

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

MATHEUS DA SILVA FILGUEIRA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ANTIOXIDANTES DO TANINO DA ACÁCIA
NEGRA EM BORRACHA NATURAL VULCANIZADA UTILIZANDO
DIFERENTES SISTEMAS DE VULCANIZAÇÃO**



ROSANA - SP

2025

MATHEUS DA SILVA FILGUEIRA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ANTIOXIDANTES DO TANINO DA ACÁCIA
NEGRA EM BORRACHA NATURAL VULCANIZADA UTILIZANDO
DIFERENTES SISTEMAS DE VULCANIZAÇÃO**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Caracterização de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Renivaldo José dos Santos e coorientação do Prof. Dr. Carlos Toshiyuki Hiranobe.

ROSANA - SP

2025

F481a	Filgueira, Matheus da Silva Avaliação das propriedades antioxidantes do tanino da acácia negra em borracha natural vulcanizada utilizando diferentes sistemas de vulcanização / Matheus da Silva Filgueira. -- Rosana, 2025 122 p. : il., tabs., fotos Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia e Ciências, Rosana Orientador: Renivaldo José dos Santos Coorientador: Carlos Toshiyuki Hiranobe 1. Acácia negra. 2. Antioxidante. 3. Borracha. 4. Sistemas de vulcanização. 5. Tanino. I. Título.
-------	---

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

Este trabalho tem como potencial esperado contribuir para a promoção da sustentabilidade ambiental na indústria da borracha por meio da substituição de antioxidantes sintéticos por alternativas que sejam naturais, biodegradáveis e renováveis como o tanino vegetal extraído da acácia negra. Além disso, esta pesquisa também visa a valorização de recursos naturais, como os taninos, que frequentemente são considerados como subprodutos. Ao investigar aplicações industriais para este tipo de recurso, este estudo contribui para o fortalecimento da economia local, especialmente em regiões onde a acácia negra é amplamente cultivada. Essa abordagem não só reduz o desperdício, mas também fomenta o desenvolvimento econômico local, promovendo uma integração sustentável entre a indústria da borracha e os recursos naturais disponíveis.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

This work is expected to contribute to the promotion of environmental sustainability in the rubber industry by replacing synthetic antioxidants with alternatives that are natural, biodegradable and renewable, such as vegetable tannin extracted from black wattle. Furthermore, this research also aims to value natural resources, such as tannins, which are often considered by-products. By investigating industrial applications for this type of resource, this study contributes to strengthening the local economy, especially in regions where black wattle is widely cultivated. This approach not only reduces waste, but also fosters local economic development by promoting sustainable integration between the rubber industry and available natural resources.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Avaliação das Propriedades Antioxidantes do Tanino da Acácia Negra em Borracha Natural Vulcanizada Utilizando Diferentes Sistemas de Vulcanização.

AUTOR: MATHEUS DA SILVA FILGUEIRA

ORIENTADOR: RENIVALDO JOSÉ DOS SANTOS

COORIENTADOR: CARLOS TOSHIYUKI HIRANOBE

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais, área: Ciência de Materiais pela Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **RENIVALDO JOSE DOS SANTOS**
Data: 16/12/2024 17:16:43-0300
Verifique em <https://validar.id.gov.br>

Prof. Dr. RENIVALDO JOSÉ DOS SANTOS (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia de Energia / Faculdade de Engenharia e Ciências - Unesp/Campus de Rosana

Documento assinado digitalmente
 **AUGUSTO BATAGIN NETO**
Data: 16/12/2024 16:37:11-0300
Verifique em <https://validar.id.gov.br>

Prof. Dr. AUGUSTO BATAGIN NETO (Participação Virtual)
Departamento de Ciências e Tecnologia / Instituto de Ciências e Engenharia do Campus de Itapeva da Unesp

GIOVANNI

BARRERA TORRES

Firmado digitalmente por
GIOVANNI BARRERA TORRES
Fecha: 2024.12.16 14:56:24 -05'00'

Prof. Dr. GIOVANNI BARRERA TORRES (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia do Desenho Industrial / Instituto Tecnológico Metropolitano

Presidente Prudente, 16 de dezembro de 2024

*Dedico este trabalho à minha maior fonte de inspiração:
meus pais, Orlando e Zilda.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força, coragem e sabedoria que me permitiram superar os vários obstáculos que surgiram ao longo desta jornada. Sua presença foi constante em todos os momentos de dificuldade, iluminando meu caminho e renovando minha fé na realização deste sonho.

Aos meus pais, Orlando e Zilda, cuja dedicação, amor e apoio incondicional sempre me inspiraram e deram forças para seguir em frente. Eles foram, sem dúvida, meus maiores exemplos de vida, e este trabalho é também fruto de tudo o que me ensinaram. Aos meus demais familiares, que, com paciência e compreensão, entenderam os momentos de ausência e renúncia que esta trajetória exigiu.

Aos amigos, que, de diversas formas, me apoiaram emocionalmente nos momentos de maior desafio, sempre com palavras de incentivo e motivação.

Ao meu orientador, Professor Renivaldo José dos Santos, e ao meu coorientador, Professor Carlos Toshiyuki Hiranobe, cujo auxílio foi essencial para a concretização deste trabalho. Serei sempre grato pela paciência, pela confiança depositada e pelas valiosas lições compartilhadas no desenvolvimento desta pesquisa.

Aos Professores Augusto Batagin Neto e Giovanni Barrera Torres, cujas sugestões enriquecedoras permitiram aprimorar este estudo, trazendo novas perspectivas e um olhar mais crítico sobre o tema abordado.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da UNESP, pelo conhecimento transmitido e pelo apoio constante ao longo da minha formação. Cada aula, cada orientação e cada discussão acadêmica foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho. O aprendizado adquirido ao longo dos anos foi indispensável para a construção deste momento.

Finalmente, agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro concedido por meio dos processos nº 88887.704583/2022-00 (vigente de 01/08/2022 a 28/02/2023) e nº 88887.817542/2023-00 (vigente de 01/03/2023 a 31/07/2024).

Tudo quanto te vier à mão para fazer, faze-o conforme as tuas forças, porque na sepultura, para onde tu vais, não há obra, nem indústria, nem ciência, nem sabedoria alguma.

Eclesiastes 9:10

Filgueira, M. S. *Avaliação das propriedades antioxidantes do tanino da acácia negra em borracha natural vulcanizada utilizando diferentes sistemas de vulcanização.* 2025. 122fl. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) UNESP Campus de Rosana, Departamento de Engenharia, Rosana, 2025.

RESUMO

Diante do crescente interesse da indústria da borracha em buscar alternativas que promovam a sustentabilidade ambiental, este trabalho tem como objetivo investigar as propriedades mecânicas, estruturais e térmicas de compósitos de borracha natural utilizando o tanino extraído da *Acacia mearnsii* como agente antioxidante. O tanino, um produto natural e biodegradável rico em polifenóis, é amplamente reconhecido por suas propriedades antioxidantes. Foram avaliadas diferentes concentrações de tanino (0; 1; 1,5 e 2 partes por cem de borracha) em compósitos de borracha natural vulcanizados com enxofre, utilizando aceleradores binários em três diferentes sistemas de vulcanização: convencional, semieficiente e eficiente. A caracterização do tanino identificou bandas polifenólicas, características de catequinas e proantocianidinas, além de um elevado teor de fenóis totais e uma redução significativa na atividade antioxidante, evidenciando o potencial promissor dos taninos para aplicações industriais e biológicas. Os resultados das análises dos compósitos de borracha natural sugeriram que as propriedades antioxidantes do tanino são influenciadas pelo tipo de vulcanização, mostrando maior eficácia no sistema eficiente devido a formação de ligações monossulfídicas e dissulfídicas. Além disso, a incorporação do tanino não comprometeu as propriedades físicas e químicas dos materiais, destacando-o como um aditivo promissor e viável para a indústria da borracha.

Palavras-chave: Acácia negra. Antioxidante. Borracha. Sistemas de vulcanização. Tanino.

Filgueira, M. S. *Evaluation of the Antioxidant Properties of Black Acacia Tannin in Vulcanized Natural Rubber Using Different Vulcanization Systems.* 2025. 122ff. **Dissertation (Master's in Science and Technology of Materials) UNESP, Rosana Campus, Department of Engineering, Rosana, 2025.**

ABSTRACT

Given the growing interest of the rubber industry in seeking alternatives that promote environmental sustainability, this work aims to investigate the mechanical, structural and thermal properties of natural rubber composites using tannin extracted from *Acacia mearnsii* as an antioxidant agent. Tannin, a natural and biodegradable product rich in polyphenols, is widely recognized for its antioxidant properties. Different tannin concentrations (0; 1; 1.5 and 2 parts per hundred of rubber) were evaluated in natural rubber composites vulcanized with sulfur, using binary accelerators in three different vulcanization systems: conventional, semi-efficient and efficient. Tannin characterization identified polyphenolic bands, characteristic of catechins and proanthocyanidins, in addition to a high content of total phenols and a significant reduction in antioxidant activity, highlighting the promising potential of tannins for industrial and biological applications. The results of the analysis of natural rubber composites suggested that the antioxidant properties of tannin are influenced by the type of vulcanization, showing greater effectiveness in the efficient system due to the formation of monosulfide and disulfide bonds. Furthermore, the incorporation of tannin did not compromise the physical and chemical properties of the materials, highlighting it as a promising and viable additive for the rubber industry.

Keywords: Black acacia. Antioxidant. Rubber. Vulcanization systems. Tannin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do poli (cis-1,4-isopreno).....	23
Figura 2 - Extração do látex de uma árvore seringueira.....	25
Figura 3 - Árvore da espécie acácia negra.....	37
Figura 4 - Estrutura química de taninos condensados.....	38
Figura 5 - Borracha natural SVR CV60.	40
Figura 6 - Tanino vegetal da acácia negra em pó.	42
Figura 7 - Misturador aberto de cilindros.....	44
Figura 8 - Esquema de um misturador aberto.	45
Figura 9 - Prensa hidráulica.....	45
Figura 10 - Processo de moldagem dos corpos de prova.	46
Figura 11 - Reômetro utilizado no ensaio de reometria.	49
Figura 12 - Curva reométrica.	49
Figura 13 - Corpo de prova utilizado no ensaio de tração.....	54
Figura 14 - Prensa hidráulica Marconi.	54
Figura 15 - Forma metálica para corte de corpos de prova.	55
Figura 16 - Corpos de prova do ensaio de tração.	55
Figura 17 - Disposição das amostras dentro da câmara de fotodegradação.	57
Figura 18 - Espectros do tanino vegetal da acácia negra.....	62
Figura 19 - Curva termogravimétrica do antioxidante natural utilizado.	64
Figura 20 - Curva de DTG do antioxidante natural utilizado.....	65
Figura 21 - Torque mínimo dos compósitos em diferentes sistemas de vulcanização.....	67
Figura 22 - Torque máximo dos compósitos em diferentes sistemas de vulcanização.	69
Figura 23 - Variação de torque dos compósitos em diferentes sistemas de vulcanização.	70
Figura 24 - Tempo de pré-cura dos compósitos em diferentes sistemas de vulcanização.	72
Figura 25 - Tempo ótimo de cura dos compósitos em diferentes sistemas de vulcanização. .	73
Figura 26 - Índice de velocidade de cura em diferentes sistemas de vulcanização.....	75
Figura 27 - Densidade dos compósitos em diferentes sistemas de vulcanização.....	77
Figura 28 - Densidade das ligações cruzadas obtidas pelo método de Flory-Rehner.	79
Figura 29 - Plotagem de $\sigma/(\lambda - \lambda^{-2})$ versus λ^{-1} dos compósitos do sistema convencional com (a) 0,0 phr, (b) 1,0 phr, (c) 1,5 phr e (d) 2,0 phr.	81

Figura 30 - Plotagem de $\sigma/(\lambda - \lambda^{-2})$ versus λ^{-1} dos compósitos do sistema semieficiente com (a) 0,0 phr, (b) 1,0 phr, (c) 1,5 phr e (d) 2,0 phr.	81
Figura 31 - Plotagem de $\sigma/(\lambda - \lambda^{-2})$ versus λ^{-1} dos compósitos do sistema eficiente com (a) 0,0 phr, (b) 1,0 phr, (c) 1,5 phr e (d) 2,0 phr.	82
Figura 32 - Espectros dos compósitos de BN vulcanizadas no sistema convencional.....	84
Figura 33 - Espectros dos compósitos de BN vulcanizadas no sistema semieficiente.....	85
Figura 34 - Espectros dos compósitos de BN vulcanizadas no sistema eficiente.	85
Figura 35 - Espectros das amostras vulcanizadas no sistema convencional após a exposição à radiação UV-C com teor de tanino de (A) 0,0 phr; (B) 1,0 phr; (C) 1,5 phr e (D) 2,0 phr.	87
Figura 36 - Espectros das amostras vulcanizadas no sistema semieficiente após a exposição à radiação UV-C com teor de tanino de (A) 0,0 phr; (B) 1,0 phr; (C) 1,5 phr e (D) 2,0 phr.	87
Figura 37 - Espectros das amostras vulcanizadas no sistema eficiente após a exposição à radiação UV-C com teor de tanino de (A) 0,0 phr; (B) 1,0 phr; (C) 1,5 phr e (D) 2,0 phr.	88
Figura 38 - Ensaio de Dureza na escala Shore A em diferentes sistemas de vulcanização...	90
Figura 39 - Resistência à tração na ruptura sem envelhecimento para o sistema convencional.	91
Figura 40 - Resistência à tração na ruptura sem envelhecimento para o sistema semieficiente.	92
Figura 41 - Resistência à tração na ruptura sem envelhecimento para o sistema eficiente....	92
Figura 42 - Resistência à tração na ruptura com envelhecimento para o sistema convencional.	94
Figura 43 - Resistência à tração na ruptura com envelhecimento para o sistema semieficiente.	94
Figura 44 - Resistência à tração na ruptura com envelhecimento para o sistema eficiente. ...	95
Figura 45 - Ângulos de contato da superfície com água dos compósitos (A) antes da fotoexposição e (B) após uma semana de fotoexposição.	98
Figura 46 - Ensaio de resistência à abrasão em diferentes sistemas de vulcanização.	100
Figura 47 - Curvas de termogravimetria dos compósitos reticulados no (A) sistema convencional, (B) sistema semieficiente e (C) sistema eficiente.	101
Figura 48 - Curva de DTG dos compósitos reticulados no (A) sistema convencional, (B) sistema semieficiente e (C) sistema eficiente.	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades e formas do enxofre.	29
Tabela 2 - Principais características típicas de cada sistemas de vulcanização.....	34
Tabela 3 – Monômeros constituintes da estrutura dos taninos condensados.....	38
Tabela 4 - Especificações da borracha natural SVR CV60.	40
Tabela 5 - Formulação dos compósitos do sistema convencional.....	42
Tabela 6 - Formulação dos compósitos do sistema semieficiente.....	43
Tabela 7 - Formulação dos compósitos do sistema eficiente.	43
Tabela 8 - Resultados dos ensaios de GPC, DPPH e TPC para o tanino da acácia negra.....	60
Tabela 9 - Atribuição dos espectros do infravermelho do tanino vegetal da acácia negra.....	62
Tabela 10 - Valores de torque das amostras obtidos por ensaio de reometria.....	67
Tabela 11 - Valores de tempo de cura e pré-cura das amostras.....	71
Tabela 12 - Densidade das Ligações Cruzadas por Flory-Rehner.....	78
Tabela 13 - Densidade das Ligações Cruzadas por Mooney-Rivlin.....	80
Tabela 14 - Densidade de ligações cruzadas dos compósitos de borracha natural determinadas pelas técnicas de inchamento e tensão x deformação.....	83
Tabela 15 - Atribuição dos espectros do infravermelho da BN e de seu antioxidante.....	86
Tabela 16 - Resistência à tração na ruptura dos compósitos não envelhecidos.....	91
Tabela 17 - Resistência à tração na ruptura das amostras envelhecidas.....	93
Tabela 18 - Resultados dos ensaios de resistência à tração na ruptura dos compósitos em seus respectivos sistemas de reticulação antes e após o processo de envelhecimento térmico.....	96

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

ASTM – Sociedade Americana de Materiais.

ATR – Reflexão Total Atenuada.

BN – Borracha Natural.

CV – Sistema de Vulcanização Convencional.

CPT – Conteúdo Fenólico Total.

DTG – Termogravimetria Derivada.

DPPH – Radical Livre 2,2-Difenil-1-Picrilhidrazil.

EV – Sistema de Vulcanização Eficiente.

FEC – Faculdade de Engenharia e Ciências.

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier.

GPC – Cromatografia de Permeação em Gel.

HPLC – Cromatografia Líquida de Alto Desempenho.

LTBPol – Laboratório de Tecnologia de Biomassa e Polímeros.

MBTS – Dissulfeto de Dibenzotiazol-2-il.

pH – Potencial Hidrogeniônico.

phr – Partes por Cem de Borracha.

RID – Detector de Índice de Refração.

S – Enxofre.

SEV – Sistema de Vulcanização Semieficiente.

TGA – Termogravimetria.

TMTD – Dissulfureto de Tetrametiltiuram.

THF – Tetrahidrofurano.

UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Considerações Iniciais.....	18
1.2	Justificativa	20
1.3	Objetivos	21
1.3.1	<i>Objetivo Geral.....</i>	<i>21</i>
1.3.2	<i>Objetivos Específicos</i>	<i>21</i>
1.4	Estrutura do Trabalho.....	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1	Borracha Natural	23
2.1.1	<i>Extração do Látex da Borracha Natural.....</i>	<i>24</i>
2.1.2	<i>Composição Química do Látex da Borracha Natural</i>	<i>25</i>
2.1.3	<i>Borracha Natural Padrão Vietnamita</i>	<i>26</i>
2.2	Materiais Compósitos	26
2.3	Processos de Cura da Borracha Natural.....	27
2.3.1	<i>Agentes de Cura ou de Vulcanização.....</i>	<i>28</i>
2.3.2	<i>Aceleradores de Vulcanização.....</i>	<i>29</i>
2.3.3	<i>Ativadores de Cura.....</i>	<i>30</i>
2.3.4	<i>Antioxidantes.....</i>	<i>30</i>
2.3.5	<i>Cargas de Enchimento e de Reforço</i>	<i>31</i>
2.3.6	<i>Óleos Plastificantes.....</i>	<i>32</i>
2.3.7	<i>Outros Aditivos.....</i>	<i>33</i>
2.4	Sistemas de Vulcanização	33
2.5	Taninos Vegetais.....	35
2.6	<i>Acácia Mearnsii de Wild</i>	36
2.7	Estrutura Química do Tanino Vegetal da Acácia Negra.....	37
3	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	39
3.1	Materiais Utilizados	39
3.1.1	<i>Borracha Natural</i>	<i>39</i>

3.1.2	<i>Agentes de Vulcanização</i>	41
3.1.3	<i>Aceleradores de Vulcanização</i>	41
3.1.4	<i>Antioxidante Natural</i>	41
3.2	Formulação dos Compósitos de Borracha Natural	42
3.3	Preparação dos Compósitos de Borracha Natural	44
3.4	Caracterização do Antioxidante de Tanino Vegetal da Acácia Negra	46
3.4.1	<i>Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)</i>	46
3.4.2	<i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) no modo de Reflexão Atenuada (ATR)</i>	47
3.4.3	<i>Conteúdo Fenólico Total (CPT)</i>	47
3.4.4	<i>Atividade Antioxidante</i>	48
3.4.5	<i>Análise Termogravimétrica</i>	48
3.5	Caracterização dos Compósitos de Borracha Natural	48
3.5.1	<i>Análise Reométrica</i>	48
3.5.2	<i>Análise Morfológica e Estrutural</i>	50
3.5.2.1	Densidade específica	50
3.5.2.2	Densidade das ligações cruzadas pelo método de Flory-Rehner	50
3.5.2.3	Densidade das ligações cruzadas pelo método de Mooney-Rivlin	51
3.5.2.4	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier no modo de reflexão total atenuada.....	52
3.5.3	<i>Comportamento Mecânico</i>	53
3.5.3.1	Dureza de Shore A	53
3.5.3.2	Ensaio de resistência à tração na ruptura	53
3.5.3.3	Análise de molhabilidade	55
3.5.3.4	Ensaio de resistência à abrasão	55
3.5.3.5	Processo de envelhecimento térmico acelerado	56
3.5.3.6	Processo de envelhecimento acelerado em câmara de fotodegradação	56
3.5.4	<i>Comportamento Térmico</i>	57
3.5.4.1	Análise termogravimétrica	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1	Caracterização do Antioxidante de Tanino Vegetal da Acácia Negra	59
4.1.1	<i>Análises de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), Atividade Antioxidante (DPPH) e Teor de Fenólicos Totais (TPC)</i>	59

4.1.2	<i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) no Modo de Reflexão Total Atenuada (ATR).....</i>	61
4.1.3	<i>Análise Termogravimétrica.....</i>	64
4.2	Caracterização dos Compósitos de Borracha Natural.....	66
4.2.1	<i>Ensaio de Reometria</i>	66
4.2.1.1	Valores de torque obtidos no ensaio de reometria	66
4.2.1.2	Valores dos tempos de cura e pré-cura das amostras	71
4.2.2	<i>Análise Morfológica e Estrutural.....</i>	76
4.2.2.1	Densidade específica	76
4.2.2.2	Densidade de ligações cruzadas pelo método de Flory-Rehner	78
4.2.2.3	Densidade de ligações cruzadas pelo método de Mooney-Rivlin.....	80
4.2.2.4	Análise comparativa entre a densidade de ligações cruzadas por Flory-Rehner e Mooney-Rivlin	82
4.2.2.5	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier no modo de reflexão total atenuada das amostras sem envelhecimento por fotodegradação	84
4.2.3	<i>Comportamento Mecânico</i>	89
4.2.3.1	Dureza de Shore A	89
4.2.3.2	Ensaio de resistência à tração na ruptura dos compósitos não envelhecidos	90
4.2.3.3	Ensaio de resistência à tração na ruptura com envelhecimento térmico acelerado	93
4.2.3.4	Comparação entre a resistência à tração dos compósitos antes e após o processo de envelhecimento térmico acelerado	95
4.2.3.5	Ensaio de molhabilidade	97
4.2.3.6	Ensaio de resistência à abrasão	99
4.2.4	<i>Comportamento Térmico.....</i>	100
4.2.4.1	Análise termogravimétrica	100
4.3	Análise Integrada dos Resultados.....	103
5	CONCLUSÃO	106
6	TRABALHOS FUTUROS.....	107
	REFERÊNCIAS.....	108

1 INTRODUÇÃO

Com a finalidade de esclarecer a temática tratada neste trabalho, este capítulo apresenta as considerações iniciais, a justificativa e os objetivos da pesquisa. Nesta seção também se encontra uma breve explicação acerca da estrutura e divisão dos tópicos abordados para facilitar a compreensão da forma como as informações foram organizadas.

1.1 Considerações Iniciais

Segundo Virág *et al.* (2024) a borracha é um produto indispensável nas sociedades modernas. Tanto a borracha natural quanto as borrachas sintéticas são amplamente empregadas na produção de uma grande variedade de produtos.

Dentre os diferentes tipos de elastômeros que estão disponíveis no mercado para atender às diversas demandas industriais, está a borracha natural, uma matéria prima reconhecida por ser um dos polímeros mais antigos em uso, conforme destacado por Kim *et al.* (2020). Esta matéria prima é produzida principalmente a partir da seringueira do Pará cultivada na América do Sul e em países da Ásia-Pacífico (PARK *et al.*, 2023).

Nos tempos atuais, a borracha natural tem sido um polímero com notável importância em aplicações industriais críticas e que tem conseguido atrair uma maior atenção devido aos seus atributos de sustentabilidade (ADIBI *et al.*, 2024). No que diz respeito ao quesito sustentabilidade, a borracha natural é capaz de resolver alguns dos principais problemas de engenharia pois é macia, barata e biodegradável (CANDAU *et al.*, 2021).

Este polímero apresenta uma combinação única de propriedades mecânicas que o tornam superior a qualquer borracha sintética em uma variedade de aplicações em diversos setores (PUSKAS *et al.*, 2024; CHALID *et al.*, 2020). Dentre os setores de destino da borracha natural, Cheng *et al.* (2024) evidencia o de transporte, produção industrial, aeroespacial e tratamento médico.

Ressalta-se que, conforme Lima *et al.* (2020), em algumas aplicações dos setores supracitados, a borracha natural ainda é considerada insubstituível, mesmo com a vasta gama

de borrachas sintéticas existentes. Alguns exemplos destas aplicações são os pneus, espumas, calçados, peças de automóveis e aviões, preservativos, luvas, dentre outros.

Algumas das vantagens da borracha natural que podem ser citadas são a alta resistência à tração, a alta resistência ao rasgo, a boa elasticidade e o baixo acúmulo de calor (BUAKSUNTEAR *et al.*, 2024). Outro fator de peso, é o fato deste polímero ser um recurso renovável, o que o faz ser preferível em relação às variações sintéticas sempre que possível (LIMA *et al.*, 2020).

Ressalta-se que todas as propriedades físicas e químicas dos compostos da borracha natural podem ser ajustadas pelas particularidades dos processos de produção escolhidas, visando uma melhor adequação às finalidades desejadas.

Conforme Wang *et al.* (2023) um dos fatores que impactam significativamente no desempenho da borracha é o tipo de ligação cruzada dentro da estrutura da rede de reticulação, que pode ser controlada pela proporção acelerador/ enxofre. Conforme apontado por Tomazi *et al.* (2022), baseado na relação acelerador/ enxofre adotado na mistura do composto de borracha, os sistemas de cura podem ser classificados em convencional (baixa relação acelerador/ enxofre), semieficiente (relação acelerador/ enxofre intermediária) e eficiente (alta relação acelerador/ enxofre).

Vale ressaltar que, segundo Hiranobe *et al.* (2021), a escolha mais comum na indústria como agente de cura é o enxofre, devido ao seu custo acessível e outras qualidades, como a boa compatibilidade com outros aditivos. Nestes sistemas de vulcanização com enxofre, é comum se utilizar agentes aceleradores de vulcanização para melhorar a processabilidade dos compósitos de borracha e as propriedades mecânica dos vulcanizados (LI *et al.*, 2020).

Sabe-se que, com o passar do tempo, as propriedades de todos os materiais sofrem alterações devido ao processo natural de degradação, resultando na perda de sua utilidade. No caso das borrachas naturais, Buaksuntear *et al.* (2024) afirma que a presença de ligações insaturadas em suas moléculas a tornam vulnerável ao processo de oxidação, diminuindo sua vida útil, processabilidade e usos.

Conforme Prodóssimo (2021), o principal agente envolvido no processo de oxidação é o oxigênio, mas as exposições ao tempo e a temperaturas elevadas também podem influenciar negativamente na cadeia. Segundo Zhao *et al.* (2023), nestes casos, os antioxidantes são aditivos indispensáveis para aumentar a vida útil e a confiabilidade do composto de borracha, protegendo-o da degradação.

Os aditivos antioxidantes podem ser químicos ou físicos. No grupo dos antioxidantes químicos têm-se as aminas secundárias, os fenólicos e os fosfitos. Já os antioxidantes físicos

são ceras que formam uma camada protetora e evitam o contato com os agentes oxidantes (PRODÓSSIMO, 2021). Segundo Oliveira (2022), dentre os tipos de antioxidantes mais utilizados para a proteção de polímeros estão os absorvedores de luz ultravioleta, antioxidantes primários, antioxidantes secundários e estabilizantes à luz do tipo aminas estericamente impedidas ou aminas estericamente bloqueadas.

Infelizmente, Huangfu *et al.* (2021) destaca que a maioria dos antioxidantes de borracha tradicionais possuem problemas de toxicidade e causam perigos potenciais e poluição ambiental, além de seus processos de fabricação que em sua grande maioria são complicados e pouco ecológicos.

Ocorre que, devido à crescente demanda por atender aos critérios da sustentabilidade, nos últimos anos, tem-se conduzido diversos estudos com o propósito de avaliar a viabilidade do emprego de componentes naturais como alternativa aos sintéticos, inclusive no que diz respeito aos aditivos antioxidantes utilizados nos compostos de borracha natural.

Acerca deste tema, Lu *et al.* (2020) relata que dentre as vantagens dos antioxidantes naturais sobre os tradicionais, pode ser encontrada uma elevada eficiência e segurança, especialmente em aplicações farmacêuticas e alimentares.

De acordo com Sukatta *et al.* (2021), atualmente, vários produtos naturais de animais, plantas e frutas com potencial antioxidante têm despertado interesse para aplicação em borracha natural. Dentre eles, pode-se citar a cistina, tirosina, asparagina, fenil alanina, alanina, óleo de farelo de arroz, cascas de frutas de romã, casca de longan, casca de rambutan e filmes à base de proteína de soro de leite.

Dentre os variados e distintos tipos de produtos disponíveis na natureza que possuem potencial antioxidante, este trabalho tem por finalidade estudar os extratos de base polifenólica, também conhecidos por taninos, encontrados na casca da acácia negra.

1.2 Justificativa

A importância do estudo das propriedades antioxidantes do tanino da Acácia Negra em compósitos de borracha natural vulcanizada em três sistemas de vulcanização distintos é respaldada por diversos motivos.

Inicialmente, os taninos são naturais e biodegradáveis, o que os torna ambientalmente sustentáveis. Além disso, estudos prévios demonstraram sua eficácia antioxidante e capacidade

de aprimorar a estabilidade oxidativa e as propriedades mecânicas de diferentes materiais poliméricos (PALANISAMY *et al.*, 2023; TAFLICK *et al.*, 2015).

A incorporação de taninos nos sistemas de vulcanização de borracha natural não apenas pode melhorar a resistência ao envelhecimento, mas também contribuir para a sustentabilidade ambiental na indústria da borracha (LIAO *et al.*, 2019).

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência da adição de tanino vegetal da acácia negra nas propriedades mecânicas, térmicas e estruturais de compósitos de borracha natural reticulados com enxofre por meio dos sistemas de vulcanização convencional, semieficiente e eficiente.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Estudar o potencial antioxidante do tanino vegetal da acácia negra e sua aplicação em elastômeros.
- Avaliar os impactos da adição do tanino vegetal da acácia negra nos parâmetros físicos e mecânicos dos compósitos de borracha natural.
- Analisar a influência do tanino vegetal da acácia negra no comportamento abrasivo, termodegradativo e fotodegradativo de compósitos de borracha natural.

1.4 Estrutura do Trabalho

O presente trabalho está organizado em seis seções. Nesta primeira seção faz-se uma introdução à temática a ser exposta, abordando elementos como considerações iniciais, justificativa, objetivos da pesquisa e apresentação da estrutura do trabalho.

A segunda seção aborda uma revisão de literatura acerca dos conceitos básicos sobre a borracha natural, materiais compósitos, processos de cura, sistemas de vulcanização e demais informações necessárias ao bom entendimento do tema deste trabalho.

A terceira seção apresenta os procedimentos metodológicos que foram adotados nesta pesquisa. Este tópico inicia com a descrição dos materiais utilizados, aborda a forma como os compósitos foram preparados e detalha os métodos de caracterização empregados para o estudo do tanino e dos compósitos de borracha natural.

A quarta seção descreve a discussão dos resultados obtidos a partir dos ensaios realizados, abrangendo a caracterização do tanino vegetal da acácia negra e as propriedades mecânicas, térmicas e estruturais dos compósitos de borracha natural estudados.

A quinta seção contém as considerações finais da pesquisa, discutindo as influências da adição do tanino vegetal da acácia negra em compósitos de borracha natural nos diferentes sistemas de vulcanização abordados neste trabalho.

E por fim, a sexta seção oferece sugestões para pesquisas futuras, com o propósito de aprofundar o conhecimento acerca das propriedades antioxidantes dos taninos vegetais da acácia negra em elastômeros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

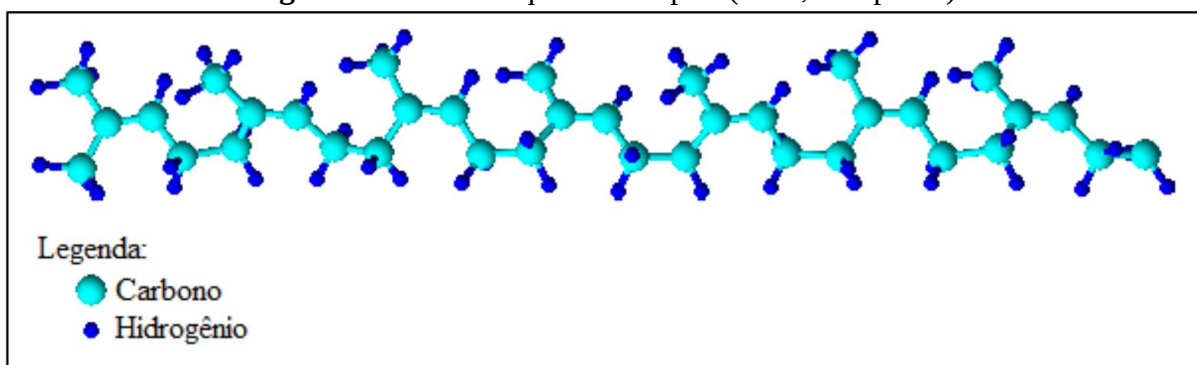
Nesta seção será apresentada uma revisão de literatura acerca dos conceitos básicos sobre a borracha natural, processos de cura, principais tipos de antioxidantes utilizados, estrutura e mecanismo de sistemas de vulcanização e demais informações necessárias ao bom entendimento do tema deste trabalho.

2.1 Borracha Natural

Segundo Ngoc *et al.* (2023) a borracha natural é um recurso renovável de alto valor econômico cujas principais vantagens são alta resistência à tração, alto alongamento e alta elasticidade. Tais características fazem com que a borracha natural exerça um papel importante tanto na produção quanto na vida.

A borracha natural é um biopolímero que pode ser encontrado em aproximadamente 2500 espécies de plantas. No entanto, a *Hevea brasiliensis* é a fonte responsável pela produção de cerca de 99% do elastômero comercializado no mundo (SOARES *et al.*, 2022; ANDLER, 2020). A estrutura química da borracha natural pode ser vista na Figura 1.

Figura 1 - Estrutura química do poli (cis-1,4-isopreno).



Fonte: Hiranobe (2021).

A seguir serão apresentados o processo de extração e a composição química do látex da borracha natural e o padrão dos elastômeros produzidos no Vietnã.

2.1.1 Extração do Látex da Borracha Natural

As partículas de borracha natural estão localizadas nas células do leite e podem ser encontradas em pequenos vasos presentes no córtex interno da casca da seringueira, que fica abaixo do córtex externo (GUERRA *et al.*, 2021).

Conforme SOS Amazônia (2021) a obtenção da matéria prima para a produção da borracha natural se inicia com a identificação e seleção das árvores de seringueiras aptas à extração do látex. Após este primeiro passo, realiza-se a raspagem do tronco da árvore na área em que serão feitos os cortes, cuja dimensão é de aproximadamente 40 cm. Estas áreas raspadas são conhecidas pelo nome de bandeiras.

Depois da formação das bandeiras, são executados com uma faca de seringa, cortes na direção transversal na casca da árvore, em ângulos que variam de 25° a 30°, retirando-se fatias finas da casca a uma profundidade de cerca de 1 mm do câmbio (SUSANTO *et al.*, 2002).

Após um intervalo de tempo de cerca de três horas, o látex que até então se encontrava no copo de látex é coletado e coado com a finalidade de se retirar impurezas como folhas, insetos, dentre outros detritos que podem ter entrado em contato com o látex durante o período em que este ficou dentro do copo de látex (SOS AMAZÔNIA, 2021).

É importante ressaltar que, durante o período em que o látex ainda se encontra no copo de látex, antes de ser coletado, pode ocorrer da presença de proteínas e carboidratos promoverem uma coagulação prematura por meio da atividade bacteriana. Esta ocorrência indesejada pode ser evitada pela adição de pequenas quantidades de anticoagulantes como a amônia, formalina e sulfato de sódio ao látex (ZHANG *et al.*, 2018).

Uma vez coado, o látex é submetido ao processo de coagulação com o auxílio de agentes coagulantes e é prensado formando pranchas de borrachas. A extração do látex da seringueira e a forma como ele escoar e se deposita no copo de leite até que seja coletado pode ser visto na Figura 2.

Figura 2 - Extração do látex de uma árvore seringueira.



Fonte: Oliveira (2019).

2.1.2 Composição Química do Látex da Borracha Natural

Muitas plantas são capazes de produzir o látex, porém, dentre todas as fontes disponíveis de látex, a indústria da borracha tem apresentado preferência pela *Hevea brasiliensis* devido ao elevado teor de borracha natural que possui, sendo em média de 30 a 45% do peso do látex (HABIB, 2020; JACOB *et al.*, 1993).

O látex da borracha natural pode ser considerado como uma dispersão coloidal constituída principalmente por partículas de borracha rodeadas por uma fina camada de proteínas, lipídios e longas cadeias de ácidos graxos, o que confere à partícula uma carga negativa e garante a estabilidade coloidal do meio (GUERRA *et al.*, 2021; RIPPEL *et al.*, 2009).

Segundo Rolere *et al.* (2015) um dos principais constituintes é o hidrocarboneto da borracha, denominado cis-1,4-poliisopreno, que corresponde a cerca de 94% do peso da borracha natural. No látex, o cis-1,4-poliisopreno encontra-se em suspensão coloidal em água, formando agregados moleculares de 0,5 a 1,0 μm de diâmetro.

Outros elementos presentes no látex, geralmente chamados de compostos não-borracha ou não-isopreno, são as proteínas (de 1,0 a 1,5% do peso do látex), as resinas (de 1,5 a 3,0% do peso do látex), os minerais (de 0,7 a 0,9% do peso do látex), os carboidratos (de 0,8 a 1,0% do

peso do látex) e a água (de 55 a 60% do peso do látex). (TILLEKERATNE, 2003; SADHAN *et al*, 2001).

2.1.3 Borracha Natural Padrão Vietnamita

A produção de borracha natural no Vietnã, assim como em outros países asiáticos e africanos, depende principalmente de plantações de árvores seringueiras da espécie *Hevea brasiliensis*, derivadas de matrizes da população Wickham que foram retiradas do Brasil e levadas para o Sudeste Asiático no final do século XIX (VU *et al*, 2019; DEAN, 1987).

Segundo o Portal Borracha Natural (2009) as áreas ainda disponíveis, o clima favorável, a mão-de-obra abundante e os investimentos inclusive estrangeiros tornaram o Vietnã um dos países onde a produção de borracha natural mais cresce.

Sendo um dos maiores produtores de borracha natural do mundo, o Vietnã produz diferentes tipos de borracha natural adequados aos padrões internacionais. A norma técnica que estabelece os requisitos de qualidade para a borracha natural no Vietnã é o TCVN 3769:2016.

Dentre os produtos disponíveis, tem-se os modelos SVR 3L, SVR 5, SVR CV60, SVR 10, SVR 20, SVR 10CV, SVR CV50 e SVR L (PORTAL DAKRUCO, 2020).

2.2 Materiais Compósitos

Conforme Hsissou *et al.* (2021) os conhecimentos e operações implementados na mistura, combinação ou modelagem de ingredientes de origem natural ou sintética de modo a se obter um produto comercial caracterizado por sua função de uso e sua capacidade de satisfazer uma determinada especificação recebe o nome de formulação.

É justamente esta formulação que dá origem aos materiais compósitos, um grupo de materiais resultantes da junção de dois ou mais materiais de propriedades físicas ou químicas distintas que não interagem entre si, mas que trabalham em conjunto (CHATZIPARASKEVA *et al.*, 2022).

Segundo Bhong *et al.* (2023) o trabalho em conjunto destes componentes que possuem características individuais distintas dentro da estrutura resulta em uma vasta quantidade de características distintas nos compósitos.

A ideia de unir materiais com diferentes características para criar materiais compósitos provém da necessidade da indústria de atender as diferentes demandas da humanidade, sejam elas mecânicas, geométricas, estruturais ou até mesmo químicas (BHONG *et al.*, 2023).

De acordo com Khalid *et al.* (2022) os principais constituintes que podem ser empregados para a produção de materiais compósitos são os polímeros, os metais e a cerâmica. Dentre todos os tipos existentes, os compósitos de polímero têm apresentado excelentes perspectivas em diferentes indústrias devido à sua alta relação resistência-peso.

Os diferentes ramos industriais que recorrem a materiais compósitos são o aeroespacial, o automotivo, o naval e o da construção civil. Ressalta-se que, dentre as propriedades que estes materiais possuem, as principais a serem avaliadas são a resistência à tração e a resistência à fadiga (ASYRAF *et al.*, 2020).

Conforme Hsissou *et al.* (2021) os materiais compósitos são comumente chamados de arranjos de reforço que são incorporados em uma matriz, sendo esta matriz o elemento responsável por garantir a coesão e a orientação da carga.

Um possível tipo de matriz para os materiais compósitos é a borracha, que tanto pode ser de origem natural quanto de origem sintética. Ao se dispersar materiais de reforço na matriz de borracha, pode-se alcançar alterações nas propriedades químicas, físicas e térmicas conforme as necessidades particulares da aplicação desejada.

2.3 Processos de Cura da Borracha Natural

Conforme Milani *et al.* (2020) a borracha bruta (“*in natura*”) precisa passar por um processo de cura para conseguir alcançar a reticulação das cadeias moleculares e fornecer boas propriedades mecânicas elastoméricas finais.

Este processo de cura é um processo irreversível em que o compósito de borracha, por meio de uma mudança em sua estrutura química, torna-se menos plástico e mais resistente ao inchaço por líquidos orgânicos, enquanto as propriedades elásticas são conferidas, melhoradas ou estendidas em uma faixa maior de temperatura (FORMELA, 2022).

Conforme Santos (2014) para que o processo de cura ocorra, se faz necessário a inserção de vários materiais na matriz da borracha, os quais tem a função de acelerar a formação de ligações cruzadas, controlar o tempo de reação e o tipo de ligações formadas.

A seguir serão apresentados os principais agentes envolvidos no processo de vulcanização da borracha natural, sendo eles os agentes de cura, os aceleradores, os ativadores, os antioxidantes, as cargas de enchimento e de reforço, os óleos plastificantes, dentre outros.

2.3.1 Agentes de Cura ou de Vulcanização

A diferença entre os termos cura e vulcanização está no tipo de agente reticulante empregado. Vulcanização refere-se apenas ao uso de enxofre como agente de reticulação, enquanto cura se aplica a processos que envolvem qualquer outro agente reticulante.

Segundo Santos (2014) os agentes de cura são aqueles que, no processo de cura, são responsáveis pela formação de ligações cruzadas. Existem atualmente disponíveis no mercado vários agentes reticulantes, a exemplo do selênio, telúrio, polissulfetos, peróxidos e outros.

Porém, a escolha mais comum da indústria da borracha tem sido o enxofre devido a sua eficiência de formação de ligações cruzadas dentro de um curto intervalo de tempo, custo acessível e boa compatibilidade com outros aditivos (HIRANOBE, 2021; LINDE, 2004).

Segundo Francioso *et al.* (2020) o enxofre é um produto que contribui significativamente para a diversidade química da natureza e, graças às suas características particulares, permite reações fundamentais que nenhum outro elemento permite.

Este importante mineral pode ser extraído tanto de jazidas como do processo de destilação do petróleo. Segundo Grisson (2010) o enxofre chega a representar de 2% a 5% do petróleo bruto.

Conforme Cataldo (2023), no processo de cura da borracha, o enxofre é dissolvido em uma matriz de borracha e posteriormente é submetido a um tratamento térmico. Como resultado desse tratamento térmico, o composto de borracha passa de um estado plástico para um estado final estável e elástico com uma forma definitiva.

A transformação química que ocorre no compósito de borracha natural pela adição do enxofre pode ser explicada pela formação de ligações de enxofre que se conectam ao carbono das cadeias de borracha adjacentes que deixam de ser livres para fluir completamente em relação umas às outras como era antes do processo de vulcanização (CATALDO, 2023).

Acerca da mineralogia do enxofre, Luz *et al.* (2005) afirma que este é representado pela letra S (*Sulphur*), possui valências 2, 4 e 6, número atômico 16 e peso atômico igual a 32,064 g/mol. Todas as formas de enxofre têm fórmula S₈, o que significa dizer que o peso molecular desse elemento equivale a oito vezes o número atômico. Sua dureza Mohs varia de 1,5 a 2,5. Outras propriedades e formas do enxofre podem ser vistas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades e formas do enxofre.

Propriedade	Forma		
	Alfa	Beta	Gama
Cor	Amarela	Amarela pálida	Amarela pálida
Cristalização	Ortorrômica	Monoclínica	Amorfa
Densidade relativa a 20 °C (g/mol)	2,07	1,96	1,92
Ponto de fusão (° C)	112,8	118,75-119,3	120
Ponto de Ebulição (°C)	444,6	444,6	444,6

Fonte: Luz *et al.* (2005).

2.3.2 Aceleradores de Vulcanização

De acordo com Ge *et al.* (2024) os aceleradores de vulcanização são agentes cruciais e formam um importante grupo de produtos químicos antropogênicos amplamente utilizados na indústria da borracha. Este grupo tem o papel fundamental de aumentar a velocidade de vulcanização, o que permite que o processo ocorra em temperaturas mais baixas e com maior eficiência, melhorando assim o desempenho dos produtos de borracha.

Com base na estrutura química, os aceleradores de vulcanização disponíveis podem ser divididos em famílias. As principais famílias são as aminas e aldeído-aminas, guanidinas, tiuramas, ditiocarbamatos, tiazóis, sulfenamidas, tiouréias, ditiofosfatos e xantatos. (PETRIE, 2024).

2.3.3 Ativadores de Cura

Segundo Alam *et al.* (2022) os ativadores de cura desempenham um papel importante na regeneração de precursores que podem efetivamente reticular a borracha. De forma geral, estes elementos são responsáveis por reagir com os aceleradores e formar complexos que ativam o enxofre presente na formulação dos compósitos de borracha. Alguns exemplos de ativadores de cura que podem ser citados são o óxido de zinco e o ácido graxo.

A combinação de óxido de zinco e ácido esteárico é o sistema ativador mais econômico empregado no processo de vulcanização de enxofre. Esta combinação é usada para aumentar o efeito dos aceleradores e, assim, reduzir o tempo de vulcanização (LINHARES *et al.*, 2017).

2.3.4 Antioxidantes

Materiais elastoméricos como os compósitos de borracha natural são suscetíveis ao envelhecimento oxidativo e térmico quando expostos ao calor e ao oxigênio, o que resulta na deterioração de suas propriedades, causando acúmulo de lixo e poluição ambiental (WEI *et al.*, 2022; LU *et al.*, 2020).

Para retardar a degradação térmica e oxidativa precoce nos elastômeros, é comum na indústria da borracha o emprego de antioxidantes, que são os agentes responsáveis por capturarem os radicais livres induzidos pelo calor e oxigênio, melhorando a resistência do compósito de borracha ao envelhecimento (LU *et al.*, 2020; ZAHARESCU *et al.*, 2002).

Segundo Sukatta *et al.* (2021) os antioxidantes geralmente podem ser classificados em três tipos de acordo com a interação do antioxidante com o polímero durante a oxidação. O primeiro é doadores de quebra de cadeia, que são capazes de competir com o substrato do polímero pelos radicais alquil peroxi. O Segundo é os aceitadores de quebra de cadeia, que podem competir com o oxigênio pelos radicais alquila oxirradicais estáveis ou compostos nitro. O último, por sua vez, é os antioxidantes preventivos, que decompõem e estabilizam os hidroperóxidos.

Infelizmente, muitos antioxidantes de borracha disponíveis atualmente no mercado enfrentam problemas de toxicidade e são produzidos por processos industrializados complicados e ecologicamente hostis (ZHAO *et al.*, 2023b; HUANGFU *et al.*, 2021).

Todos esses problemas influenciaram a procura por antioxidantes sustentáveis com métodos de processamento alternativos. Algumas das soluções que chegaram a ser cogitadas foram os vários tipos de nanoenchimentos, como argilas, nanotubos de carbono, fulereno e grafeno. No entanto, o alto custo de fabricação desses materiais acabaram inviabilizando suas aplicações no mundo real. (WU *et al.*, 2015).

Diante deste cenário, recentemente tornou-se comum a busca por antioxidantes naturais derivados de animais, plantas e frutas para uso na vulcanização de borracha natural. Dentre as alternativas estudadas estão a cistina, tirosina, asparagina, fenil alanina, alanina, óleo de farelo de arroz, cascas de frutas de romã, casca de longan, casca de rambutan, dentre outros (SUKATTA *et al.*, 2021).

Além da sustentabilidade, um outro motivo que levou os resíduos agrícolas a serem apontados como potenciais antioxidantes para uso na borracha natural é a presença dos compostos fenólicos em sua composição. Estes compostos são conhecidos na literatura por apresentarem uma ampla gama de propriedades essenciais, como efeitos antioxidantes, antialérgicos, antiarterogênicos, anti-inflamatórios, antimicrobianos, antitrombóticos, cardioprotetores e vasodilatadores (BALASUNDRAM *et al.*, 2006).

2.3.5 Cargas de Enchimento e de Reforço

Conforme Fan *et al.* (2020) atualmente, é incomum o emprego da borracha em seu estado natural não preenchido. A maior parte dos compósitos de borracha tem vários tipos de aditivos particulados, dentre eles pode-se citar as cargas de enchimento e de reforço que podem ser adicionadas para vários propósitos, como reforçar os elastômeros, reduzir o custo do material e dar suporte ao processamento.

Estas cargas podem ser classificadas com base em sua interação com a matriz de borracha (cargas de reforço ou inertes), segundo o grau de reforço que confere e por suas cores.

São chamadas de cargas de reforço aquelas que podem melhorar as propriedades mecânicas do compósito de borracha. As cargas inertes, por sua vez, atuam apenas como elemento de enchimento, e são aplicadas com o objetivo de reduzir de custos (SONG, 2017).

As cargas de reforço podem ser brancas (sílica precipitada, carbonato de magnésio, silicatos e fibras de vidro), pretas (negro de fumo) ou poliméricas (resina amídica, fenólica, uréia, estirênica e olefínica).

De acordo com Thomas *et al.* (2021) dentre as diferentes cargas de reforço adicionadas à borracha natural, os bioenchimentos são os preferidos quando se pretende melhorar as propriedades termomecânicas e de barreira da borracha natural. A preferência por bioenchimentos se deve por sua renovabilidade, abundância e baixo custo em relação com nanoenchimentos sintéticos, como negro de fumo, sílica sintética, grafeno, nanotubo de carbono e nanofibra de carbono

As cargas inertes, por sua vez, apresentam-se como brancas (caulim e carbonato de cálcio), pretas (asfalto, grafite e borracha reciclada) e diversas (amianto, celulose e seus derivados).

2.3.6 Óleos Plastificantes

Conforme Xu *et al.* (2020) os plastificantes desempenham um papel muito importante na indústria da borracha, pois possuem a capacidade de reduzir a viscosidade da borracha e, assim, melhorar as propriedades de processamento e a dispersão do enchimento, aumentar a elasticidade e reduzir o consumo de energia do processamento.

Alguns dos tipos mais comuns de óleos plastificantes disponíveis atualmente no mercado para aditivação de compósitos de borracha são o óleo mineral, o óleo de soja, o óleo de parafina, o óleo de naftaleno, dentre outros.

É importante ressaltar que, conforme Srewaradachpisa *et al.* (2020), o fator que determina a quantidade de óleo plastificante a ser adicionado na matriz da borracha são as propriedades que se deseja alcançar.

2.3.7 Outros Aditivos

Dependendo das propriedades físicas e químicas necessárias para a aplicação desejada, também pode ser necessário o emprego de outros aditivos na formulação dos compósitos de borracha natural. Alguns exemplos de aditivos que não foram citados anteriormente são os pigmentos antiestáticos, retardantes de chama, lubrificantes, dentre muitos outros.

2.4 Sistemas de Vulcanização

De acordo com Parathodika *et al.* (2022) vários sistemas de vulcanização já foram descobertos e são amplamente utilizados na indústria da borracha. Dentre os disponíveis, os processos baseados em enxofre e peróxido são os mais procurados. Acerca dos sistemas baseados em enxofre e peróxido, a vulcanização com enxofre geralmente gera ligações com uma energia de ligação menor do que as induzidas por peróxido.

Esta alta energia de ligação confere aos sistemas baseados em peróxidos características como maior resistência ao calor e deformação por compressão, porém menor resistência mecânica e flexibilidade do que os baseados em enxofre (PARATHODIKA *et al.*, 2022).

A importância da escolha correta do sistema de vulcanização a ser empregado se deve ao fato de que, conforme Hiranobe *et al.*, (2021), as propriedades dos compósitos de borracha não dependem apenas do tipo de elastômero escolhido, da carga de reforço ou dos agentes estabilizantes utilizados, mas também do tipo e da densidade de reticulação que o compósito apresentará após a vulcanização.

Segundo Tomazi *et al.* (2022) esta densidade de reticulação é diretamente influenciada pelo sistema de vulcanização utilizado e este, por sua vez, também pode variar de acordo com o elastômero selecionado. É importante destacar que, para a borracha natural, geralmente são empregados sistemas de vulcanização baseados em enxofre.

A cerca dos sistemas à base de enxofre, Lima *et al.* (2020) afirma que as combinações entre a quantidade de agentes de cura de enxofre e os aceleradores podem dar origem a diferentes sistemas de vulcanização. Em função da razão acelerador/enxofre, os sistemas de vulcanização podem ser classificados como convencionais, semiefficientes e eficientes.

O sistema de vulcanização pode ser classificado como convencional quando sua razão acelerador/enxofre é inferior a 0,7. Esta condição contribui para uma maior predominância de reticulações polissulfídicas (KUMKRONG *et al.*, 2022).

Sendo caracterizado por possuir um alto teor de enxofre e baixo nível de acelerador, o sistema convencional confere aos vulcanizados uma melhoria significativa na flexibilidade e nas propriedades mecânicas, porém baixa resistência térmica e à reversão (SATHI *et al.*, 2020).

Para que o sistema de vulcanização possa ser considerado como semieficiente, é necessário que a razão acelerador/enxofre esteja entre 0,8 e 2,5. Neste caso ocorre a formação de quantidades quase equivalentes de reticulações polissulfídicas, dissulfídicas e monossulfídicas (LINHARES *et al.*, 2017).

O sistema semieficiente é ideal para aplicações em que sejam necessários vulcanizados com melhores níveis de propriedades mecânica e dinâmica e valores intermediários de flexibilidade, reversão e propriedades dinâmicas (KRUŽELÁK *et al.*, 2018).

Quando a razão acelerador/enxofre adotada é superior a 2,5 o sistema de vulcanização é classificado como eficiente. Este tipo de sistema de vulcanização é conhecido na literatura por apresentar altos níveis de reticulações monossulfídicas (HERMENEGILDO *et al.*, 2021).

Com um baixo nível de enxofre e alto teor de aceleradores, o sistema eficiente pode ser uma boa opção para aplicações que exijam vulcanizados que possuam alta resistência ao calor e à reversão (OLIVEIRA, *et al.*, 2016).

A Tabela 2 apresenta as principais características conferidas aos compósitos de borracha pelos sistemas de vulcanização convencional, semieficiente e eficiente.

Tabela 2 - Principais características típicas de cada sistemas de vulcanização.

Características	Sistemas de Vulcanização		
	Convencional	Semieficiente	Eficiente
Enxofre (phr)	2,0 – 3,5	1,0 – 1,7	0,4 – 0,8
Acelerador (phr)	1,2 – 0,4	2,4 – 1,2	5,0 – 2,0
Razão acelerador/enxofre	0,1 – 0,6	0,7 – 2,5	2,6 - 12
Ligações poli e dissulfídicas (%)	95	50	20
Ligações monossulfídicas (%)	5	50	80
Sulfeto cíclico (%)	Alta	Média	Baixa
Resistência à reversão	Baixa	Média	Alta
Resistência à termodegradação	Baixa	Média	Alta
Resistência à fadiga	Alta	Média	Baixa
Resistência ao rasgamento	Alta	Média	Baixa
Compressão	Alta	Média	Baixa

Fonte: Arvind (2018).

2.5 Taninos Vegetais

Os taninos, também chamados de polifenóis vegetais, são metabólitos secundários naturais, renováveis, com ampla distribuição, variedade e quantidade, amplamente encontrados em diferentes partes de plantas, como frutas, caules, folhas, sementes, raízes, brotos e cascas de árvores, onde assumem uma função protetora a contra-ataques de bactérias, fungos e insetos (ZHANG *et al.*, 2023; ARISTRI *et al.*, 2021).

O emprego dos taninos para fins industriais é remonta a mais de um século. Ao longo dos anos, devido as propriedades antimicrobianas, antioxidantes e anti-inflamatórias dos taninos, muitas indústrias de polímeros têm amplamente usado em várias aplicações, como adesivos, agentes de bronzeamento, componentes floculantes e até mesmo agentes antioxidantes (ARISTRI *et al.*, 2021; AUAD *et al.*, 2019).

Com base em suas estruturas químicas, os taninos vegetais podem ser classificados como taninos hidrolisáveis, consistindo em ésteres de ácido gálico e frações de glicose, taninos condensados, que são principalmente flavonóides polimerizados catequinóides, e florotaninos, com estruturas definidas por dibenzeno-1,4-dioxina. Geralmente, apenas uma classe de taninos é predominante em cada fonte vegetal (CHINA *et al.*, 2020; SUVANTO *et al.*, 2017; ISAZA, 2007).

Os taninos hidrolisáveis são uma classe de polifenóis formados por um núcleo de poliol, geralmente glicose, esterificado em ácido gálico e são encontrados principalmente no núcleo das plantas eudicotiledôneas. Eles se acumulam em vários tecidos vegetais e são considerados compostos de defesa que protegem contra herbívoras, infecções e metais tóxicos (TAHARA *et al.*, 2024; HARTZFELD *et al.*, 2002).

Os taninos condensados possuem uma unidade estrutural típica que consiste em flavan-3-óis poliméricos, flavan-3,4-dióis, outros flavonoides, carboidratos, aminoácidos e iminoácidos. Taninos desta categoria podem ser encontrados na madeira e na casca de várias espécies de árvores, como a *Acacia mearnsii* (extrato de casca de acácia ou mimosa), *Schinopsis*, extrato de casca de *cicuta*, *Rhus* (extrato de sumagre), *Pinus radiata*, extrato de casca de pinheiro e o gênero *Carya* (HU *et al.*, 2022; ARISTRI *et al.*, 2021).

Os florotaninos, por sua vez, são compostos polifenólicos encontrados principalmente em algas marrons e são formados por cadeias poliméricas de floroglucinol(1,3,5-tri-hidroxibenzeno) conectados por meio de acoplamentos C–C e/ou C–O–C (KUMAR *et al.*, 2022; SHRESTHA *et al.*, 2021).

2.6 *Acácia mearnsii* De Wild

A *Acácia mearnsii* De Wild (ver Figura 3), comumente conhecida como Acácia Negra, é uma árvore perene e extensa da família das leguminosas nativa do sudoeste da Austrália que, por ser facilmente transplantada, de rápido crescimento e altamente adaptável, agora é encontrada também na América do Norte, América do Sul, Ásia, Europa e África (WU *et al.*, 2023).

A casca das árvores velhas possui coloração marrom-escura, e os caules mais jovens e os topos das árvores velhas são marrom-acinzentados e lisos. As folhas são bipinadas e verde-escuras ou verde-oliva. A inflorescência é globular com flores amarelo-creme claras. As vagens retas são frequentemente apertadas entre as sementes, de marrom-escuro a enegrecido quando maduras e as sementes são pretas (DESSI *et al.*, 2021).

A *Acácia mearnsii* tem como uma de suas vantagens ser uma espécie de gênero rica em compostos bioativos naturais, como metabólitos primários e secundários. Esses metabólitos secundários incluem alcalóides, esteróides, cumarinas, óleos essenciais, flavonóides, terpenóides e antraquinonas (NTSHANKA *et al.*, 2020).

Esses compostos são conhecidos por possuírem vários potenciais biológicos, incluindo propriedades anticâncer, anti-inflamatória, antiprotozoário, antibacteriano, anti-helmíntico, analgésico, antimicobacteriano, antifúngico e antioxidante (NTSHANKA *et al.*, 2020).

As cascas da acácia negra representam cerca de 10 a 12,5% da árvore, em massa, e são a fonte mais abundante de tanino vegetal do mundo, pois produzem esse composto naturalmente com elevada qualidade e abundância. A concentração de taninos pode chegar a 30–50% (base seca) das cascas, dependendo das condições de manuseio (RODRIGUES *et al.*, 2023).

Atualmente, a *Acácia mearnsii* é utilizada principalmente para extração de tanino de sua casca. Após a extração do tanino, a madeira é usada para geração de energia como lenha e/ou carvão, ou exportada para países asiáticos, onde é usada principalmente para produção de celulose (GIESBRECHT *et al.*, 2022).

Figura 3 - Árvore da espécie acácia negra.



Fonte: Portal Ciência e Clima (2019).

2.7 Estrutura Química do Tanino Vegetal da Acácia Negra

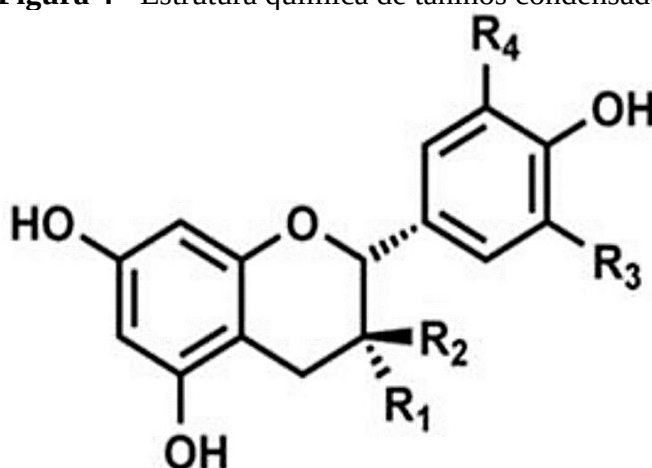
Os taninos da acácia negra são polifenóis naturais que tem como um de seus principais componentes o tanino do tipo condensado, também conhecido como proantocianidina, que consiste em unidades flavonoides, principalmente flavan-3-ols, condensadas em graus variados (PIZZI, 2021; OGAWA *et al.*, 2018).

Sendo classificados como compostos flavonóides monoméricos, o tanino de acácia negra contém leucofisetinidina, leucorobinetinidina, quercetina, miricetina, butina, buteína, robteína, fisetinidol, robinetinidol, catequina, galocatequina, fustina, diidrorobinetina, fisetina e robinetina (OGAWA *et al.*, 2018; ROUX, 1972).

Os componentes não fenólicos presentes na casca do caule maduro da acácia negra são o pinitol, sacarose, glicose, frutose, ácido pípecólico, ácido 4-hidroxipípecólico, α -alanina, arginina, ácido aspártico, ácido glutâmico, prolina, serina, albizina, um álcool “esteroide” e uma β -dicetona de cadeia longa (SAAYMAN, 1965).

A estrutura química de uma unidade de proantocianidina, molécula base da formação dos taninos condensados, é mostrada na Figura 4. Como pode ser observado na Tabela 3, ao serem inseridos diferentes combinações nos radicais R₁, R₂, R₃ e R₄ alcança-se os diferentes monômeros constituintes desta classe de taninos.

Figura 4 - Estrutura química de taninos condensados.



Fonte: Silva (2020 - adaptado).

Tabela 3 – Monômeros constituintes da estrutura dos taninos condensados.

Monômeros da Proantocianidina	Radicais da Proantocianidina			
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
Afzelequina	H	OH	H	H
Epiafzelequina	OH	H	H	H
Catequina	H	OH	OH	H
Epicatequina	OH	H	OH	H
Galocatequina	H	OH	OH	OH
Epigalocatequina	OH	H	OH	OH

Fonte: Silva (2020 - adaptado).

3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Tendo em vista de que esta pesquisa teve como objetivo avaliar os efeitos da aplicação do antioxidante de tanino vegetal da acácia negra em compósitos de borracha natural reticulados com enxofre por meio diferentes sistemas de vulcanização, nesta seção serão apresentados os materiais utilizados no preparo das amostras, a formulação dos compósitos, as técnicas empregadas na fabricação dos corpos de prova e, por fim, todos os ensaios e técnicas adotadas no processo de caracterização do tanino e dos compósitos.

3.1 Materiais Utilizados

3.1.1 Borracha Natural

Os compósitos analisados nesta pesquisa foram produzidos a partir da borracha natural SVR CV60 (ver Figura 5), fornecida pela empresa Dakruco Ltda, localizada em Buon Ma Thuot, uma cidade localizada na província de Dak Lak no Vietnã. Segundo informações do Portal Dakruco (2020), a borracha natural SVR CV60 é amplamente utilizada em indústrias de engenharia ou produtos de uso diário.

De acordo com o fornecedor, essa borracha tem se destacado nos mercados nacional e internacional devido à fatores como a sua constante viscosidade, flexibilidade e adesão. A flexibilidade deste material é particularmente conveniente no processo de laminação, apresentando baixo consumo de energia, boa síntese de substâncias na mistura e alta adesão, resultando em produtos finais de boa qualidade e uniformidade.

É importante ressaltar que a borracha natural SVR CV60 segue o padrão vietnamita TCVN 3769:2016 e possui certificação de conformidade com as normas ISO 9001:2015 e ISO/IEC 17025:2017 para Sistema de Gestão da Qualidade. A Tabela 4 apresenta as especificações detalhadas da borracha natural utilizada neste estudo.

Figura 5 - Borracha natural SVR CV60.

Fonte: Portal Dakruco (2020).

Tabela 4 - Especificações da borracha natural SVR CV60.

Especificação	Valor
Teor de contaminantes	$\leq 0,02\%$
Teor de cinzas	$\leq 0,40\%$
Teor de nitrogênio	$\leq 0,60\%$
Teor de matéria volátil	$\leq 0,80\%$
Índice de retenção de plasticidade (PRI)	≥ 60
Viscosidade Mooney (ML, 1+4) à 100 °C	60 ± 5

Fonte: Portal Dakruco (2020).

3.1.2 Agentes de Vulcanização

No processo de vulcanização dos compósitos de borracha natural foram empregados agentes de vulcanização com alto grau de pureza. Os produtos utilizados foram o enxofre com grau de pureza de 99,5% da marca Scientific Exotic, óxido de zinco com grau de pureza de 99,8% da marca Neon e ácido esteárico com grau de pureza de 95% da marca Scientific Exotic. Estes três componentes foram adquiridos comercialmente.

3.1.3 Aceleradores de Vulcanização

Com a finalidade de acelerar o processo de vulcanização dos compósitos de borracha natural foram empregados os aceleradores dissulfeto de dibenzotiazol-2-il (MBTS) e o dissulfureto de tetrametiltiuram (TMTD), ambos com pureza de 99% e adquiridos comercialmente da empresa Basile Química com sede em São Paulo/ SP.

3.1.4 Antioxidante Natural

Como agente antioxidante, foi utilizado o tanino vegetal extraído da acácia negra (ver Figura 6), da marca Weibull AQ, fabricado pela empresa brasileira Tanac S.A. localizada na cidade de Montenegro/ RS e obtido por parceria com a Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). A amostra utilizada não possuía valor comercial, sua forma era em pó aniônico de coloração bege e higroscópico, com pH médio de 5,0 (em solução aquosa a 20% m/v), com matéria ativa superior a 93,5% e densidade de 1,47 g/L, conforme ficha técnica fornecida pelo fabricante.

Figura 6 - Tanino vegetal da acácia negra em pó.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

3.2 Formulação dos Compósitos de Borracha Natural

As propriedades antioxidantes do tanino vegetal proveniente da acácia negra foram avaliadas em compósitos de borracha natural reticulados por três diferentes sistemas de vulcanização: convencional (CV), semieficiente (SEV) e eficiente (EV). Em cada tipo de vulcanização, variou-se a quantidade de antioxidante. A formulação de cada sistema de vulcanização está detalhada nas Tabelas 5, 6 e 7. Ressalta-se que a composição dos compósitos produzidos está expressa em partes por cem de borracha, uma unidade de medida que é representada pela sigla “phr” do inglês “*per hundred rubber*”.

Tabela 5 - Formulação dos compósitos do sistema convencional.

Ingredientes	Quantidades (phr)			
	CV-0,0	CV-1,0	CV-1,5	CV-2,0
Borracha Natural	100	100	100	100
Óxido de Zinco	5	5	5	5
Ácido Esteárico	2	2	2	2
Antioxidante	0,0	1,0	1,5	2,0
Acelerador MBTS	0,5	0,5	0,5	0,5
Acelerador TMTD	0,1	0,1	0,1	0,1
Enxofre	2,0	2,0	2,0	2,0
Total	109,6	110,6	111,1	111,6
Razão Acelerador/ Enxofre	0,3			
Razão Acelerador/ Enxofre típico do sistema	0,1 - 0,6			

Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Tabela 6 - Formulação dos compósitos do sistema semieficiente.

Ingredientes	Quantidades (phr)			
	SEV-0,0	SEV-1,0	SEV-1,5	SEV-2,0
Borracha Natural	100	100	100	100
Óxido de Zinco	5	5	5	5
Ácido Esteárico	2	2	2	2
Antioxidante	0,0	1,0	1,5	2,0
Acelerador MBTS	2,5	2,5	2,5	2,5
Acelerador TMTD	0,5	0,5	0,5	0,5
Enxofre	2,0	2,0	2,0	2,0
Total	112,0	113,0	113,5	114,0
Razão Acelerador/ Enxofre	1,5			
Razão Acelerador/ Enxofre típico do sistema	0,7 - 2,5			

Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Tabela 7 - Formulação dos compósitos do sistema eficiente.

Ingredientes	Quantidades (phr)			
	EV-0,0	EV-1,0	EV-1,5	EV-2,0
Borracha Natural	100	100	100	100
Óxido de Zinco	5	5	5	5
Ácido Esteárico	2	2	2	2
Antioxidante	0,0	1,0	1,5	2,0
Acelerador MBTS	1,5	1,5	1,5	1,5
Acelerador TMTD	0,5	0,5	0,5	0,5
Enxofre	0,5	0,5	0,5	0,5
Total	109,5	110,5	111,0	111,5
Razão Acelerador/ Enxofre	4,0			
Razão Acelerador/ Enxofre típico do sistema	2,5 - 12,0			

Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

3.3 Preparação dos Compósitos de Borracha Natural

Os materiais compósitos foram preparados em um misturador aberto de cilindros (ver Figura 7) pertencente ao Laboratório de Tecnologia de Biomassa e Polímeros (LTBPol) da Faculdade de Engenharia e Ciências (FEC) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Campus de Rosana. Este misturador possui dois rolos de igual diâmetro, com eixo paralelo e que giram em sentidos opostos (ver Figura 8). A razão de fricção adotada foi de 1:1,25 conforme as prescrições da norma ASTM D3182-21a.

Inicialmente a borracha natural foi colocada no misturador e ficou sendo cisalhada até que se formou uma manta em torno do cilindro, fazendo com que ela perdesse por um momento suas características elásticas e se tornasse plástica. Após a borracha ser cisalhada a ponto de assumir uma característica plástica com baixa viscosidade, foi possível adicionar o óxido de zinco, o ácido esteárico e o antioxidante.

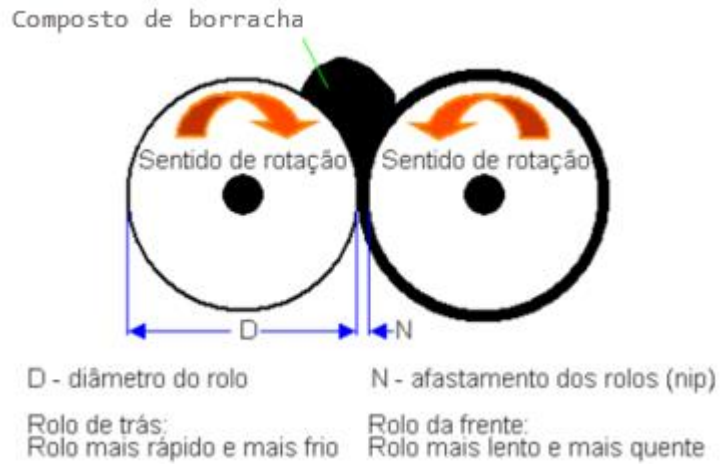
Com a finalidade de permitir que a reação química entre o óxido de zinco e o ácido esteárico potencializasse o processo de reticulação, as amostras de borracha natural foram deixadas em repouso por 24 horas. Após este repouso, as amostras voltaram a ser colocadas no misturador e foram acrescentados os aceleradores e o enxofre. Em seguida, as amostras foram novamente deixadas em repouso por mais 12 horas para possibilitar que ocorresse a reação química entre o estearato de zinco, produto da reação entre o óxido de zinco e o ácido esteárico, os aceleradores e o enxofre.

Figura 7 - Misturador aberto de cilindros.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Figura 8 - Esquema de um misturador aberto.



Fonte: Caetano (2019 - adaptado).

Ao fim do preparo dos compostos de borracha natural, estes foram submetidos à análise reométrica a fim de se obter, dentre os parâmetros fornecidos por este ensaio, o tempo ótimo de vulcanização. Com a determinação dos parâmetros reométricos, os corpos de prova foram moldados por compressão em uma prensa hidráulica da marca Mastermac, modelo Vulcan 400/20-1, pertencente à FEC-UNESP, mostrada na Figura 9. Ressalta-se que a prensagem ocorreu à temperatura de 150°C, sob pressão de 210 kgf/cm² e auxílio de um molde de aço 1010/1020 de dimensões 150 x 150 x 2 mm. Os corpos de prova antes e após o processo de moldagem podem ser vistos na Figura 10.

Figura 9 - Prensa hidráulica.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Figura 10 - Processo de moldagem dos corpos de prova.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

3.4 Caracterização do Antioxidante de Tanino Vegetal da Acácia Negra

Com a finalidade de se conhecer melhor as propriedades do tanino vegetal proveniente da acácia negra, foram realizados, para amostras deste agente, análises de cromatografia de permeação em gel, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier no modo de reflexão total atenuada, conteúdo fenólico total, atividade antioxidante e termogravimetria.

3.4.1 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Com a finalidade de se determinar a distribuição de massa molar do antioxidante do tanino vegetal da acácia negra, foi utilizada a técnica de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC). Neste ensaio, inicialmente foram dissolvidas amostras de 3 a 5 mg de tanino em 10 mL de tetrahydrofurano (THF) como fase móvel.

Para as separações cromatográficas foi empregada a cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC), utilizando um cromatógrafo da marca Agilent Technologies modelo 1260 Infinity II Quaternary System, equipado com um detector de índice de refração (RID) modelo G7162A e um detector de radiação ultravioleta de 256 nm.

Para as análises, foram injetados 20 μL da solução, com uma vazão de 1 mL/min e pressão de 22 bar, na temperatura de 40°C tanto para a bomba isocrática quanto para o detector de índice de refração.

A coluna de permeação em gel utilizada nos experimentos foi fabricada pela Agilent Technologies, sendo seu modelo pLgel MIXED B. Para a construção da curva de calibração foram adotados padrões de poliestireno (PS) variando de 161 a $65,7 \times 10^5$ g/mol (Agilent - Polystyrene High EasiVials 4 mL).

Ressalta-se que os equipamentos utilizados neste ensaio pertencem ao laboratório de materiais lignocelulósicos da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) – Campus de Sorocaba.

3.4.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) no modo de Reflexão Atenuada (ATR)

A técnica de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) modo de reflexão total atenuada (ATR) foi realizada em um equipamento da marca Bruker, modelo Invenio, fabricado na Alemanha, operando no modo ATR, abrangendo a faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. A identificação dos grupos funcionais presentes nas amostras foi realizada com base na comparação dos espectros obtidos com os espectros apresentados em trabalhos anteriores.

3.4.3 Conteúdo Fenólico Total (CPT)

O Conteúdo Fenólico Total (CPT) foi determinado pelo método colorimétrico de Folin-Ciocalteu, descrito por Swain *et al.* (1959).

3.4.4 Atividade Antioxidante

A atividade antioxidante foi avaliada através do ensaio DPPH (radical livre 2,2-difenil-1-picrilhidrazil), seguindo o protocolo de Brand-Williams *et al* (1995).

3.4.5 Análise Termogravimétrica

Os ensaios de termogravimetria (TGA) foram realizados em um equipamento da marca Netzsch, modelo 209, com faixa de temperatura de 25 °C até 900 °C, com razão de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio e fluxo de 20 mL/min. A quantidade de massa utilizada para a realização das medidas foi de aproximadamente 5 mg.

3.5 Caracterização dos Compósitos de Borracha Natural

Os compósitos de borracha natural estudados neste trabalho foram caracterizados por meio de ensaios que permitiram a análise do comportamento reométrico, morfológico, estrutural, mecânico e térmico das amostras.

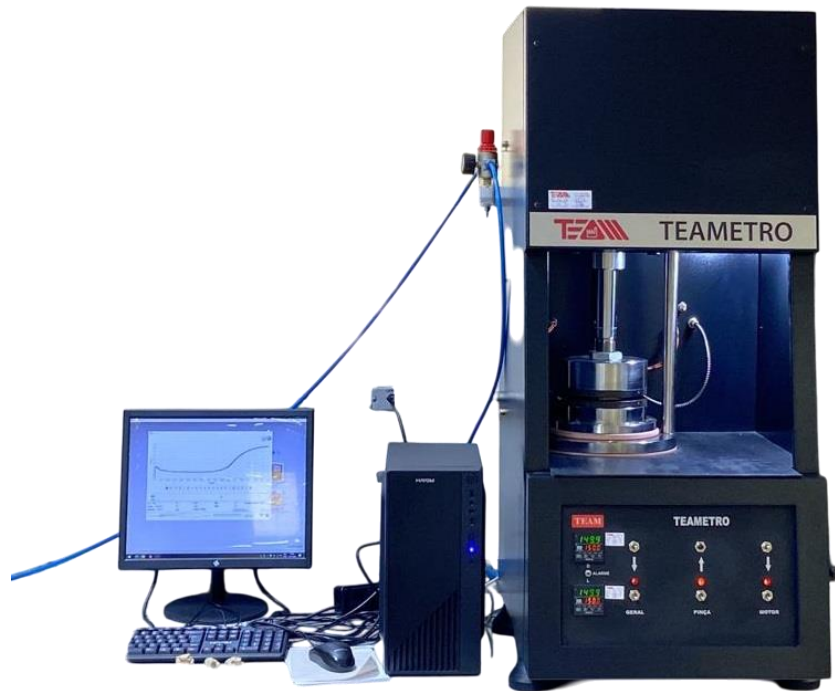
3.5.1 Análise Reométrica

As análises reométricas foram realizadas com a finalidade de se determinar parâmetros como tempo de pré-cura (t_{s1}), tempo ótimo de cura (t_{90}), torque mínimo (M_L) e toque máximo (M_H). O equipamento utilizado foi o reômetro de disco oscilatório da marca Team Equipamentos pertencente ao Laboratório de Tecnologia de Biomassa e Polímeros da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” em Rosana-SP (FEC-UNESP), mostrado na Figura 11.

Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM D2084-19a. Neste ensaio, os compósitos de borracha natural reticulados com enxofre foram submetidos ao arco de oscilação de 1° em isotermas de 150°C .

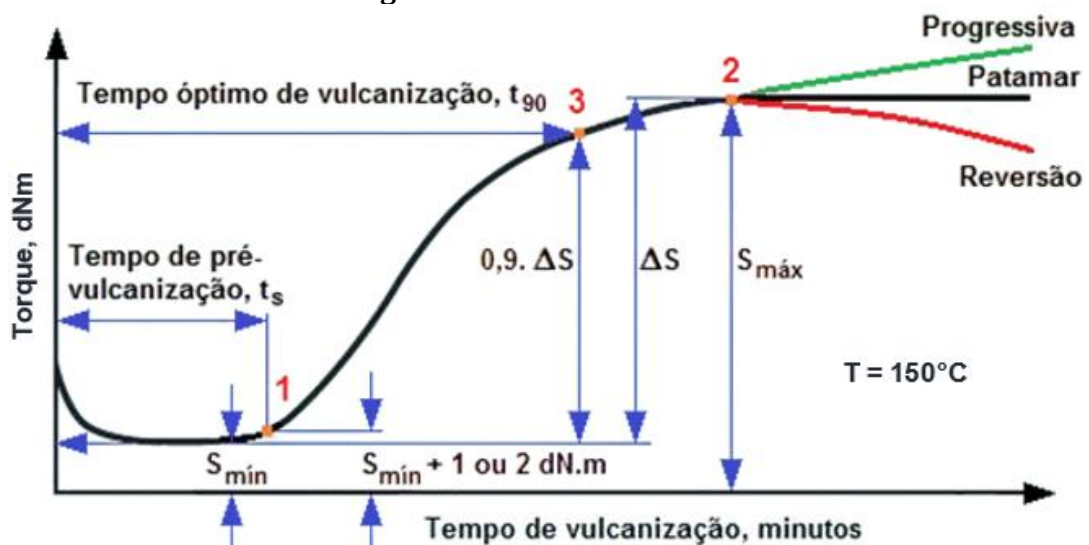
Por meio deste ensaio foi possível obter a curva reométrica, exemplificada na Figura 12, da onde se pode extrair os pontos de tempo de pré-cura (t_{s1}), tempo ótimo de cura (t_{90}), torque mínimo (M_L) e torque máximo (M_H).

Figura 11 - Reômetro utilizado no ensaio de reometria.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Figura 12 - Curva reométrica.



Fonte: Caetano (2019 - adaptado).

3.5.2 Análise Morfológica e Estrutural

A compreensão da formação molecular de compósitos é possível de ser alcançada por meio do estudo morfológico e estrutural das amostras. Dentro deste item, a seguir serão apresentados os processos de caracterização morfológica e estrutural das amostras pelos ensaios para determinação da densidade específica, densidade de ligações cruzadas pelos métodos de Flory-Rehner e Mooney-Rivlin, bem como o ensaio de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier no modo de reflexão total atenuada.

3.5.2.1 Densidade específica

A densidade específica foi obtida por meio da densidade relativa, seguindo as prescrições da norma ASTM D297-21. Foi adotado, como líquido de densidade conhecida, o álcool etílico cuja densidade é de 0,85 g/cm³. Os dados referentes à massa da amostra no ar e no líquido e a densidade do álcool etílico foram aplicadas à Equação (1).

$$\rho = \frac{\rho_L \cdot m_A}{m_A - m_B} \quad (1)$$

Sendo:

ρ a densidade específica da amostra (g/cm³);

ρ_L a densidade do álcool etílico na temperatura de análise (g/cm³);

m_A a massa da amostra sem fio no ar (g);

m_B a massa da amostra sem fio imersa no líquido (g).

3.5.2.2 Densidade das ligações cruzadas pelo método de Flory-Rehner

A determinação da reticulação dos compósitos foi alcançada por meio da técnica do inchamento. Neste ensaio, as amostras foram pesadas com massa de aproximadamente

0,25±0,05 g e imersas em tolueno por cinco dias. Em seguida, foram retiradas, secadas visando a remoção do excesso de solvente e pesadas novamente.

Posteriormente, as amostras foram submetidas a um processo de secagem em estufa à uma temperatura de 80°C por 24 horas e novamente pesadas. Os valores resultantes da massa do corpo de prova seco, da massa do corpo de prova inchada com solvente e da massa do corpo de prova após inchamento, foram anotados e usados para estimar a fração volumétrica de borracha no corpo de prova inchado.

Assim a densidade de reticulação foi calculada usando a Equação (2) desenvolvida por Flory e Rehner (FLORY *et al.*, 1943). Os valores utilizados para o volume molar do tolueno e para o parâmetro de interação Flory-Huggins para borracha natural e toluol foram 106,3 cm³/mol e 0,393, respectivamente.

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

Sendo:

ν a densidade de ligações cruzadas (mol/cm³);

ρ_B a densidade da borracha (g/cm³);

χ o parâmetro de interação polímero-solvente ou parâmetro de Flory;

V_0 o volume molar do solvente;

V_B a fração de volume de borracha da forma inchada, determinada a partir do aumento de peso pelo inchamento.

3.5.2.3 Densidade das ligações cruzadas pelo método de Mooney-Rivlin

A avaliação da densidade de ligações cruzadas dos corpos de prova também foi realizada pela aplicação do método de Mooney-Rivlin (MOONEY, 1940), sendo os dados necessários obtidos por meio do ensaio de resistência à tração. A expressão geral de Mooney-Rivlin é mostrada na Equação (3) (GRUENDKEN, 2021) e foi empregada para a geração do gráfico na região linear com o objetivo de se conhecer os parâmetros de rede.

$$\sigma = \frac{F}{2A_0(\lambda - \lambda^{-2})} = C_1 + \frac{1}{\lambda}C_2 \quad (3)$$

Sendo:

σ a tensão real calculada da curva de tensão x deformação (MPa);

F a força requerida no material vulcanizado;

A_0 a área da seção transversal (mm²);

λ a taxa de alongamento $1+\varepsilon$, em que ε é a deformação;

C_1 o parâmetro relacionado com as estruturas da rede;

C_2 o parâmetro relacionado com as forças intermoleculares.

Para a determinação de C_1 e C_2 foi necessário traçar um gráfico de $\frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-2}}$ versus $\frac{1}{\lambda}$, sabendo que o parâmetro relacionado com as estruturas de rede (C_1) é a interceptação da reta no eixo de $\frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-2}}$ e que o parâmetro relacionado com as forças intermoleculares (C_2) está correlacionado ao coeficiente angular. A densidade de reticulação do vulcanizado (η) é dada pela Equação (4):

$$\eta = \frac{C_1}{R \cdot T} \quad (4)$$

Sendo:

η a densidade de ligações cruzadas (mol/cm³);

R a constante universal dos gases;

T a temperatura absoluta (K).

3.5.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier no modo de reflexão total atenuada

A técnica de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier no modo de reflexão total atenuada foi realizada em um equipamento da marca Bruker modelo Invenio, fabricado na Alemanha, no modo ATR, abrangendo a faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução

espectral de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. Para identificação dos grupos funcionais presentes nas amostras, os espectros obtidos foram comparados com os espectros apresentados em trabalhos anteriores.

3.5.3 *Comportamento Mecânico*

Neste trabalho, o estudo do comportamento mecânico dos compósitos de borracha natural analisados se fundamentou na análise dos resultados obtidos nos ensaios de dureza de Shore A, resistência à tração na ruptura, molhabilidade e resistência à abrasão. Com o intuito de se verificar as alterações na resposta mecânica dos materiais devido ao envelhecimento, foram empregadas técnicas de envelhecimento acelerado por termodegradação em estufa de ar circulante e por fotodegradação em câmara de exposição à radiação ultravioleta.

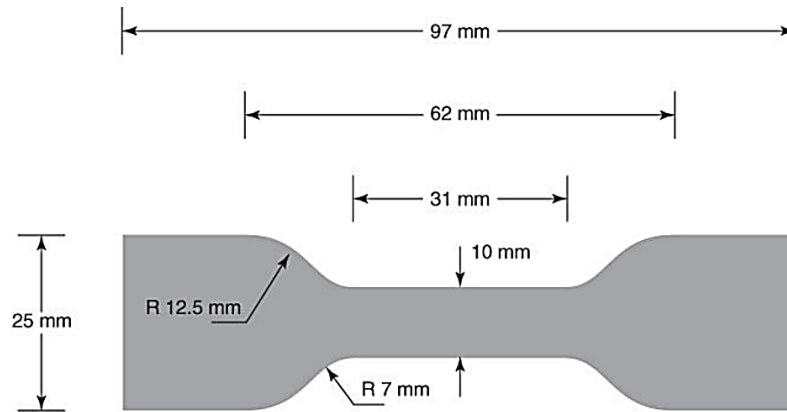
3.5.3.1 Dureza de Shore A

A determinação da dureza na superfície dos compósitos foi obtida de acordo com a norma ASTM D2240-15 na escala de Shore A, utilizando um durômetro analógico da marca Digimess, com capacidade de 0 a 100 e graduação 1 Shore A.

3.5.3.2 Ensaio de resistência à tração na ruptura

Os ensaios de tensão-deformação foram realizados de acordo com as prescrições da norma ASTM D412-16, em uma máquina universal de testes Biopdi Universal, fabricada no Brasil, com velocidade de 500 mm/min e célula de carga de $5,00\text{ kN}$ com transdutor de deformação interno. Os corpos de prova utilizados foram do modelo gravata tipo A (retos e em formato de haltere), conforme as dimensões demonstradas na Figura 13.

Figura 13 - Corpo de prova utilizado no ensaio de tração.



Fonte: Silva (2020).

O corte dos corpos de prova no formato apresentado na Figura 13 foi realizada utilizando a prensa hidráulica da marca Marconi mostrada na Figura 14. A forma de corte e o corpo de prova final estão retratados nas Figuras 15 e 16, respectivamente.

Figura 14 - Prensa hidráulica Marconi.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Figura 15 - Forma metálica para corte de corpos de prova.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Figura 16 - Corpos de prova do ensaio de tração.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

3.5.3.3 Análise de molhabilidade

As análises de molhabilidade foram realizadas pela técnica de gota séssil em goniômetro Ramé Hart, modelo 100-00, com água deionizada. O processo consistiu em depositar 3 gotas de água em diferentes pontos da superfície, cada uma resultando em 10 medições de ângulo de contato. Os resultados corresponderam a uma média de 30 medições.

3.5.3.4 Ensaio de resistência à abrasão

Os ensaios de resistência à abrasão foram realizados, segundo a norma ASTM D 5963-22, utilizando um abrasímetro da marca Maqtest, com curso de abrasão equivalente a 40 m e pressão no corpo de prova sobre o cilindro de 5 N. Após este ensaio, os resultados da perda de volume por desgaste abrasivo (PA) puderam ser alcançados por meio da Equação (5).

$$PA = \frac{\Delta m \cdot S_0}{\rho \cdot S} \quad (5)$$

Sendo:

PA a perda de volume por desgaste abrasivo ($\text{mm}^3 / 40 \text{ m}$);

Δm a perda de massa do compósito (mg);

S_0 o índice teórico de ataque da lixa na borracha padrão ($200 \pm 20 \text{ mg}$);

S o índice real de ataque da lixa na borracha padrão (mg).

ρ a densidade do compósito (mg/mm^3).

3.5.3.5 Processo de envelhecimento térmico acelerado

O processo de envelhecimento das amostras foi realizado conforme prescrições da norma ASTM D573-04. O corpo de prova foi colocado em uma estufa de ar circulante durante 70 horas sob temperatura de 70°C . Após a realização deste processo, as amostras foram encaminhadas ao ensaio de resistência à tração a fim de comparar com a resistência que as amostras não envelhecidas alcançaram. O percentual de perda de resistência foi obtido por meio da Equação (6).

$$p = \frac{a - d}{a} \cdot 100 \quad (6)$$

Sendo:

p o percentual de perda da grandeza avaliada (%);

a o valor da grandeza das amostras não envelhecidas;

d o valor da grandeza das amostras envelhecidas;

3.5.3.6 Processo de envelhecimento acelerado em câmara de fotodegradação

As caracterizações foram realizadas em câmara de fotodegradação para os intervalos de tempo de uma e duas semanas de exposição à luz ultravioleta tipo “C” (UV-C), buscando evidenciar as alterações ocorridas no substrato após a fotoexposição. A eficiência da propriedade antioxidante do tanino na matriz polimérica foi então analisada por fotodegradação, onde os filmes foram expostos à luz UV-C de alta intensidade.

Neste ensaio foram utilizadas lâmpadas fluorescentes germicidas, de 15 W, com emissão máxima no comprimento de onda de 254 nm e energia incidente de $610 \pm 10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. É importante destacar que essa faixa de radiação ultravioleta foi escolhida por ser a mais energética e, portanto, permitir o envelhecimento das amostras em um período de tempo menor.

Para realizar a exposição das amostras à luz ultravioleta do tipo “C”, foi empregado a câmara de fotodegradação do tipo *labmade*, pertencente ao Laboratório Multiusuário da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) – Campus de Sorocaba/ SP. Conforme mostra a Figura 17, as amostras foram colocadas dentro da câmara, a 20 cm de distância das lâmpadas UV-C, e alinhadas paralelamente aos comprimentos das lâmpadas para testes uniformes.

Figura 17 - Disposição das amostras dentro da câmara de fotodegradação.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

3.5.4 Comportamento Térmico

O comportamento térmico das amostras estudadas neste trabalho foi avaliado por meio do ensaio de termogravimetria, descrito a seguir.

3.5.4.1 Análise termogravimétrica

Os ensaios de termogravimetria (TGA) foram realizados em um equipamento da marca Netzsch, modelo 209, com faixa de temperatura de 25 °C até 900 °C, com razão de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio e fluxo de 20 mL/min. A quantidade de massa utilizada para a realização das medidas foi de aproximadamente 5 mg.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção apresenta a discussão dos resultados obtidos a partir dos ensaios realizados, abrangendo a caracterização do tanino vegetal da acácia negra e o comportamento reológico, a análise morfológica e estrutural, o comportamento mecânico e o comportamento térmico dos compósitos de borracha natural.

4.1 Caracterização do Antioxidante de Tanino Vegetal da Acácia Negra

A seguir serão apresentadas as características do tanino vegetal proveniente da acácia negra empregado nos compósitos de borracha natural estudados neste trabalho. Os resultados foram alcançados por meio dos ensaios de cromatografia de permeação em gel, método colorimétrico de Folin-Ciocalteu descrito por Swain *et al.* (1959), redução de atividade de radical livre (2,2-difenil-1-picrilhidrazil) seguindo o protocolo de Brand-Williams *et al.* (1995), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier no modo de reflexão total atenuada e análise termogravimétrica.

4.1.1 Análises de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), Atividade Antioxidante (DPPH) e Teor de Fenólicos Totais (TPC)

Os resultados das análises de cromatografia de permeação em gel (GPC), atividade antioxidante (DPPH) e teor de fenóis totais (TPC) para o antioxidante de tanino vegetal da acácia negra utilizada neste trabalho encontram-se na Tabela 8.

Os resultados apresentam os valores da massa molar média por peso (MW), massa molar média numérica (MN), polidispersidade (PD), redução da atividade do radical livre (DPPH) e teor de fenóis totais (TPC).

Tabela 8 - Resultados dos ensaios de GPC, DPPH e TPC para o tanino da acácia negra.

MW (g/mol)	MN (g/mol)	PD	DPPH (%)	TPC (µg.GAE/mg)
345	89	3,876	63±15	775±25

Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

A caracterização de amostras poliméricas envolve a determinação de diferentes tipos de massas molares, que podem fornecer informações sobre a distribuição de valores nas cadeias poliméricas. A massa molar média por peso (MW) é uma forma de se calcular a massa molar média que atribui maior importância à massa das cadeias poliméricas, permitindo que a massa molar de cada fração contribua de maneira ponderada para o cálculo da média. A massa molar numérica média (MN), por sua vez, é determinada pela razão entre a massa molar de todas as cadeias e o número total de cadeias, priorizando o impacto do número de cadeias no sistema (CANEVAROLO JR., 2006).

O valor da massa molar média por peso foi de 345 g/mol, enquanto a massa molar média numérica foi de 89 g/mol. Tais valores encontram-se próximos dos esperados para integrantes da família dos flavonóides do tipo catequina. Salienta-se que a baixa massa molar do tanino sugere que esta amostra passou por processos industriais que reduziram suas cadeias moleculares (OLIVEIRA *et al.*, 2023; CARNEIRO *et al.* 2010).

Conforme Canevarolo Jr. (2006), uma maneira de se conhecer quão larga ou estreita é a curva de distribuição de massas molares de um material é por meio da polidispersidade, sendo que um resultado de polidispersidade unitário pode indicar que todas as cadeias possuem o mesmo comprimento. Para a amostra de tanino vegetal da acácia negra analisada obteve-se uma polidispersidade de 3,876. Este valor pode ser considerado elevado e reflete também a heterogeneidade resultante da extração do tanino vegetal da acácia negra (CARNEIRO *et al.* 2010).

Segundo Munteanu (2021) a ocorrência de processos degenerativos está associada ao excesso de radicais livres, responsáveis por causar danos oxidativos. Neste contexto, o intuito de agentes antioxidantes é justamente capturar esses radicais livres para neutralizar os efeitos da oxidação. O elevado valor da redução da atividade do radical livre obtido, que foi de 63±15%, sugere que o tanino vegetal da acácia negra possui forte capacidade antioxidante nos extratos. Isto mostra que o tanino pode atuar como doador de hidrogênio no processo antioxidante, convertendo os radicais livres em formas estáveis.

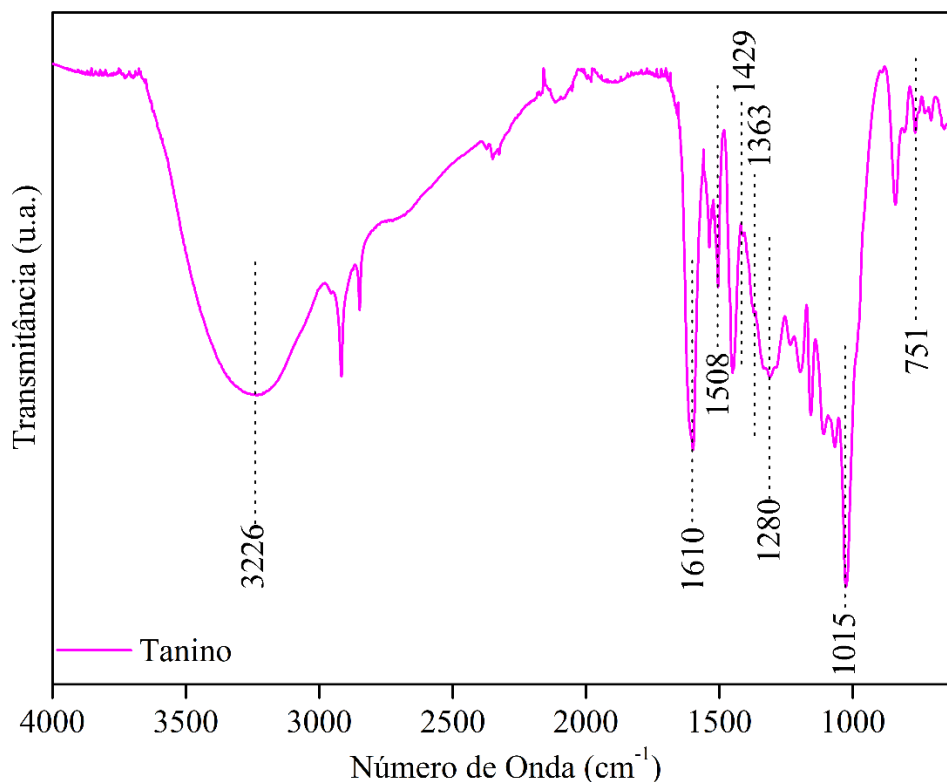
O teor de fenóis totais apresenta a quantidade de compostos fenólicos de uma amostra. Esta medida é importante pois, segundo Babbar *et al.* (2011), os fenólicos vegetais são comumente encontrados em plantas e foram relatados como tendo múltiplos efeitos biológicos, incluindo a atividade antioxidante. O teor de fenóis totais das amostras de tanino analisadas nesta pesquisa foi de 775 µg.GAE/mg, o que sugere que a amostra possui um alto teor de compostos fenólicos, podendo ser considerada como um agente com considerável capacidade antioxidante.

O alto valor obtido para a redução da atividade do radical avaliado por meio do ensaio de DPPH (radical livre 2,2-difenil-1-picrilhidrazil) seguindo o protocolo de Brand-Williams *et al.* (1995) confirma o alto valor alcançado por meio da análise do conteúdo fenólico total determinado pelo método colorimétrico de Folin-Ciocalteu descrito por Swain *et al.* (1959).

Esta correlação entre alta capacidade antioxidante e o alto teor de fenóis totais era esperado, uma vez que os compostos fenólicos são conhecidos pelas suas propriedades antioxidantes. Portanto, ambos os resultados indicam que o tanino tem potencial significativo como agente antioxidante, o que poderia ter implicações importantes para aplicações industriais e biológicas (SEKOWSKI *et al.*, 2022).

4.1.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) no Modo de Reflexão Total Atenuada (ATR)

As análises de Espectroscopia na Região do Infravermelho no Modo de Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR) realizadas para o antioxidante natural do tanino vegetal da acácia negra pode ser visto por meio do gráfico mostrado na Figura 18 e permitiram a identificação de suas estruturas químicas.

Figura 18 - Espectros do tanino vegetal da acácia negra.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

A posição de cada banda e a intensidade de absorção apresentadas em um espectro de FTIR-ATR são características próprias de cada grupo funcional. A Tabela 9 apresenta a atribuição dos espectros obtidos para o tanino vegetal extraído da acácia negra.

Tabela 9 - Atribuição dos espectros do infravermelho do tanino vegetal da acácia negra.

Componente	Nº de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição
Tanino da Acácia Negra	3226	Deformação axial do grupo O-H e deformação axial C-H (PEDRO <i>et al.</i> , 2022; OLIVEIRA, 2022; DEGUCHI, 2014; VERZA, 2006).
	1610	Deformação axial da dupla ligação de carbono (C=C) (OLIVEIRA, 2022; DEGUCHI, 2014; VERZA, 2006).
	1508	
	1429	Deformação angular fora do plano C-H e deformação axial C-O (VERZA, 2006).
	1363	
	1280	Deformação axial assimétrica de ligações éter (C-O-C) (PEDRO <i>et al.</i> , 2022; OLIVEIRA, 2022; VERZA, 2006).
	1015	Deformação axial de C-O (PEDRO <i>et al.</i> , 2022; OLIVEIRA, 2022; DEGUCHI, 2014; VERZA, 2006).
	751	Deformação angular fora do plano de C-H (OLIVEIRA, 2022; VERZA, 2006).

Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

A banda larga e intensa observada em torno de 3226 cm^{-1} , que pode ser atribuída deformação axial do grupo O-H, juntamente com deformações axiais do grupo aromático C-H, é uma característica típica de extratos polifenólicos (OLIVEIRA *et al.*, 2023; NTSHANKA *et al.*, 2020; GRASEL *et al.*, 2016).

Na região entre 3000 a 2800 cm^{-1} temos bandas menos intensas que estão associadas às deformações axiais das ligações entre átomos de carbono e de hidrogênio de estruturas alifáticas e aromáticas (GENTIL *et al.*, 2023; IGLESIAS *et al.*, 2020).

Ocorre que, por meio das regiões citadas acima, não é possível se ter evidências conclusivas acerca da natureza dos extratos polifenólicos. A região que apresenta um padrão capaz que distinguir a classe de taninos é a chamada região da impressão digital, compreendida entre 1750 e 700 cm^{-1} (FALCÃO *et al.*, 2013).

Na região da impressão digital, as bandas de pico entre 1600 e 1450 cm^{-1} estão associadas à deformação axial da dupla ligação de carbono dos anéis aromáticos. As bandas observadas em 1429 e 1363 cm^{-1} são atribuídas à deformação angular fora do plano entre átomos de carbono e hidrogênio do grupo alifático, juntamente com a deformação axial de ligações entre átomos de carbono e oxigênio do grupo aromático. Em seguida tem-se a deformação axial simétrica de ligações éter evidenciada em 1280 cm^{-1} , deformação axial da ligação entre os átomos de carbono e oxigênio em 1015 cm^{-1} e deformação angular fora do plano entre átomos de carbono e hidrogênio em 751 cm^{-1} .

É importante ressaltar que, dentre as características existentes na região de impressão digital que permitem a distinção do tipo do tanino, os sinais intensos observados em 1610 e 1429 cm^{-1} , associados ao estiramento das ligações C=C e O-H, respectivamente, indicam a presença de grupos fenólicos pertencentes à estrutura de grupos característicos da família das proantocianidinas catequinas (OLIVEIRA *et al.*, 2023; IRMAN *et al.*, 2022; HAMEED *et al.*, 2016; FALCÃO *et al.*, 2013).

A presença dos grupos fenólicos identificados na Figura 18 confirmou o elevado teor de conteúdo fenólico total ($775\text{ }\mu\text{g GAE/mg}$) das amostras de tanino da acácia negra determinado pelo método colorimétrico de Folin-Ciocalteu descrito por Swain *et al.* (1959) (SCHAUMLÖFFEL *et al.*, 2021; GRASEL *et al.*, 2016).

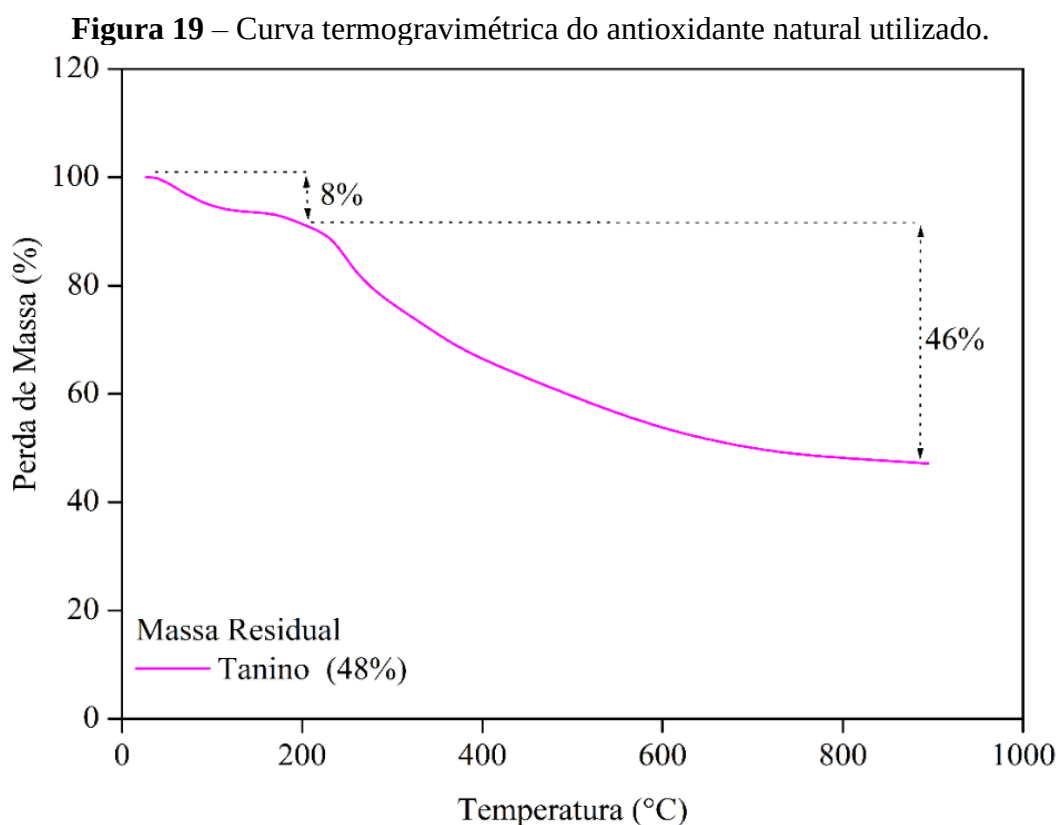
Tendo conhecimento de que um dos efeitos de grupos fenólicos é justamente sua atividade antioxidante, pode-se também inferir que o espectro obtido por meio do FTIR-ATR é condizente com o alto valor de redução de atividade do radical livre avaliado por meio do ensaio de DPPH (radical livre 2,2-difenil-1-picrilhidrazil) seguindo o protocolo de Brand-Williams *et al.* (1995).

4.1.3 Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica do tanino vegetal da acácia negra foi investigada por meio de análises termogravimétricas. Conforme Motiee *et al.* (2013), as análises de termogravimetria (TGA) e da primeira derivada da perda de massa (DTG) surgiram como técnicas poderosas para o monitoramento de mudanças físicas e químicas em materiais naturais e sintéticos.

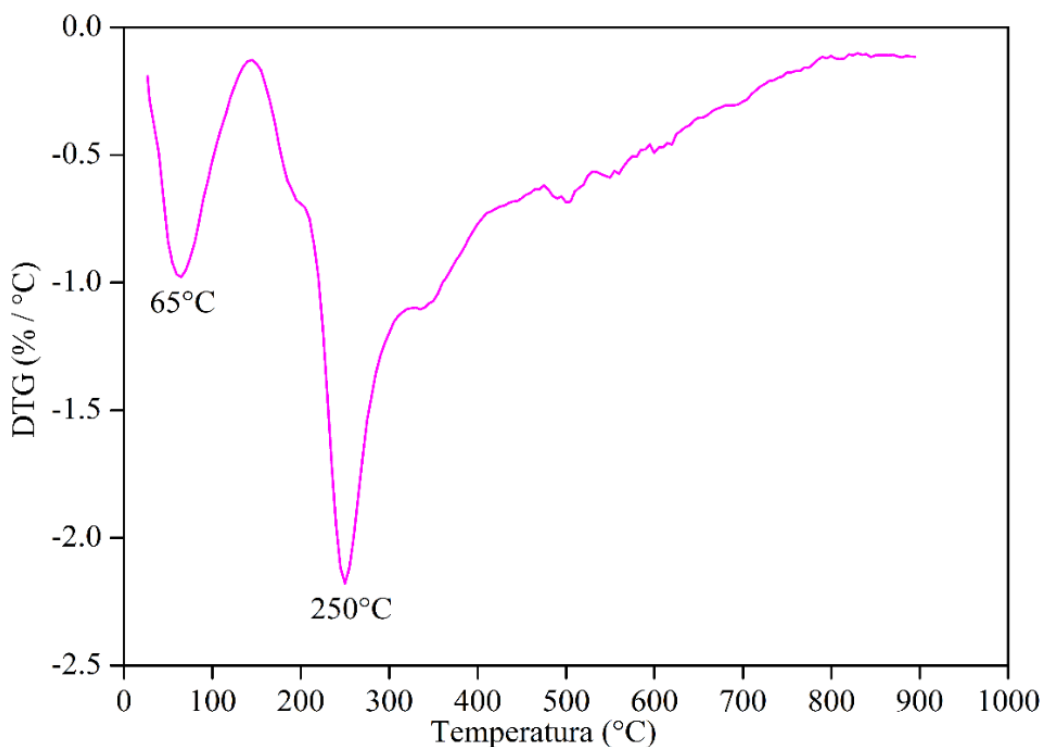
Segundo Alesi (2019), a curva termogravimétrica permite a verificação da perda de massa em função da temperatura, enquanto a primeira derivada da perda de massa apresenta picos cujas áreas são proporcionais à perda de massa, facilitando as análises.

A Figura 19 apresenta a curva termogravimétrica e a Figura 20 mostra a curva da primeira derivada da perda de massa obtidas para a amostra do tanino vegetal proveniente da acácia negra.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Figura 20 - Curva de DTG do antioxidante natural utilizado.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

É possível observar na curva da perda de massa apresentada na Figura 19 que a degradação do tanino vegetal da acácia negra ocorre em dois estágios.

O primeiro estágio de degradação ocorre no intervalo de 25 °C a 200 °C, com perda de massa de 8%. A perda de massa deste primeiro estágio pode estar atribuída à evaporação de água presente na estrutura altamente hidrofílica do tanino, o qual possui uma grande extensão de grupos O-H. (RODRIGUES *et al.*, 2023; PEREIRA *et al.*, 2023; OLIVEIRA, 2022).

O segundo estágio de degradação do tanino vegetal da acácia negra, que se inicia a partir da temperatura de 200 °C, é responsável por uma perda de massa de 46%. Um dos fatores a que está relacionada esse segundo estágio de perda é a degradação térmica de compostos lignocelulósicos, em que a degradação da lignina, hemicelulose e celulose podem ocorrer pela clivagem de ligações glicosídicas, ligações C-H, C-O, C-C, bem como por desidratação, descarboxilação e descarbonilação (RODRIGUES *et al.*, 2023; SCHEIRS *et al.*, 2001).

Outro fator que justifica a perda de massa observada no segundo estágio de degradação térmica pode estar ligado à decomposição dos anéis aromáticos que formam a estrutura molecular do tanino, com a ruptura das ligações C-C, liberação de água, CO e CO₂, acompanhado de rearranjos estruturais (RAMIRES, 2010).

Na curva da primeira derivada da perda de massa apresentada na Figura 20, observa-se dois eventos de maior intensidade. O primeiro evento se encontra na faixa de temperatura de 65 °C e se refere à perda de umidade do material. O segundo evento, por sua vez, se encontra na faixa de temperatura de 250 °C e está atrelado à termólise de polissacarídeos (lignina, celulose e hemicelulose) e dos anéis aromáticos presentes nas moléculas do tanino.

4.2 Caracterização dos Compósitos de Borracha Natural

A seguir serão apresentados os resultados alcançados por meio dos ensaios de caracterização dos compósitos de borracha natural. As amostras foram estudadas por meio da análise do comportamento reométrico, morfológico e estrutural, mecânico e térmico.

4.2.1 Ensaio de Reometria

Para a definição dos parâmetros reométricos dos compostos durante o processo de reticulação, foram realizados ensaios de reometria. As características obtidas incluem o torque mínimo (M_L), torque máximo (M_H), variação de torque (ΔM), tempo de pré-cura (t_{s1}), tempo ótimo de cura (t_{90}) e o índice de velocidade de cura (CRI).

4.2.1.1 Valores de torque obtidos no ensaio de reometria

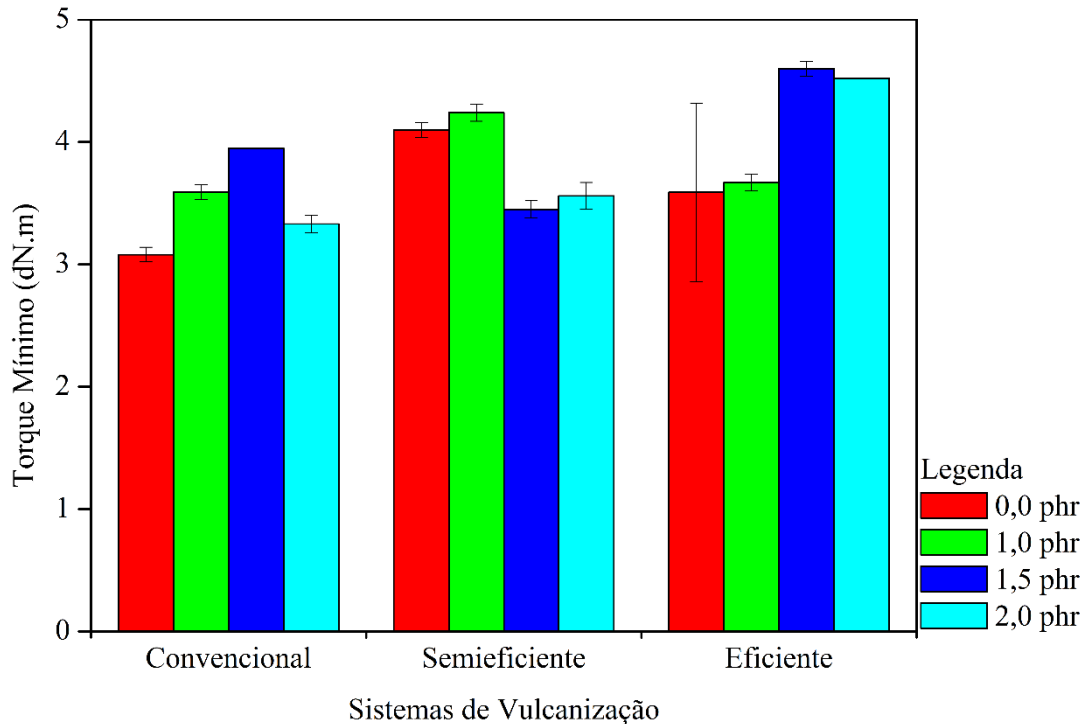
A Tabela 10 apresenta os valores de torque mínimo (M_L), torque máximo (M_H) e variação de torque (ΔM) que os compósitos de borracha natural estudados apresentaram no ensaio de reometria.

Tabela 10 - Valores de torque das amostras obtidos por ensaio de reometria.

Sistema de Vulcanização	Compósitos BNV/Tan	M_L (dNm)	M_H (dNm)	$\Delta_M = (M_H - M_L)$ (dNm)
CV	0,0	$3,08 \pm 0,06$	$18,28 \pm 1,36$	$15,20 \pm 1,31$
	1,0	$3,59 \pm 0,06$	$17,91 \pm 1,00$	$14,32 \pm 1,06$
	1,5	$3,95 \pm 0,00$	$17,85 \pm 0,88$	$13,90 \pm 0,88$
	2,0	$3,33 \pm 0,07$	$17,88 \pm 0,91$	$14,55 \pm 0,94$
SEV	0,0	$4,10 \pm 0,06$	$25,56 \pm 1,74$	$21,47 \pm 1,77$
	1,0	$4,24 \pm 0,07$	$26,50 \pm 2,57$	$22,26 \pm 2,55$
	1,5	$3,45 \pm 0,07$	$23,19 \pm 0,30$	$19,74 \pm 0,30$
	2,0	$3,56 \pm 0,11$	$25,62 \pm 1,52$	$22,06 \pm 1,49$
EV	0,0	$3,59 \pm 0,73$	$20,37 \pm 0,80$	$16,78 \pm 1,12$
	1,0	$3,67 \pm 0,07$	$20,68 \pm 0,62$	$17,00 \pm 0,66$
	1,5	$4,60 \pm 0,06$	$18,56 \pm 1,23$	$13,95 \pm 1,27$
	2,0	$4,52 \pm 0,00$	$20,05 \pm 1,19$	$15,54 \pm 1,19$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Com a finalidade de melhor observar os efeitos da adição do tanino vegetal da acácia negra no torque mínimo dos compósitos de borracha natural, os valores deste parâmetro obtidos no ensaio de reometria foram representados no gráfico mostrado na Figura 21.

Figura 21 - Torque mínimo dos compósitos em diferentes sistemas de vulcanização.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

O torque mínimo está relacionado com a viscosidade da borracha processada. Este parâmetro é obtido no estágio de pré-cura (t_{s1}), momento em que há o início da reação química entre o estearato de zinco e os agentes aceleradores. A viscosidade está relacionada com o grau de processabilidade dos materiais que compõem o compósito (HIRANOBE, 2020; PEIXOTO *et al.*, 2016).

De forma mais abrangente, este parâmetro se trata da representação da viscosidade inicial do composto de borracha não curado. Isto sugere que valores mais baixos de torque mínimo apresentam uma viscosidade inicial menor o que torna o compósito mais fácil de ser processado, enquanto valores mais altos de torque mínimo podem indicar uma viscosidade inicial maior e, portanto, um compósito de processamento mais trabalhoso.

Analisando ainda o gráfico apresentado na Figura 21 é possível notar que a adição de tanino vegetal provocou diferentes efeitos no torque mínimo das amostras para cada sistema de vulcanização apresentado.

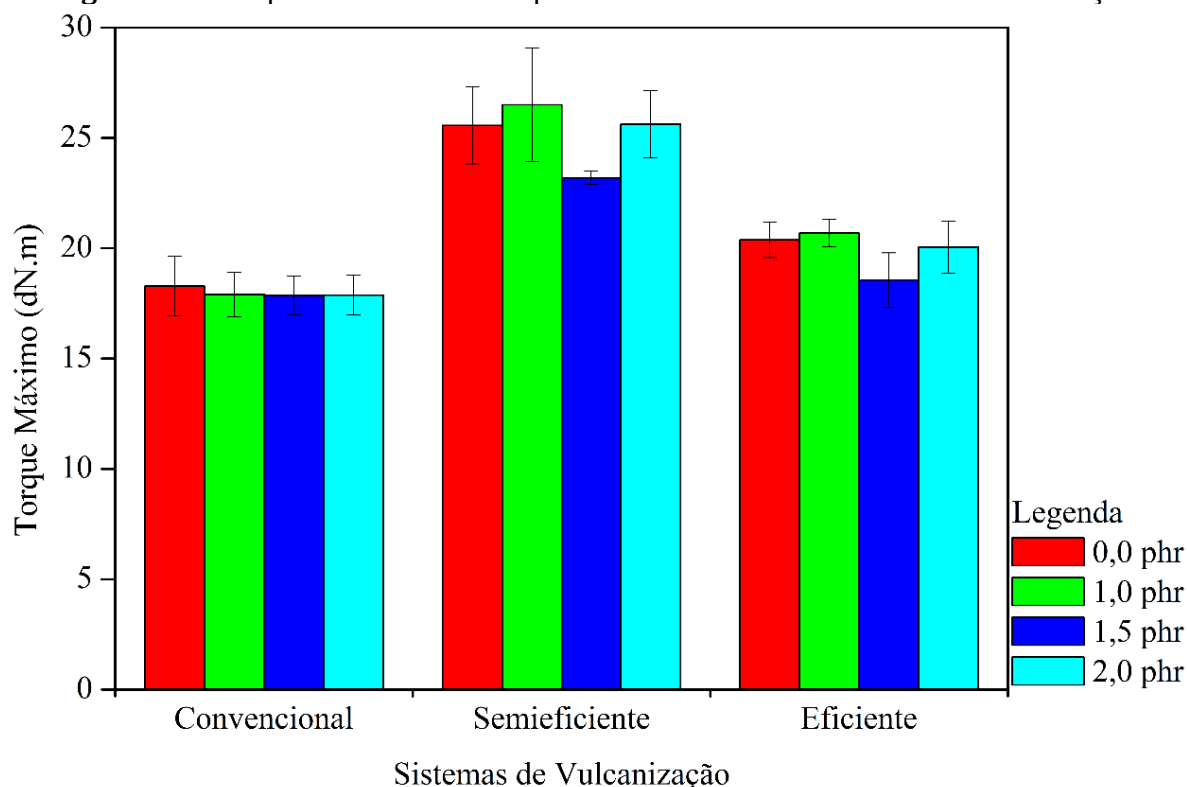
No sistema convencional, o torque mínimo aumentou com a adição de tanino até 1,5 phr (de 3,08 dNm para 3,95 dNm) e depois diminuiu para 3,33 dNm em 2 phr. Esse comportamento sugere que quantidades moderadas de tanino (até 1,5 phr) podem contribuir para aumentar a viscosidade do compósito, mas que concentrações mais elevadas (2 phr) podem introduzir uma leve plastificação, reduzindo essa viscosidade inicial.

No sistema semieiciente, o torque mínimo teve um ligeiro aumento até 1 phr de tanino e uma diminuição em 1,5 phr, seguido de um aumento em 2 phr. Esse padrão pode indicar que o tanino melhora a viscosidade inicial do compósito em baixas proporções, mas em 1,5 phr o efeito plastificante é mais evidente, reduzindo a viscosidade antes de retomar uma estabilidade com 2 phr.

Para o sistema eficiente, o torque mínimo aumentou com a adição de tanino até 1,5 phr (atingindo 4,60 dNm) e manteve-se elevado em 2 phr (4,52 dNm). Esse aumento na viscosidade sugere uma boa dispersão do tanino e, por consequência, uma boa interação com os compósitos de borracha natural, promovendo uma consistência mais viscosa.

Com a finalidade de melhor observar os efeitos da adição do tanino vegetal da acácia negra no torque máximo dos compósitos de borracha natural, os valores deste parâmetro obtidos no ensaio de reometria foram representados no gráfico mostrado na Figura 22.

Figura 22 - Torque máximo dos compósitos em diferentes sistemas de vulcanização.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Segundo Araújo (2023) o torque máximo está relacionado com a formação das ligações cruzadas que interconecta as cadeias poliméricas. Ou seja, este parâmetro representa a resistência máxima do material à deformação após a cura, e indica o grau de endurecimento e a formação de ligações cruzadas na borracha.

Deste entendimento decorre que, quanto maior a quantidade de ligações cruzadas maior será o torque máximo do composto de borracha. Valores mais altos de torque máximo sugerem uma borracha mais rígida e com melhores propriedades mecânicas, enquanto valores mais baixos indicam menor resistência e elasticidade.

Analisando ainda o gráfico mostrado na Figura 22 é possível verificar o comportamento dos compósitos, em relação ao torque máximo, com a adição de tanino vegetal, em cada sistema de vulcanização.

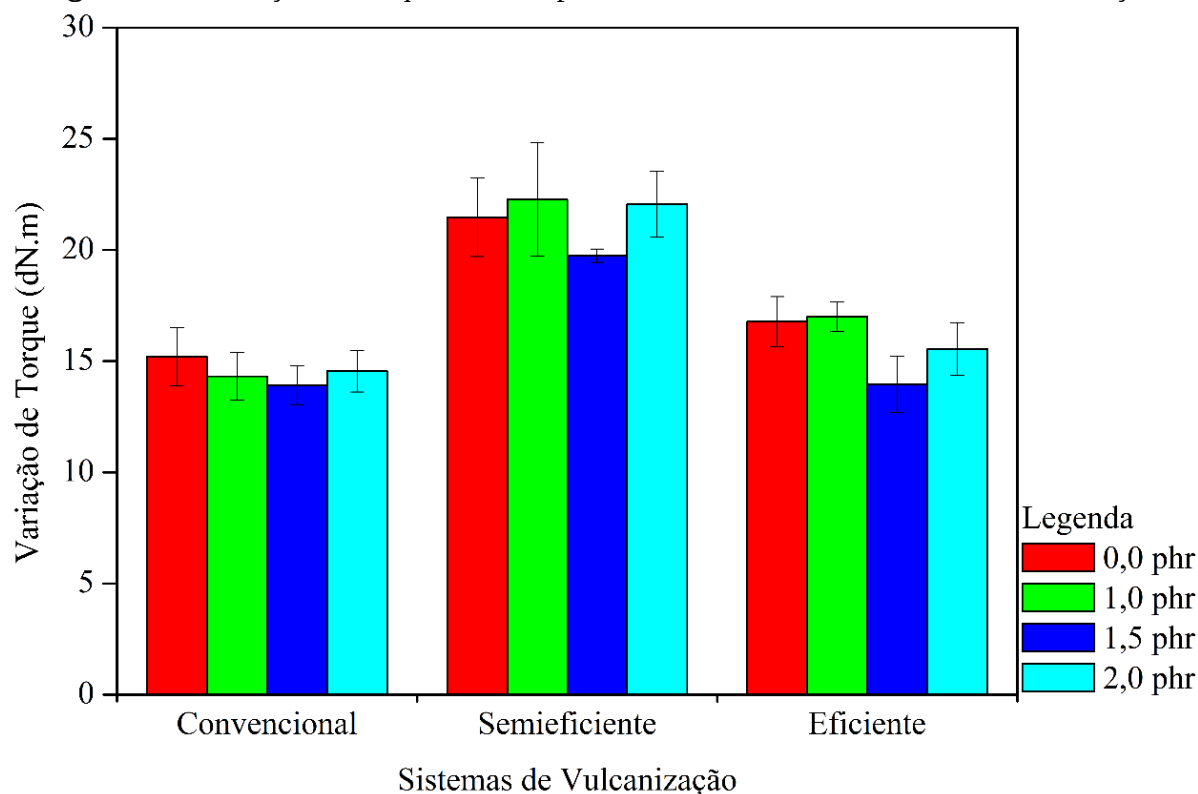
No sistema convencional, tendo em vista que os valores de torque máximo se mantiveram estáveis em torno de 18 dNm, pode-se inferir que o tanino não exerce influência na formação de ligações cruzadas.

Nos sistemas semieiciente e eficiente, o torque máximo apresentou uma estabilidade até 1 phr e uma queda em 1,5 phr, retornando a níveis próximos do inicial em 2 phr. Porém, considerando que grande parte da variação ocorreu dentro da margem de erro, pode-se sugerir

que a adição do tanino não influencia significativamente na formação de ligações cruzadas. Isto pode indicar que, independentemente do sistema de vulcanização empregado, o tanino não prejudica o processo de reticulação dos compósitos.

Com a finalidade de melhor observar os efeitos da adição do tanino vegetal da acácia negra na variação de torque dos compósitos de borracha natural, os valores deste parâmetro obtidos no ensaio de reometria foram representados no gráfico mostrado na Figura 23.

Figura 23 - Variação de torque dos compósitos em diferentes sistemas de vulcanização.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Segundo Yepes *et al.* (2021) esta variação de torque está relacionada ao aumento do torque gerado pela reticulação formada durante a reação de vulcanização, indicando desta forma o grau de reforço devido à formação das ligações cruzadas.

Em outras palavras, a variação de torque indica o grau de cura e a formação de ligações cruzadas na borracha, refletindo as mudanças nas propriedades mecânicas do material ao longo do processo de vulcanização.

Uma maior variação de torque sugere um maior endurecimento e um melhor desenvolvimento das propriedades mecânicas, enquanto uma menor variação indica menores alterações na resistência e elasticidade da borracha.

O gráfico mostrado na Figura 23 evidencia o comportamento dos compósitos, em relação à variação de torque, com a adição de tanino em cada sistema de vulcanização.

Em todos os três sistemas de vulcanização analisados, percebe-se que, independentemente do teor de tanino empregado, os valores de variação do torque das amostras se mantiveram próximos, não havendo alterações significativas. A discreta redução observada nos compósitos com 1,5 phr de tanino era esperada, uma vez que o mesmo ocorreu com o torque máximo. Apesar de não ser significativa, esta redução pode sugerir que, neste caso, pode estar ocorrendo uma leve interação entre o tanino e os aceleradores.

Os resultados alcançados para o torque mínimo, torque máximo e variação de torque indicam que, nos três sistemas de vulcanização empregados, o tanino pode atuar de maneira positiva como antioxidante, pois não prejudica o processo de reticulação dos compósitos.

4.2.1.2 Valores dos tempos de cura e pré-cura das amostras

Os resultados alcançados no ensaio de reometria para o tempo de pré-cura (t_{s1}), tempo ótimo de cura (t_{90}), e o índice de velocidade de cura (CRI) dos compósitos de borracha natural são mostrados na Tabela 11.

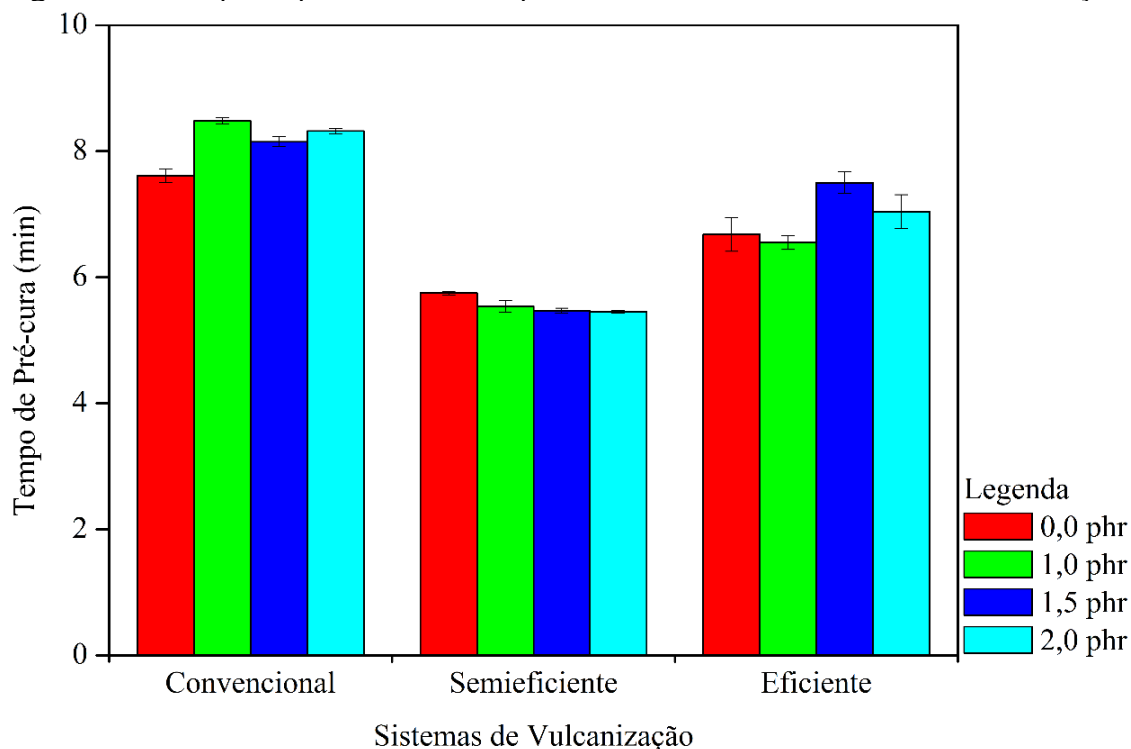
Tabela 11 - Valores de tempo de cura e pré-cura das amostras.

Sistema de Vulcanização	Compósitos BNV/Tan	t_{s1} (min)	t_{90} (min)	$CRI = \frac{100}{t_{90} - t_{s1}}$ (min ⁻¹)
CV	0,0	7,61 ± 0,11	11,01 ± 0,48	29,87 ± 4,34
	1,0	8,48 ± 0,05	12,35 ± 0,64	26,34 ± 3,91
	1,5	8,15 ± 0,08	11,87 ± 0,39	27,11 ± 2,91
	2,0	8,32 ± 0,04	12,49 ± 0,74	24,45 ± 3,70
SEV	0,0	5,75 ± 0,03	8,43 ± 0,15	37,28 ± 1,83
	1,0	5,54 ± 0,09	8,25 ± 0,29	37,07 ± 3,55
	1,5	5,47 ± 0,04	7,84 ± 0,17	42,32 ± 2,75
	2,0	5,45 ± 0,02	8,05 ± 0,17	38,45 ± 2,40
EV	0,0	6,68 ± 0,27	11,63 ± 0,81	20,56 ± 3,14
	1,0	6,55 ± 0,11	11,96 ± 0,55	18,71 ± 2,23
	1,5	7,50 ± 0,17	13,35 ± 0,95	17,33 ± 2,20
	2,0	7,04 ± 0,27	12,76 ± 0,97	17,80 ± 2,60

Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Para melhor análise dos resultados obtidos, os valores do tempo de pré-cura (t_{s1}) das amostras para cada sistemas de vulcanização estudado foram representados no gráfico mostrado na Figura 24.

Figura 24 - Tempo de pré-cura dos compósitos em diferentes sistemas de vulcanização.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Conforme Caetano *et al.* (2022) o tempo de pré-cura é o tempo máximo de residência onde é possível processar o material antes que inicie a vulcanização. Ou seja, este parâmetro representa o período inicial em que a vulcanização começa sem que a borracha esteja totalmente curada.

Analisando o gráfico retratado na Figura 24 nota-se que a adição de tanino vegetal da acácia negra parece influenciar no tempo de pré-cura das amostras de formas distintas em cada sistema de vulcanização.

No sistema convencional, o tempo de pré-cura aumenta com a adição de tanino até 1 phr (de 7,61 min para 8,48 min) e depois permanece relativamente constante em 1,5 e 2 phr. Isso sugere que a presença do tanino aumenta a resistência do compósito à pré-cura, oferecendo uma janela de processamento mais segura. Em concentrações mais elevadas, o tanino pode reduzir levemente a reatividade do sistema, retardando o início da cura.

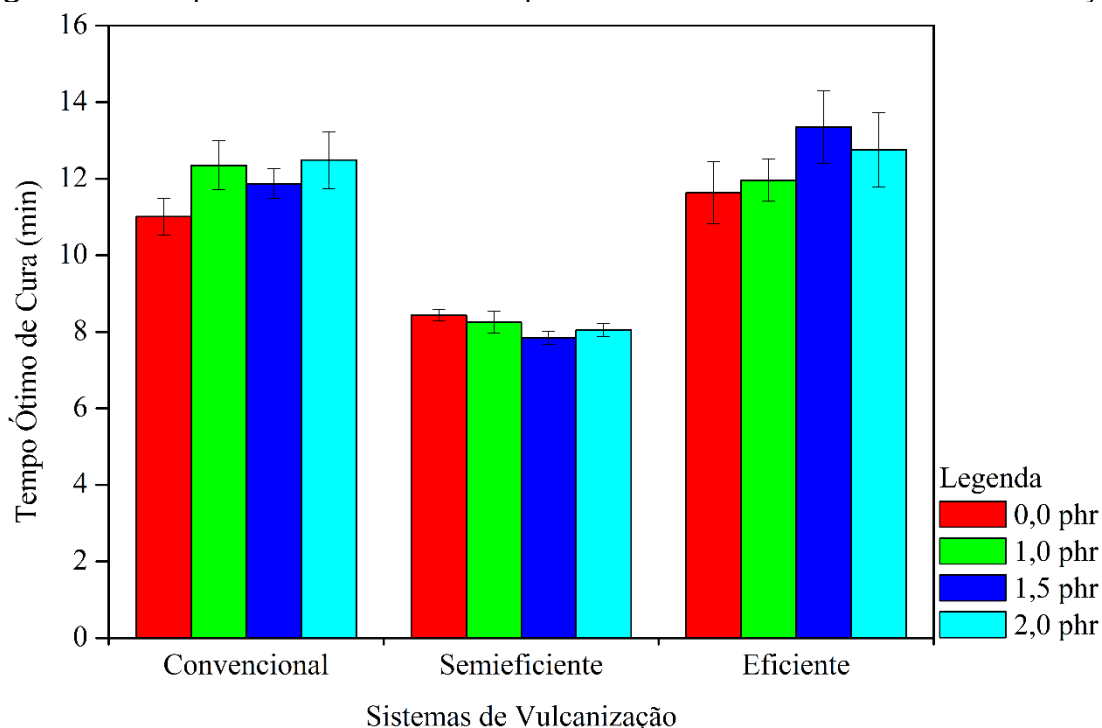
No sistema semieficiente, o tempo de pré-cura não apresentou variação significativa, independentemente do teor de tanino adicionado, mantendo a segurança de processamento mesmo com o aumento da concentração.

No sistema eficiente, o tempo de pré-cura aumenta com a adição de tanino, atingindo 7,50 min em 1,5 phr antes de uma leve queda em 2 phr. Tal fato pode indicar uma leve interação entre o tanino e os aceleradores para concentrações superiores a 1,5 phr, mas sem comprometer o processo de vulcanização. Este comportamento sugere que o tanino pode atuar como um retardador, proporcionando um efeito de segurança contra a pré-cura, o que é útil em processos que exigem maior controle.

Uma observação interessante a se fazer a respeito dos resultados obtidos para o tempo de pré-cura apresentados na Figura 24 é que, dentre os diferentes sistemas de reticulação, o sistema semieficiente apresentou os menores valores. Tal resultado era esperado, uma vez que a formulação dos compósitos reticulados no sistema semieficiente era a que continha a maior quantidade de aceleradores.

Para possibilitar uma melhor análise, os valores do tempo ótimo de cura (t_{90}) das amostras com 0,0; 1,0; 1,5 e 2,0 phr de antioxidante de tanino vegetal da acácia negra reticulados com enxofre para cada sistemas de vulcanização estudado foram retratados no gráfico mostrado na Figura 25.

Figura 25 - Tempo ótimo de cura dos compósitos em diferentes sistemas de vulcanização.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

O tempo ótimo de cura ou tempo de vulcanização é aquele necessário para que a borracha atinja suas melhores propriedades mecânicas e químicas, após a formação de 90% das ligações cruzadas.

De acordo com Nunes (2015), tendo em vista que o enxofre se decompõe a altas temperaturas e apresenta reação lenta, em composições de borracha natural que possui em sua formulação apenas o enxofre, o tempo de vulcanização deve ser de oito horas. Este tempo de vulcanização pode ser um problema para a indústria da borracha e para saná-lo são empregados aceleradores que diminuem o tempo e a temperatura de cura.

O comportamento das amostras apresentado na Figura 25 resultou em uma configuração já esperada, com o sistema semieficiente tendo tempo ótimo de cura menor do que os outros, o que se deve à relação acelerador/enxofre empregada na formulação.

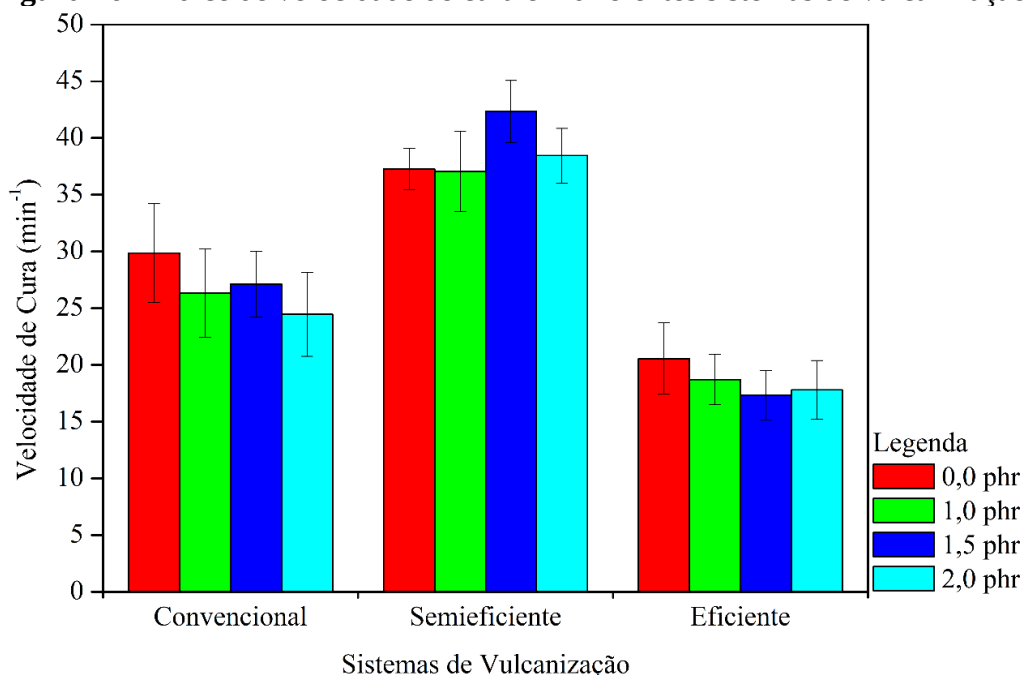
Analizando de forma isolada cada sistema de vulcanização retratado na Figura 25 é possível notar que o aumento na proporção do antioxidante estudado parece ter influenciado de formas distintas em cada sistema de reticulação.

No sistema convencional, o tempo ótimo de cura também aumenta com a adição de tanino, atingindo 12,49 min em 2 phr. Esse aumento indica que o tanino age como retardador de cura no sistema convencional, reduzindo a velocidade de formação das ligações cruzadas, possivelmente devido a uma leve interação com os aceleradores.

No sistema semieficiente, o tempo ótimo de cura apresenta uma tendência estável, com variações dentro da margem de erro, independentemente do teor de tanino adicionado.

No sistema eficiente, o tempo ótimo de cura aumenta de 11,63 para 13,35 min com a adição de tanino até 1,5 phr, mantendo-se elevado em 2 phr. Essa tendência reforça que o tanino pode retardar o desenvolvimento de cura no sistema eficiente, possivelmente devido a uma leve interação com os aceleradores, o que resulta em uma formação mais lenta das ligações cruzadas.

Com a finalidade de facilitar as análises do índice de velocidade de cura (*CRI*) das amostras, os valores obtidos para este parâmetro foram retratados no gráfico mostrado na Figura 26.

Figura 26 - Índice de velocidade de cura em diferentes sistemas de vulcanização.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

O índice de velocidade de cura é um parâmetro influenciado pelo tempo de pré-cura e pelo tempo ótimo de cura. Este parâmetro é capaz de indicar a velocidade da reação de vulcanização (CAETANO *et al.*, 2022). Um índice de velocidade de cura mais alto indica que a borracha vulcaniza mais rapidamente, enquanto um índice mais baixo sugere uma vulcanização mais lenta.

Analisando os resultados retratados na Figura 26 percebe-se que o antioxidante utilizado parece influenciar na rapidez com que a borracha natural atinge seu estado de cura final de formas distintas para cada sistema de vulcanização.

No sistema convencional, o índice de velocidade de cura diminui de 29,87 min⁻¹ para 24,45 min⁻¹ com o aumento do tanino, sugerindo que o antioxidante desacelera a taxa de cura. Esse efeito pode ser vantajoso quando se deseja uma cura mais controlada e gradual, proporcionando um compósito com propriedades mais homogêneas.

No sistema semieiciente observa-se que, com o aumento do tanino até 1,5 phr, o índice de velocidade de cura aumenta para 42,32 min⁻¹, indicando que o tanino favorece a velocidade de cura nesse sistema. Esse aumento é vantajoso, especialmente quando se deseja reduzir o tempo de cura sem comprometer a segurança de pré-cura, permitindo uma produção mais rápida.

No sistema eficiente, o índice de velocidade de cura diminui com o aumento de tanino, de 20,56 min⁻¹ para 17,33 min⁻¹, sugerindo uma desaceleração no processo de reticulação.

Essa redução pode ser vantajosa para aplicações onde uma cura controlada é preferível para alcançar propriedades mecânicas específicas e maior homogeneidade estrutural.

Em suma, percebe-se que o tanino parece afetar de forma diferenciada nos sistemas de vulcanização convencional, semieiciente e eficiente. Em sistemas convencionais, ele atua como retardador de cura, aumentando os tempos de pré-cura e tempo ótimo de cura, e reduzindo a velocidade de cura. Esse efeito pode ser benéfico para processos em que se deseja uma cura mais lenta e controlada. No sistema semieiciente, o tanino inicialmente acelera a velocidade de cura, especialmente em concentrações intermediárias, proporcionando uma cura mais rápida e eficiente. No sistema eficiente, o tanino reduz a velocidade de cura, favorecendo uma reticulação controlada e evitando pré-cura em concentrações mais altas.

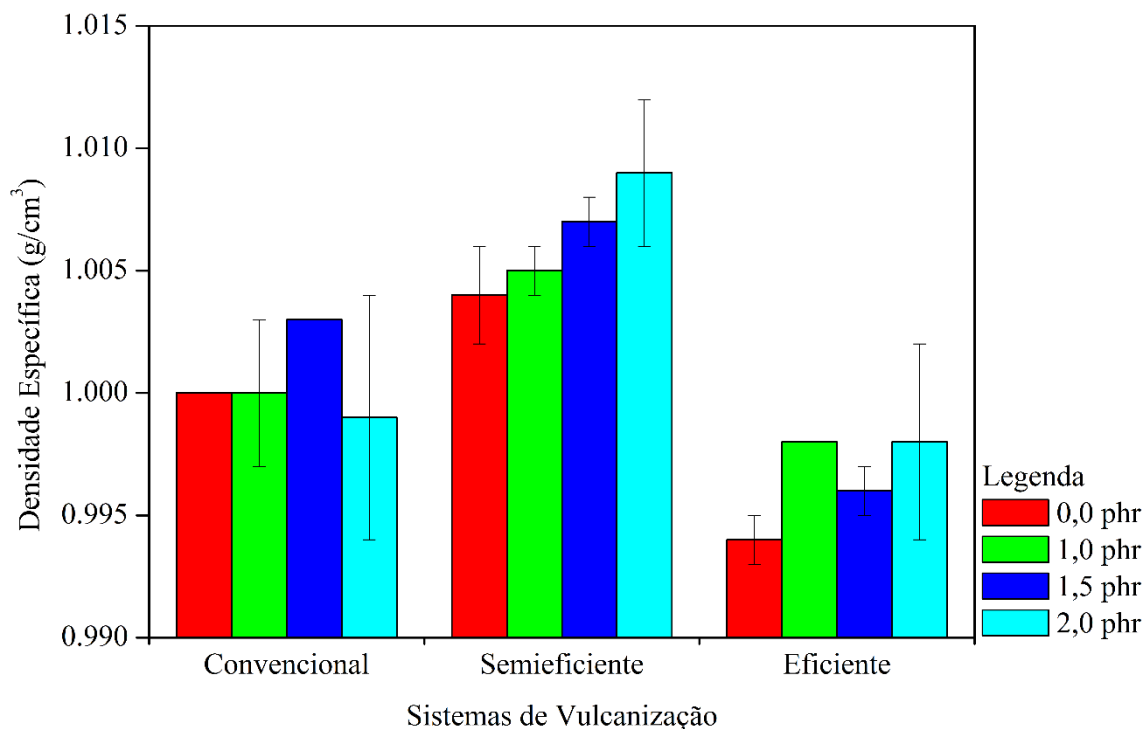
4.2.2 Análise Morfológica e Estrutural

A seguir serão apresentados os resultados alcançados por meio dos ensaios de caracterização morfológica e estrutural dos compósitos de borracha natural. Dentro deste tema, apresenta-se características como densidade específica, densidade de ligações cruzadas pelo método de Flory-Rehner, densidade de ligações cruzadas pelo método de Mooney-Rivlin e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier no modo de reflexão total atenuada.

4.2.2.1 Densidade específica

Um fator importante para a determinação da densidade de ligações cruzadas é a densidade específica do material. Os valores obtidos para a densidade específica das amostras dos sistemas convencional, semieiciente e eficiente encontram-se no gráfico apresentado na Figura 27.

Figura 27 - Densidade dos compósitos em diferentes sistemas de vulcanização.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Inicialmente, os resultados retratados na Figura 27 mostram que, dentre os diferentes sistemas de reticulação, o sistema semieiciente, seguido pelo sistema convencional, alcançou os maiores valores de densidade específica, o que pode estar relacionado com a pequena diferença nas quantidades de reagentes adicionados na formulação do compósito. No sistema semieiciente, a predominância de ligações dissulfídicas e monossulfídicas mais curtas reduz a mobilidade da matriz e limita a permeação de solventes orgânicos, aumentando, portanto, a densidade de reticulação. Essa estrutura mais compacta pode resultar em uma densidade específica maior em comparação a outros sistemas.

Observando cada sistema de vulcanização de forma separada, nota-se que a adição de tanino parece ter provocado uma discreta tendência de aumento na densidade específica dos compósitos. Este pequeno aumento na densidade específica pode estar relacionado à maior densidade do tanino em comparação à borracha natural. Quando o tanino é incorporado no mesmo volume de material, ele pode contribuir para o aumento geral na densidade específica. Tal efeito, embora seja sutil, reflete uma maior concentração de moléculas densas dentro de uma matriz elástica predominantemente menos densa.

4.2.2.2 Densidade de ligações cruzadas pelo método de Flory-Rehner

Com a finalidade de se quantificar a densidade de ligações cruzadas das amostras foram realizados ensaios de inchamento por solventes orgânicos. Conforme Komethi *et al.* (2011), a densidade de ligações cruzadas, também conhecida como densidade de reticulação, refere-se ao grau de reticulação que determina o estado de cura do compósito.

Esse dado é importante visto que, segundo Escócio *et al.* (2004), para a maioria das aplicações, a densidade de ligações cruzadas deve ser suficiente para manter a integridade mecânica da borracha, de tal forma que ela possa suportar a carga e apresentar recuperação após a deformação.

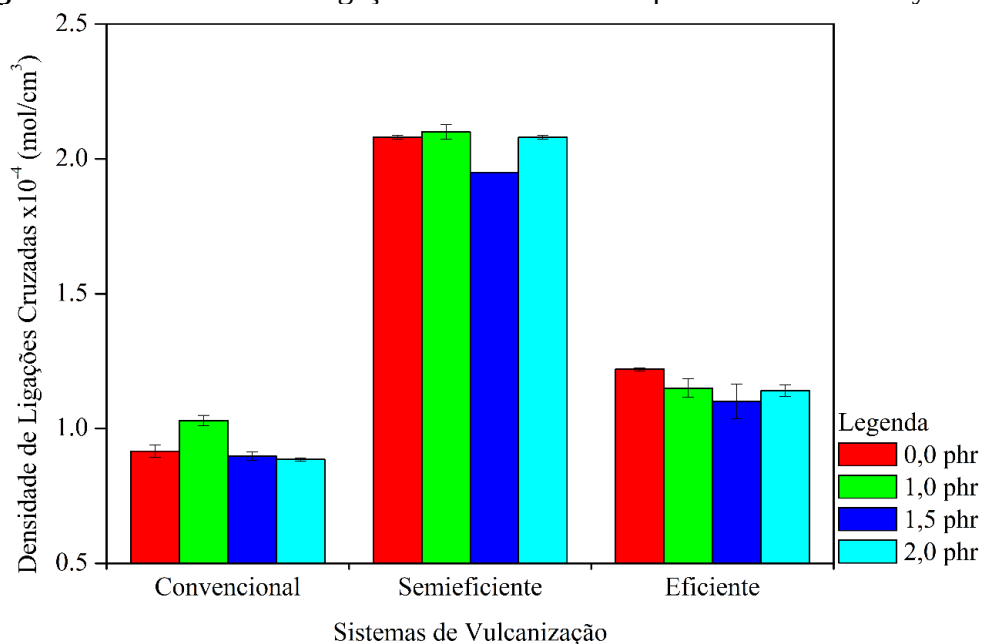
Contudo, não é desejável que o índice de densidade de ligações cruzadas apresente valores muito elevados, pois este índice implica na mobilização das cadeias poliméricas resultando em compostos duros e frágeis caso os valores sejam muito elevados.

Os valores da densidade das ligações cruzadas das amostras com 0,0; 1,0; 1,5 e 2,0 phr de antioxidante de tanino vegetal da acácia negra reticulados com enxofre para cada sistema de vulcanização estudado são mostrados na Tabela 12, os quais podem ser melhor avaliados por meio do gráfico retratado na Figura 28.

Tabela 12 - Densidade das Ligações Cruzadas por Flory-Rehner.

Sistemas de Vulcanização	Compósitos BNV/Tan	Densidade de ligações cruzadas $\times 10^{-4}$ (mol/cm ³)
Convencional	0,0	0,92 $\pm$ 0,02
	1,0	1,03 $\pm$ 0,02
	1,5	0,90 $\pm$ 0,02
	2,0	0,88 $\pm$ 0,01
Semieficiente	0,0	2,08 $\pm$ 0,01
	1,0	2,10 $\pm$ 0,03
	1,5	1,95 $\pm$ 0,00
	2,0	2,08 $\pm$ 0,01
Eficiente	0,0	1,22 $\pm$ 0,01
	1,0	1,15 $\pm$ 0,03
	1,5	1,10 $\pm$ 0,07
	2,0	1,14 $\pm$ 0,02

Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Figura 28 - Densidade das ligações cruzadas obtidas pelo método de Flory-Rehner.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Analisando os três sistemas de vulcanização estudados, percebe-se que os resultados são coerentes com os obtidos nos ensaios de reometria. O maior grau de reticulação fez com que os compósitos do sistema semieiciente apresentassem os maiores valores de torque máximo e variação de torque. O sistema convencional que por sua vez teve um número menor de ligações cruzadas também apresentou valores de torque ligeiramente menores que os outros dois sistemas de vulcanização.

Os resultados obtidos no ensaio de dureza também corroboram com os apresentados na Tabela 12, uma vez que o maior número de ligações cruzadas formadas no sistema de reticulação semieiciente pode ter contribuído para uma maior restrição de mobilidade das cadeias poliméricas da borracha, fazendo com que os compósitos reticulados neste sistema apresentassem maior dureza.

Analisando ainda os resultados dos ensaios de inchamento, pode-se observar que a densidade de reticulação dos compósitos parece não ter sido afetada pela adição do antioxidante natural utilizado neste trabalho.

4.2.2.3 Densidade de ligações cruzadas pelo método de Mooney-Rivlin

A avaliação da densidade de reticulação dos compósitos vulcanizados de borracha natural foi realizada também pela aplicação dos resultados obtidos nos ensaios de resistência a tração pela Equação de Mooney-Rivlin.

A Figura 29 mostra a curva de regressão linear dos compósitos do sistema convencional, a Figura 30 apresenta a curva de regressão linear dos compósitos do sistema semieficiente e a Figura 31 exibe a curva de regressão linear dos compósitos do sistema eficiente.

As curvas de regressão linear geradas a partir da análise dos resultados dos ensaios de resistência à tração foram necessárias para a determinação do valor das constantes C_1 e C_2 presentes na Equação de Mooney-Rivlin.

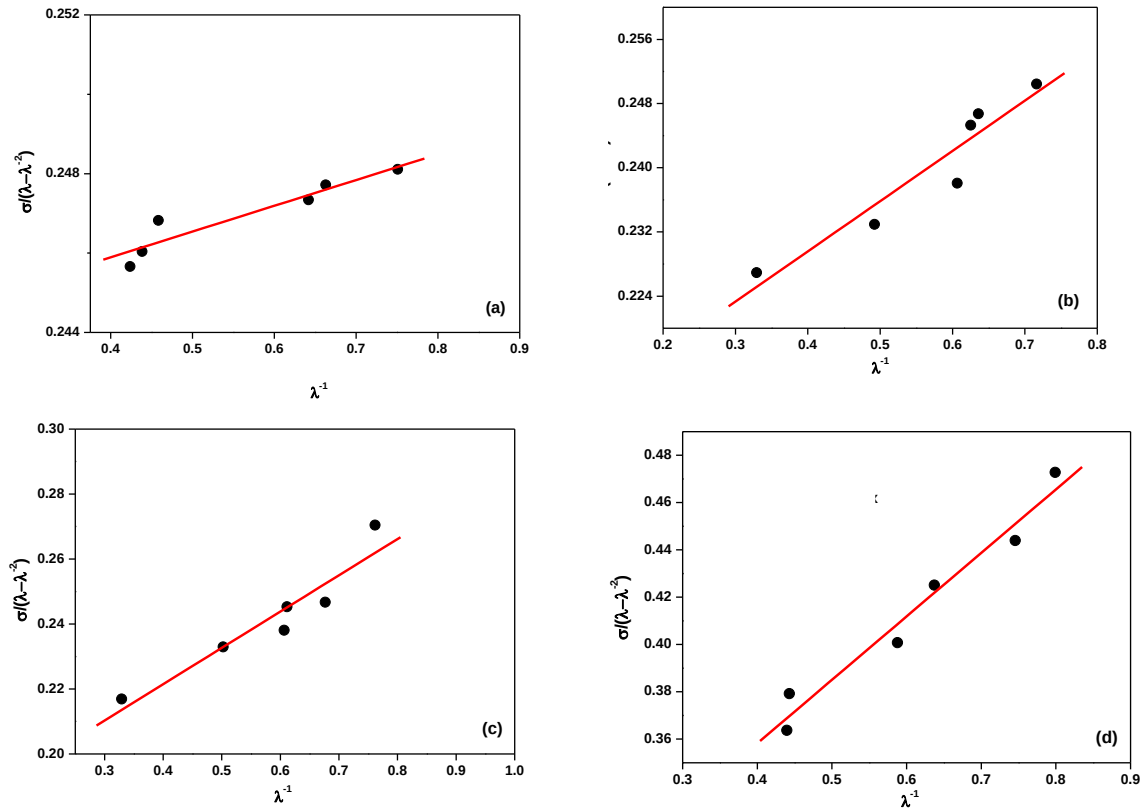
Os valores das constantes C_1 e C_2 , bem como da densidade de ligações cruzadas por tensão versus deformação para cada sistema de vulcanização são mostrados na Tabela 13. Segundo Rooj *et al.* (2011), os parâmetros C_1 e C_2 estão relacionadas à estrutura da rede polimérica e sua flexibilidade. De forma geral, pode-se dizer que, enquanto C_1 está relacionado com a densidade de reticulação, C_2 é afetado por dois fatores, incluindo o emaranhado das cadeias elásticas da matriz, defeitos de rede e outros obstáculos estéricos (NIE *et al.*, 2020).

Tabela 13 - Densidade das Ligações Cruzadas por Mooney-Rivlin.

Sistemas de Vulcanização	Compósitos BNV/Tan	C_1	C_2	R	Densidade de ligações cruzadas $\times 10^{-4}$ (mol/cm ³)
Convencional	0,0	0,282	0,111	0,945	0,98
	1,0	0,291	0,209	0,952	1,01
	1,5	0,269	0,255	0,948	0,25
	2,0	0,252	0,277	0,982	0,45
Semieficiente	0,0	0,330	0,185	0,948	1,33
	1,0	0,336	0,191	0,976	1,36
	1,5	0,357	0,153	0,990	1,44
	2,0	0,282	0,111	0,934	1,14
Eficiente	0,0	0,243	0,006	0,934	1,14
	1,0	0,063	0,205	0,948	1,14
	1,5	0,177	0,112	0,955	1,10
	2,0	0,251	0,268	0,976	1,01

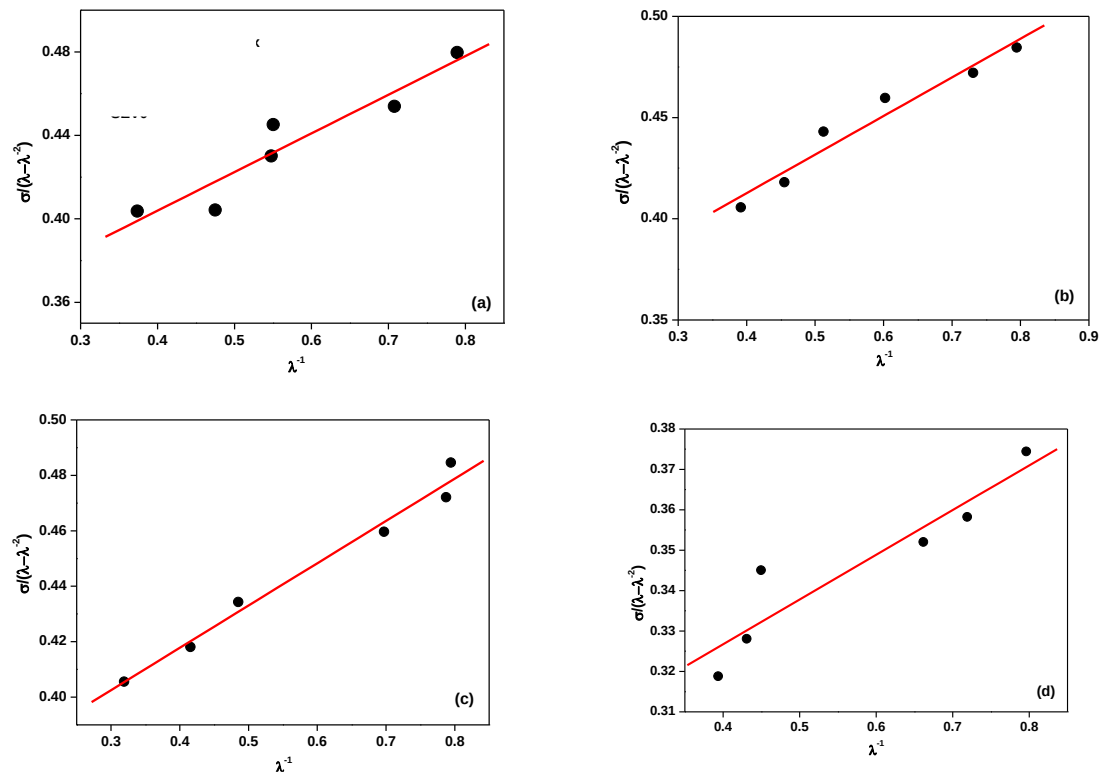
Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Figura 29 - Plotagem de $\sigma/(\lambda - \lambda^{-2})$ versus λ^{-1} dos compósitos do sistema convencional com (a) 0,0 phr, (b) 1,0 phr, (c) 1,5 phr e (d) 2,0 phr.



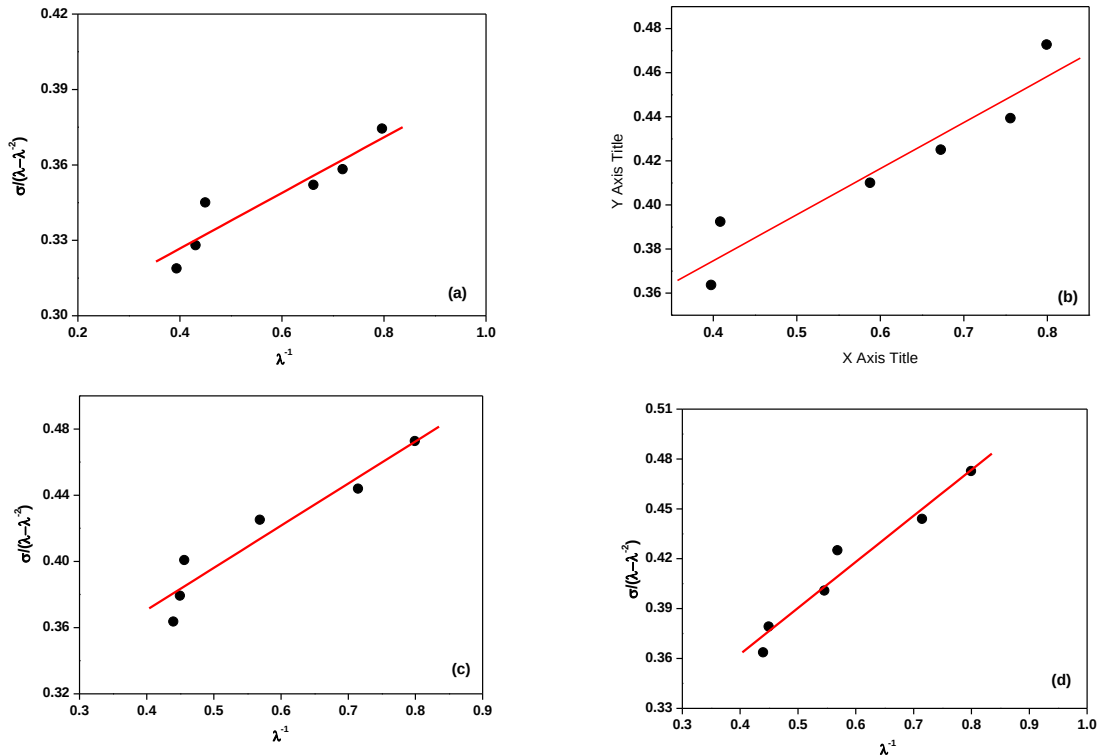
Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Figura 30 - Plotagem de $\sigma/(\lambda - \lambda^{-2})$ versus λ^{-1} dos compósitos do sistema semiefficiente com (a) 0,0 phr, (b) 1,0 phr, (c) 1,5 phr e (d) 2,0 phr.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Figura 31 - Plotagem de $\sigma/(\lambda - \lambda^{-2})$ versus λ^{-1} dos compósitos do sistema eficiente com (a) 0,0 phr, (b) 1,0 phr, (c) 1,5 phr e (d) 2,0 phr.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

4.2.2.4 Análise comparativa entre a densidade de ligações cruzadas por Flory-Rehner e Mooney-Rivlin

Por meio da Tabela 14 é possível comparar os resultados obtidos para a densidade de ligações cruzadas dos compósitos pelos dois métodos de análise de densidade de reticulação adotados neste trabalho.

Em um primeiro momento, nota-se que os resultados de ambos os métodos se mostram coerentes e podem ser correlacionados entre si, uma vez que a grandeza física de todas as densidades de reticulação encontradas ficaram na ordem de 10^{-4} mol/cm³.

Vale ressaltar que, embora os resultados de ambos os métodos sejam úteis, era esperado que houvesse diferenças entre eles devido as peculiaridades de cada um. Outro motivo que pode justificar as diferenças foi relatado por Valentín *et al.* (2008) que identificou três possíveis fontes de incerteza relacionadas ao método de Flory-Rehner, sendo elas a determinação da

fração volumétrica da borracha, o parâmetro de interação polímero-solvente Flory-Huggins e o modelo aplicado de elasticidade da borracha.

Tabela 14 - Densidade de ligações cruzadas dos compósitos de borracha natural determinadas pelas técnicas de inchamento e tensão x deformação.

Sistemas de Vulcanização	Compósitos BNV/Tan	Densidade de ligações cruzadas	
		Flory-Rehner $\times 10^{-4} \text{ (mol/cm}^3\text{)}$	Mooney-Rivlin $\times 10^{-4} \text{ (mol/cm}^3\text{)}$
Convencional	0,0	0,92	0,98
	1,0	1,03	1,01
	1,5	0,90	0,25
	2,0	0,88	0,45
Semieficiente	0,0	2,08	1,33
	1,0	2,10	1,36
	1,5	1,95	1,44
	2,0	2,08	1,14
Eficiente	0,0	1,22	1,14
	1,0	1,15	1,14
	1,5	1,10	1,10
	2,0	1,14	1,01

Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

No sistema convencional, onde predominam ligações polissulfídicas, os valores de densidade de ligações cruzadas determinados pelo método de Flory-Rehner, que considera as ligações cruzadas responsáveis por impedir a passagem do solvente, se mantiveram estáveis. Em contrapartida, os valores obtidos pelo método de Mooney-Rivlin, que leva em conta apenas as ligações cruzadas que contribuem para o reforço mecânico, apresentaram uma queda para concentrações de tanino superiores a 1,5 phr.

No sistema semieficiente, predominam ligações do tipo monossulfídicas e dissulfídicas. Essas ligações de enxofre entre as cadeias poliméricas são mais curtas do que as ligações polissulfídicas encontradas no sistema convencional, o que reduz a permeabilidade ao solvente orgânico no compósito. Conforme a metodologia de Flory-Rehner, essa menor permeabilidade indica uma maior densidade de reticulações. No entanto, as ligações monossulfídicas e dissulfídicas possuem menor resistência mecânica. Como a metodologia de Mooney-Rivlin se baseia em ensaios de resistência à tração na ruptura, os valores de densidade de ligações cruzadas obtidos por esta abordagem são menores em comparação com os encontrados pela metodologia de Flory-Rehner.

No sistema eficiente, onde há uma maior quantidade de ligações monossulfídicas, os valores obtidos por ambas as metodologias ficaram muito próximos.

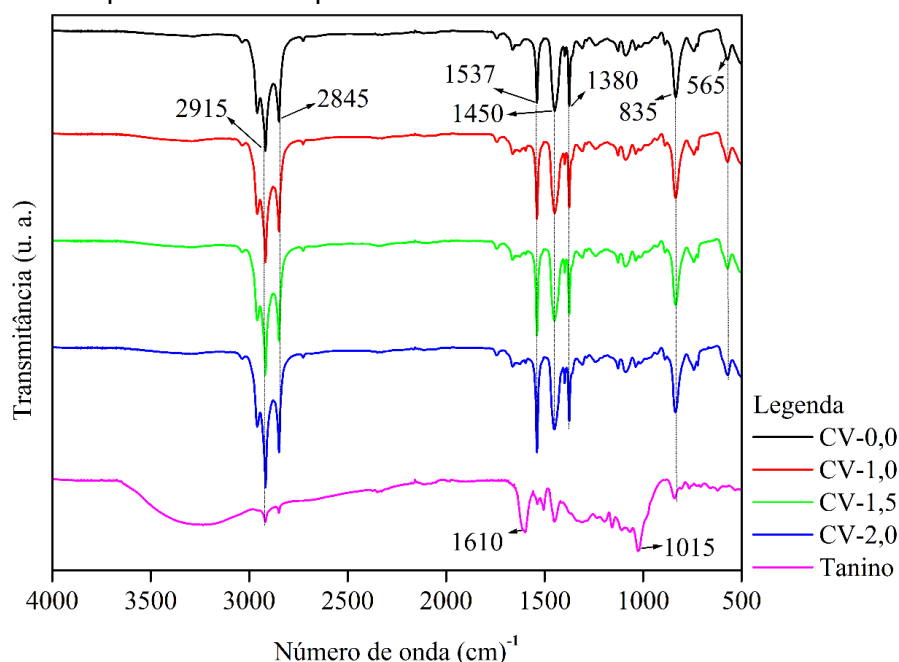
Outro aspecto que pode ser notado é que a adição de tanino parece não ter influenciado na densidade de ligações cruzadas. Tal ideia pode ser considerada boa pois isto sugere que o tanino não interfere nas propriedades mecânicas da borracha natural.

4.2.2.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier no modo de reflexão total atenuada das amostras sem envelhecimento por fotodegradação

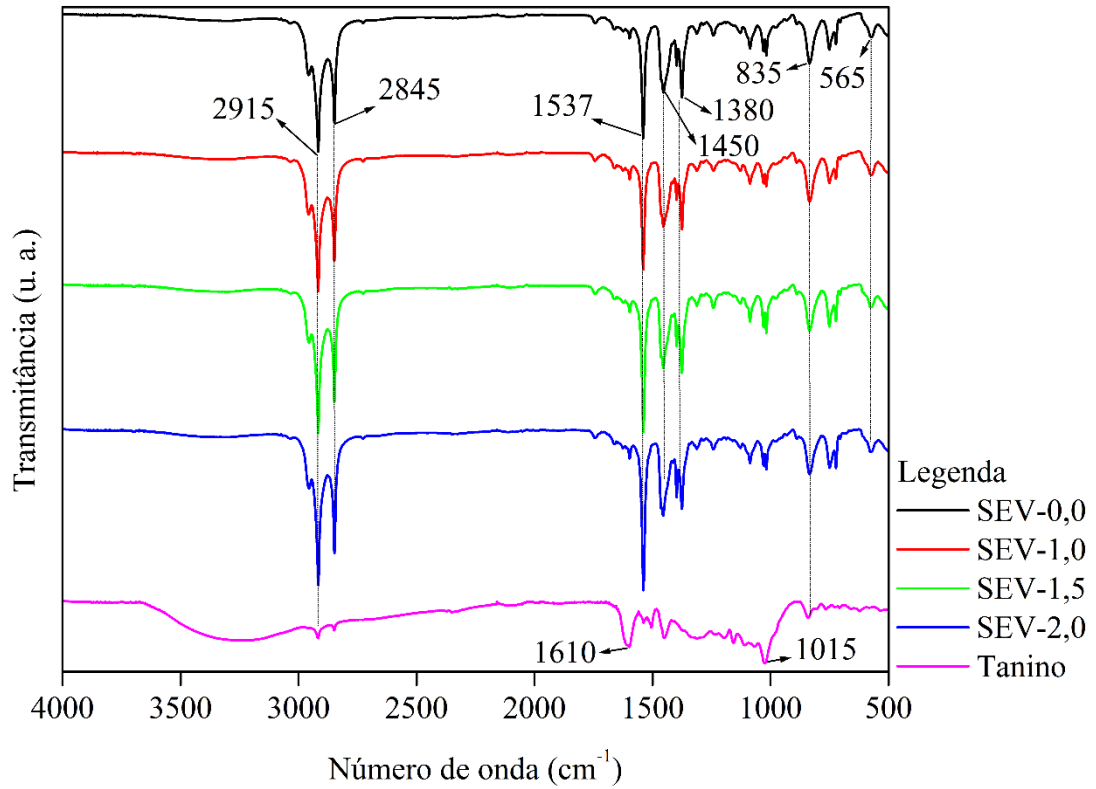
A análise morfológica dos compósitos vulcanizados de borracha natural e do antioxidante natural extraído do tanino vegetal da acácia negra utilizado neste trabalho baseou-se nos resultados obtidos por meio da técnica de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), no modo de Reflexão Total Atenuada (ATR), no intervalo de número de onda compreendido entre 4000 e 400 cm^{-1} .

A Figura 32 mostra o comportamento das amostras vulcanizadas no sistema convencional, a Figura 33 apresenta o comportamento do espectro das amostras vulcanizadas no sistema semieiciente e, por fim, a Figura 34 exhibe os resultados dos espectros das amostras vulcanizadas no sistema eficiente. Ressalta-se que, em todos os casos, os espectros do infravermelho do antioxidante do tanino vegetal da acácia negra se fazem presente. As principais bandas de transmitância estão identificadas na Tabela 15.

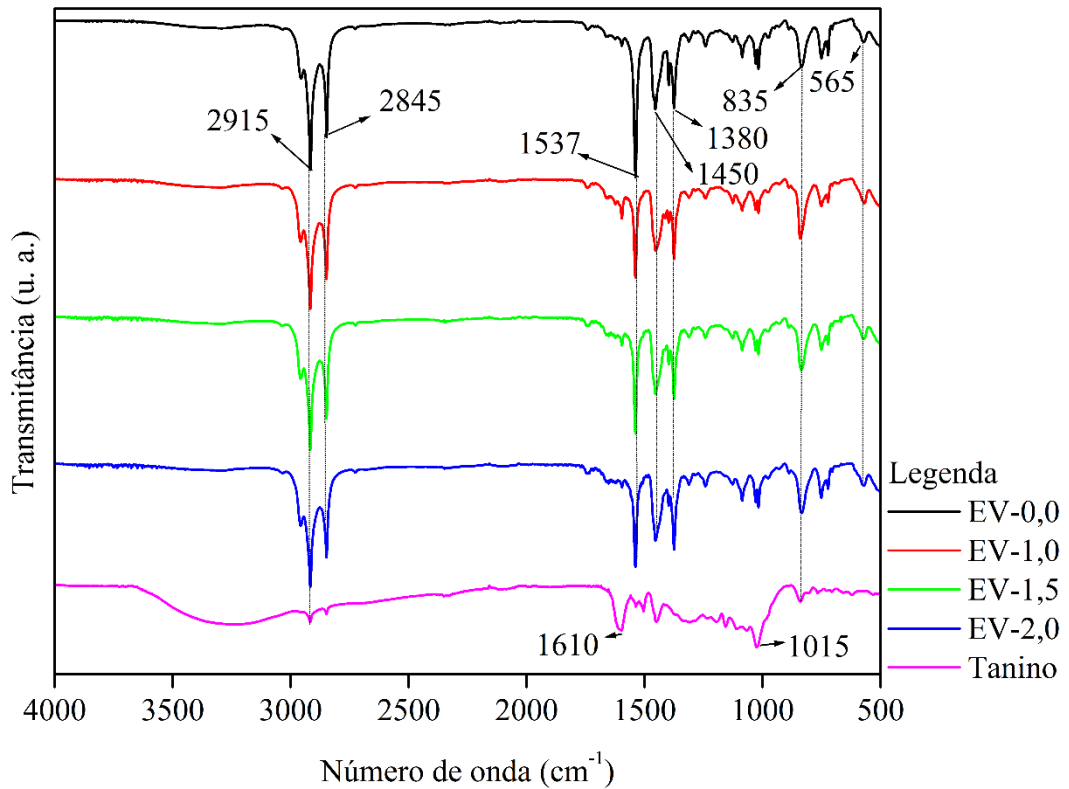
Figura 32 - Espectros dos compósitos de BN vulcanizadas no sistema convencional.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Figura 33 - Espectros dos compósitos de BN vulcanizadas no sistema semieficiente.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Figura 34 - Espectros dos compósitos de BN vulcanizadas no sistema eficiente.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Tabela 15 - Atribuição dos espectros do infravermelho da BN e de seu antioxidante.

Componente	Nº de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição
Borracha Natural	2915	Estiramento assimétrico do -CH ₂ - (HIRANOBE, 2020).
	2845	Estiramento simétrico do -CH ₂ - (HIRANOBE, 2020).
	1537	Frequência de estiramento da ligação dupla conjugada assistida por metil [v-[CH=CH] _n -, quando n>6 (JANA <i>et al.</i> , 2005).
	1450	Deformação angular do -CH ₂ e vibração de flexão do -CH ₃ (HIRANOBE, 2020; JANA <i>et al.</i> , 2005; ARAÚJO, 2023).
	1380	Deformação assimétrica do -CH ₃ e deformação angular do CH ₂ (HIRANOBE, 2020; JANA <i>et al.</i> , 2005).
	835	Deformação angular C=C-H (HIRANOBE, 2020; JANA <i>et al.</i> , 2005).
	565	Estiramento do grupo S-S (HIRANOBE, 2020).
Tanino da Acácia Negra	1610	Vibrações de estiramento C=C (REYER <i>et al.</i> , 2016)
	1015	Deformação angular de O-H e deformação axial de C-O (REYER <i>et al.</i> , 2016; OLIVEIRA, 2022).

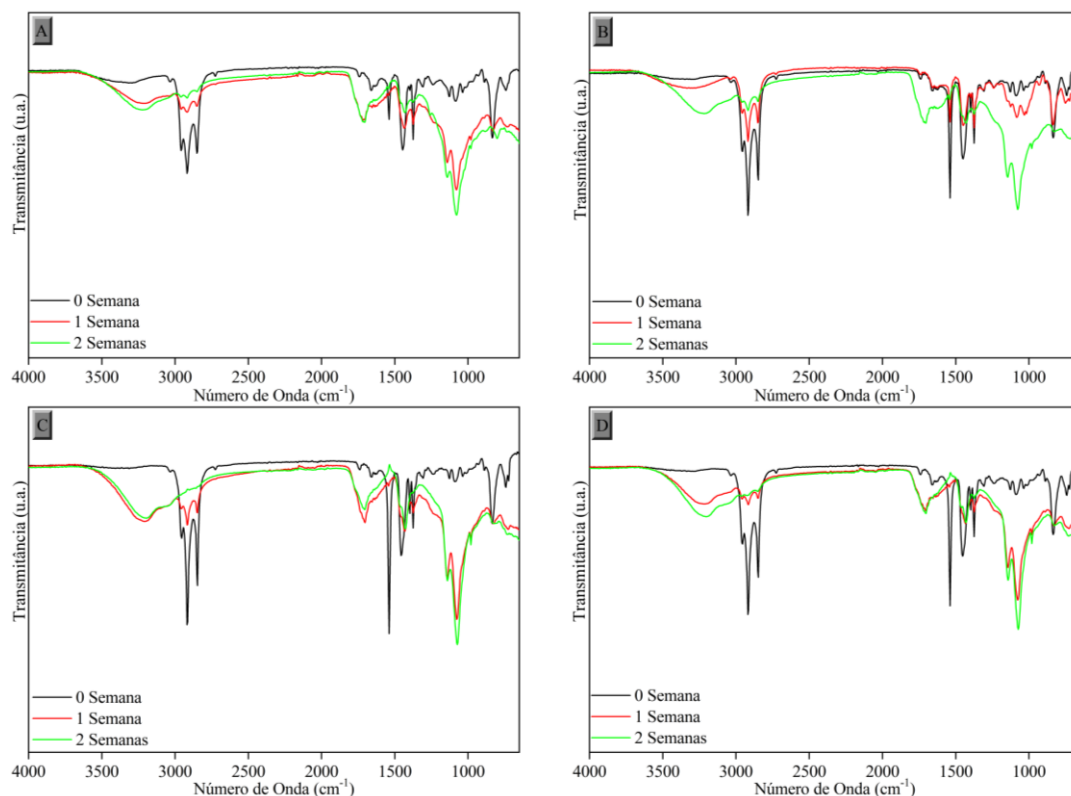
Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Conforme já era esperado, os espectros dos compósitos com adição do antioxidante proveniente do tanino vegetal da acácia negra apresentaram curvas parecidas com a do espectro da goma pura, sem alterações em suas estruturas químicas.

Um dos fatores que favoreceu este resultado foi o fato do teor de borracha natural utilizado na formulação ser muito superior à de antioxidante. Outro ponto a ser destacado é que, devido a semelhança estrutural com ligações C-H e aromáticos, as diferenças entre a matriz polimérica do polímero e o antioxidante geralmente não são percebidas por Espectroscopia FTIR-ATR (OLIVEIRA, 2022).

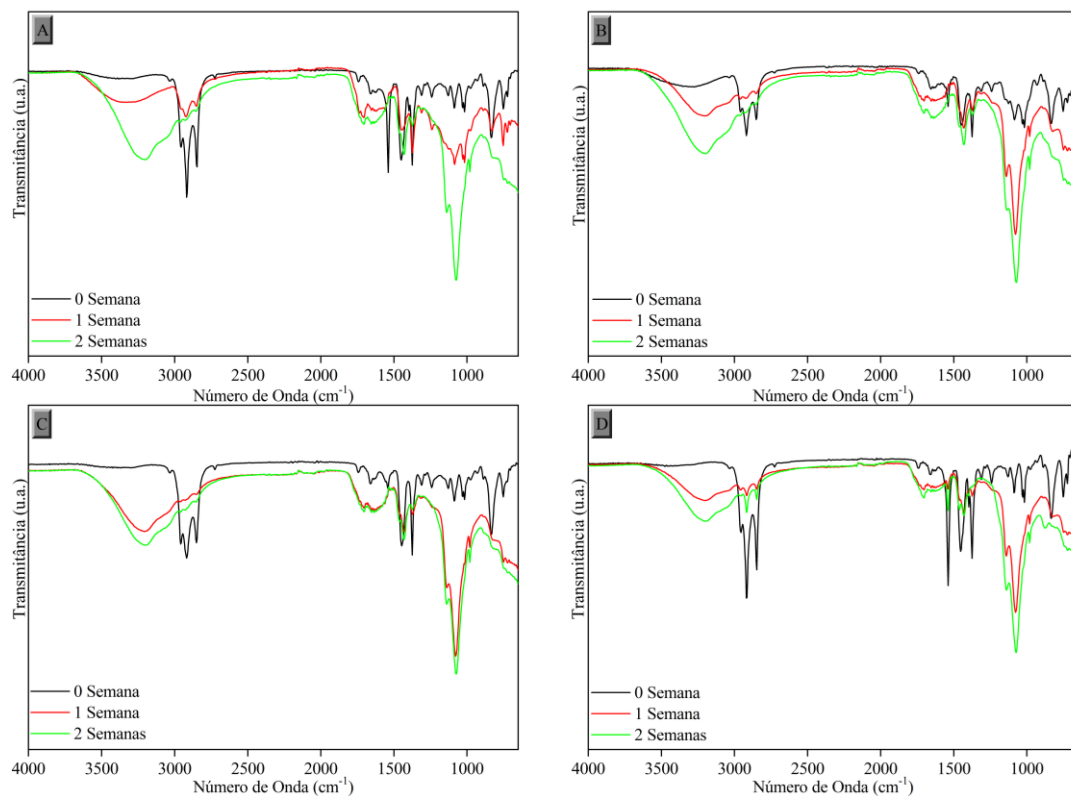
As Figuras 35, 36 e 37 apresentam respectivamente os resultados de FTIR para o monitoramento do processo de fotodegradação das amostras reticuladas nos sistemas convencional, semieficiente e eficiente, utilizando espectroscopia FTIR-ATR, ao longo de um período de exposição de até duas semanas sob radiação ultravioleta (UV-C) em ambiente oxidante. Ressalta-se que para cada sistema, são mostrados o monitoramento para as amostras que tiveram a adição de (A) 0,0 phr; (B) 1,0 phr; (C) 1,5 phr e (D) 2,0 phr de tanino vegetal da acácia negra em sua formulação.

Figura 35 - Espectros das amostras vulcanizadas no sistema convencional após a exposição à radiação UV-C com teor de tanino de (A) 0,0 phr; (B) 1,0 phr; (C) 1,5 phr e (D) 2,0 phr.



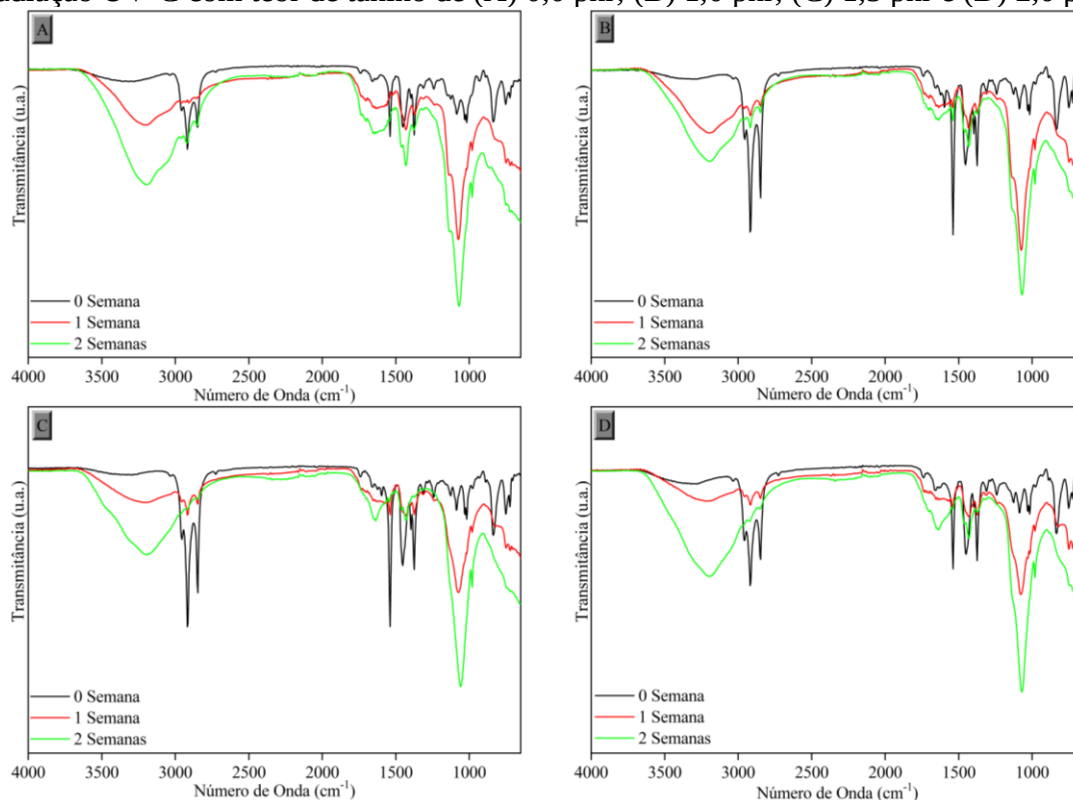
Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Figura 36 - Espectros das amostras vulcanizadas no sistema semiefficiente após a exposição à radiação UV-C com teor de tanino de (A) 0,0 phr; (B) 1,0 phr; (C) 1,5 phr e (D) 2,0 phr.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Figura 37 - Espectros das amostras vulcanizadas no sistema eficiente após a exposição à radiação UV-C com teor de tanino de (A) 0,0 phr; (B) 1,0 phr; (C) 1,5 phr e (D) 2,0 phr.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Por meio de observação comparativa, os resultados apresentados em todos os espectros de FTIR-ATR das amostras representadas nas Figuras 35, 36 e 37 antes e após os períodos de fotodegradação de uma e duas semanas, mostram as alterações resultantes da exposição à radiação UV-C, evidenciadas pelo surgimento de alguns picos.

A maior proporção de grupos carbonila, causada pela deformação do grupo funcional carbonila ($C=O$) e pelo estiramento dos grupos epóxido ($C-O-C$) devido à interação com os grupos oxigênio formados, pode ser observada em todas as amostras após a degradação, nas regiões de 1718 cm^{-1} e 1069 cm^{-1} , respectivamente. A intensidade do pico amplo na região entre $3500\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$, atribuído ao grupo hidroxila ($O-H$), também aumentou progressivamente após o processo de degradação ao longo das semanas de fotodegradação, devido à adsorção de água. Os picos entre 2918 e 2847 cm^{-1} e entre 1539 e 1375 cm^{-1} foram reduzidos, sendo que esses picos se referem às ligações $C-H$ de grupos alquil. Todas essas alterações confirmam a degradação das amostras (DOS SANTOS *et al.*, 2005).

4.2.3 Comportamento Mecânico

A seguir serão apresentados os resultados alcançados por meio dos ensaios de caracterização do comportamento mecânico dos compósitos de borracha natural. Dentro deste tema, as amostras foram estudadas por meio da análise de características como Dureza de Shore A, Resistência à Tração, Molhabilidade e Resistência à Abrasão.

4.2.3.1 Dureza de Shore A

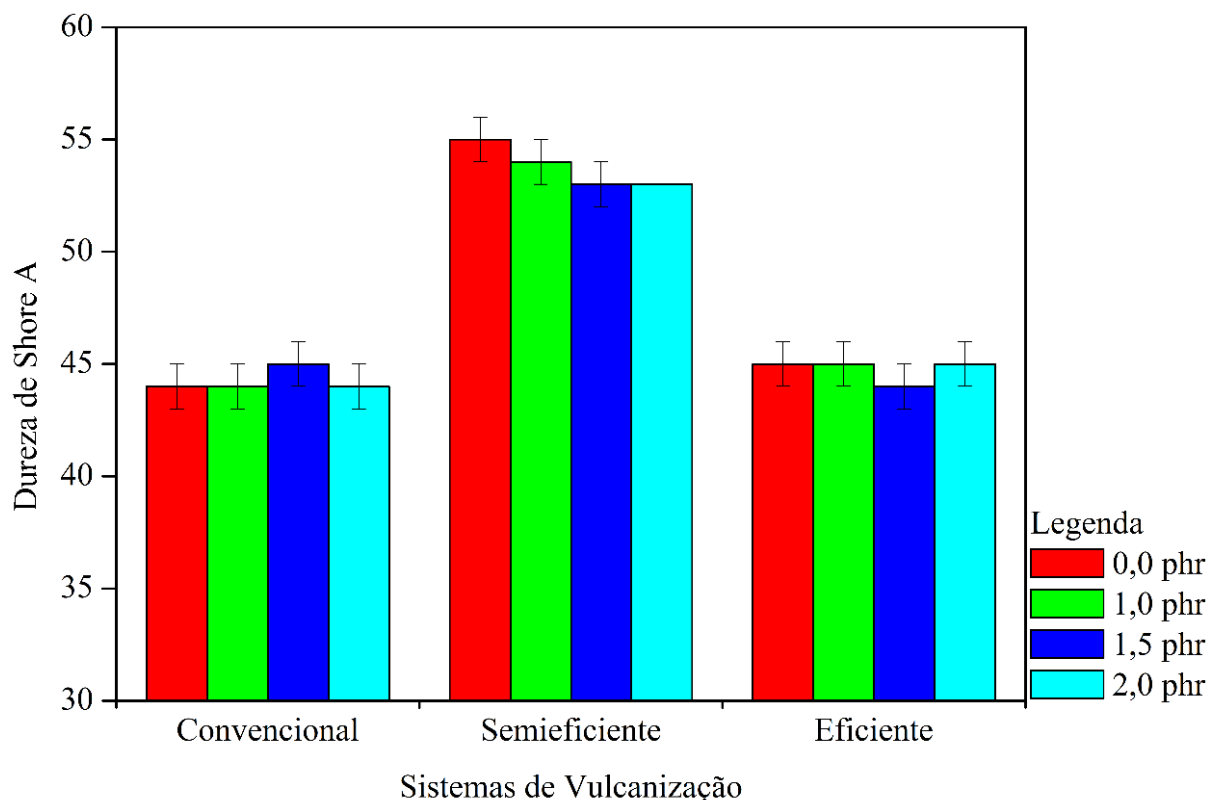
A dureza de um compósito de borracha é um indicador de sua resistência contra tensões moderadas. Conforme Sivaselvi *et al.* (2020) quanto maior é o valor da dureza, maior será a resistência à indentação e, portanto, mais duro é o material. Os valores de dureza na escala de Shore A para as amostras estudadas encontram-se ilustradas na Figura 38.

A respeito da comparação entre os três sistemas de vulcanização estudados, pode-se afirmar que os resultados se mostraram conforme era esperado, pois, como foi visto anteriormente, o sistema semiefficiente foi o que apresentou maior valor de densidade de ligações cruzadas e, de acordo com Virág *et al.* (2024), o módulo e a dureza dos vulcanizados tem estreita correlação com a mudança na densidade das ligações cruzadas.

Esta correlação estreita entre a densidade de ligações cruzadas e a dureza ocorre porque, segundo Mayasari *et al.* (2016), a densidade das ligações cruzadas indica também a firmeza das moléculas de um material, que é a propriedade que o tornam mais rígido e duro. Em outras palavras, uma maior quantidade de ligações cruzadas formadas durante a reticulação podem limitar a mobilidade das cadeias moleculares do poliisopreno, conferindo-lhes maior rigidez.

Conforme pode-se observar em cada um dos três sistemas de vulcanização empregados, a variação do valor da dureza obtida foi praticamente insignificante. Isto sugere que esta característica mecânica parece não ser afetada com a adição do tanino vegetal da acácia negra. Tal resultado pode ser considerado interessante, pois esta propriedade física dos compósitos foi mantida mesmo após a adição de tanino.

Figura 38 - Ensaio de Dureza na escala Shore A em diferentes sistemas de vulcanização.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

4.2.3.2 Ensaio de resistência à tração na ruptura dos compósitos não envelhecidos

Conforme Wang *et. al* (2022) A borracha natural é uma borracha auto reforçada que forma cristais quando esticada e, portanto, possui alta resistência mecânica. A cristalização induzida em altas energias por deformação pode fazer com que as ligações se rompam e sejam reformadas de acordo com as configurações preferidas, sendo necessário mais energia para afetar a ruptura final (KOMETHI *et al.*, 2011).

A força necessária para alongar um compósito de borracha até um determinado ponto é conhecido como tensão de tração, e, em tese, quanto maior o número de reticulações, maior será a força necessária para esticar o compósito até um certo alongamento (LIM *et al.*, 2019).

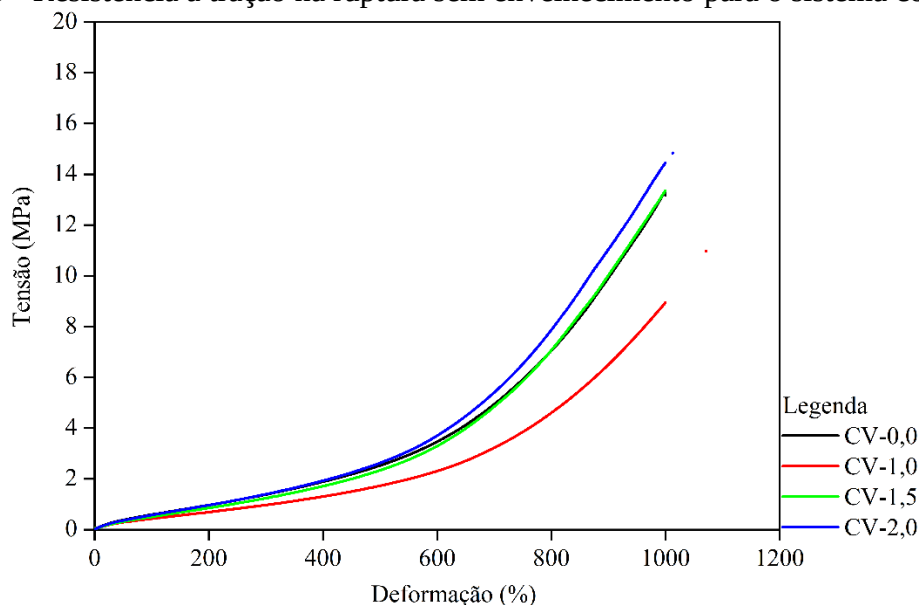
Na Tabela 16 são apresentados os resultados dos ensaios de resistência à tração na ruptura das amostras com 0,0; 1,0; 1,5 e 2,0 phr de antioxidante de tanino vegetal da acácia negra reticulados com enxofre para cada sistema de vulcanização.

Tabela 16 - Resistência à tração na ruptura dos compósitos não envelhecidos.

Sistemas de Vulcanização	Compósitos BNV/Tan	Tensão Máxima (MPa)	Deformação (%)
Convencional	0,0	12,1±1,2	999,8±52,9
	1,0	11,5±1,1	1003,7±54,5
	1,5	13,0±0,8	1007,5±32,1
	2,0	12,5±1,5	1005,7±29,4
Semieficiente	0,0	2,7±1,6	263,1±90,9
	1,0	2,3±0,6	236,4±39,4
	1,5	2,6±0,7	286,2±52,2
	2,0	2,2±0,2	245,3±17,7
Eficiente	0,0	15,8±0,9	957,4±30,4
	1,0	14,6±2,0	978,2±79,5
	1,5	16,2±2,3	1001,9±111,6
	2,0	14,5±2,2	967,7±31,5

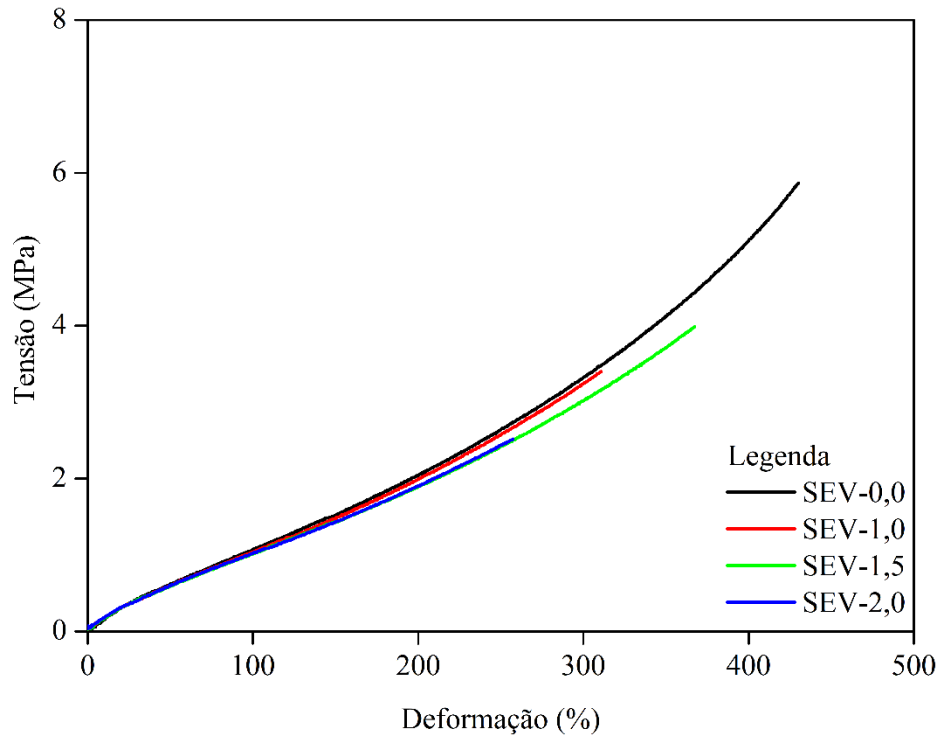
Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

A Figura 39 apresenta a curva tensão versus deformação dos compósitos do sistema convencional, a Figura 40 mostra a curva tensão versus deformação dos compósitos do sistema semieficiente e, por fim, a Figura 41 exibe a curva tensão versus deformação dos compósitos do sistema eficiente. Ao comparar os valores apresentados na Tabela 16 observa-se que a presença do antioxidante de tanino vegetal da acácia negra não alterou a rigidez do material. Por meio das análises das curvas tensão versus deformação, também é possível notar que o comportamento elástico e plástico dos compósitos não sofreram alterações significativas com o aumento do teor de antioxidante.

Figura 39 - Resistência à tração na ruptura sem envelhecimento para o sistema convencional.

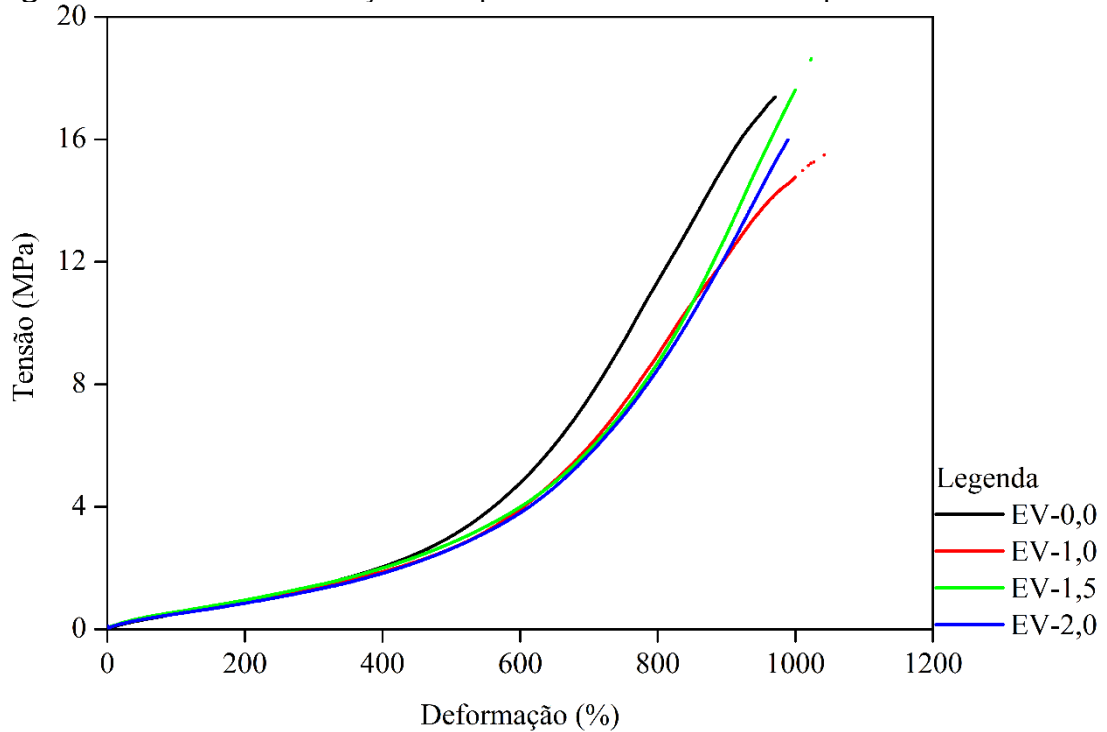
Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Figura 40 - Resistência à tração na ruptura sem envelhecimento para o sistema semieficiente.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Figura 41 - Resistência à tração na ruptura sem envelhecimento para o sistema eficiente.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

4.2.3.3 Ensaio de resistência à tração na ruptura com envelhecimento térmico acelerado

Conforme Komethi *et al.* (2011) a resistência dos compósitos de borracha natural ao envelhecimento térmico é considerada um requisito essencial para um melhor desempenho de serviço dos produtos.

A Tabela 17 mostra os resultados dos ensaios de resistência à tração na ruptura das amostras após serem submetidas ao processo de envelhecimento, com 0,0; 1,0; 1,5 e 2,0 phr de antioxidante de tanino vegetal da acácia negra reticulados com enxofre para cada sistema de vulcanização.

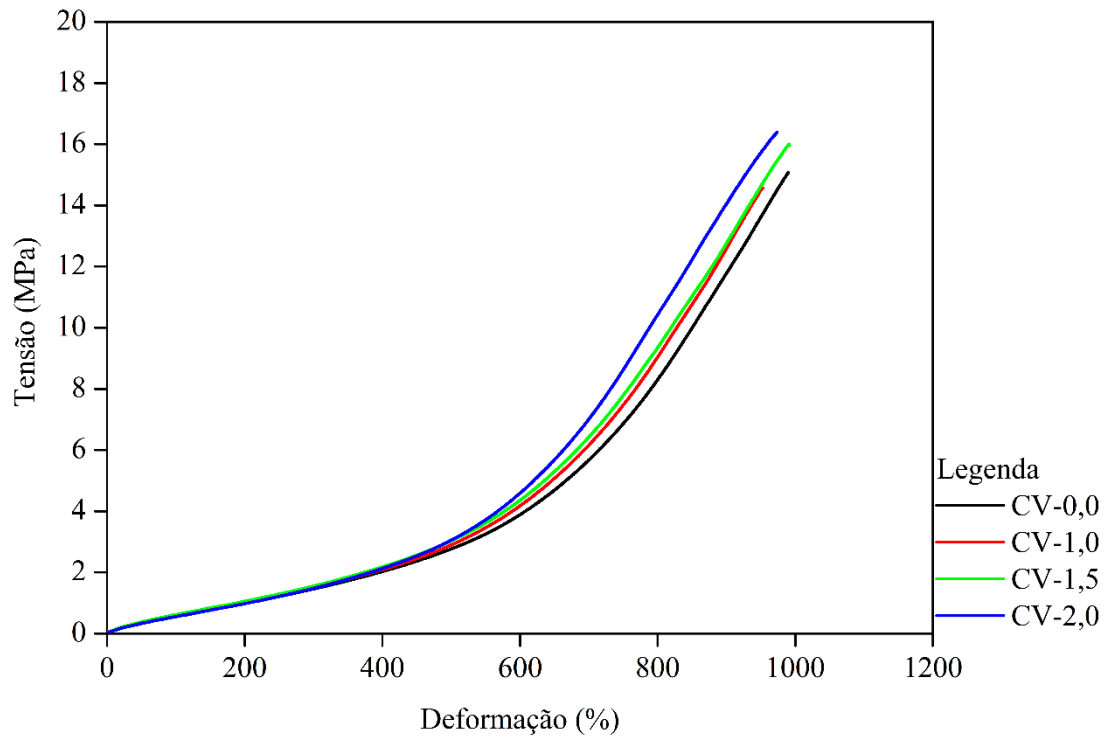
A Figura 42 apresenta a curva tensão versus deformação para os compósitos envelhecidos do sistema convencional, a Figura 43 mostra a curva tensão versus deformação para os compósitos envelhecidos do sistema semieficiente e, por fim, a Figura 44 exibe a curva tensão versus deformação para os compósitos envelhecidos do sistema eficiente.

Ao comparar os valores apresentados na Tabela 17 observa-se que a presença do antioxidante de tanino vegetal da acácia negra parece não ter implicado em alterações significativas na rigidez do material após o processo de envelhecimento.

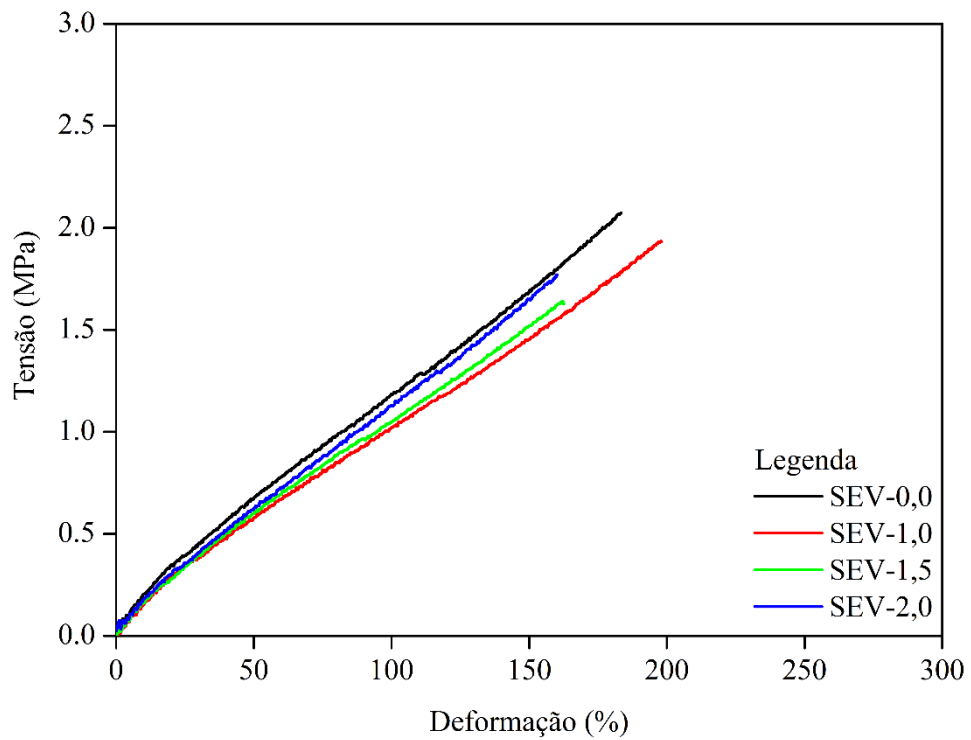
Tabela 17 - Resistência à tração na ruptura das amostras envelhecidas.

Sistemas de Vulcanização	Compósitos BNV/Tan	Tensão Máxima (MPa)	Deformação (%)
Convencional	0,0	12,5±1,5	997,7±41,8
	1,0	13,3±1,2	994,5±57,1
	1,5	13,01±2,3	996,2±52,2
	2,0	13,3±1,9	992,5±49,6
Semieficiente	0,0	1,6±0,4	142,9±35,9
	1,0	1,5±0,3	143,8±40,2
	1,5	1,4±0,2	132,1±25,4
	2,0	1,5±0,3	130,0±31,8
Eficiente	0,0	14,9±2,7	845,5±49,3
	1,0	15,2±1,5	949,0±42,9
	1,5	15,5±3,2	913,8±39,9
	2,0	19,7±3,8	886,5±73,6

Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

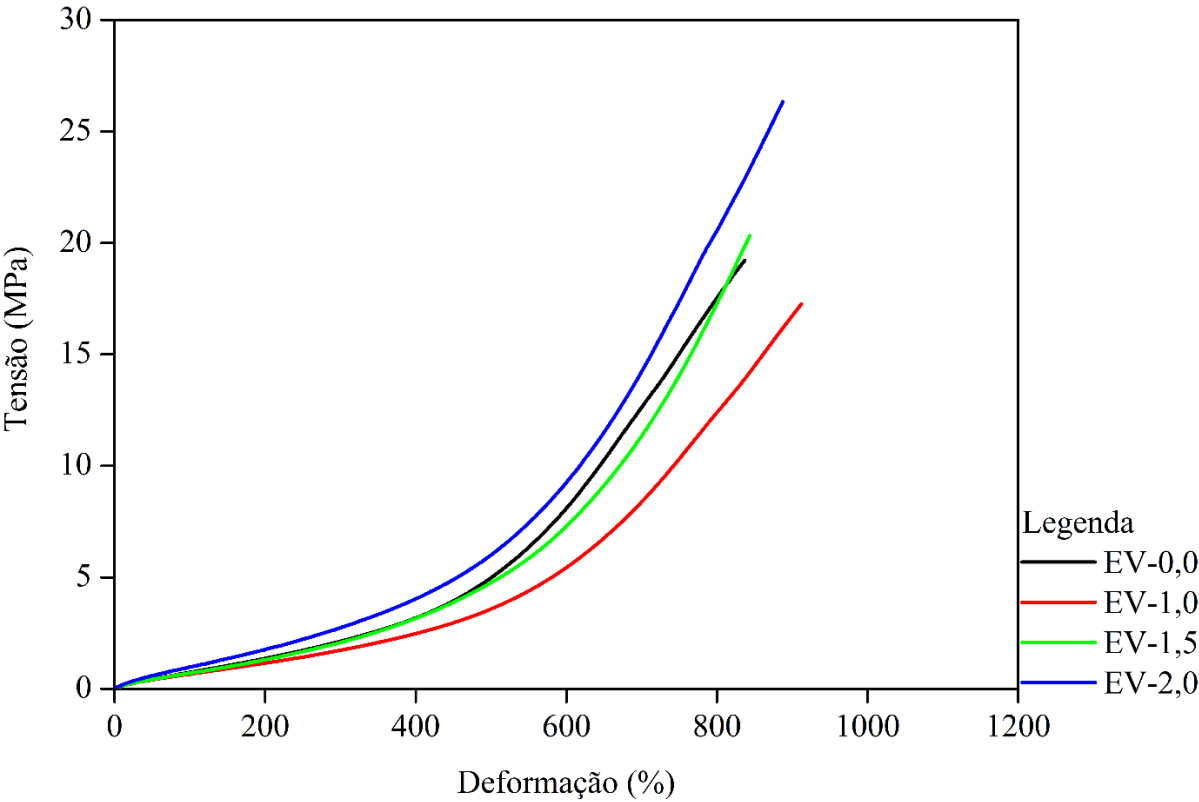
Figura 42 - Resistência à tração na ruptura com envelhecimento para o sistema convencional.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Figura 43 - Resistência à tração na ruptura com envelhecimento para o sistema semieiciente.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Figura 44 - Resistência à tração na ruptura com envelhecimento para o sistema eficiente.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

4.2.3.4 Comparação entre a resistência à tração dos compósitos antes e após o processo de envelhecimento térmico acelerado

A Tabela 18 apresenta os resultados dos ensaios de resistência à tração na ruptura dos compósitos de borracha natural em seus respectivos sistemas de reticulação antes e após o processo de envelhecimento térmico acelerado.

Tabela 18 - Resultados dos ensaios de resistência à tração na ruptura dos compósitos em seus respectivos sistemas de reticulação antes e após o processo de envelhecimento térmico.

Sistema de Vulcanização	Compósitos NR/Tan (phr)	Não envelhecidas		Envelhecidas	
		Tensão (MPa)	Deformação (%)	Tensão (MPa)	Deformação (%)
CV	0,0	12,1 ± 1,2	999,8 ± 52,9	12,5 ± 1,5	997,7 ± 41,8
	1,0	11,5 ± 1,1	1003,7 ± 54,5	13,3 ± 1,2	994,5 ± 57,1
	1,5	13,0 ± 0,8	1007,5 ± 32,1	13,01 ± 2,3	996,2 ± 52,2
	2,0	12,5 ± 1,5	1005,7 ± 29,4	13,3 ± 1,9	992,5 ± 49,6
SEV	0,0	2,7 ± 1,6	263,1 ± 90,9	1,6 ± 0,4	142,9 ± 35,9
	1,0	2,3 ± 0,6	236,4 ± 39,4	1,5 ± 0,3	143,8 ± 40,2
	1,5	2,6 ± 0,7	286,2 ± 52,2	1,4 ± 0,2	132,1 ± 25,4
	2,0	2,2 ± 0,2	245,3 ± 17,7	1,5 ± 0,3	130,0 ± 31,8
EV	0,0	15,8 ± 0,9	957,4 ± 30,4	14,9 ± 2,7	845,5 ± 49,3
	1,0	14,6 ± 2,0	978,2 ± 79,5	15,2 ± 1,5	949,0 ± 42,9
	1,5	16,2 ± 2,3	1001,9 ± 111,6	15,5 ± 3,2	913,8 ± 39,9
	2,0	14,5 ± 2,2	967,7 ± 31,5	19,7 ± 3,8	886,5 ± 73,6

Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 18, ao comparar os sistemas de reticulação entre si, nota-se que o sistema eficiente apresentou os maiores valores de resistência à tração, seguido pelo sistema convencional, enquanto o sistema semiefficiente apresentou os menores valores de resistência.

Esse fenômeno é evidenciado tanto no processo sem envelhecimento térmico quanto no processo com envelhecimento térmico. Esse fato pode estar relacionado ao tipo de ligações cruzadas formadas durante o processo de vulcanização.

O sistema eficiente apresenta predominância de ligações do tipo monossulfídicas, que são ligações químicas formadas por um átomo de enxofre entre as cadeias moleculares do poliisopreno da borracha, sendo essas ligações curtas difíceis de se romperem. O sistema convencional apresenta predominância de ligações do tipo polissulfídicas, que são ligações químicas formadas por três ou mais átomos de enxofre, sendo essas ligações mais fáceis de se romperem. No entanto, a borracha natural tem a capacidade de formar cristalização induzida sob estresse, ou seja, as ligações polissulfídicas podem se romper formando ligações mais curtas, como as monossulfídicas e dissulfídicas (WANG *et al.*, 2023; SOTTA *et al.*, 2020).

Ao comparar os valores alcançados pelos compósitos reticulados no sistema convencional, nota-se que neste sistema as propriedades de resistência à tração na ruptura

e deformação parecem ter se mantido mesmo após o processo de envelhecimento térmico acelerado. Considerando que neste sistema predominam as ligações polissulfídicas, que são mais sensíveis à termodegradação, a resistência a tração na ruptura e a deformação terem se mantido após a termodegradação pode sugerir que o tanino atuou como um antioxidante eficaz.

Entretanto, considerando que no sistema convencional as propriedades dos compósitos que não receberam o tanino também foram mantidas após a termodegradação, não se pode descartar a hipótese de que, além do auxílio do tanino, este sistema também contou com a influência do fenômeno de pós-cura. Tal fenômeno pode ter ocorrido devido à maior proporção de enxofre em relação ao acelerador na formulação desse sistema. Neste caso específico, o enxofre adicionado em excesso, que inicialmente não reagiu com o carbono das cadeias moleculares da borracha, pode ter reagido posteriormente quando submetido a novas condições, como aumento de temperatura, completando assim a reticulação da borracha.

No sistema eficiente, embora tenha ocorrido uma sensível diminuição nas propriedades mecânicas após o envelhecimento, ainda pode-se notar uma boa preservação da resistência à tração. Tal observação pode corroborar com a ideia de que o tanino conseguiu proteger as amostras contra a termodegradação de forma eficaz.

No sistema semieficiente, por sua vez, houve uma diminuição na resistência à tração das amostras após o processo de envelhecimento térmico acelerado. Isto pode sugerir que neste sistema de vulcanização não ocorreu uma proteção tão pronunciada como nos demais.

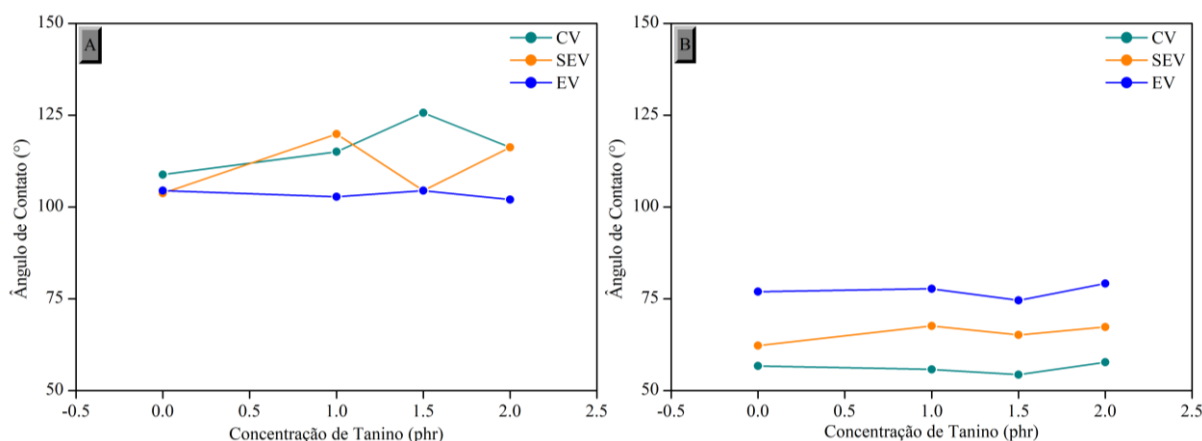
4.2.3.5 Ensaio de molhabilidade

Por meio da análise do ângulo de contato foi possível avaliar as alterações superficiais na hidrofobicidade e/ou hidrofiliabilidade devido à fotodegradação. A Figura 45 apresenta os resultados dos ângulos de contato com água para os compósitos de borracha natural antes destes serem submetidos à fotoexposição e também após uma semana de envelhecimento acelerado.

Salienta-se que não foi possível realizar medições de ângulo de contato para as amostras expostas à luz por duas semanas, pois a superfície dessas amostras havia se tornado altamente

hidrofílica, impossibilitando medições de ângulo de contato devido ao rápido e total espalhamento da gota ao encontrar a superfície das amostras.

Figura 45 - Ângulos de contato da superfície com água dos compósitos (A) antes da fotoexposição e (B) após uma semana de fotoexposição.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Com base nos dados apresentados na Figura 45, percebe-se que o ângulo de contato das amostras sofreu alterações após a fotoexposição. Amostras que eram hidrofóbicas tornaram-se hidrofílicas. Esse comportamento é atribuído à formação de grupos polares na superfície das amostras, como hidroxila e carbonila (CACURO *et al.*, 2018). Esses grupos químicos podem diminuir a energia superficial e, assim, fornecer locais ativos para interação intermolecular com a água através de ligações de hidrogênio (BLAIS *et. al*, 1972). Também se nota que o tipo de processo de vulcanização utilizado pode ter interferido diretamente na ação antioxidante do tanino.

O processo eficiente proporcionou a menor variação nos valores dos ângulos de contato, indicando desta forma, melhor fotoproteção geral, com ângulos variando de aproximadamente 105° antes da fotoexposição até valores próximos a 80° após a fotoexposição.

Para o processo semiefficiente, os valores variaram de uma média de 112° a 65°. O processo convencional, por sua vez, apresentou maior alteração na molhabilidade, indicando maior fotodegradação do material, com o ângulo variando de 120° a 55°.

Salienta-se que não foi identificado nenhuma tendência clara de alteração da molhabilidade em função da quantidade de tanino adicionado. Portanto, não é possível afirmar que exista uma relação direta entre a quantidade de tanino e o aumento da eficiência fotoprotetora. Este fato pode estar relacionado às baixas quantidades de tanino estudadas.

Vale destacar que um outro estudo anterior apontou que houve uma maior capacidade de proteção quando foi adicionado ao compósito um teor de 5 phr de tanino vegetal de acácia negra (OLIVEIRA *et al.*, 2023).

4.2.3.6 Ensaio de resistência à abrasão

Com a finalidade de se verificar o comportamento dos compósitos quando submetidos à desgaste por atrito em superfície altamente abrasiva, foram realizados ensaios de resistência à abrasão. Segundo Sivaselvi *et al.* (2020) este teste é comumente aplicado para determinar a vida útil de um produto e, vale destacar que, segundo Araújo (2023) o tipo e a quantidade de antioxidante podem afetar, dentre outras características, a resistência à abrasão do material.

A Figura 46 apresenta o gráfico que contém os dados referentes às perdas de volume por desgaste abrasivo das amostras.

Sabe-se que a resistência à abrasão pode ser aumentada melhorando a dispersão do enchimento ou aumentando a interação borracha-enchimento.

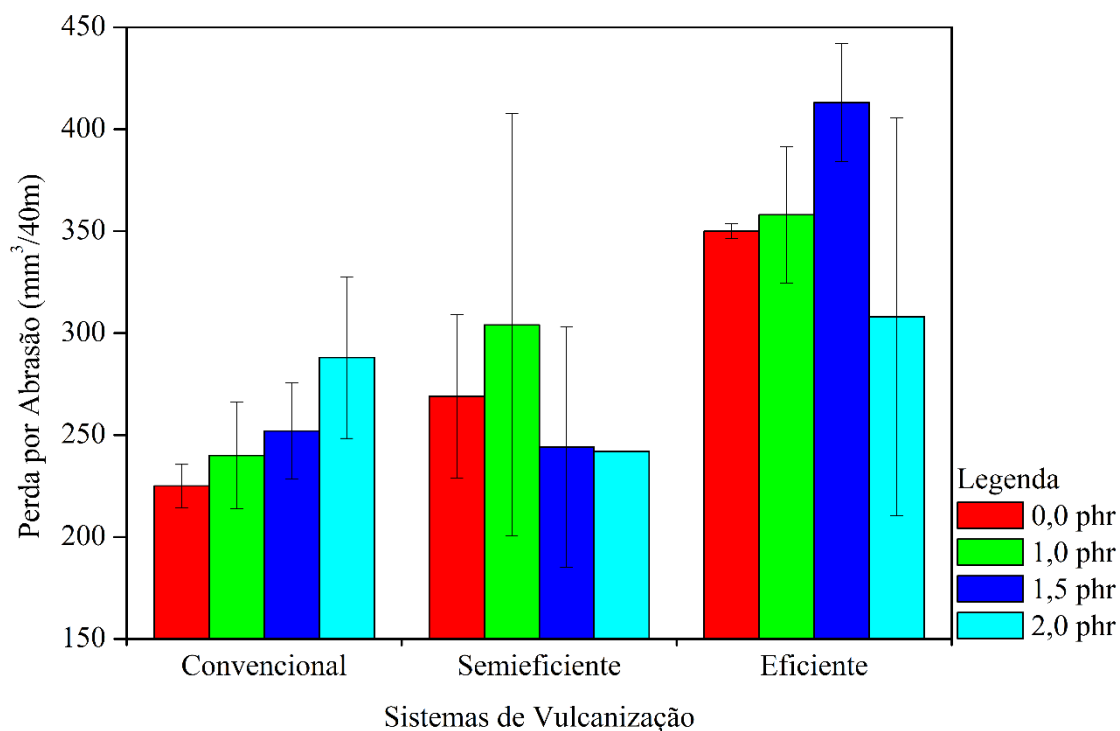
No sistema de vulcanização convencional, com o aumento da adição de tanino notou-se um aumento na perda de volume por abrasão. Este fato pode estar associado à presença de aglomerados do tanino na superfície dos compósitos.

No sistema de reticulação semieiciente, com o aumento no teor de tanino para 1,5 e 2,0 phr houve uma redução na perda por abrasão. Este comportamento pode sugerir uma boa dispersão do tanino na matriz e em especial na superfície do compósito.

No sistema de vulcanização eficiente, a perda por abrasão é melhorada apenas para a concentração de 2,0 phr de tanino. Esses comportamentos diferentes para cada sistema podem estar relacionados ao tipo de ligações cruzadas presentes, a dispersão do tanino e a interação do tanino com a matriz.

Dentre os três sistemas de vulcanização analisados, o sistema eficiente, onde há maior predominância de ligações monossulfídicas, demonstrou o maior desgaste por abrasão. Ressalta-se que ligações monossulfídicas são conhecidas na literatura por serem mais resistentes ao calor e à oxidação, porém são menos flexíveis e, portanto, mais propensas à propagação de microfissuras decorrentes de desgaste abrasivo (RATTANASOM *et al.*, 2005).

Figura 46 - Ensaio de resistência à abrasão em diferentes sistemas de vulcanização.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

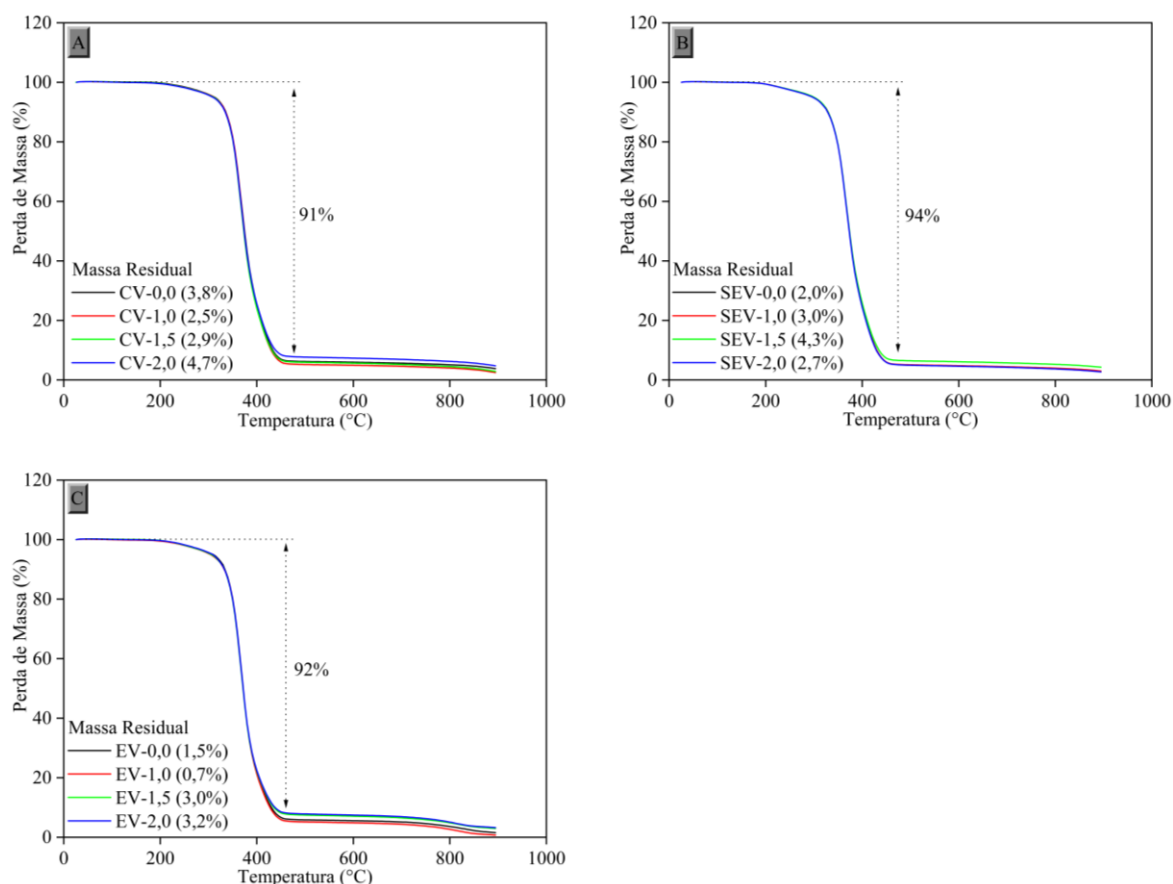
4.2.4 Comportamento Térmico

A seguir serão apresentados os resultados alcançados por meio dos ensaios de caracterização do comportamento térmico dos compósitos de borracha natural. Dentro deste tema, as amostras foram investigadas por análise termogravimétrica.

4.2.4.1 Análise termogravimétrica

A Figura 47 apresenta as curvas da perda de massa dos compósitos de borracha natural vulcanizados nos sistemas (A) convencional, (B) semieiciente e (C) eficiente, com adição de 0,0; 1,0; 1,5 e 2,0 phr de tanino vegetal proveniente da acácia negra.

Figura 47 - Curvas de termogravimetria dos compósitos reticulados no (A) sistema convencional, (B) sistema semieficiente e (C) sistema eficiente.

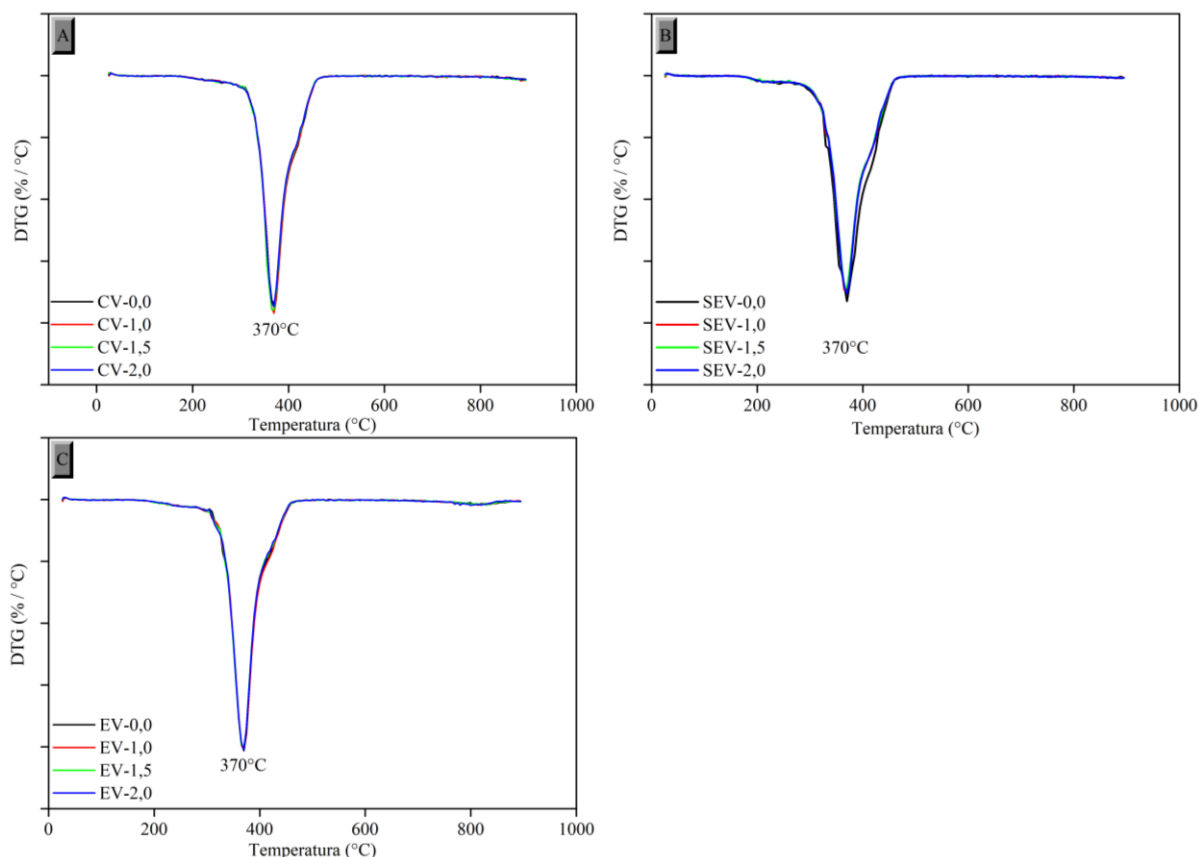


Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

As temperaturas de início da termólise foram obtidas a partir das curvas termogravimétricas extrapolando a curva na perda de massa inicial dos compostos de borracha analisados. Como se pode observar na Figura 47, os compostos se mantiveram estáveis até a temperatura de aproximadamente 200 °C. A partir desta temperatura se iniciou, em uma única etapa, a degradação dos compostos com uma perda de massa que variou de 91 a 94%.

A fim de facilitar os estudos de termogravimetria, a Figura 48 apresenta a curva da primeira derivada da perda de massa (DTG) dos compósitos de borracha em seus respectivos sistemas de reticulação.

Figura 48 - Curva de DTG dos compósitos reticulados no (A) sistema convencional, (B) sistema semieficiente e (C) sistema eficiente.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

A Figura 48 corrobora com as análises apresentadas na Figura 47, evidenciando apenas um único evento de maior intensidade, à temperatura de 370 °C para todas as amostras, associado à degradação dos compostos orgânicos da cadeia polimérica da borracha, devido a cisão e degradação da cadeia com formação de pequenos segmentos de cadeia com radicais nas extremidades (VARKEY, 2000).

Os resultados obtidos no ensaio de termogravimetria evidenciam que, independentemente do sistema de vulcanização empregado, a adição de tanino vegetal proveniente da acácia negra, nas proporções estudadas, não provocou alterações significativas no processo de termólise das amostras. Isto pode sugerir que, nas proporções estudadas, o tanino não compromete as propriedades térmicas dos compósitos de borracha natural reticulado nos sistemas de vulcanização eficiente, semieficiente e eficiente.

4.3 Análise Integrada dos Resultados

A análise das propriedades dos compósitos de borracha natural com tanino vegetal da acácia negra pode ser aprimorada ao correlacionar densidade específica, dureza, resistência à tração na ruptura, resistência à abrasão, fotodegradação, molhabilidade e termogravimetria, enfatizando a influência combinada dos sistemas de vulcanização e das diferentes concentrações de tanino. Esses fatores demonstram como os processos de composição e vulcanização afetam simultaneamente as propriedades do material, oferecendo uma visão aprofundada sobre seu desempenho.

A densidade específica dos compósitos apresentou um leve aumento com a adição de tanino, o que pode estar relacionado à maior densidade de tanino em comparação à matriz de borracha. Contudo, esse acréscimo não comprometeu as propriedades gerais dos compósitos, indicando que a estrutura reticulada dos diferentes sistemas poderia acomodar o tanino sem alterar significativamente a coesão interna do material. Entre os sistemas de vulcanização, o sistema semieiciente exibiu os maiores valores de densidade específica devido à formação de ligações dissulfídicas e monossulfídicas, que tornam a matriz mais compacta e menos permeável à solventes.

A dureza dos compósitos foi influenciada pelo sistema de vulcanização, sendo mais elevada no sistema semieiciente. Esse aumento de dureza pode ser explicado pela alta densidade de reticulação, que reduz a mobilidade das cadeias poliméricas, conferindo maior rigidez ao material. No entanto, essa rigidez afetou negativamente a resistência à tração, que foi menor no sistema semieiciente. A relação inversa entre dureza e resistência à tração ilustra como a densidade de reticulação impacta simultaneamente a rigidez e a capacidade do material de se deformar elasticamente sob tensão. Esse comportamento é consistente com a formação de ligações mais curtas e rígidas típicas do sistema semieiciente, o que limita a flexibilidade da matriz polimérica.

Em termos de resistência à abrasão, o sistema eficiente exibiu as maiores taxas de desgaste, refletindo sua menor resistência às forças de cisalhamento. Esse fenômeno pode ser associado às ligações monossulfídicas predominantes nesse sistema, que são quimicamente mais estáveis, mas menos flexíveis, favorecendo a propagação de microfissuras sob condições abrasivas. No entanto, esse sistema mostrou resistência superior à degradação térmica e oxidativa, destacando um equilíbrio entre resistência mecânica e estabilidade química.

A eficácia do tanino foi mais pronunciada no sistema eficiente devido às ligações monossulfídicas curtas e estáveis que criam um ambiente propício para o tanino atuar como antioxidante. Essas ligações limitam a propagação de radicais livres gerados pela oxidação, permitindo que o tanino os neutralize de forma mais eficaz. Além disso, concentrações mais altas de tanino (até 2,0 phr) não comprometeram significativamente as propriedades físicas ou químicas dos compósitos. Isso pode ser atribuído à compatibilidade do tanino com a matriz de borracha e sua distribuição uniforme dentro da rede de polímeros, evitando concentrações localizadas excessivas e mantendo a integridade estrutural.

Os resultados dos testes de molhabilidade indicaram que o sistema eficiente alcançou proteção antioxidante superior contra a radiação UV-C, pois os compósitos deste sistema apresentaram uma menor variação no ângulo de contato após a fotoexposição. Essa proteção reflete a capacidade das ligações monossulfídicas predominantes no sistema eficiente de limitar a formação e propagação de radicais livres. O tanino, interagindo com essas ligações curtas, atua como um neutralizador eficaz, reduzindo a oxidação e mantendo a integridade estrutural do material. Isso pode sugerir que o tanino, juntamente com as ligações estáveis no sistema eficiente, pode proteger melhor a superfície do material contra a formação de grupos polares, como hidroxilas e carbonilas, que são responsáveis pelo aumento da hidrofiliabilidade. No sistema convencional, foi observada maior variação no ângulo de contato, indicando maior degradação da superfície devido à quebra das ligações polissulfídicas.

Testes termogravimétricos revelaram que todos os sistemas de vulcanização apresentaram estabilidade térmica até aproximadamente 200 °C, independentemente da concentração de tanino. Acima dessa temperatura, os compósitos começaram a se degradar em um único estágio, com perda de massa associada à quebra das cadeias poliméricas. O sistema eficiente demonstrou maior resistência térmica devido às ligações curtas e estáveis que retardam a quebra da cadeia. A adição de tanino não alterou significativamente os perfis de degradação térmica, sugerindo que sua incorporação não compromete as propriedades térmicas intrínsecas da borracha.

Ao integrar os resultados, observa-se que o sistema eficiente parece oferecer um equilíbrio superior entre propriedades mecânicas, térmicas e antioxidantes. A densidade específica e a dureza estão diretamente relacionadas à densidade de reticulação, que é maior no sistema semiefficiente, enquanto a resistência à tração é maior no sistema eficiente devido à maior estabilidade das ligações monossulfídicas. No entanto, o sistema eficiente também demonstrou maior desgaste por abrasão, refletindo a relativa fragilidade de sua estrutura sob tensões de cisalhamento.

A incorporação de tanino, mesmo em concentrações mais elevadas (2,0 phr), não comprometeu as propriedades térmicas, mecânicas ou químicas dos compósitos. Essa estabilidade pode ser atribuída à distribuição uniforme do tanino na matriz polimérica e sua interação sinérgica com as ligações curtas no sistema eficiente. No entanto, no sistema convencional, o efeito antioxidante do tanino foi limitado pela maior suscetibilidade das ligações polissulfídicas à degradação.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram avaliados os efeitos da incorporação do antioxidante do tanino vegetal da acácia negra em compósitos de borracha natural vulcanizada, utilizando os sistemas de vulcanização convencional, semieficiente e eficiente. Os resultados das análises de caracterização demonstraram que o tanino possui um potencial antioxidante significativo, especialmente em aplicações industriais e biológicas.

As análises reométricas indicaram que o tanino pode atuar como antioxidante sem prejudicar o processo de reticulação dos compósitos. No sistema semieficiente, observou-se que concentrações intermediárias de tanino aceleraram a velocidade de cura, proporcionando maior rapidez e eficiência. Por outro lado, nos sistemas convencional e eficiente, o tanino apresentou um efeito de retardamento da cura, o que pode ser vantajoso em processos em que se deseja uma cura mais lenta e controlada.

Os ensaios de densidade específica revelaram uma leve tendência de aumento com a adição do tanino, embora a variação identificada não seja significativa. Além disso, as análises por FTIR-ATR não indicaram interferências significativas nos espectros, independentemente do sistema de vulcanização utilizado, sugerindo que nas proporções estudadas o tanino não afeta as características estruturais dos compósitos de borracha natural, mantendo a integridade química e física do material.

O ensaio de molhabilidade indicou que o sistema eficiente proporcionou a melhor fotoproteção geral, sem tendência clara de alteração da molhabilidade em função da porcentagem de tanino, possivelmente devido às baixas concentrações estudadas. No que diz respeito à resistência à abrasão, o efeito do tanino variou conforme o sistema de reticulação empregado. Já os ensaios de tração na ruptura indicaram que o tanino contribuiu para a manutenção das propriedades mecânicas nos sistemas convencional e eficiente.

Por fim, conclui-se que o tipo de sistema de vulcanização pode influenciar diretamente na ação antioxidante do tanino vegetal, apresentando uma maior eficácia no sistema eficiente devido à formação de ligações monossulfídicas e dissulfídicas. Além disso, a incorporação de tanino não comprometeu as propriedades físicas e químicas dos materiais, destacando-o como um aditivo viável para a indústria da borracha.

6 TRABALHOS FUTUROS

Existem muitas abordagens interessantes que podem ser exploradas em trabalhos futuros para aprofundar o conhecimento sobre o uso de taninos em compósitos de borracha e seu potencial na indústria.

Uma linha de pesquisa interessante seria a investigação de taninos provenientes de diferentes espécies vegetais, avaliando variações em suas estruturas químicas e propriedades antioxidantes. Essa abordagem pode ajudar a identificar fontes alternativas mais eficazes.

Além disso, seria relevante estudar concentrações de tanino superiores às utilizadas neste trabalho. Essa análise poderia ajudar na determinação da dosagem ideal para maximização da ação antioxidante dos taninos, sem que as propriedades físicas e químicas dos compósitos de borracha fossem prejudicadas.

Outra sugestão seria explorar as propriedades antioxidantes dos taninos vegetais em outras matrizes poliméricas, como a borracha de estireno-butadieno e a borracha nitrílica. Essa abordagem contribuiria para a diversificação do uso de taninos como agentes antioxidantes em diferentes tipos de elastômeros e setores industriais.

Também seria interessante estudar o uso do tanino vegetal extraído da acácia-negra como um colorante natural para compósitos de borracha, visando à obtenção de tonalidades marrons. Essa abordagem poderia contribuir com a redução do uso de pigmentos sintéticos, promovendo alternativas mais sustentáveis e ambientalmente amigáveis.

Por fim, outra abordagem relevante seria a comparação dos resultados alcançados com o uso de taninos em compósitos de borracha com os obtidos a partir de antioxidantes sintéticos. Tal comparação poderia proporcionar uma melhor compreensão das vantagens e limitações dos taninos em relação às alternativas sintéticas amplamente utilizadas na indústria.

REFERÊNCIAS

- ADIBI, Azin *et al.* In-situ surface grafting of lignin onto an epoxidized natural rubber matrix: a masterbatch filler for reinforcing rubber composites. **Reactive And Functional Polymers**, [S.L.], v. 197, p. 105856, abr. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2024.105856>.
- ALAM, Md Najib *et al.* Advances in Rubber Compounds Using ZnO and MgO as Co-Cure Activators. **Polymers**, [S.L.], v. 14, n. 23, p. 5289, 3 dez. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polym14235289>.
- ALESI, Letícia Sant' Anna *et al.* **Síntese e caracterização de membrana de acetato de celulose obtida a partir da polpa acetossolve da madeira de schizolobium parahyba (vell.) blake**. 2019. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Planejamento e Uso dos Recursos Renováveis, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2019.
- ANDLER, R. Bacterial and enzymatic degradation of poly(cis-1,4-isoprene) rubber: novel biotechnological applications. **Biotechnology Advances**, [S.L.], v. 44, p. 107606, nov. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2020.107606>.
- ARAÚJO, Samara da Silva *et al.* **Aplicação de biomassa da palmeira do açaí (Euterpe Oleracea Mart.) como carga de reforço para compósitos de borracha**. 2023. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Materiais, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2023.
- ARISTRI, Manggar Arum *et al.* Bio-Based Polyurethane Resins Derived from Tannin: source, synthesis, characterisation, and application. **Forests**, [S.L.], v. 12, n. 11, p. 1516, 3 nov. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/f12111516>.
- ARVIND MAFATLAL GROUP – **Vulcanization & Accelerators**. Disponível em <<http://www.nocil.com/Downloadfile/DTechnicalNote-Vulcanization-Dec10.pdf>>. Acesso em: 07 abr. 2023.
- ASYRAF, M. R. M. *et al.* Potential Application of Green Composites for Cross Arm Component in Transmission Tower: a brief review. **International Journal Of Polymer Science**, [S.L.], v. 2020, p. 1-15, 2 dez. 2020. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2020/8878300>.
- AUAD, Priscila *et al.* Vegetable tannin composition and its association with the leather tanning effect. **Chemical Engineering Communications**, [S.L.], v. 207, n. 5, p. 722-732, 21 jun. 2019. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/00986445.2019.1618843>.

BABBAR, Neha *et al.* Total phenolic content and antioxidant capacity of extracts obtained from six important fruit residues. **Food Research International**, [S.L.], v. 44, n. 1, p. 391-396, jan. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2010.10.001>.

BALASUNDRAM, Nagendran *et al.* Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: antioxidant activity, occurrence, and potential uses. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 99, n. 1, p. 191-203, jan. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.07.042>.

BHONG, Mahesh *et al.* Review of composite materials and applications. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], 06 out. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2023.10.026>.

BLAIS, P. *et al.* Surface changes during polypropylene photo-oxidation: a study by infrared spectroscopy and electron microscopy. **Journal Of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry**, [S.L.], v. 10, n. 4, p. 1077-1092, abr. 1972. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pol.1972.150100412>.

BRAND-WILLIAMS, W. *et al.* Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Lwt - Food Science And Technology**, [S.L.], v. 28, n. 1, p. 25-30, 1995. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0023-6438\(95\)80008-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0023-6438(95)80008-5).

BUAKSUNTEAR, Kwanchai *et al.* Enhancing mechanical properties and stabilising the structure of epoxide natural rubber using non-covalent interactions: metal ligand coordination and hydrogen bonding. **Polymer**, [S.L.], v. 291, p. 126626, jan. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2023.126626>.

CACURO, Thiago A. *et al.* Demonstration of Polymer Photodegradation Using a Simple Apparatus. **Journal Of Chemical Education**, [S.L.], v. 95, n. 12, p. 2222-2226, 22 out. 2018. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00836>.

CAETANO, Mário. **O controle da vulcanização**. 2019. Disponível em: <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/vulcanizacao/o-controlo-da-vulcanizacao/>. Acesso em: 07 abr. 2024.

CAETANO, Skarllet Toledo *et al.* Dertermination of the rheometric, mechanical, crosslinking density and thermodynamic parameters of SBR latex nanocomposite with synthetic mica. **Brazilian Journal of Development**, [S.L.], v. 8, n. 3, p. 18921-18937, 18 mar. 2022. South Florida Publishing LLC. <http://dx.doi.org/10.34117/bjdv8n3-231>.

CANDAU, Nicolas *et al.* Elastocaloric effect in vulcanized natural rubber and natural/wastes rubber blends. **Polymer**, [S.L.], v. 236, p. 124309, nov. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124309>.

CANEVAROLO JÚNIOR, Sebastião Vicente *et al.* **Ciência dos Polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006.

CARNEIRO, A. D. C. O. *et al.* Determinação da massa molar de taninos vegetais através da técnica da cromatografia de permeação em gel. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 87, p. 419-429, 2010.

CATALDO, Franco. Thermochemistry of Sulfur-Based Vulcanization and of Devulcanized and Recycled Natural Rubber Compounds. **International Journal Of Molecular Sciences**, [S.L.], v. 24, n. 3, p. 2623, 30 jan. 2023. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ijms24032623>.

CHALID, Mochamad *et al.* Experimental and Modelling Study of the Effect of Adding Starch-Modified Natural Rubber Hybrid to the Vulcanization of Sorghum Fibers-Filled Natural Rubber. **Polymers**, [S.L.], v. 12, n. 12, p. 3017, 17 dez. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polym12123017>.

CHATZIPARASKEVA, Georgia *et al.* End-of-Life of Composite Materials in the Framework of the Circular Economy. **Microplastics**, [S.L.], v. 1, n. 3, p. 377-392, 20 jul. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/microplastics1030028>.

CHENG, Yangjian *et al.* Biodegradation of vulcanized natural rubber by enriched bacterial consortia. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 481, p. 148685, fev. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2024.148685>.

CHINA, Cecilia Rolence *et al.* Suitability of selected vegetable tannins traditionally used in leather making in Tanzania. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 251, p. 119687, abr. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119687>.

DEAN, Warren *et al.* **Brazil and the struggle for rubber: a study in environmental history**. New York: Cambridge University Press, 1987.

DEGUCHI, Thieme Graça Fatori *et al.* **Estudo do equilíbrio químico de compostos modelo de taninos com íons metálicos para o tratamento de efluentes industriais**. 2014. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

DESSÌ, Ludovica *et al.* Seed Germination Ecophysiology of *Acacia dealbata* Link and *Acacia mearnsii* De Wild.: two invasive species in the mediterranean basin. **Sustainability**, [S.L.], v. 13, n. 21, p. 11588, 20 out. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/su132111588>.

DOS SANTOS, K. A. M.; SUAREZ, P. A. Z.; RUBIM, J. C. Photo-degradation of synthetic and natural polyisoprenes at specific UV radiations. **Polymer degradation and stability**, v. 90, n. 1, p. 34-43, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.038>.

ESCÓCIO, Viviane A. *et al.* Efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de borracha natural com mica. **Polímeros**, [S.L.], v. 14, n. 1, p. 13-16, mar. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282004000100008>.

FALCÃO, Lina *et al.* Tannins characterization in historic leathers by complementary analytical techniques ATR-FTIR, UV-Vis and chemical tests. **Journal Of Cultural Heritage**, [S.L.], v. 14, n. 6, p. 499-508, nov. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2012.11.003>.

FAN, Yiran *et al.* The past, present and future of carbon black as a rubber reinforcing filler – A review. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 247, p. 119115, fev. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119115>.

FLORY, P. J.; REHNER JR, J. **Statistical mechanics of cross-linked polymer networks I. Rubberlike elasticity.** The journal of chemical physics, v. 11, n. 11, p. 512-520, 1943.

FORMELA, Krzysztof *et al.* Waste tire rubber-based materials: processing, performance properties and development strategies. **Advanced Industrial And Engineering Polymer Research**, [S.L.], v. 5, n. 4, p. 234-247, out. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aiepr.2022.06.003>.

FRANCIOSO, Antonio *et al.* Chemistry and Biochemistry of Sulfur Natural Compounds: key intermediates of metabolism and redox biology. **Oxidative Medicine And Cellular Longevity**, [S.L.], v. 2020, p. 1-27, 29 set. 2020. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2020/8294158>.

GE, Jiali *et al.* Comprehensive Identification and Ubiquitous Occurrence of Eight Classes of Rubber-Derived Vulcanization Accelerators in Urban Dusts. **Environmental Science & Technology**, [S.L.], v. 58, n. 11, p. 5117-5128, 5 mar. 2024. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.3c09920>.

GENTIL, Marina *et al.* Influence of residual lignin on Acacia mearnsii De Wild nanofibrillated cellulose suspensions and films. **Cellulose**, [S.L.], v. 30, n. 17, p. 10867-10877, 14 out. 2023. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-023-05546-5>.

GIESBRECHT, Bruna Mohr *et al.* Performance da madeira de Acacia mearnsii De Wild para polpação kraft. **Ciência Florestal**, [S.L.], v. 32, n. 1, p. 266-286, 25 mar. 2022. Universidad Federal de Santa Maria. <http://dx.doi.org/10.5902/1980509850295>.

GRASEL, Fábio dos Santos *et al.* Ultraviolet spectroscopy and chemometrics for the identification of vegetable tannins. **Industrial Crops And Products**, [S.L.], v. 91, p. 279-285, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.07.022>.

GRISON, E. C.; **Borrachas e seus aditivos: Componentes, influências e seus segredos.** Editora Suliani; Porto Alegre-RS, 2010.

GRUENDKEN, M. *et al.* Low molecular weight ‘liquid’ polymer extended compounds, impact on free volume and crosslink density studied by positron lifetime spectroscopy and stress-strain analysis according to Mooney-Rivlin. **Polymer Testing**, v. 100, p. 107239, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107239>.

GUERRA, Nayrim Brizuela *et al.* Biomedical applications of natural rubber latex from the rubber tree *Hevea brasiliensis*. **Materials Science And Engineering: C**, [S.L.], v. 126, p. 112126, jul. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2021.112126>.

HABIB, Mohd Afiq Hazlami *et al.* *Hevea brasiliensis* latex proteomics: a review of analytical methods and the way forward. **Journal Of Plant Research**, [S.L.], v. 134, n. 1, p. 43-53, 27 out. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10265-020-01231-x>.

HAMEED, Yasir Talib *et al.* A tannin-based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater: chemical composition, performance assessment compared to polyaluminum chloride, and application in a pilot plant. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 184, p. 494-503, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.033>.

HARTZFELD, Paul W. *et al.* Determination of Hydrolyzable Tannins (Gallotannins and Ellagitannins) after Reaction with Potassium Iodate. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [S.L.], v. 50, n. 7, p. 1785-1790, 13 fev. 2002. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf0111155>.

HERMENEGILDO, Gislaine *et al.* Influence of the curing system on the physical-mechanical, dynamic properties, and aging resistance of ethylene–propylene–diene monomer formulations for applications at high temperatures. **Journal Of Elastomers & Plastics**, [S.L.], v. 54, n. 4, p. 574-592, 31 dez. 2021. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/00952443211063598>.

HIRANOBE, Carlos Toshiyuki. **Avaliação da densidade de ligações cruzadas da borracha natural reticulada em diferentes sistemas de vulcanização por meio de ensaios mecânicos**. 2020. 136 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Rosana, 2020.

HIRANOBE, Carlos Toshiyuki *et al.* Cross-Linked Density Determination of Natural Rubber Compounds by Different Analytical Techniques. **Materials Research**, [S.L.], v. 24, n. 1, p. 0-0, jul. 2021. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2021-0041>.

HSISSOU, Rachid *et al.* Polymer composite materials: a comprehensive review. **Composite Structures**, [S.L.], v. 262, p. 113640, abr. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113640>.

HU, Yadi *et al.* Assessment of the pyrolysis kinetics and mechanism of vegetable-tanned leathers. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, [S.L.], v. 164, p. 105502, jun. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105502>.

HUANGFU, Shanshan *et al.* The use of crude carbon dots as novel antioxidants for natural rubber. **Polymer Degradation and Stability**, [S.L.], v. 186, p. 109506, abr. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109506>.

IGLESIAS, Maria C. *et al.* The effect of residual lignin on the rheological properties of cellulose nanofibril suspensions. **Journal Of Wood Chemistry And Technology**, [S.L.], v. 40, n. 6, p. 370-381, 14 out. 2020. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/02773813.2020.1828472>.

IRMAN, Norizaty *et al.* Preparation and characterization of formaldehyde-free wood adhesive from mangrove bark tannin. **International Journal Of Adhesion And Adhesives**, [S.L.], v. 114, p. 103094, abr. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2022.103094>.

ISAZA, J. H. M. Taninos o polifenoles vegetales. **Scientia Et Technica**, v. 13, n. 33, p. 13- 18, 2007. ISSN 0122-1701.

JACOB, Jean-Louis *et al.* The composition of natural latex from *Hevea brasiliensis*. **Clinical Reviews In Allergy**, [S.L.], v. 11, n. 3, set. 1993. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02914415>.

JANA, G. K. *et al.* Devulcanization of Natural Rubber Vulcanizates by Mechanochemical Process. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, [S.L.], v. 44, n. 8-9, p. 1399-1412, out. 2005. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/03602550500209853>.

KALIYATHAN, Abitha Vayyaprontavida *et al.* Carbon black distribution in natural rubber/butadiene rubber blend composites: distribution driven by morphology. **Composites Science And Technology**, [S.L.], v. 200, p. 108484, nov. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108484>.

KHALID, Muhammad Yasir *et al.* Recent trends in recycling and reusing techniques of different plastic polymers and their composite materials. **Sustainable Materials And Technologies**, [S.L.], v. 31, abr. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00382>.

KIM, Do Young *et al.* Correlation between the Crosslink Characteristics and Mechanical Properties of Natural Rubber Compound via Accelerators and Reinforcement. **Polymers**, [S.L.], v. 12, n. 9, p. 2020, 4 set. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polym12092020>.

KOMETHI, M. *et al.* Comparative study on natural antioxidant as an aging retardant for natural rubber vulcanizates. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 124, n. 2, p. 1490-1500, 18 out. 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.35160>.

KRUŽELÁK, Ján *et al.* Vulcanization systems for rubber compounds based on IIR and halogenated IIR: An overview. **Rubber Chemistry And Technology**, [S.L.], v. 91, n. 1, p. 167-183, 1 jan. 2018. Rubber Division, ACS. <http://dx.doi.org/10.5254/rct-18-82609>.

KUMAR, Lekshmi R. G. *et al.* Phlorotannins—bioactivity and extraction perspectives. **Journal Of Applied Phycology**, [S.L.], v. 34, n. 4, p. 2173-2185, 17 maio 2022. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10811-022-02749-4>.

KUMKRONG, Napaporn *et al.* Properties of silica/natural rubber composite film and foam: effects of silica content and sulfur vulcanization system. **Journal Of Polymer Research**, [S.L.], v. 29, n. 7. 27 jun. 2022. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10965-022-03129-9>.

LI, Kuncai *et al.* Functionalized starch as a novel eco-friendly vulcanization accelerator enhancing mechanical properties of natural rubber. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 231, p. 115705, mar. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115705>.

LIAO, Jingjing *et al.* Polypropylene Blend with Polyphenols through Dynamic Vulcanization: mechanical, rheological, crystalline, thermal, and uv protective property. **Polymers**, [S.L.], v. 11, n. 7, p. 1108, 1 jul. 2019. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polym11071108>.

LIM, Lai Peng *et al.* Enhanced tensile strength and thermal conductivity of natural rubber graphene composite properties via rubber-graphene interaction. **Materials Science And Engineering: B**, [S.L.], v. 246, p. 112-119, jul. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2019.06.004>.

LIMA, Daniele Rosendo de *et al.* Effect of vulcanization systems on the properties of natural rubber latex films. **Polymer Bulletin**, [S.L.], v. 78, n. 7, p. 3943-3957, 14 jul. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00289-020-03291-4>.

LINDE, D.R.; “CRC Handbook of Chemistry and Physics”; CRC Press; Boca Raton, Section 9; p. 65 a 75, 2004-2005

LINHARES, Felipe Nunes *et al.* Effect of different sulphur-based crosslink networks on the nitrile rubber resistance to biodiesel. **Fuel**, [S.L.], v. 191, p. 130-139, mar. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.060>.

LU, Ling *et al.* Insight into the anti-aging mechanisms of natural phenolic antioxidants in natural rubber composites using a screening strategy based on molecular simulation. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 10, n. 36, p. 21318-21327, 2020. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d0ra03425h>.

LUZ, Adão Benvindo da *et al.* (ed.). **Rochas & minerais industriais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: Cetem/ MCT, 2005.

MAYASARI, Hesty Eka *et al.* Effect of vulcanization system and carbon black on mechanical and swelling properties of EPDM blends. **Majalah Kulit, Karet, Dan Plastik**, [S.L.], v. 32, n. 1, p. 59, 20 jun. 2016. Balai Besar Kulit, Karet dan Plastik (Center for Leather, Rubber and Plastics). <http://dx.doi.org/10.20543/mkvp.v32i1.706>.

MILANI, Gabriele *et al.* Relation between activation energy and induction in rubber sulfur vulcanization: an experimental study. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 138, n. 12, p. 0-0, 22 out. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.50073>.

MOONEY, Melvin. A theory of large elastic deformation. **Journal of applied physics**, v. 11, n. 9, p. 582-592, 1940. <https://doi.org/10.1063/1.1712836>.

MOTIEE, Fereshteh *et al.* Investigation of correlation between rheological properties of rubber compounds based on natural rubber/styrene-butadiene rubber with their thermal behaviors. **International Journal Of Industrial Chemistry**, [S.L.], v. 4, n. 1, p. 16, 2013. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1186/2228-5547-4-16>.

MUNTEANU, Irina Georgiana *et al.* Analytical Methods Used in Determining Antioxidant Activity: a review. **International Journal Of Molecular Sciences**, [S.L.], v. 22, n. 7, p. 3380, 25 mar. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ijms22073380>.

NGOC, Anh Nguyen Thi *et al.* Improvement in thermal and mechanical properties of Vietnam deproteinized natural rubber via graft copolymerization with styrene/acrylonitrile and diimide transfer hydrogenation. **Polymer Bulletin**, [S.L.], v. 81, n. 1, p. 871-886, 6 mar. 2023. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00289-023-04705-9>.

NIE, Jiada *et al.* Antioxidant effects on curing/processing and thermo-oxidative aging of filled nitrile rubber. **Materials Chemistry And Physics**, [S.L.], v. 253, p. 123403, out. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123403>.

NORMA ASTM D297-21. **Standard Test Methods for Rubber Products** — Chemical Analysis. American Society for Testing and Materials, 2021.

NORMA ASTM D412-16. **Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers** — Tension. American Society for Testing and Materials, 2021.

NORMA ASTM D573-04. **Standard Test Method for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers** — Deterioration in an Air Oven. American Society for Testing and Materials, 2019.

NORMA ASTM D2084-19a. **Standard Test Method for Rubber Property** — Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter. ASTM American Society for Testing and Materials, 2019.

NORMA, ASTM D 2240-15. **Test Method for Rubber Property** – Durometer Hardness. ASTM American Society for Testing and Materials, 2010.

NORMA ASTM D3182-21a, **Standard Practice for Rubber** — Materials, Equipment, and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets. ASTM American Society for Testing and Materials, 2021.

NORMA ASTM D5963-22, **Standard Test Method for Rubber Property** — Abrasion Resistance (Rotary Drum Abrader). ASTM American Society for Testing and Materials, 2021.

NORMA TVCN 3769:2016, **Cao su thiên nhiên SVR – Quy định kỹ thuật**. Viện Tiêu Chuẩn Chất Lượng Việt Nam (VSQI), 2016.

NTSHANKA, Nokhanyo M. *et al.* Investigation into the Phytochemical profile, Antioxidant and Antibacterial potentials of Combretum Molle and Acacia Mearnsii leaf parts. **Biomedical And Pharmacology Journal**, [S.L.], v. 13, n. 4, p. 1683-1694, 30 dez. 2020. Oriental Scientific Publishing Company. <http://dx.doi.org/10.13005/bpj/2043>.

NUNES, Anderson Thadeu *et al.* **Desvulcanização termomecânica contínua de borracha natural da banda de rodagem de pneus automotivos por meio do processo de extrusão em rosca dupla**. 2015. 138 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

OGAWA, Sosuke *et al.* Tannins from Acacia mearnsii De Wild. Bark: tannin determination and biological activities. **Molecules**, [S.L.], v. 23, n. 4, p. 837, 5 abr. 2018. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules23040837>.

OLIVEIRA, Maria Aparecida de Souza *et al.* Influência do método de vulcanização nas propriedades mecânicas e na densidade de ligações cruzadas da borracha natural. **Polímeros**, [S.L.], v. 26, n., p. 43-48, 19 jan. 2016. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.2051>.

OLIVEIRA, Rafael *et al.* **Com preço da borracha em queda, Goiás tem queda histórica no plantio de seringueiras**. 2019. Disponível em: <https://www.jornalopcao.com.br/reportagens/com-preco-da-borracha-em-queda-goias-tem-queda-historica-no-plantio-de-seringueiras-193107/>. Acesso em: 01 nov. 2024.

OLIVEIRA, André Luís de. **Avaliação do Potencial Antioxidante do Tanino Vegetal da Acácia Negra em Matrízes Poliméricas de Poliestireno Após Processo de Envelhecimento Acelerado**. 2022. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2022. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/16173>. Acesso em: 02 fev. 2024.

OLIVEIRA, André L. *et al.* Enhancement of UV-C irradiation protection of polystyrene matrix by tannin (Acacia mearnsii De Wild) additivation: accelerated aging test. **Journal Of Materials Research**, [S.L.], v. 38, n. 6, p. 1593-1608, 3 fev. 2023. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1557/s43578-023-00911-3>.

PALANISAMY, Sivasubramanian *et al.* Physical, chemical, and mechanical characterization of natural bark fibers (NBFs) reinforced polymer composites: a bibliographic review. **Fibers**, v. 11, n. 2, p. 13, 2023. <https://doi.org/10.3390/fib11020013>.

PARATHODIKA, Arshad Rahman *et al.* Exploring hybrid vulcanization system in high-molecular weight EPDM rubber composites: a statistical approach. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 139, n. 31, p. 1-17, 7 jun. 2022. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.52721>.

PARK, Jong-Chan *et al.* Enhanced natural rubber production in rubber dandelion Taraxacum kok-saghyz roots by foliar application of a natural lipid. **Industrial Crops and Products**, [S.L.], p. 117714, dez. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117714>.

PEDRO, Soraia I. et al. Characterisation of the Phenolic Profile of Acacia retinodes and Acacia mearnsii Flowers' Extracts. *Plants*, [S.L.], v. 11, n. 11, p. 1442, 28 maio 2022. **MDPI AG**. <http://dx.doi.org/10.3390/plants11111442>.

PEIXOTO, Hugo Cavalcante et al. Desenvolvimento de novos óleos de processamento para borracha nitrílica. **Journal Of Chemical Engineering and Chemistry**, [S.L.], p. 018-028, 30 jun. 2016. Universidade Federal de Vicosa. <http://dx.doi.org/10.18540/2446941602022016018>.

PEREIRA, Paulo Henrique F. *et al.* Influence of acetosolv and eco-friendly bleaching treatment of orange bagasse in biocomposite properties: a mechanical and thermal approach. **Cellulose**, [S.L.], v. 30, n. 5, p. 3083-3097, 9 fev. 2023. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-023-05071-5>.

PETRIE, Edward M. *et al.* **Select Accelerators for Rubbers**. 2024. Disponível em: <https://adhesives.specialchem.com/selection-guide/accelerators-for-rubbers-selection-guide>. Acesso em: 08 nov. 2024.

PIZZI, A. *et al.* Tannins medical/ pharmacological and related applications: a critical review. **Sustainable Chemistry And Pharmacy**, [S.L.], v. 22, p. 100481, set. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scp.2021.100481>.

PORTAL BORRACHA NATURAL (Piracicaba). Latex Comunicação Ltda (ed.). **Vietnã é a bola da vez na heveicultura mundial**. 2009. Disponível em: http://borrachanatural.agr.br/cms/index.php?option=com_content&task=view&id=3960&Itemid=9. Acesso em: 05 nov. 2024.

PORTAL CIÊNCIA E CLIMA. **Potencial da acácia-negra para sequestro de carbono**. 2019. Disponível em: <https://www.cienciaeclima.eco.br/2019/09/potencial-da-acacia-negra-para.html>. Acesso em: 05 nov. 2024.

PORTAL DAKRUCO. **TÊN SẺN PHẨM: CAO SU THIÊN NHIÊN SVR CV60**. 2020. Disponível em: <https://www.dakruco.com/index.php/product/dakruco-natural-rubber1/dakruco-svrcv60>. Acesso em: 27 abr. 2024.

PRODÓSSIMO, Verônica *et al.* Polímero de interesse industrial: um estudo sobre a borracha. **Scientia Naturalis**, [S.L.], v. 3, n. 2, p. 852-881, set. 2021. Even3. <http://dx.doi.org/10.29327/269504.3.2-35>.

PUSKAS, Judit E. *et al.* Natural rubber – Increasing diversity of an irreplaceable renewable resource. **Heliyon**, [S.L.], p. e25123, jan. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e25123>.

RAMIRES, Elaine Cristina. **Biocompósitos a partir de matrizes poliméricas baseadas em lignina, tanino e glioal reforçadas com fibras naturais**. 2010. 277 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências (Físico-Química), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

RATTANASOM, N. *et al.* Effect of curing system on the mechanical properties and heat aging resistance of natural rubber/tire tread reclaimed rubber blends. **Polymer testing**, v. 24, n. 6, p. 728-732, 2005.

REYER, A. *et al.* Raman spectroscopic investigation of tannin-furanic rigid foams. **Vibrational Spectroscopy**, [S.L.], v. 84, p. 58-66, maio 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2016.03.005>.

RIPPEL, Márcia M. *et al.* Nanostructures and adhesion in natural rubber: new era for a classic. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [S.L.], v. 20, n. 6, jun. 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-50532009000600004>.

RODRIGUES, Tereza Longaray *et al.* Obtaining of a rich-cellulose material from black wattle (*Acacia mearnsii* De Wild.) bark residues. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.L.], v. 30, n. 52, p. 113055-113067, 17 out. 2023. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-023-30254-9>.

ROLERE, Sébastien *et al.* Investigating natural rubber composition with Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy: a rapid and non-destructive method to determine both protein and lipid contents simultaneously. **Polymer Testing**, [S.L.], v. 43, p. 83-93, maio 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.02.011>.

ROOJ, Sandip *et al.* Tube-like natural halloysite/fluoroelastomer nanocomposites with simultaneous enhanced mechanical, dynamic mechanical and thermal properties. **European Polymer Journal**, [S.L.], v. 47, n. 9, p. 1746-1755, set. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.06.007>.

ROUX, D.G. *et al.* Recent advances in the chemistry and chemical utilization of the natural condensed tannins. **Phytochemistry**, [S.L.], v. 11, n. 4, p. 1219-1230, abr. 1972. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0031-9422\(00\)90068-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0031-9422(00)90068-2).

SAAYMAN, Hm *et al.* The origins of tannins and flavonoids in black-wattle barks and heartwoods, and their associated 'non-tannin' components. **Biochemical Journal**, [S.L.], v. 97, n. 3, p. 794-801, 1 dez. 1965. Portland Press Ltd. <http://dx.doi.org/10.1042/bj0970794>.

SADHAN, K.; WHITE, J. R. De **Rubber Technologist's Handbook**. Rapra Technology Limited: Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK, 2001.

SANTOS, Renivaldo José dos. **Obtenção de compósitos de borracha natural com resíduo industrial de couro reticulados com diferentes peróxidos**. 2014. 122 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2014.

SATHI, S. Gopi *et al.* Reversion free high-temperature vulcanization of cis-polybutadiene rubber with the accelerated-sulfur system. **Express Polymer Letters**, [S.L.], v. 14, n. 9, p. 823-837, 2020. Department of Polymer Engineering, Scientific Society of Mechanical Engineering. <http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2020.68>.

SCHAUMLÖFFEL, Livia S. *et al.* Vegetable tannins-based additive as antioxidant for biodiesel. **Fuel**, [S.L.], v. 292, p. 120198, maio 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120198>.

SCHEIRS, J *et al.* Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose. **European Polymer Journal**, [S.L.], v. 37, n. 5, p. 933-942, maio 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0014-3057\(00\)00211-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0014-3057(00)00211-1).

SEKOWSKI, Szymon *et al.* Hydrolysable tannins change physicochemical parameters of lipid nano-vesicles and reduce DPPH radical - Experimental studies and quantum chemical analysis. **Biochimica Et Biophysica Acta (Bba) - Biomembranes**, [S.L.], v. 1864, n. 1, p. 183778, fev. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bbamem.2021.183778>.

SHRESTHA, S. *et al.* Phlorotannins: a review on biosynthesis, chemistry and bioactivity. **Food Bioscience**, [S.L.], v. 39, p. 100832, fev. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbio.2020.100832>.

SILVA, Welington Rafael da. **Otimização de parâmetros do processo de extração do tanino de acácia negra**. 2020. 73 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/216350>. Acesso em: 11 nov. 2024.

SILVA, L. F. M. *et al.* **Manufacturing of quality specimens**. Disponível em <https://download.e-bookshelf.de/download/0000/7534/37/L-X-00007534370001828949.XHTML/index.xhtml>. Acessado em: 07 de abril de 2024.

SIVASELVI, K. *et al.* Study to enhance the mechanical properties of natural rubber by using the carbon black (N550). **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 26, p. 378-381, 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.059>.

SOARES, Franciela Arenhart *et al.* Natural rubber degradation products: fine chemicals and reuse of rubber waste. **European Polymer Journal**, [S.L.], v. 165, p. 111001, fev. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111001>.

SONG, K. Micro-and nano-fillers used in the rubber industry. **Progress In Rubber Nanocomposites**, [S.L.], p. 41-80, 2017. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-100409-8.00002-4>.

SOS AMAZÔNIA (Brasil). **Boas práticas de extração de látex e produção de borracha**. Rio Branco: SOS Amazônia, 2021. 18 p. Disponível em: <https://www.fundoamazonia.gov.br/export/sites/default/pt/.galleries/documentos/acervo-projetos-cartilhas-outros/SOS-Amazonia-boas-praticas-latex-borracha.pdf>. Acesso em: 01 nov. 2024.

SREWARADACHPISAL, Satta *et al.* Optimization of the Rubber Formulation for Footwear Applications from the Response Surface Method. **Polymers**, [S.L.], v. 12, n. 9, p. 2032, 7 set. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polym12092032>.

SUKATTA, Udomlak *et al.* Prospects for rambutan peel extract as natural antioxidant on the aging properties of vulcanized natural rubber. **Spe Polymers**, [S.L.], v. 2, n. 3, p. 199-209, 5 maio 2021. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pls2.10042>.

SUSANTO, H *et al.* The Design of Flexible Rubber Tapping Tool with Settings the Depth and Thickness Control. **Iop Conference Series: Materials Science and Engineering**, [S.L.], v. 506, p. 012002, 15 abr. 2019. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899x/506/1/012002>.

SUVANTO, Jussi *et al.* Variability in the production of tannins and other polyphenols in cell cultures of 12 Nordic plant species. **Planta**, [S.L.], v. 246, n. 2, p. 227-241, 5 abr. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00425-017-2686-8>.

SWAIN, T. *et al.* The phenolic constituents of *Prunus domestica*. I.—The quantitative analysis of phenolic constituents. **Journal Of The Science Of Food And Agriculture**, [S.L.], v. 10, n. 1, p. 63-68, jan. 1959. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jsfa.2740100110>.

TAFlick, Ticiane *et al.* Acacia bark residues as filler in polypropylene composites. **Polímeros**, [S.L.], v. 25, n. 3, p. 289-295, jun. 2015. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1840>.

TAHARA, Ko *et al.* Elucidation and reconstitution of hydrolyzable tannin biosynthesis. **Plant Biotechnology**, [S.L.], v. 41, n. 3, p. 203-212, 25 set. 2024. Japanese Society for Plant Cell and Molecular Biology. <http://dx.doi.org/10.5511/plantbiotechnology.24.0601a>.

THOMAS, Seena K. *et al.* A comprehensive review on cellulose, chitin, and starch as fillers in natural rubber biocomposites. **Carbohydrate Polymer Technologies And Applications**, [S.L.], v. 2, p. 100095, dez. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100095>.

TILLEKERATNE, L. M. K., **Handbook of Rubber: Processing Technology**. Rubber Research Institute of Sri Lanka, V. 2, 2003.

TOMAZI, Rubiane Cortellini *et al.* Evaluation of vulcanization systems in natural rubber elastomeric tire sidewall compositions with lignin as a stabilizing agent. **Polymer Bulletin**, [S.L.], v. 80, n. 8, p. 8977-8994, 30 set. 2022. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00289-022-04485-8>.

VALENTÍN, J. L. *et al.* Uncertainties in the Determination of Cross-Link Density by Equilibrium Swelling Experiments in Natural Rubber. **Macromolecules**, [S.L.], v. 41, n. 13, p. 4717-4729, 14 jun. 2008. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ma8005087>.

VARKEY, J., T. *et al.* Thermal degradation of natural rubber/styrene butadiene rubber latex blends by thermogravimetric method. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 39, n. 3, p. 415-435, 2000.

VERZA, Simone Gasparin. **Avaliação das variáveis analíticas dos métodos de determinação do teor de taninos totais baseados na formação de complexos com substâncias protéicas e derivados da polivinilpirrolidona**. 2006. 164 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

VIRÁG, Lilla *et al.* Determination of the most significant rubber components influencing the hardness of natural rubber (NR) using various statistical methods. **Heliyon**, [S.L.], v. 10, n. 3, p. 25170, fev. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e25170>.

VU, Van Truong *et al.* Population genetic structure of a thousand rubber tree accessions from wild Rondônia populations conserved in Vietnam. **Genetic Resources and Crop Evolution**, [S.L.], v. 67, n. 2, p. 475-487, 1 out. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10722-019-00843-0>.

WANG, Weijiang *et al.* Natural rubber composites with antioxidant-loaded activated calcium silicate for improved thermo-oxidative aging resistance. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 139, n. 45, p. 1-18, 5 out. 2022. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.53135>.

WANG, Yueqiong *et al.* Strain-induced crystallization behavior and tensile properties of natural rubber with different vulcanization bond types. **Polymer Testing**, [S.L.], v. 129, p. 108289, dez. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2023.108289>.

WEI, Yan-Chan *et al.* The role of non-rubber components acting as endogenous antioxidants on thermal-oxidative aging behavior of natural rubber. **Polymer Testing**, [S.L.], v. 111, p. 107614, jul. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107614>.

WU, Siwu *et al.* Sustainable Carbon Nanodots with Tunable Radical Scavenging Activity for Elastomers. **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, [S.L.], v. 4, n. 1, p. 247-254, 4 dez. 2015. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01069>.

WU, Cuihua *et al.* Separation of flavonoids with significant biological activity from *Acacia mearnsii* leaves. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 13, n. 13, p. 9119-9127, 2023. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d3ra00209h>.

XU, Haoshu *et al.* Plasticization Effect of Bio-Based Plasticizers from Soybean Oil for Tire Tread Rubber. **Polymers**, [S.L.], v. 12, n. 3, p. 623, 9 mar. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polym12030623>.

YEPES, William Urrego *et al.* Effect of particle size of leather wastes on the processing, vulcanization, and physico-mechanical properties of natural rubber/leather wastes composites. **Journal Of Composite Materials**, [S.L.], v. 56, n. 2, p. 223-237, 10 nov. 2021. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/00219983211047691>.

ZAHARESCU, T *et al.* Synergistic effects on thermal stability of ethylene-propylene elastomers stabilized with hindered phenols and secondary amines. **Polymer Testing**, [S.L.], v. 21, n. 2, p. 149-153, 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0142-9418\(01\)00062-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0142-9418(01)00062-9).

ZHANG, S. *et al.* Design and experiment of suspension-typed rubber tapping device. **International Agricultural Engineering Journal**, v. 27, n. 4, p. 110-118, 2018. ISSN: 0858-2114.

ZHANG, Liangliang *et al.* Tannin complexation with metal ions and its implication on human health, environment and industry: an overview. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 253, p. 127485, dez. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127485>.

ZHAO, Wufan *et al.* Recent progress in the rubber antioxidants: a review. **Polymer Degradation and Stability**, [S.L.], v. 207, p. 110223, jan. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.110223>.

ZHAO, Wufan *et al.* Use of lignin-based crude carbon dots as effective antioxidant for natural rubber. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 253, p. 126594, dez. 2023b. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126594>.