensa sob gravidade é dada pela Lei de Stokes:

$$V = \frac{(d_1 - d_2)gx^2}{18\eta} \quad [1]$$

onde V é a velocidade da partícula, d_1 a densidade do soro, d_2 a densidade da partícula, x o diâmetro da partícula, g a aceleração da gravidade e η a viscosidade do soro.

O efeito da concentração é aparente no látex se ele for deixado em repouso por uma semana ou mais. O gradiente de concentração aumenta com o teor de borracha em direção à superfície. É essencial que o látex seja perfeitamente homogeneizado por agitação antes de ser testado e misturado, ou aparecerão inconsistências. A taxa de concentração, como é dada pela equação [1], é inversamente proporcional à viscosidade que depende da temperatura, entretanto o látex estocado a elevadas temperaturas aumenta a sua taxa de concentração. Se a viscosidade aumentar pelo frio ou pela adição de um agente de engrossamento solúvel em água ao látex, a taxa de concentração será reduzida.

3.4. Processos de Vulcanização

Os processos de vulcanização da borracha natural apresentados neste trabalho foram feitos de duas formas, com enxofre pelo método convencional e induzido por radiação como método alternativo.

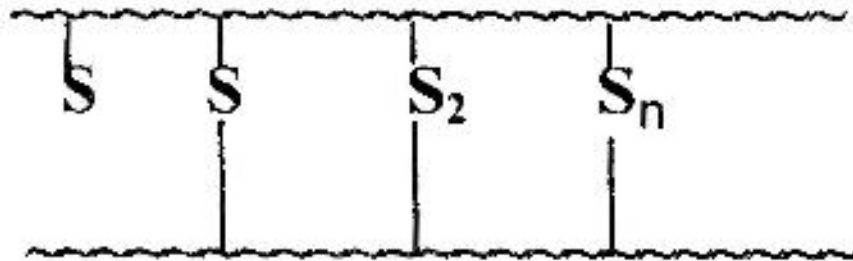
3.4.1. Processo de Vulcanização com Enxofre

O processo industrial de vulcanização da borracha natural mais comercial baseia-se na reação com enxofre, óxido de zinco e ditiocarbamatos como catalisadores. O ditiocarbamato pode provocar processos alérgicos em humanos, como constatado quando utilizado na manufatura de catéteres, luvas cirúrgicas, entre outros^{15,16}. A estabilização de formulações à base de borracha natural foram objeto de estudos na década de 90^{17,18}. A diferença fundamental na qualidade (estabilidade) do produto vulcanizado por esta técnica é o tipo de elastômero. No caso da borracha natural o contraste está na borracha defumada que possui derivados fenólicos provenientes do processo de defumação e que lhe agregam grande potencial antioxidante devido a sua ação como capturadores de radicais livres. Para a borracha comum, obtida a partir da coacervação que envolve a coalescência das partículas do látex, os sistemas protetivos empregados nas formulações são antioxidantes sintéticos, amínicos ou fenólicos, que vão determinar muitas vezes o tempo de vida do produto.

Problemas de toxicidade de agentes vulcanizantes podem ser atenuados utilizando-se a radiação como método de vulcanização da borracha natural ou para reticular a borracha a partir do látex⁶. Entretanto, a radiação tem sido pouco difundida, muitas vezes, devido ao custo e baixa rentabilidade do processo. Uma técnica importante, comum ao processo é o uso de sensibilizadores para a reação de polimerização a fim de aumentar o grau de ligações cruzadas. Os sensibilizadores mais usados em todos os processos são os monômeros derivados do ácido acrílico. Estudos concluem que bons resultados da fabricação por radiação são obtidos com a presença de pequena quantidade de 2-hexilacrilato de etila (2EHA), usada como sensibilizador junto com CCl_4 ¹⁹.

As moléculas da borracha são ligadas, na vulcanização com enxofre, por pontes de enxofre. As ligações produzidas são do tipo mono, dissulfídricas e

polissulfídricas. A formação de grupos cíclicos é evitada, pois como são mais facilmente rompidas em temperaturas mais baixas estão sujeitas a sucessivas transformações à medida que a borracha envelhece, promovendo assim alteração de suas propriedades mecânicas. A seguir é mostrada uma proposição do retículo vulcanizado:



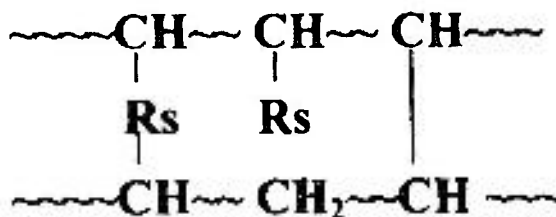
3.4.2. Processo de Vulcanização Induzido por Radiação

O látex de borracha natural reticula quando submetido à radiação ionizante sendo um processo alternativo para a vulcanização do látex sem a utilização de enxofre. Considera-se o processo de radiação uma tecnologia limpa, pela ausência de agentes catalisadores muitas vezes insalubres. Este é um método de reticular o cis-1,4 poliisopreno por meio de radicais formados na interação da radiação ionizante com o látex^{20,21}. A radiação ionizante provoca formação de macroradicais do cis-1,4 poliisopreno, que se combinam principalmente na formação de ligação química C-C. Ocorre também a reticulação indireta pela reatividade de radicais produzidos pela radiólise da água, portanto a reticulação da borracha seca é diferente daquela da borracha em emulsão. Foram comparados os retículos obtidos por meio de radiação de fonte gama e de feixe de elétrons descrevendo-se a influência de substâncias inibidoras de radicais, como proteínas e antioxidantes, na dose de vulcanização (dose de irradiação correspondente ao efeito de máxima resistência à tração de ruptura). Devido à alta taxa de dose na reticulação com feixe de elétrons a ação de estabilizantes (proteínas ou AO) torna-se ineficiente favorecendo a reatividade dos radicais na formação de novas ligações. Na ausência de radiosensibilizador a irradiação por feixe de elétrons mostrou-se melhor que a irradiação por raios gama, observando-se o inverso na presença de sensibilizador.

Os produtos obtidos por este processo não causam problemas ambientais ou toxicológicos, porque não possuem enxofre, óxido de zinco, nem nitrosaminas (que produzem poluentes quando incinerados) podendo ser aplicados na fabricação de suprimentos médicos, produtos que ficam em contato com alimentos e brinquedos que não fazem mal à criança se colocados na boca. Além disso, possuem alta transparência e maciez, podendo ser aplicados em medicina na forma de drenos, luvas, catéteres, entre outros^{20,21}.

A reticulação polimérica induzida pela radiação ionizante à temperatura ambiente ocorre tanto na ausência como na presença de radiosensibilizadores. Entretanto, na presença de Acrilato de n-butila / KOH / Hidroperóxido de terc-butila (An-B / KOH / HP-t-B) diminui a dose de vulcanização de um fator maior que vinte quando a vulcanização é induzida por raios gama e de um fator quatro quando é induzida por feixe de elétrons²².

A molécula do látex vulcanizado com radiação ionizante é mostrada a seguir, onde Rs é o radiosensibilizador:



Outras técnicas desenvolvidas no IPEN como a vulcanização por irradiação por EB (*electron beam*) – feixe de elétrons, além de ter um custo mais baixo apresenta praticamente os mesmos resultados da irradiação com raios gama^{23,24}.

O IPEN desenvolveu o processo de beneficiamento do látex induzido com radiação ionizante (GAMATEX) visando à fabricação industrial de artefatos, tais como luvas cirúrgicas, tubos hospitalares, catéteres e outros. Foi otimizado o processo de fabricação de luvas cirúrgicas mostrando-se que um par de luvas cirúrgicas é 17% mais barato que o obtido pelo processo convencional. Fez-se uma avaliação toxicológica comparativa de filmes de borracha natural obtidos por ambos os processos de vulcanização. Os ensaios "*in vitro*" e "*in vivo*" mostraram que o processo alternativo promove menores efeitos toxicológicos. Destacam-se dois projetos do IPEN nesta área. Um cujo objetivo é fabricar tubos hospitalares por extrusão ou injeção a baixas temperaturas, barateando o processo. O outro

visa obter um material com características de simulador de tecido, utilizado em pacientes com tumores superficiais que necessitam da radioterapia. A vantagem é a facilidade e o baixo custo para moldar superfícies irregulares por esta técnica²⁵.

Estas tecnologias, portanto, têm sido de grande valia nos estudos de reticulação e em seus processos para obtenção de produtos. Uma questão pode ser colocada com respeito ao emprego de látex irradiado na tecnologia de produtos biodegradáveis, como será a estabilidade de retículos e como acelerar sua integração na natureza. Para isso é interessante realizar um estudo de biodegradação a partir de filmes de borracha natural com a finalidade de estender as tecnologias para produtos eco-sustentáveis.

3.5. Processo de Degradação da Borracha Natural Reticulada

A degradação, muitas vezes considerada como envelhecimento, de um produto a base de borracha natural é provocada por inúmeros fatores e refere-se à perda de propriedades ou características físicas, químicas e mecânicas. Em sua maioria os efeitos são provenientes das próprias condições ambientais às quais se expõe o produto: ação de calor, da luz, do ozônio, da umidade, de agentes químicos e biológicos e mesmo a ação mecânica das condições de solicitação em serviço. São também relevantes os fatores de instabilidade inerentes à própria formulação como: grau de reticulação, ausência ou excesso de estabilizantes.

A oxidação de polímeros comerciais²⁶ e elastômeros insaturados ativada por calor e luz foi objeto de intensa investigação de interesse científico. Citam-se estudos importantes com elastômeros como cis-1,4 poliisopreno^{27,28} e polibutadieno²⁹⁻³¹ que são amplamente empregados nas formulações técnicas de produtos vulcanizados nos quais, após a reticulação com enxofre, permanece significativo grau de insaturação nas cadeias principais do polímero.

A oxidação de um elastômero insaturado é um processo catalisado por radicais livres. Desde meados do século XIX, a indústria emprega a mastigação (seqüência de repasse de placas de borracha em misturador) em presença de ar como processo de plastificação. A queda de viscosidade assim obtida possibilita a agregação dos outros componentes da formulação e atende aos parâmetros de processabilidade. Pela degradação provocada mecanicamente ocorre uma diminuição da massa molecular médio do elastômero em função do tempo de

mastigação nos processos de mistura dos ingredientes de uma formulação à base de borracha³².

Há registro do começo deste século da ocorrência de oxidação de borracha natural iniciada por efeito de radiação ultravioleta e são intensamente investigados os efeitos da luz ambiental neste elastômero. O que se registra é que, no processo mecânico, ocorre cisão homolítica do cis-1,4 poliisopreno formando radicais alílicos a partir da cadeia principal³³ e, na oxidação foto iniciada, ocorre também formação de radicais alílicos secundários e terciários como constatado pela técnica de ressonância de spin eletrônico (ESR)³⁴.

Morand³⁵, a respeito da oxidação térmica da borracha natural descreveu a formação de produtos de baixa massa molecular após processo de termólise evidenciando que, quanto ao mecanismo de propagação, a reação térmica é semelhante à fotodegradação.

Estudos de superfície de compostos de borracha natural registram³⁶ efeitos da degradação térmica provocada por calor a diversas temperaturas sob efeito ou não da radiação ultravioleta. Pela técnica de XPS (espectroscopia fotoeletrônica de raio X) foram observados sinais que indicam a formação de ligações C-O de álcool, éter e de C=O de grupos carbonila. Em condições mais severas foi observada a formação significativa de grupos carboxila. São registrados em termos quantitativos o aumento do percentual atômico de oxigênio na superfície em forma de ligações C-O e o decaimento do percentual atômico de carbono na superfície em função do tempo de exposição, apenas térmica e térmica com irradiação ultravioleta, enfatizando que, em geral, a absorção de oxigênio é mais pronunciada na condição fototermodegradativa em comparação à condição termodegradativa.

A degradação se processa inicialmente com a formação de macroradicais alílicos ($P\cdot$) que podem reagir com oxigênio (O_2) formando peroxiradicais ($POO\cdot$). Os peroxiradicais reagem com macromoléculas do elastômero abstraindo hidrogênio e formando hidroperóxido ($POOH$) e outro macroradical alílico, o que sugere a autocatálise³⁷.

Estudos de fotodegradação de vulcanizados³⁸ de borracha natural no intervalo de 300-500nm demonstraram a sensibilidade da borracha natural à radiação na faixa UV/visível. Foi registrado que compostos vulcanizados a partir de enxofre

podem ser degradados por irradiação entre 400-500nm e que são observadas reações de cisão de ligações S-S, C-H e C-C, por irradiação entre 340-400nm³⁹.

Em trabalhos posteriores⁴⁰ foi observada, a partir de medidas de densidade do retículo de vulcanização em presença de enxofre, de formulação de laboratório a ocorrência de reações de cisão de ligação S-S de polissulfetos, acompanhada de cisão C-C entre 400-600nm, concluindo que o composto vulcanizado de cis-1,4 poliisopreno com enxofre é degradado na faixa da luz visível (>430nm).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O látex irradiado utilizado neste trabalho é proveniente da Malásia, com concentração de 60% de borracha seca e alto teor de amônia. Possui teor de sólidos totais de 61,3%. O látex foi obtido a partir da proporção 1,0:0,2 de látex:água adicionando-se KOH (10%) em um teor de 1%. Após agitação de 1 hora foi adicionado 1% de sensibilizador (acrilato de n- butila). A solução assim obtida foi filtrada e enviada para irradiação com fonte gama (^{60}Co) para uma dose de irradiação de 15kGy. As soluções empregadas foram irradiadas na Empresa Brasileira de Radiações (Embrarad). O látex pré-vulcanizado foi preparado com um aditivo pré-vulcanizante da empresa Enro Industrial Ltda, chamado VULCATEX C 2218, tendo utilizados 20g do produto para cada Kg de látex. Este aditivo é uma mistura de agentes de vulcanização e dos ativadores (acelerantes de vulcanização). A sua composição guarda sigilo industrial, porém os agentes comumente utilizados são: óxido de zinco (ZnO), enxofre (S_8), dissulfeto de tetrametilurama (TMTD), 2,2-ditiomercaptobenzotiazol-sulfenamida (MBTS), N-oxidietilenobenzotiazol-2-sulfenamida (MBS), ciclohexilbenzotiazol-sulfenamida (CBS), 4,4'-ditiodimorfolina (DTDM) e N-oxidietilenotiocarbamila-N-oxidietileno-sulfenamida (OTOS)^{7,41}.

4.1. Preparação dos filmes de borracha a partir de látex irradiado

O látex irradiado foi filtrado por meio de um tecido fino (meia de seda) para remoção de partes sólidas existentes. Foram moldadas bandejas pequenas de polietileno de alta densidade (PEAD) em laboratório a 140°C nas dimensões de 8,0 x 13,5 x 0,5 cm³. Os filmes foram obtidos por processo de derrame da emulsão de látex irradiado filtrado sobre as bandejas de PEAD. Algumas amostras foram preparadas em molde de vidro nas dimensões de 20,0 x 20,0 x 0,2 cm³. Após o derrame o material é deixado por 24h à temperatura ambiente com o que se obtém os filmes sólidos de borracha vulcanizada (reticulada).

4.2. Preparação dos filmes de borracha a partir de látex irradiado com lecitina de soja

O látex irradiado depois de filtrado foi submetido a aquecimento a 50°C sob agitação constante para que nele fosse emulsionada a quantidade de 1% de lecitina de soja em massa. O tempo de agitação foi de cerca de 30 minutos, tempo suficiente para homogeneizar toda a lecitina de soja no látex irradiado filtrado. Os filmes foram obtidos, da mesma forma que para o látex irradiado sem lecitina, em bandejas de polietileno de 8,0 x 13,5 x 0,5 cm³ por 24h à temperatura ambiente. Porém, não puderam ser obtidos nos moldes de vidro, já que a espessura dos filmes conformados nestes moldes é muito fina para este tipo de látex, deixando o filme aderido o que dificulta o desmoldamento e, portanto, inviabiliza a sua utilização.

4.3. Preparação dos filmes de borracha a partir de látex vulcanizado com enxofre

Os filmes foram obtidos por processo de derrame do látex vulcanizado com enxofre, segundo o mesmo procedimento estabelecido para o látex irradiado no item 4.1.

4.4. Ensaio de Envelhecimento

Foram feitos ensaios de envelhecimento acelerado por exposição a raios ultravioleta e envelhecimento normal em compostagem para avaliação do comportamento dos diferentes tipos de látex.

4.4.1. Ensaio de Envelhecimento Acelerado

O ensaio de envelhecimento acelerado por exposição a raios ultravioleta desencadeia um processo físico fotoquímico que tem como resultado a perda de massa das amostras. As amostras, filmes de látex irradiado e látex irradiado com ~1% de lecitina de soja em massa, de dimensões 8,0 x 13,5 x 0,5 cm³, foram fixadas em plaquetas de alumínio. Em seguida, elas foram colocadas sob exposição a raios ultravioleta no equipamento *Accelerated Weathering Test (Q-U-*

V), usando lâmpada *Ultraviolet Lamp UVA 340* e começou-se a contar as horas do ensaio, cuja correlação com o tempo real está descrita na tabela 1. O peso do material foi medido conforme este foi sendo degradado.

Tabela 1 – Valores de exposição ao ultravioleta no ensaio Q-U-V

Tempo de Exposição (h)	Período Equivalente
2000	3 anos
1500	2 anos
1000	1 ano
500	9 meses
240	6 meses
120	3 meses

4.4.2. Ensaio de Envelhecimento Normal

Foram utilizadas cinco jardineiras (vasos compridos) de 60cm de comprimento por 20cm de largura com furos na base. Em uma jardineira colocou-se apenas terra comum com 50% de carbono, segundo resultado de análise elementar. Em quatro jardineiras colocou-se uma mistura homogênea e de mesmas proporções de terra comum e húmus de minhoca (%C > 50%). Na primeira jardineira (apenas com terra), foram enterrados cinco filmes de látex irradiado (Irrad) e um filme de látex irradiado com 1% de lecitina de soja (Lecitina), na segunda jardineira, foram enterrados mais cinco filmes Irrad e mais um filme Lecitina, na terceira jardineira, foram enterrados um filme Lecitina e um filme de látex vulcanizado com enxofre (Enxofre), na quarta jardineira, foram enterrados mais cinco filmes Irrad e mais um filme Lecitina e, na última jardineira, foram enterrados um filme Lecitina e um filme Enxofre. A cada período de trinta dias os filmes foram pesados. O período total do experimento foi de doze meses para os filmes Irrad, dez meses para os filmes Lecitina e seis meses para os filmes Enxofre. Esquema resumido da configuração das jardineiras:

- 5 jardineiras de 60cm com furos na base
 - i. A jardineira 1 continha apenas terra comum

ii. As 4 outras jardineiras continham terra e húmus de minhoca em uma mistura homogênea

- Jardineira 1: 5 filmes Irrad e 1 filme Lecitina
- Jardineira 2: 5 filmes Irrad e 1 filme Lecitina
- Jardineira 3: 1 filme Enxofre e 1 filme Lecitina
- Jardineira 4: 5 filmes Irrad e 1 filme Lecitina
- Jardineira 5: 1 filme Enxofre e 1 filme Lecitina

4.5. Ensaio de Resistência à Tração na Ruptura

O ensaio foi realizado conforme a norma ASTM D412/92¹². Para a série de látex irradiado e látex irradiado envelhecido em terra com húmus de minhoca utilizou-se um dinamômetro universal de ensaio Instron tipo 4400R com capacidade para 10 toneladas, foi utilizada célula de carga de 50kg e garras específicas para ensaios com polímeros. Foram feitos corpos de prova para tração uniaxial de geometria tipo C. O ensaio foi realizado com uma velocidade de afastamento das garras de 500mm/min a temperatura de aproximadamente 25°C.

4.5.1. Preparação dos Corpos de Prova

Foram cortados quatro corpos de prova para tração uniaxial de geometria tipo C de cada filme com uma faca de 3,76 x 30mm², como mostrado na figura 1. A espessura foi calculada como a média de três determinações, uma efetuada na região central e duas nas extremidades do corpo de prova. Utilizou-se um micrômetro vertical graduado em 0,01mm da Mitutoyo para medição das espessuras e os corpos de prova que apresentaram diferença entre as três medidas de espessura superior ao limite máximo de variação de 0,25mm foram descartados.



Figura 1 – Corpo de prova para tração uniaxial de geometria tipo C

4.5.2. Procedimento Experimental

Os corpos de prova foram submetidos a uma força de tração até à ruptura. Os valores da RT na ruptura, em MPa, foram calculados conforme a equação [2]⁶:

$$RT = \frac{9,807 \times F}{E \times L} \quad [2]$$

Onde F é a força aplicada para romper o corpo de prova em Kgf, E é a espessura do corpo de prova em mm e L é a largura do corpo de prova na região de ensaio em mm, que é a mesma que a do cunho da faca (3,76mm).

4.6. Ensaio de Intumescimento e Fração de Gel

Os ensaios de intumescimento e fração de gel foram feitos baseados na norma ASTM D3616/82⁵¹. Para o ensaio foram pesados aproximadamente 200mg de cada amostra, as amostras foram imersas em cerca de 50mL de tolueno e deixadas em repouso entre 24 e 48h. Após este período as amostras foram pesadas ainda intumescidas com o solvente, esta medida foi usada para o cálculo do intumescimento das amostras. Em seguida as amostras foram colocadas para secar em estufa a vácuo (500mmHg) a 50°C, no mínimo de 40h para eliminação total do solvente. As amostras foram pesadas até apresentarem peso constante,

esta massa foi considerada para fins de cálculo da fração de gel das amostras, ou seja, a fração das amostras insolúvel em tolueno. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

4.7. Microbiota Fúngica

Foi feita a microbiota fúngica de filmes enterrados (irradiados com e sem lecitina de soja e vulcanizados com enxofre) para a identificação dos microorganismos mais comuns que se desenvolveram nos filmes. Foi diluído 1g do produto em 9mL de solução salina 0,85% esterilizada, obtendo-se, assim, a diluição de aproximadamente 10^{-1} g/mL. A partir desta, foram preparadas diluições decimais e sucessivas até 10^{-6} g/mL, empregando-se o mesmo diluente. Foi depositado 0,1mL de cada diluição na superfície de placas de Petri contendo de 10 a 15mL de Meio Agar Sabouraud. As placas foram incubadas a 25°C por 10 dias. Todas as amostras foram processadas em duplicata.

Terminado o período de incubação, foi feita a contagem das colônias multiplicando-se o número obtido pelo fator de diluição, a fim de se obter o número de unidades formadoras de colônia por grama do substrato⁴⁴. Os fungos foram classificados em nível de gênero de acordo com a literatura⁴⁵⁻⁴⁹.

4.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a obtenção de imagens da microestrutura das amostras durante e após a parte experimental deste trabalho foram feitas micrografias em microscópio eletrônico de varredura (MEV) Phillips XL30 com resolução de imagem de até 40000 vezes. As amostras deste trabalho foram embutidas, o embutimento das amostras pode ser feito por meio de resina ou baquelite. As amostras de materiais que não conduzem naturalmente eletricidade ou calor (como as amostras de látex deste trabalho) podem causar problemas no MEV, por isso são recobertas por uma fina camada condutora de carbono sobre sua superfície (deposição feita em uma evaporadora). Com isso elimina-se o efeito de carregamento e do dano devido ao feixe eletrônico bem como aumenta a intensidade do sinal proveniente dos elétrons secundários da superfície da amostra. A observação em MEV foi

necessária para acompanhamento da degradabilidade na superfície das amostras e para a observação do crescimento de microorganismos.

4.9. Análise de espectroscopia no infravermelho (FTIR)

As análises de espectroscopia no infravermelho foram feitas para identificação estrutural pela atribuição de grupos funcionais. As amostras foram imersas em benzeno por 24h para que fosse extraída a sua parte solúvel, após este período a parte insolúvel (fração de gel) foi removida e o solvente foi evaporado a 50°C. A parte extraída restante foi então levemente umedecida com clorofórmio e depositada sobre cristal de KBr, formando um filme para que fosse feita a análise. O aparelho usado foi o Nexus 670 FTIR Thermo Nicolet, que está localizado no IPEN/CNEN-SP, laboratório da Coordenadoria de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM).

4.10. Análise Térmica (TG e DSC)

A análise térmica é uma ferramenta adequada para se verificar a resistência de amostras dos filmes à decomposição térmica. Possibilita avaliar a estabilidade térmica sob atmosfera não reativa (N_2) e a resistência a termo-oxidação (O_2) dos compostos observando-se a perda de massa destes por análise termogravimétrica (TG). A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada para observar transições entálpicas decorrentes do aquecimento das amostras^{42,43}, e assim como a TG foi feita sob atmosfera inerte (N_2) e oxidativa (O_2).

Os programas de aquecimento utilizados na TG foram: a) atmosfera de N_2 com aquecimento de 25 a 650°C a velocidade de aquecimento de 10°C/min e tempo total de aquecimento de 62,5 minutos, b) atmosfera de O_2 com aquecimento de 25 a 650°C a velocidade de aquecimento de 10°C/min e tempo total de aquecimento também de 62,5 minutos. Em ambos os casos foram utilizados 10mg de amostra para cada ensaio e cápsula de alumina de 70 μ L. Foi utilizado o sistema de Análise Térmica Mettler-Toledo, TGA/SDTA851e com programa de análise *Stare Software* versão 4.20.

Os programas de aquecimento utilizados no DSC foram: a) atmosfera de N₂ com aquecimento de -50 a 300°C a velocidade de aquecimento de 10°C/min e tempo total de aquecimento de 35 minutos, b) atmosfera de O₂ com aquecimento de -50 a 300°C a velocidade de aquecimento de 10°C/min e tempo total de aquecimento também de 35 minutos. Em ambos os casos foram utilizados 10mg de amostra para cada ensaio e cápsula de alumínio de 40μL. Foi utilizado o sistema de Análise Térmica Mettler-Toledo, DSC822e com programa de análise *Stare Software* versão 4.20.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Ensaio de Envelhecimento

5.1.1. Ensaio de Envelhecimento Acelerado

Nas tabelas 2 e 3 pode-se observar que é significativa a perda de massa ocorrida nos filmes em que foi adicionada lecitina de soja, mesmo em quantidade pequena, de ~1%. Os filmes com e sem lecitina de soja mostraram resistência diferente, sendo os filmes com lecitina quebradiços ao simples manuseio e menos pegajosos que os filmes de látex puro, o que leva a concluir que a lecitina, mesmo em pequenas quantidades, interfere na reação de reticulação do látex e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas do filme.

Tabela 2 – Envelhecimento acelerado para amostras de látex irradiado

Tempo (h)	Peso (g)	% de perda
0	15,14	0
120	14,85	1,92
240	13,78	8,98

Tabela 3 – Envelhecimento acelerado para amostras de látex irradiado com ~1% de lecitina de soja

Tempo (h)	Peso (g)	% de perda
0	13,98	0
120	12,08	13,59
240	10,90	22,03

5.1.2. Ensaio de Envelhecimento Normal

As tabelas 4, 5 e 6 mostram os resultados dos filmes de látex irradiado (Irrad12t, Irrad12a e Irrad12b), látex irradiado com ~1% de lecitina de soja (Lecitina10t, Lecitina10a, Lecitina10b, Lecitina10c e Lecitina10d) e látex vulcanizado com enxofre (Enxofre6a e Enxofre6b), respectivamente. Dentre os

filmes que perderam quantidades razoáveis de massa, destacam-se os filmes Irrad12t e Lecitina10t, os únicos enterrados em vasos com apenas terra, todos os outros filmes foram enterrados em vasos com terra e húmus de minhoca. Estes filmes apresentaram as maiores perdas dentro de sua categoria, 55,7% e 69,9%, respectivamente, contrastando com perdas de 16,3% e 30,6% dos outros filmes enterrados em vasos com terra e húmus de minhoca. Portanto, a terra comum e a terra com húmus de minhoca são bons meios de degradação para o látex irradiado, com ou sem lecitina de soja.

Tabela 4 – Envelhecimento normal para amostras de látex irradiado enterradas

Mês	Irrad 12t (g)	% de perda	Irrad 12a (g)	% de perda	Irrad 12b (g)	% de perda
0	15,05	0,0	18,02	0,0	13,15	0,0
1	14,72	2,2	17,67	1,9	12,90	1,9
2	13,86	7,9	17,64	2,1	11,88	9,7
5	13,10	13,0	17,45	3,2	11,57	12,0
6	11,04	26,6	14,76	18,1	10,11	23,1
8	13,01	13,6	18,22	-1,1	11,01	16,3
11	8,39	44,3	15,88	11,9	9,16	30,3
12	6,67	55,7	15,08	16,3	1,88	9,7

Tabela 5 – Envelhecimento normal para amostras de látex irradiado com ~1% lecitina enterradas

Mês	Lecitina 10t (g)	% de perda	Lecitina 10a (g)	% de perda	Lecitina 10b (g)	% de perda	Lecitina 10c (g)	% de perda	Lecitina 10d (g)	% de perda
2	12,65	0,0	11,12	0,0	10,69	0,0	11,62	0,0	12,96	0,0
5	12,40	2,0	24,68	-121,9	24,31	-127,4	20,68	-78,0	32,50	-150,8
6	10,76	14,9	9,98	10,3	9,56	10,6	9,19	20,9	12,90	0,5
8	8,54	32,5	21,12	-89,9	23,93	-123,9	13,43	-15,6	34,29	-164,6
11	5,07	59,9	15,95	-43,4	11,77	-10,1	16,24	-39,8	24,93	-92,4
12	3,81	69,9	7,72	30,6	9,65	9,7	8,12	30,1	13,87	-7,0

Tabela 6 – Envelhecimento normal para amostras de látex vulcanizado com enxofre enterradas

Mês	Enxofre 6a (g)	% de perda	Enxofre 6b (g)	% de perda
6	10,31	0,0	10,73	0,0
7	9,88	4,2	10,26	4,4
8	9,98	3,2	10,32	3,8
9	9,83	4,7	10,26	4,4
10	9,87	4,3	10,33	3,7
11	9,48	8,1	10,18	5,1
12	9,27	10,1	9,93	7,5

Pode-se observar ainda que muitos filmes aumentaram de massa em vez de diminuir de uns meses para outros, chegando ao máximo no filme Lecitina10d que ficou praticamente todo o tempo do experimento bem acima do peso inicial, fato que pode-se atribuir à presença de umidade, retenção de materiais voláteis e produtos de decomposição dos fungos nestes filmes. Os filmes com maior ganho de massa são aqueles enterrados em terra com húmus de minhoca, ou seja, os que apresentaram a maior contagem de fungos na análise da microbiota fúngica.

5.2. Ensaio de Resistência à Tração na Ruptura

Observando os gráficos feitos a partir dos dados dos ensaios de tração para as amostras de látex irradiado, com e sem fungos (as com fungos foram enterradas por doze meses e as sem fungos não foram enterradas), pode-se observar que as amostras sem fungos resistem a uma tensão máxima de ruptura entre 10 e 13MPa com uma deformação acima de 4900%, apenas uma amostra ficou abaixo disto como pode-se observar na figura 2.

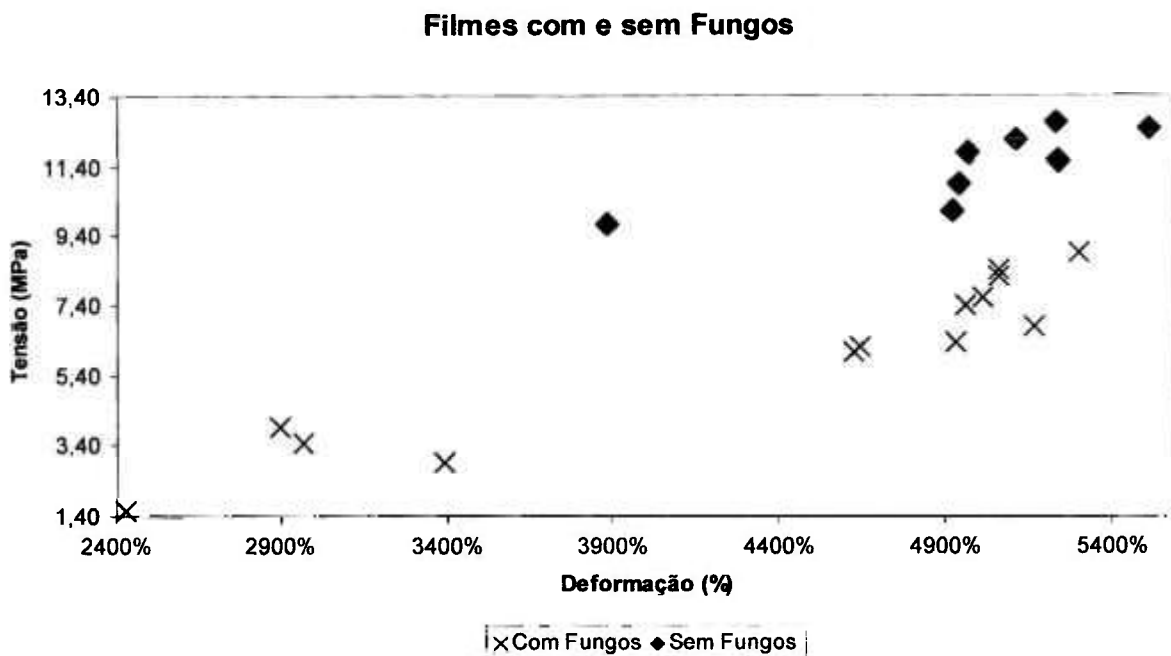


Figura 2 – Gráfico de tensão aplicada versus deformação dos corpos de prova para filmes com e sem fungos

As amostras com fungos, enterradas por doze meses em vasos com terra e húmus de minhoca, resistiram menos ao teste de tração, suportando a maioria das amostras uma tensão máxima de ruptura entre 6,0 e 9,0MPa, sendo que algumas ficaram bem abaixo disto como pode-se observar na figura 2 (entre 1,4 e 4,0MPa). Além disso, embora a deformação a que as amostras resistiram não tenha sido muito inferior às amostras sem fungos pode-se observar que os valores de algumas amostras foram mais baixos (entre 2400 e 3400%) do que os valores obtidos para as amostras sem fungos (~3900%).

A comparação entre a resistência à tração na ruptura de filmes de látex irradiado e vulcanizado com enxofre já foi feita por outros autores⁶, cujo trabalho mostrou uma equivalência na resistência física nos filmes novos obtidos dos dois látex (desde que dose de irradiação utilizada no látex seja de 12kGy).

5.3. Ensaio de Intumescimento e Fração de Gel

A tabela 7 mostra os resultados dos ensaios de intumescimento e fração de gel feitos para amostras de filmes de látex novos e de filmes de látex depois de enterrados.

Tabela 7 – Intumescimento e Fração de Gel para amostras de látex

Amostra	Intumescimento (%)	Fração de Gel (%)
IR-novo	733 ± 0	94,6 ± 1,8
L-novo	625 ± 54	95,9 ± 1,2
S-novo	401 ± 0	97,6 ± 0,9
Irrad12t	679 ± 3	94,7 ± 0,4
Lecitina10	531 ± 24	84,0 ± 0,8
Enxofre6	460 ± 67	98,3 ± 0,5

A vulcanização do látex de borracha natural com enxofre resulta em um diferente tipo de reticulação em comparação com a vulcanização com radiação ionizante, como apresentado na revisão da literatura deste trabalho. O retículo formado neste tipo de vulcanização é mais fechado⁷, permitindo assim um menor intumescimento em relação à estrutura de retículo com radiação ionizante, isto justifica o fato do grau de intumescimento para as amostras de látex irradiado ter sido maior. A lecitina de soja, quando adicionada ao látex irradiado, provavelmente influencia no mecanismo de formação da rede tridimensional diminuindo a densidade do retículo formado nas macromoléculas. Com isso as cadeias ficam mais independentes entre si diminuindo a sua capacidade para acumular solvente no intumescimento, fato que justifica as amostras com lecitina terem intumescido menos que as irradiadas sem lecitina.

As amostras de látex irradiado que foram enterradas sofreram degradação por cisão de cadeias poliméricas, como é característico para o poliisopreno⁷, cujo efeito prático nestes ensaios é o mesmo da adição de lecitina, ou seja, uma diminuição da densidade de retículo formado pelas macromoléculas do poliisopreno. Assim, ambas as amostras de látex irradiado depois de enterradas acumularam menos solvente do que quando novas. A amostra com lecitina, que

foi a única a aumentar de peso durante o ensaio de envelhecimento normal, provavelmente obteve esta massa adicional como fruto de acúmulo de material orgânico proveniente do solo ou de produtos de decomposição de microorganismos, já que o seu resultado de fração de gel foi significativamente menor do que o obtido para as amostras novas.

Para as amostras vulcanizadas com enxofre, nitidamente o tempo máximo em que ficaram enterradas não foi suficiente para que houvesse degradação significativa por cisão de cadeias poliméricas, já que os resultados da amostra nova e da enterrada se assemelham muito.

5.4. Microbiota Fúngica

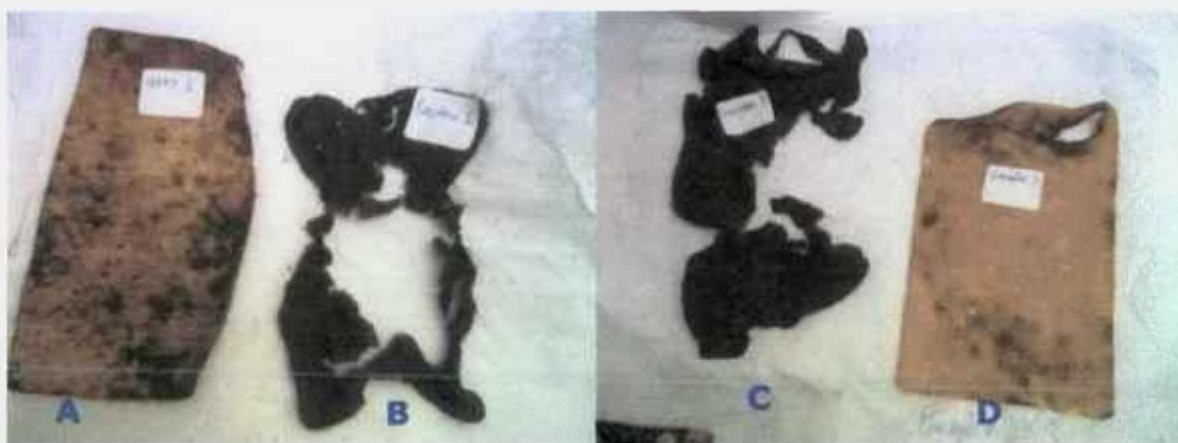


Figura 3 – Filmes enviados para o ensaio de microbiota fúngica. A) Irrad12t, B) Lecitina10t, C) Lecitina10 e D) Enxofre6

A tabela 8 mostra os resultados da microbiota fúngica feitos nos filmes ilustrados na figura 3. O fungo *Cladosporium spp.* estava presente em alta quantidade em todas as amostras, o que significa que este fungo produz degradação tanto em borracha de látex vulcanizado com irradiação quanto com enxofre. Há outros estudos sobre a ação deste fungo em borracha vulcanizada na literatura⁵⁰ onde este fungo também foi encontrado, assim como outros, presentes neste trabalho. Os filmes Irrad12t apresentaram os mesmos fungos e em contagens semelhantes ao filme Lecitina10t. O filme Lecitina10 apresentou as maiores contagens de fungos de todos os filmes e também foi o único a apresentar o fungo *Mucor spp.* o que sugere que os vasos com terra e húmus de minhoca são um ambiente mais favorável ao aparecimento de fungos.

O filme Enxofre6 embora tenha apresentado apenas um tipo de fungo apresentou uma contagem relativamente alta deste fungo, que embora mais baixa que a do filme Lecitina10 foi mais alta que a dos dois filmes enterrados em vasos com apenas terra (Irrad12t e Lecitina10t) o que ratifica nossa hipótese anterior de que este tipo de vaso propicia um melhor ambiente para a propagação de fungos.

Tabela 8 – Fungos identificados na microbiota fúngica e suas contagens

Amostra	Fungo
Irrad12t	<i>Fusarium spp.</i> - $4 * 10^2$
	<i>Cladosporium spp.</i> - $12 * 10^2$
	<i>Thricoderma spp.</i> - $1 * 10^2$
Lecitina10t	<i>Fusarium spp.</i> - $6 * 10^2$
	<i>Cladosporium spp.</i> - $9 * 10^2$
	<i>Thricoderma spp.</i> - $1 * 10^2$
Lecitina10	<i>Fusarium spp.</i> - $10 * 10^2$
	<i>Cladosporium spp.</i> - $254 * 10^2$
	<i>Mucor spp.</i> - $1 * 10^2$
Enxofre6	<i>Cladosporium spp.</i> - $59 * 10^2$

5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Utilizando a microscopia eletrônica de varredura, figuras 4 e 6, pode-se comparar um filme novo (IR-novo) com outros filmes enterrados por vários meses. As amostras da figura 4 foram enterradas por 2 meses (B, C e D), enquanto que as da figura 6 são amostras idênticas às da figura 4 enterradas de 6 a 12 meses (B, C e D) e uma amostra nova (A). Na figura 5 observa-se uma amostra de látex não vulcanizado (NAO-vulc) enterrada por 1 mês para demonstrar como o látex natural é facilmente degradado.

Comparando a amostra Irrad2 (4B) com a Irrad12t (6B) é possível notar que a ação dos microorganismos na amostra enterrada por menos tempo, embora seja visível, não altera o seu relevo tanto quanto àquela que foi enterrada por mais tempo, esta com cavidades profundas em sua superfície causadas pela ação destes microorganismos. Comparação semelhante pode ser feita entre as amostras Lecitina2 e Lecitina10. Porém, as amostras Enxofre2 e Enxofre6 estão

praticamente com a mesma aparência e se mostram muito mais resistentes à ação de microorganismos que as demais amostras enterradas.

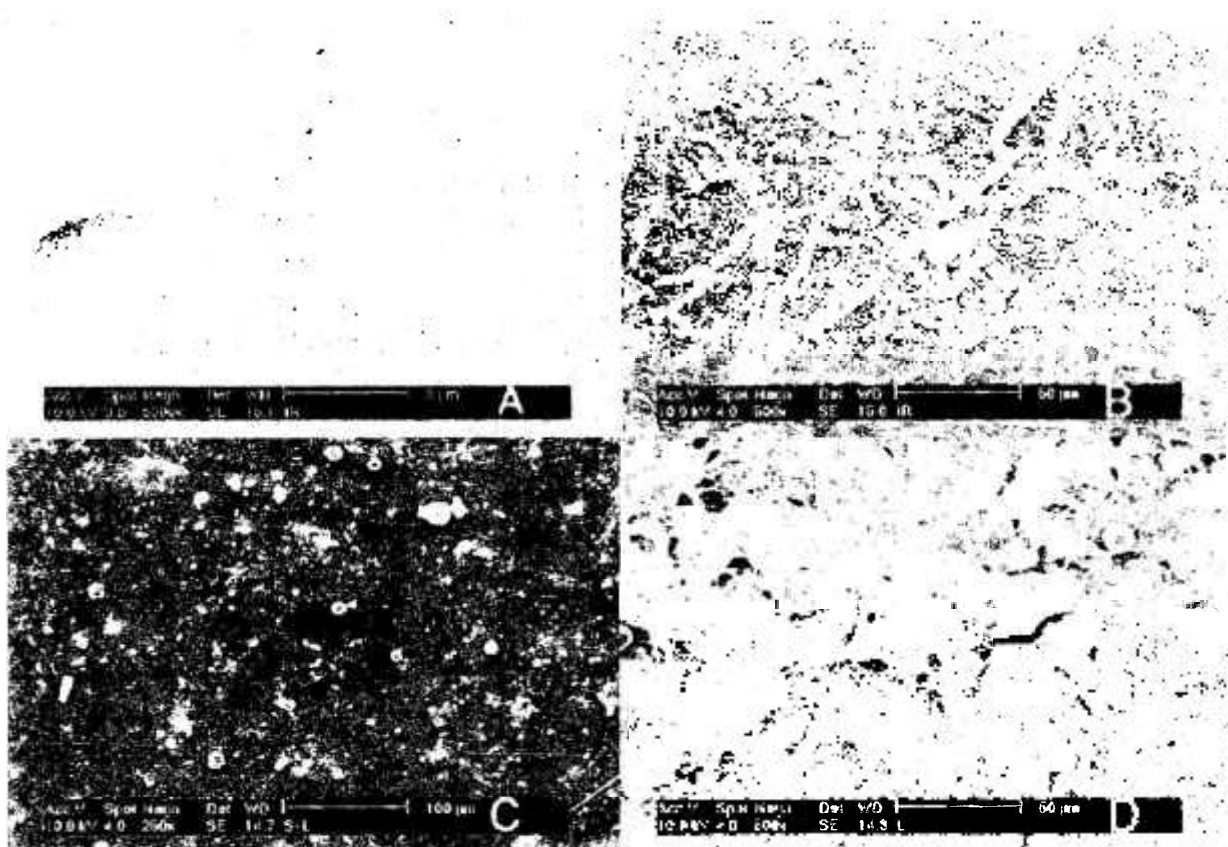


Figura 4 – Micrografias em MEV, A) IR-novo, B) Irrad2, C) Enxofre2 e D) Lecitina2

Uma amostra de látex não reticulado, nem com radiação ionizante e nem com enxofre, foi enterrada por 1 mês (Figura 5). É possível observar nesta amostra que a sua superfície apresenta alguns microorganismos de forma semelhante às amostras enterradas por 2 meses, o dobro do tempo. Estas micrografias mostram como a presença de reticulação no látex é um importante obstáculo à colonização por microorganismos.

É possível observar que as amostras Irrad12t e Lecitina10 (figura 6) são as mais degradadas pela ação dos fungos. Pode-se ver entre todas as fotos pelo menos três tipos de microorganismos presentes na superfície das amostras, entretanto o único que foi identificado pela microbiota fúngica foi o da figura 7, como sendo o *Cladosporium spp.*

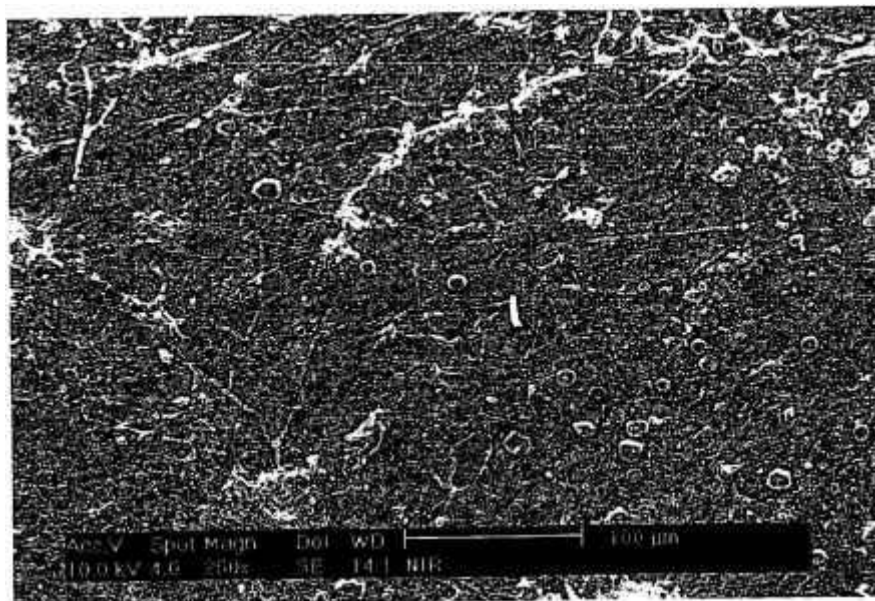


Figura 5 – Micrografias em MEV para a amostra NAO-vulc

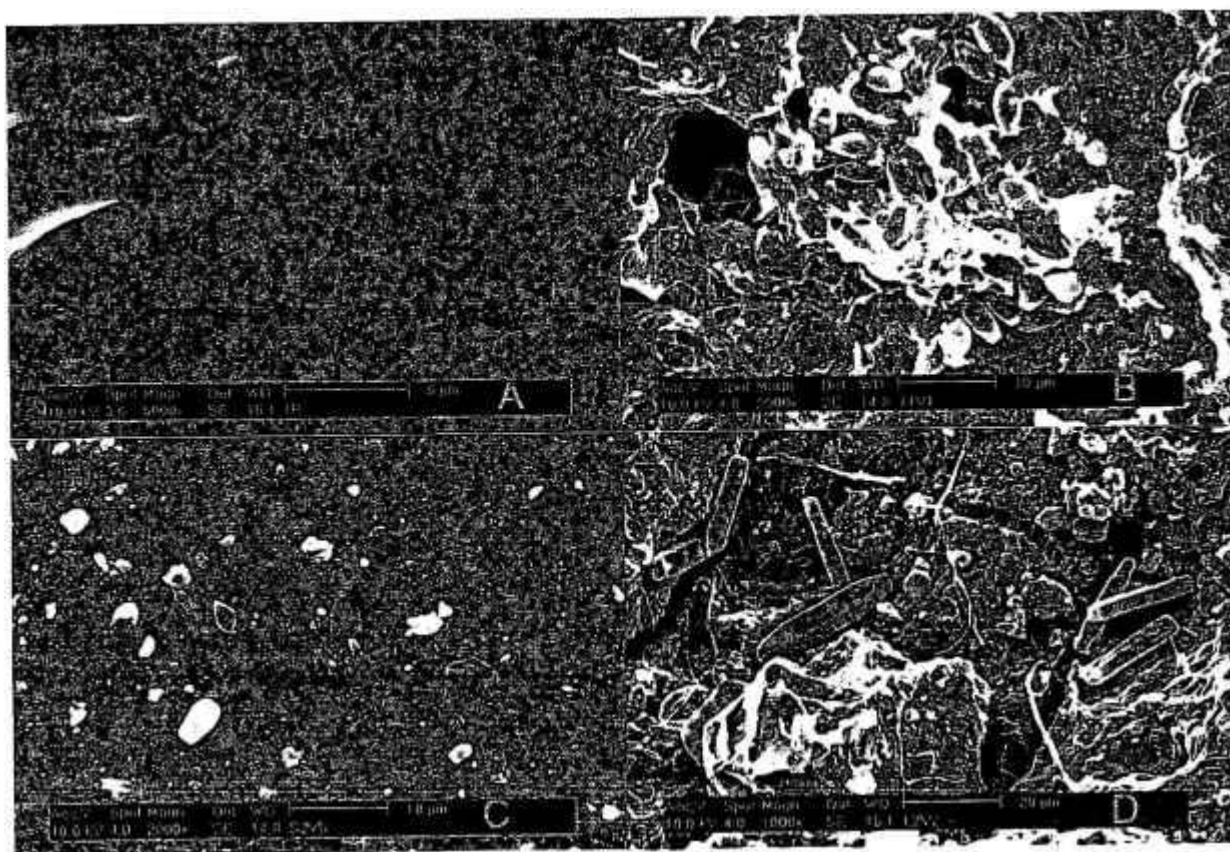


Figura 6 – Micrografias em MEV, A) IR-novo, B) Irrad12t, C) Enxofre6 e D) Lecitina10

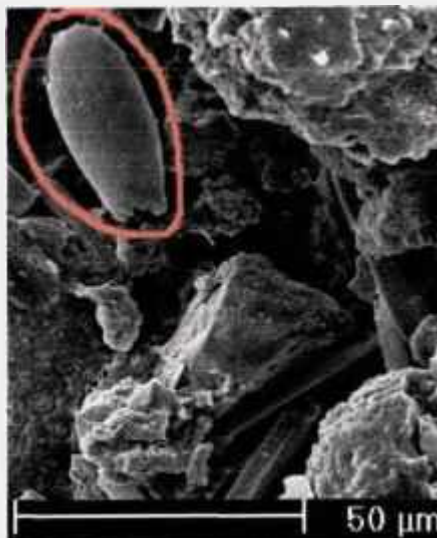


Figura 7 – Micrografia do fungo *Cladosporium spp.*

Foram identificados quatro tipos de fungos na microbiota fúngica, porém isto não exclui a possibilidade de existirem mais tipos de fungos e bactérias presentes nestas amostras. Nas amostras Enxofre2 e Enxofre6, embora as micrografias indiquem que estas sejam mais resistentes à ação dos microorganismos que as demais, pode-se notar que estas não estão degradadas, pois não foi criado um novo relevo pela ação dos microorganismos.

5.6. Análise de espectroscopia no infravermelho (FTIR)

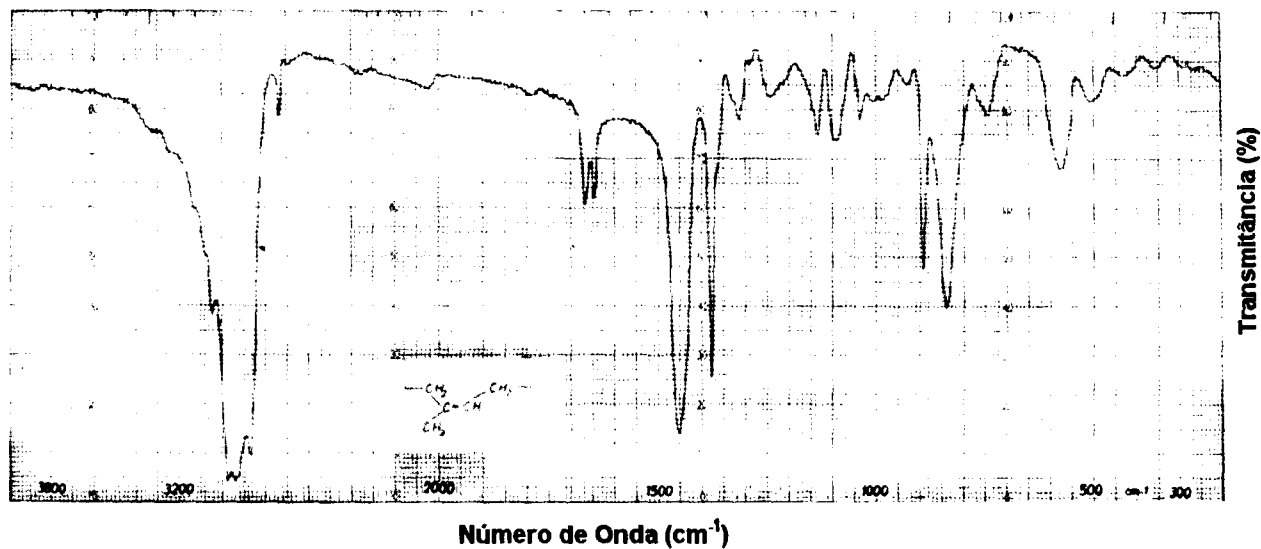
A análise de espectroscopia no infravermelho foi feita com o material extraído dos filmes envelhecidos das seguintes amostras: Irrad12t, Lecitina10 e Enxofre6.

Conhece-se que ocorre além de cisão de cadeias formação de hidroperóxidos terciários e, por decomposição, formam produtos hidroxilados ou ainda produtos de decomposição contendo grupos cetônicos⁵².

São observados também produtos mais oxidados em razão da recombinação de grupos cetônicos com radicais formados da própria decomposição formando ao final ácidos carboxílicos e ésteres.

A figura 8 mostra um espectro padrão para o cis-1,4 poliisopreno.

FTIR Padrão Poliisopreno

Figura 8 – FTIR Padrão de cis-1,4 poliisopreno⁴²

São observadas, nos espectros do material extraído dos filmes degradados, absorções não registradas no espectro padrão do poliisopreno.

FTIR Irrad12t

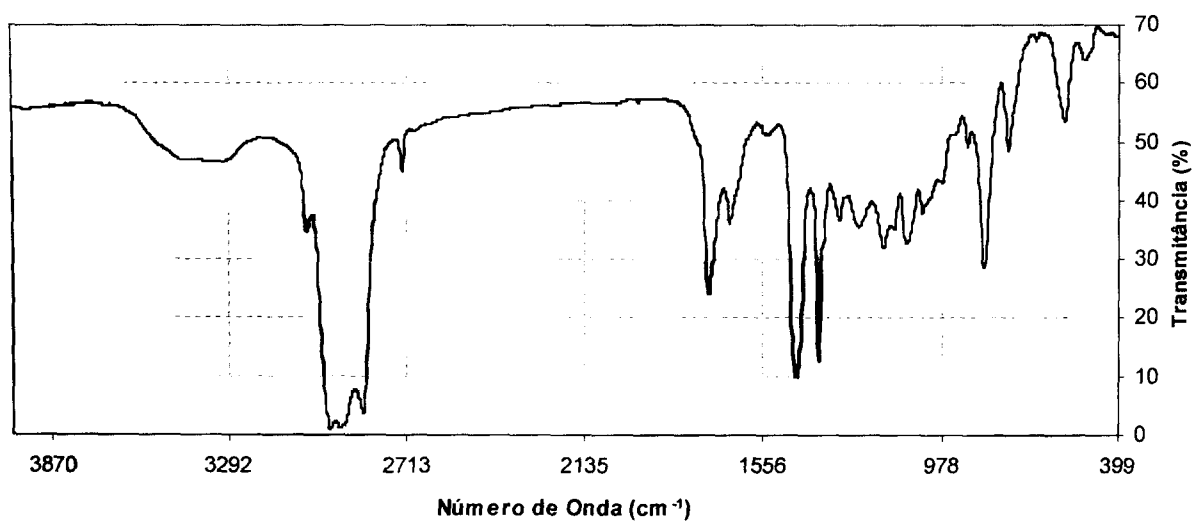


Figura 9 – FTIR amostra Irrad12t

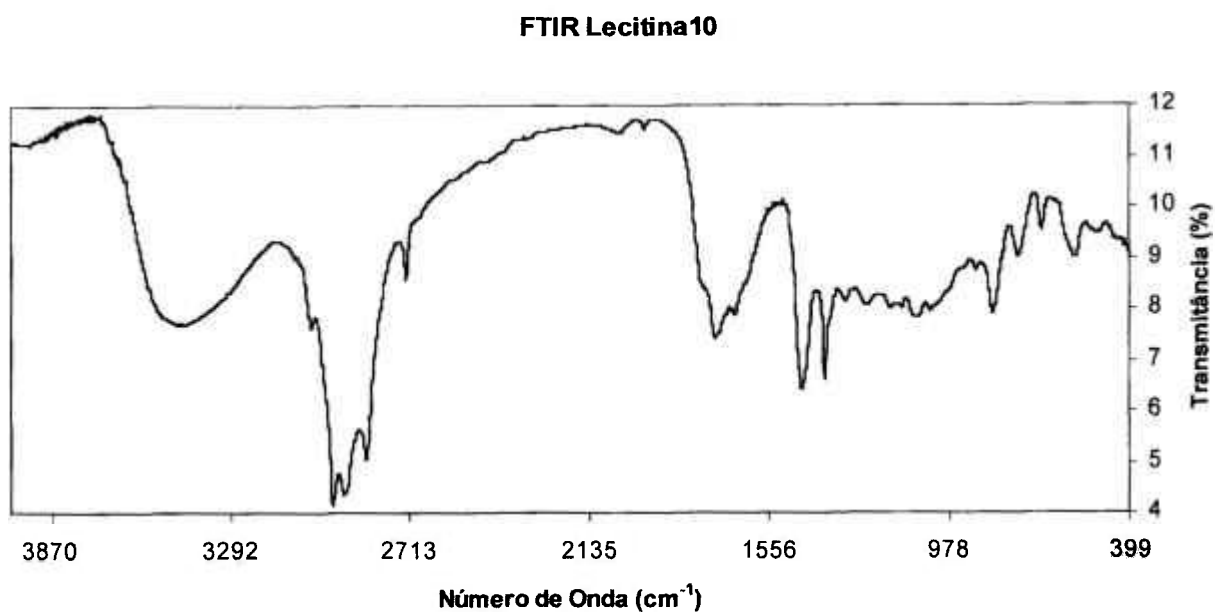


Figura 10 – FTIR amostra Lecitina10

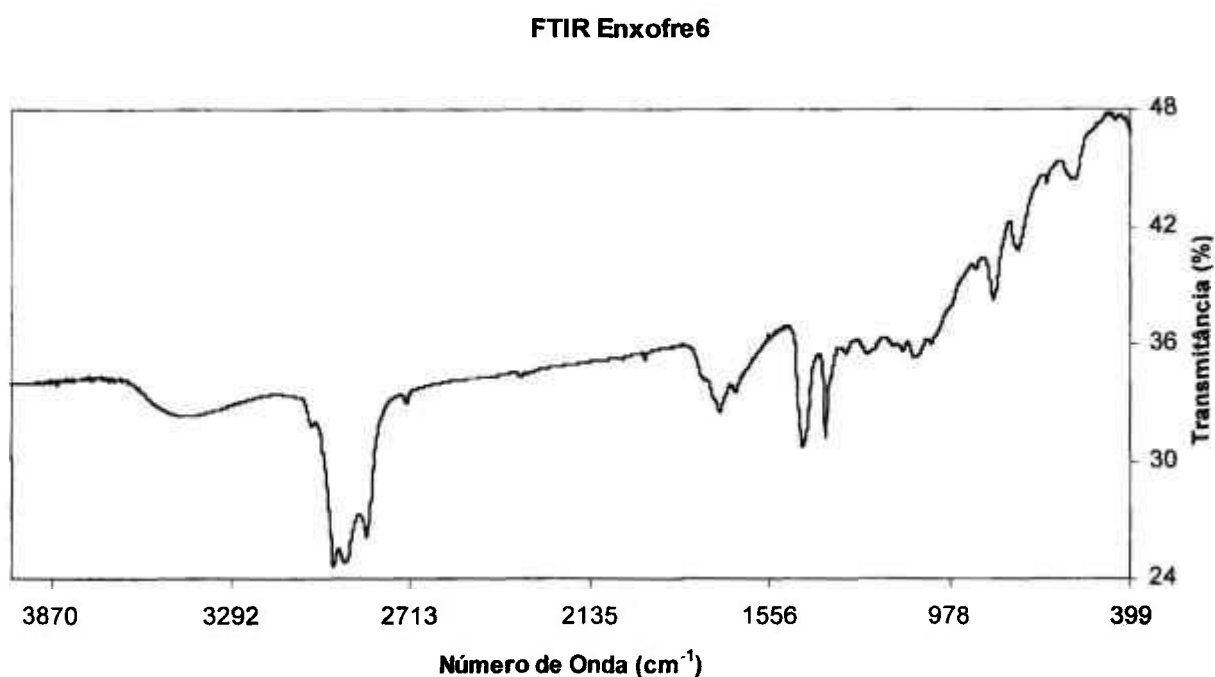


Figura 11 – FTIR amostra Enxofre6

De fato as figuras 9, 10 e 11, referentes aos espectros no infravermelho do material extraível das amostras Irrad12t, Lecitina10 e Enxofre6 mostram picos de

absorção atribuídos a grupos funcionais de substâncias oxidadas de acordo com a tabela 9. Observa-se em número de onda de 1770cm^{-1} um sinal de vibração de estiramento (ν) de C=O do grupo carboxílico atribuído a ácido carboxílico. Em 1734cm^{-1} , sinal também atribuído a estiramento de C=O do grupo carbonílico de cetonas e aldeídos. Próximo a 1670cm^{-1} , o sinal de absorção de estiramento é atribuído ao grupo COOH de ácidos carboxílicos que pode estar sendo influenciado por deformação de insaturações. Observa-se ainda no espectro de extraíveis da amostra Irrad12t o sinal a $\nu = 1169\text{cm}^{-1}$ de grupo carbonila (C=O) atribuído a aldeído alifático ausente no padrão de referência (figura 8)⁵³.

Tabela 9 – Grupos funcionais identificados pelo número de onda (cm^{-1}) de vibração de estiramento nas amostras Irrad12t, Lecitina10 e Enxofre6

Grupo Funcional	Irrad12t (cm^{-1})	Lecitina10 (cm^{-1})	Enxofre6 (cm^{-1})
C=O	-	1770 (o)	1776 (o)
C=O	1736 (F)	1734 (F)	1722 (F)
-COOH	1664 (f)	1670 (F)	1668 (F)
OH de álcoois e -COOH	3298-3458 (m)	3344-3545 (m)	3367-3541 (m)

*F = forte; f = fraca; o = ombro; m = média

5.7. Análise Térmica (TG e DSC)

A figura 13 mostra as curvas de DSC em atmosfera de N_2 das amostras IR-novo e Lecitina10. São observados eventos endotérmicos próximos à região de 100°C que podem ser atribuídos à presença de umidade nestas amostras. Em Lecitina10 o evento endotérmico estende-se até $\sim 160^\circ\text{C}$ podendo-se atribuir este fato à sobreposição de sinal da lecitina de soja e de produtos de decomposição dos fungos. A amostra Lecitina2 (figura 12) apresenta uma curva diferente daquela enterrada por mais tempo (Lecitina10), fato que pode ser atribuído à presença mais intensa de produtos de decomposição de fungos nesta última, como mostrado nas micrografias de MEV.

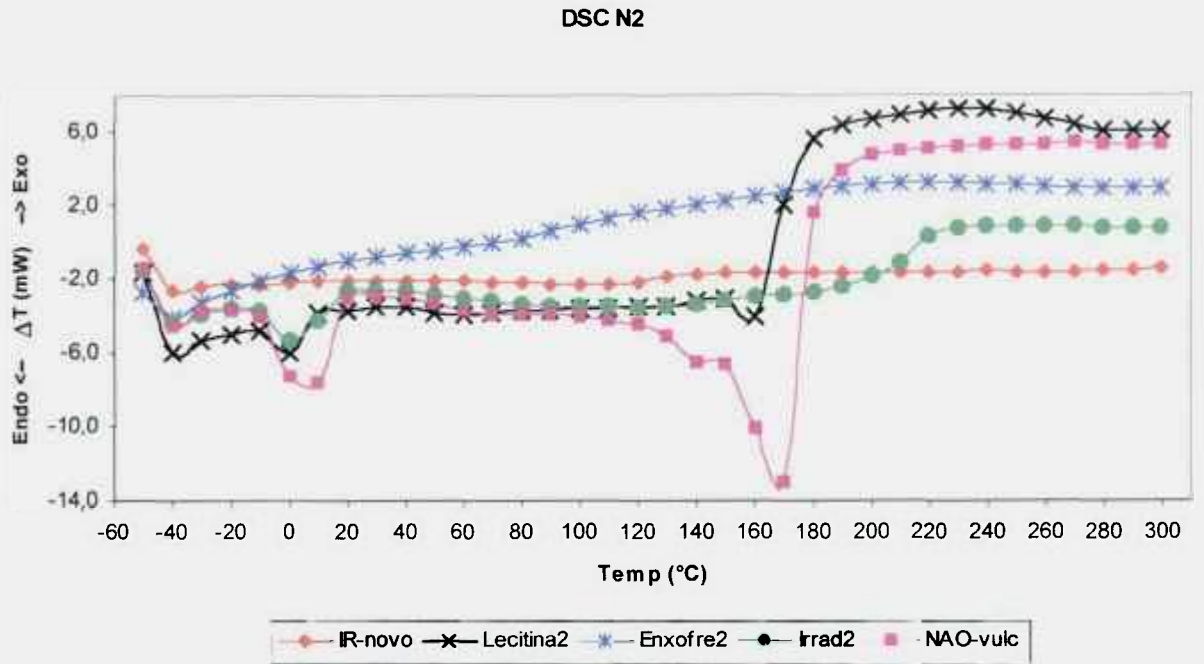


Figura 12 – Curvas de DSC sob atmosfera de N_2 , razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, para uma amostra nova, IR-novo, e amostras enterradas por 2 meses, Lecitina2, Enxofre2, Irrad2 e por 1 mês NAO-vulc

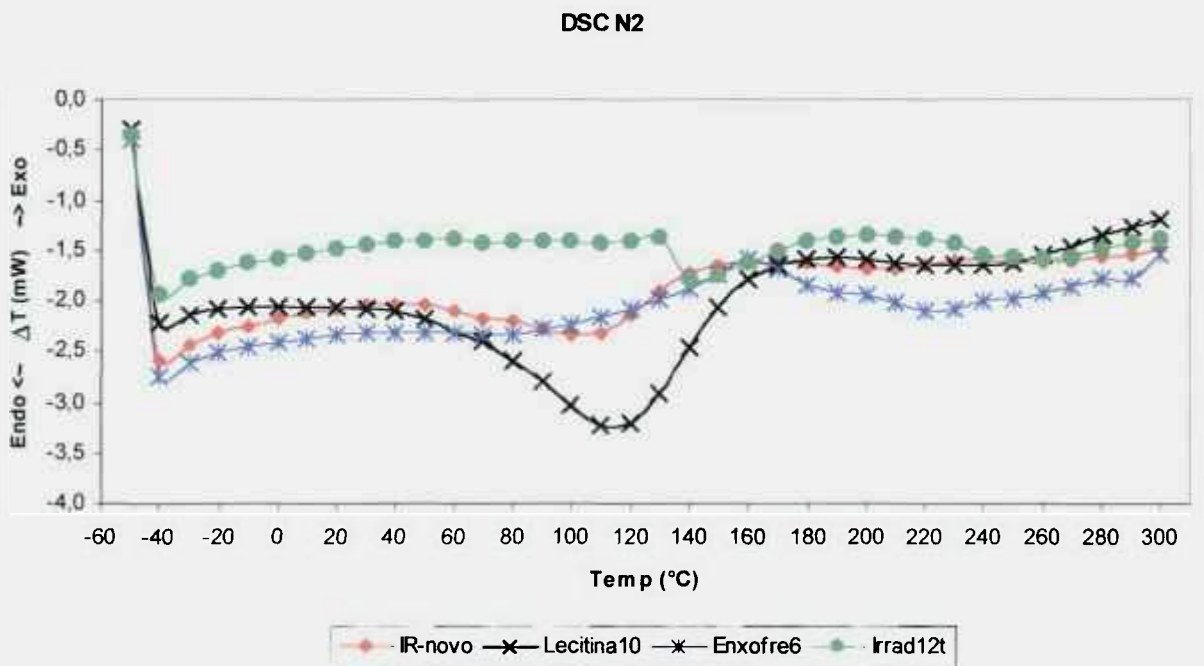


Figura 13 – Curvas de DSC sob atmosfera de N_2 , razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, para uma amostra nova, IR-novo, e amostras enterradas entre 6 e 12 meses, Lecitina10, Enxofre6 e Irrad12t

A amostra Irrad12t apresentou um pico endotérmico em $\sim 140^{\circ}\text{C}$ atribuído aos produtos de decomposição dos fungos nesta amostra, também existente na amostra Lecitina10, porém encoberto pelo sinal observado no intervalo de 120 a 160°C . Isto se confirma quando são observadas as curvas das amostras Irrad2 e Lecitina2, enterradas por menos tempo e portanto sofrendo menor o efeito da ação dos microorganismos. Por último observa-se que a amostra Enxofre6 apresenta apenas um pico exotérmico em $\sim 160^{\circ}\text{C}$ o que pode-se atribuir à reação residual de reticulação do látex.

O fato da amostra Enxofre6 ser mais resistente a fungos, como mostram as micrografias em MEV e a microbiota fúngica, explicaria a ausência do pico endotérmico em $\sim 140^{\circ}\text{C}$ observado para outras amostras. Em vez disso, o pico exotérmico em $\sim 160^{\circ}\text{C}$ mostra um evento de pós-vulcanização. Este tipo de evento não está presente para as outras amostras, o que é identificado com precisão pela técnica de DSC.

As curvas de TG sob atmosfera de N_2 mostradas na figura 14, feitas durante o ensaio, e na figura 15, feitas ao final do ensaio, mostram eventos de perda de massa no intervalo de 60 a 160°C que confirmam os eventos de DSC. Nas amostras enterradas por 2 meses a curva da Lecitina2 (figura 14), ao contrário da Lecitina10 (figura 15), se mostrou com resistência muito semelhante à amostra IR-novo. A amostra Lecitina10 foi bastante degradada durante o envelhecimento e mostra, devido a isso, perda de material degradado entre 60 e 160°C , o mesmo justifica o valor alto de material extraível averiguado pelos resultados de fração de gel. As perdas de massa para todas as amostras ocorreram em uma ou duas etapas, nos intervalos de 60 a 320°C e 320 a 540°C .

Ao final do ensaio verificou-se que a temperatura de início de decomposição para a amostra Enxofre6 foi de 349°C , na amostra IR-novo de 348°C , na Irrad12t de 338°C e na amostra Lecitina10 de 334°C . Portanto a ordem de estabilidade térmica observada foi: Enxofre6 > IR-novo > Irrad12t > Lecitina10.

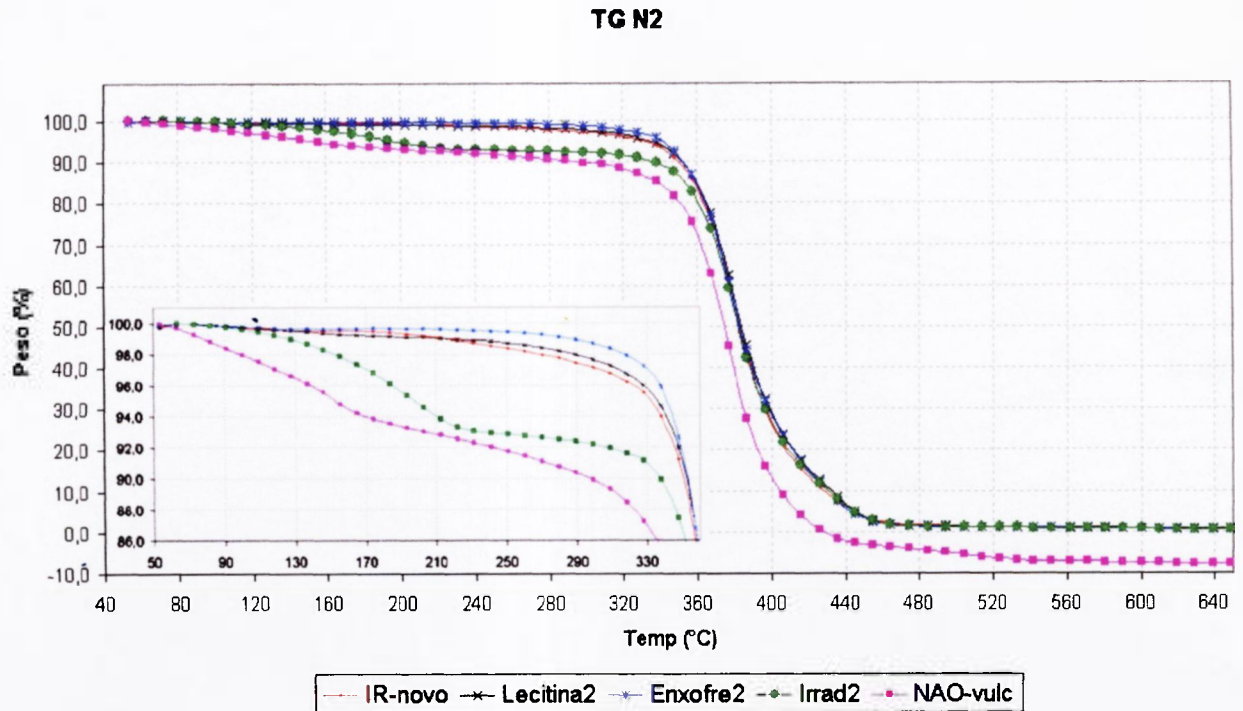


Figura 14 – Curvas de TG sob atmosfera de N₂, razão de aquecimento de 10°C/min, para uma amostra nova, IR-novo, e amostras enterradas por 2 meses, Lecitina2, Enxofre2, Irrad2 e por 1 mês, NAO-vulc

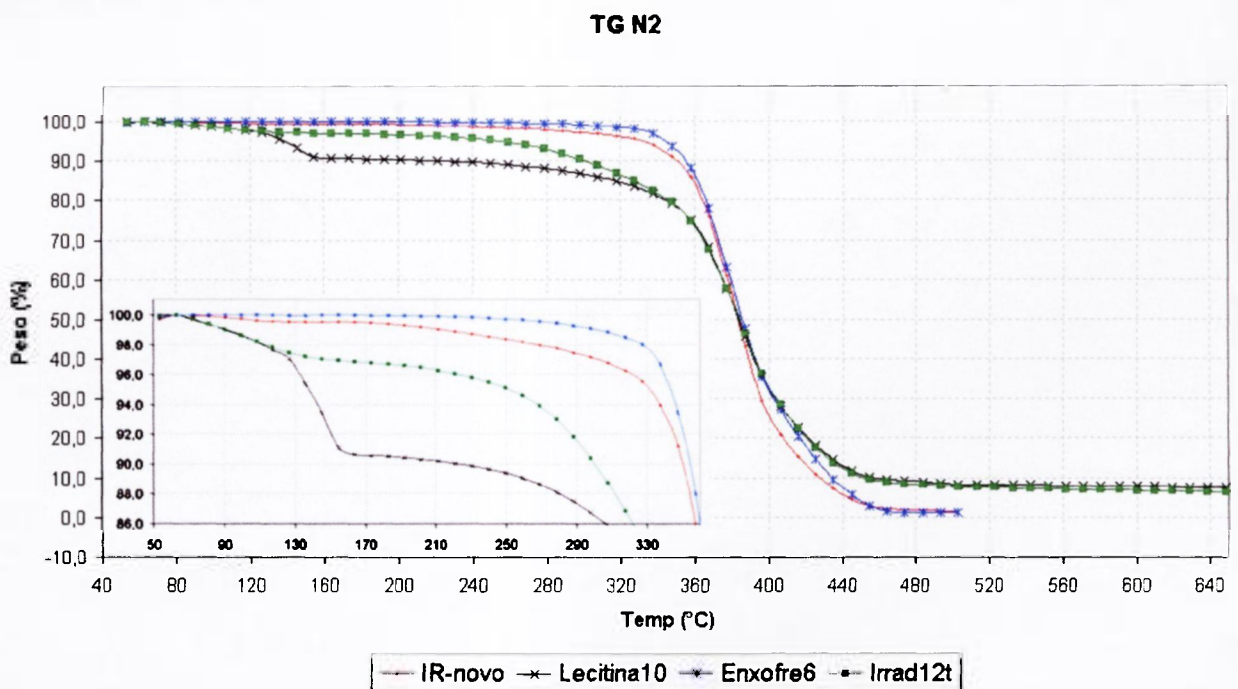


Figura 15 – Curvas de TG sob atmosfera de N₂, razão de aquecimento de 10°C/min, para uma amostra nova, IR-novo, e amostras enterradas entre 6 e 12 meses, Lecitina10, Enxofre6 e Irrad12t

Assim como para os resultados obtidos sob atmosfera de N₂, nas curvas de TG sob atmosfera de O₂ mostradas pela figura 16, feitas durante o ensaio, e pela figura 17, feitas ao final do ensaio, pode-se identificar eventos de perda de massa no intervalo de 60 a 160°C que confirmam os eventos de DSC. As amostras enterradas por 2 meses tiveram comportamento semelhante às enterradas até o final do ensaio.

Ao final do ensaio, para todas as amostras, exceto a Irrad12t, foi observada uma decomposição térmica em duas etapas, a primeira entre 60 e 380°C e a segunda entre 380 e 480°C. Os eventos da segunda etapa podem ser atribuídos a reações de oxidação finais dos materiais orgânicos destas amostras, incluindo a oxidação de produtos secundários dos primeiros eventos.

Nestas curvas a temperatura de início de decomposição para a amostra Enxofre6 foi de 329°C, na amostra IR-novo de 317°C, na Irrad12t de 327°C e na amostra Lecitina10 de 316°C. Apesar da amostra Irrad12t estar mais estável para o evento de perda de massa principal em relação à amostra IR-novo, esta apresenta perda de massa a partir de 60°C. Portanto a ordem de estabilidade térmica observada também foi: Enxofre6 > IR-novo > Irrad12t > Lecitina10.

Diferentemente do observado para as curvas de TG sob atmosfera de N₂, observa-se, sob atmosfera oxidante, uma perda de massa em três etapas principais, com o intervalo da primeira etapa entre 60 e 160°C, da segunda entre 320 e 380°C e da terceira etapa entre 380 e 520°C.

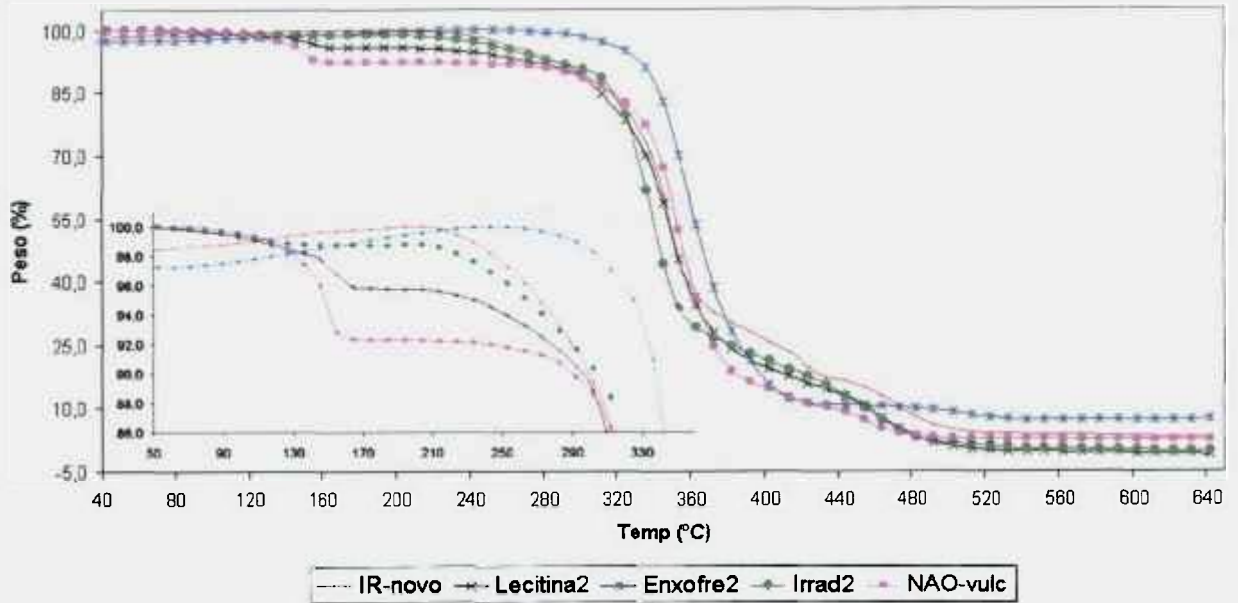
TG O₂

Figura 16 – Curvas de TG sob atmosfera de O₂, razão de aquecimento de 10°C/min, para uma amostra nova, IR-novo, e amostras enterradas por 2 meses, Lecitina2, Enxofre2, Irrad2 e por 1 mês, NAO-vulc

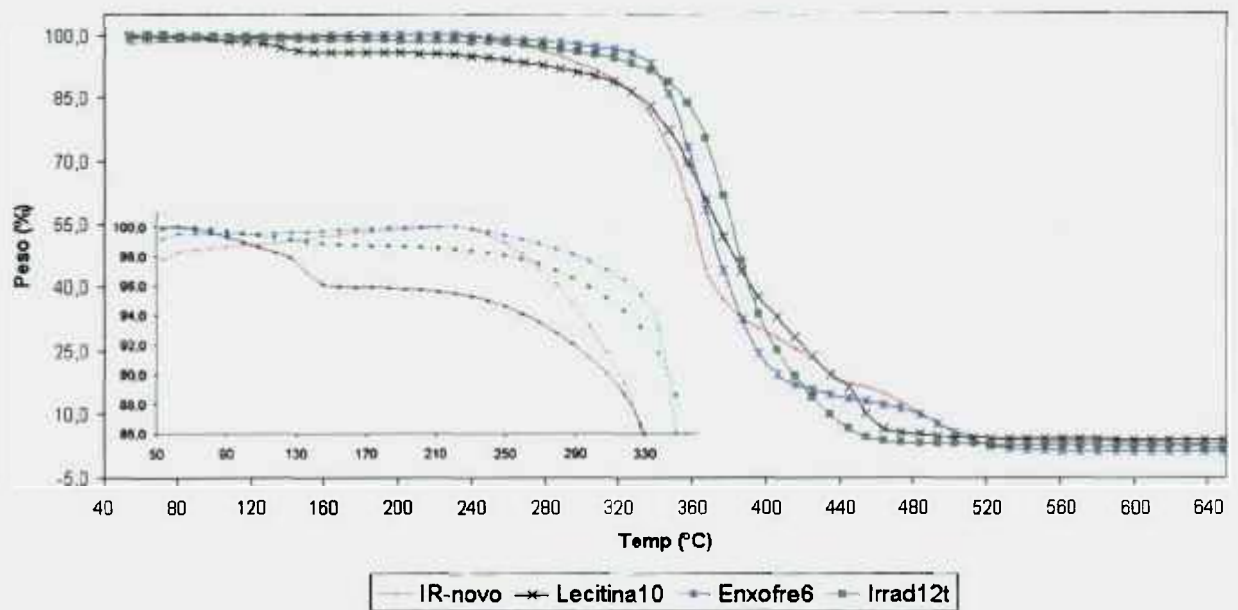
TG O₂

Figura 17 – Curvas de TG sob atmosfera de O₂, razão de aquecimento de 10°C/min, para uma amostra nova, IR-novo, e amostras enterradas entre 6 e 12 meses, Lecitina10, Enxofre6 e Irrad12t

6. CONCLUSÕES

Conclui-se que os filmes de látex irradiado são mais facilmente biodegradados do que os filmes de látex vulcanizado com enxofre, esta facilidade aumenta com a adição de lecitina de soja (~1%).

Os dois meios utilizados nos ensaios de envelhecimento normal por compostagem, terra comum e terra comum com húmus de minhoca, são bons meios de degradação para o látex irradiado, com ou sem lecitina de soja.

A resistência mecânica nos filmes irradiados enterrados diminuiu em relação aos filmes não enterrados (ambos com a mesma idade), como observado nos resultados do ensaio de tração. Isto prova que o envelhecimento em terra e a presença de microorganismos alteram consideravelmente as propriedades mecânicas do látex irradiado, degradando-o.

O látex vulcanizado com enxofre é mais estável que o látex irradiado e este é mais estável que o látex irradiado com lecitina, tanto em atmosfera inerte quanto oxidativa.

A lecitina de soja, quando adicionada ao látex irradiado, influencia de alguma forma a estrutura da sua rede tridimensional, modificando as suas propriedades mecânicas.

Trabalhos futuros poderão estudar melhor o papel da lecitina quando adicionada em quantidades inferiores a 1% (valor utilizado neste trabalho) ao látex reticulado com radiação ionizante de fonte gama. Este é um tópico inédito na literatura sobre o assunto e tem um potencial alto para utilização em produtos na indústria, já que foi observado tanto nos ensaios de envelhecimento acelerado, quanto nos de intumescimento que a lecitina de soja, mesmo em pequenas quantidades, interfere na reação de reticulação do látex e nas propriedades mecânicas do filme.

ANEXO

Publicações e congressos relacionados ao trabalho:

- Congresso IRaP2004 – Bruxelas, Bélgica – “Extractable proteins from field radiation vulcanized natural rubber látex” – Duclerc Fernandes Parra, Carlos Felipe Pinto Martins, Hugo David Chirinos Collantes, Ademar Benévolo Lugão – 10/2004.
- PPS2004 – “Radiation processing of natural rubber latex to produce protein-free latex” – Hugo David Chirinos Collantes, Carlos Felipe Pinto Martins, Duclerc Fernandes Parra, Ademar Benévolo Lugão – 2004.
- “Extractable proteins from field radiation vulcanized natural rubber latex” – Duclerc Fernandes Parra, Carlos Felipe Pinto Martins, Hugo David Chirinos Collantes, Ademar Benévolo Lugão – NIMB, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B – 2005.
- Congresso FBPol 2005 – “Aspects of degradability and aging of natural rubber latex films obtained by induced ionizing radiation processes of latex vulcanization latex” – Carlos Felipe Pinto Martins, Duclerc Fernandes Parra, Ademar Benévolo Lugão – 04/2005.
- “Aspects of degradability and aging of natural rubber latex films obtained by induced ionizing radiation processes of latex vulcanization latex” – Carlos Felipe Pinto Martins, Duclerc Fernandes Parra, Ademar Benévolo Lugão – submetido a Macromolecular Symposia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 JENDROSSEK, D.; TOMASI, G.; KROPPESTEDT, R.M. Bacterial degradation of natural rubber: a privilege of actinomycetes? **FEMS Microbiology Letters**, v.150, p.179-188, 1997.
- 2 ZYSKA, B.J. **Rubber In: Microbial Biodeterioration, Economic Microbiology**. Academic Press, London, v.6, 1981, p.323-385.
- 3 SEAL, K.J. **The biodeterioration and biodegradation of naturally occurring and synthetic plastic polymers**. Biodegradation Abstr. 2, 1988, p.295-317.
- 4 BEREKAA, M.M.; LINOS, A.; REICHEL, R.; KELLER, U.; STEINBÜCHEL, A. Effect of pretreatment of rubber material on its biodegradability by various rubber degrading bacteria. **FEMS Microbiology Letters**, v.184, p.199-206, 2000.
- 5 TSUCHII, A.; SUZUKI, T.; TAKEDA, K. Microbial degradation of natural vulcanizates. **Appl. Environ. Microbiol.**, v.50, p.965-970, 1985.
- 6 CAMPOS, V.E.; GUEDES, S.M.L. **Avaliação toxicológica de filmes de borracha natural obtidos do látex vulcanizado pelo processo convencional e pelo processo alternativo com radiação ionizante**. 1997. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 7 ROBERTS, A.D. **Natural Rubber Science and Technology**, Oxford, New York, Kuala Lumpur: Oxford University Press, 1988.
- 8 International Organization for Standardization. **Specification for centrifuged and creamed NR latex concentrates**, 1974. (ISO.2004).
- 9 International Organization for Standardization. **Specification for evaporated NR latex concentrates**, 1974. (ISO.2027).
- 10 British Standards Institution. **Specification for centrifuged ammonia-preserved natural rubber latices**, 1968. (BSI.4355).
- 11 THE AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Specification for concentrated, ammonia preserved creamed and centrifuged natural rubber latices**, 1980. (ASTM D-1076, 7Ja).
- 12 THE AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Rubber and Thermoplastic Elastomers – Tension**. 1992. (ASTM D412/92).
- 13 GORTON, A.D.T.; PENDLE, T.D. Properties and processability of HA latices. **J. Nat. Rubb. Res.**, v.1, p.122, 1986.
- 14 ARCHER, B.L.; BARNARD, D.; COCKBAIN, E.G.; DICKENSON, P.B.; MCMULLEN, A.I. **The chemistry and physics of rubberlike substances**. Chap. 3, Maclaren, London, ed. L. Bateman, 1963.
- 15 GARNET, J.L.; DWOJANYN, P.A.; BETT, S.J.; DANG, H.P. New developments and trends in radiation chemistry and technology, **Proceedings IAEA meeting**, Tokyo, 1989.
- 16 CHAPIRO, A. **Radiation chemistry of polymeric systems**. Oxford, Pergamon Press, 1960.
- 17 PARRA, D.F.; DE PAOLI, M.A. Diffusion of amine stabilizers in vulcanized natural rubber compositions used in tires. **Journal of Applied Polymer Science**, v.75, p.670-676, 2000.

- 18 PARRA , D.F.; MATOS, J.R. Some synergistic effects of antioxidants in natural rubber. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.67, p.287-294, 2002.
- 19 DEVENDRA, R.; MAKUUCHI, K. Development of new sensitizer for radiation vulcanization of natural rubber latex. **Final report to IAEA and JAERI**, 1987.
- 20 ARAUJO, S.C.; CANAVEL, V.; SOUZA, A.; GUEDES, S.M.L. Radiovulcanização do látex de borracha natural: raios gama ou feixe de elétrons. **Anais do X Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais – CBECIMAT**, Águas de Lindóia, p. 960-963, 1992.
- 21 SOUZA, A.; GUEDES, S.M.L. Vulcanização do látex de borracha natural induzida por raios gama: influência no grau de reticulação nas propriedades da borracha. **Anais do V Congresso Geral de Energia Nuclear**, Rio de Janeiro, v.2, p. 463-468, 1994.
- 22 ARAUJO, S.C.; CANAVEL, V.; SOUZA, A.; GUEDES, S.M.L. Estabilidade do látex de borracha natural vulcanizado com radiação ionizante na presença do radiosensibilizador An-B/HP-t-B/KOH. **Anais do II Congresso Brasileiro de Polímeros**, São Paulo, V.1 p 384-387, 1993.
- 23 CHIRINOS, H.D.C.; LUGÃO, A.; YOSHII, F., MAKUUCHI, K. Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex: Sustainable Activities. **IRAP2000- 4th International Symposium on Ionization Radiation and Polymers**, 2000.
- 24 CHIRINOS, H.D.C.; LUGÃO, A.; YOSHII, F.; MAKUUCHI, K. Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex using 250 KeV Electron Beam Machine. **10th “Tihany” Symposium on Radiation Chemistry**, 2000.
- 25 CHIRINOS, H.D.C.; GUEDES, S.M.L. GAMATEX - the natural rubber latex benefited by ionizing radiation, III - **Health and Biotechnology - 3.2 Biotechnol.**, p.178, 2002.
- 26 ALLEN, N.S.; MC KELLAR, J.F. **Photochemistry of man-made polymer**, Applied Science, London, 1980.
- 27 DE PAOLI, M.A.; RODRIGUES, M.A. The chemical effects of photo-oxidation on isoprene rubber, **European Polymer Journal**, v.21, 1, p.15-23, 1985.
- 28 GOLUB, M.A.; GARGIULO, R.J. Thermal degradation of 1,4-polyisoprene and 1,4-polybutadiene, **Journal of polymer science part B – Polymer Letters**, v.10 (1), p.41, 1972.
- 29 DE PAOLI, M.A.; SCHULTZ, G.W. The non participation of O-1(2) in the photooxidation of polybutadiene, **Polymer Bulletin**, v.8, p.437-441, 1982.
- 30 ISRAELI, Y.; LACOSTE, J.; LEMAIRE, L.; SINGH, R.P.; LIVARAM, S.J. Polymer Science. Part A, **Polymer Chemistry**, v.32, p.485, 1994.
- 31 GEUSKENS, G.; THIRIAN, P. Thermal decomposition of polymeric hydroperoxides and surface grafting of acrylamide, **Polymer Degradation and Stability**, v.48, p.371-376, 1995.
- 32 MC GAVAK, J.; LUNDSTEDT, O.W. **Rubber Age**, New York, v.67, p.431, 1950.
- 33 SCHNABEL, W. **Polymer Degradation**, Viena, Hanser International, p.86, 1981.
- 34 CARSTENSEN, P. **ESR Applications to polymer research**, New York, Wiley, p.159, 1973.
- 35 MORAND, J.L. Chain scission in the oxidation of polyisoprene, **Rubber Chemistry and Technology**, v.50, 2, p.373, 1977.
- 36 LIN, S.S. Degradation behaviors of natural, guayule, and synthetic isoprene rubbers, **Rubber Chemistry and Technology**, v.62, 2, p.315, 1989.

- 37 KELLER, R.W. Oxidation and ozonation of rubber, **Rubber Chemistry and Technology**, v.58, 3, p.637, 1985.
- 38 MORAND, M.J. Photodegradation of rubber, **Rubber Chemistry and Technology**, v.39, p.537, 1966.
- 39 ADAM, C.; LACOSTE, J.; LEMAIRE, J. Photooxidation of polyisoprene, **Polymer Degradation and Stability**, v.32 (1), p.51-69, 1991
- 40 YANO, S. Photo-oxidation of an IR vulcanizate, **Rubber Chemistry and Technology**, v.54, 1, p.1, 1981.
- 41 FARID, A.S. Evaluation of compounding techniques for optimising sealing performance of nitrile rubber vulcanisates. **Plastics, Rubber and Composites**, v.29, n.4, p.187-198, 2000.
- 42 KRAUSE, A.; LANGE, A.; EZRIN, M. **Plastics analysis guide**. New York: Hanser Publishers, 1983.
- 43 SHAH, V. **Handbook of Plastics Testing Technology**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1984.
- 44 BUSTA, F.F.; PETERSON, E.H.; ADAMS, D.M. Colony count methods. In: **SPECK, M.L. ed. Compendium of methods for the microbiological examination foods**. New York, American Public Health Association, 1984.
- 45 ARX, J.A. The genera of fungi sporulating in pure culture. Vaduz, J. Cramer, 1974.
- 46 NELSON, P.E.; TOUSON, T.A.; MARASAS, W.F.O. **Fusarium species. An illustrated manual for identification**. Pennsylvania, University Press, 1983.
- 47 NELSON, P.E. Taxonomy and biology of *Fusarium moniliforme*. **Mycopathologia**, v.177, p.29-36, 1992.
- 48 PITT, J.I.; HOCKINGS, A.D. **Fungi and food spoilage**. Sydney Academic Press, 1997.
- 49 RAPPER, K.B.; FENNEL, D.I. **The genus Aspergillus**. Baltimore, Williams & Wilkins, 1965.
- 50 LUGAUSKAS, A.; PROSYCHEVAS, I.; LEVINSKAITE, L.; JASKELECIUS, B. Physical and chemical aspects of long-term biodeterioration of some polymers and composites, **Environmental Toxicology**, v.19, Issue 4, p.318-328, 2004.
- 51 THE AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods for Rubber, Raw – Determination of Gel, Swelling Index, And Dilute Solution Viscosity**. 1982. (ASTM D3616/82).
- 52 GEMMER, R.V.; GOLUB, M.A. **Applications of Polymer Spectroscopy**, New York: Academic Press, p.79, 1978.
- 53 BUENO, W.A. **Manual de espectroscopia vibracional**. São Paulo: McGraw-Hill, p.209-247, 1989.
- 54 IGAMI, M.P.Z.; ZARPELON, L.M.C. (Org). **Guia para a elaboração de dissertações e teses: preparado para orientação dos alunos de Pós-graduação do IPEN**. São Paulo: IPEN, Divisão de Informação e Documentação Científicas, 2002. Disponível em <http://www.ipen.br/biblioteca/apresentacao_guia.htm>. Acesso em: 05/04/2005.