

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS – CAMPUS SOROCABA  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA SUSTENTABILIDADE  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

André Luís de Oliveira

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ANTIOXIDANTE DO TANINO VEGETAL DA  
ACÁCIA NEGRA EM MATRIZES POLIMÉRICAS DE POLIESTIRENO APÓS  
PROCESSO DE ENVELHECIMENTO ACELERADO**

Sorocaba - SP

Abril de 2022

André Luís de Oliveira

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ANTIOXIDANTE DO TANINO VEGETAL DA  
ACÁCIA NEGRA EM MATRIZES POLIMÉRICAS DE POLIESTIRENO APÓS  
PROCESSO DE ENVELHECIMENTO ACELERADO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de São Carlos como um dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais

Área de concentração: Polímeros de Fontes Renováveis

Orientação: Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro

Coorientação: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jane Maria Faulstich de Paiva

Sorocaba - SP

Abril de 2022

Oliveira, André Luís de

Avaliação do potencial antioxidante do tanino vegetal da Acácia negra em matrizes poliméricas de poliestireno após processo de envelhecimento acelerado / André Luís de Oliveira -- 2022.  
99f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba  
Orientador (a): Vagner Roberto Botaro  
Banca Examinadora: Marystela Ferreira, André Martins Senna  
Bibliografia

1. Fotodegradação. 2. Tanino. 3. Poliestireno. I. Oliveira, André Luís de. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano -  
CRB/8 6979



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade  
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato André Luis de Oliveira, realizada em 26/04/2022.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro (UFSCar)

Profa. Dra. Marystela Ferreira (UFSCar)

Prof. Dr. André Martins Senna (UNISO)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

## **Dedicatória**

Este trabalho é dedicado especialmente aos meus pais, que mesmo nas horas mais difíceis, sempre buscaram forças para me fortalecer com grandes apoios e incentivos, primordiais para conclusão de mais esta etapa de conquista, almejando sempre melhores condições para a nossa família.

## **AGRADECIMENTOS**

- Ao orientador Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro que, através de sua robusta experiência acadêmica e vivência profissional, pode agregar, de forma esplêndida, informações e alternativas para as dúvidas encontradas ao longo do período de desenvolvimento deste trabalho de mestrado.
- Ao grupo de pesquisa do laboratório de materiais lignocelulósicos da UFSCar (GPML) pela ajuda e apoio durante as etapas de desenvolvimento do trabalho de mestrado.
- A Profa. Dra. Marystela Ferreira pela parceria na disponibilização dos equipamentos de ensaios laboratoriais utilizados neste trabalho.
- A co-orientadora Profa. Dra. Jane M. F. de Paiva pelo apoio e incentivos durante as etapas do processo de desenvolvimento no programa de pós-graduação.
- A LS Indústria e Comercio de Auto Peças Ltda. – EPP, especialmente a Marcio Roberto Jorge, pelo fornecimento dos materiais poliméricos utilizados como matrizes na pesquisa.
- A empresa TANAC S/A pelo fornecimento dos taninos vegetais para aditivação da matriz polimérica.
- Meus sinceros agradecimentos à Amanda S. M. Freitas pelo ótimo apoio, tanto técnico no acompanhamento das atividades laboratoriais, como intelectual pelo excelente conhecimento nas interpretações dos dados.
- A Felipe França Carrenho pela ajuda e apoio operacional em minhas funções profissionais externas à UFSCar, de modo a permitir a conclusão deste trabalho nas cargas horárias disponibilizadas para desenvolvimento das atividades de pesquisa.

## RESUMO

Nos dias atuais a sustentabilidade ambiental está no foco dos mais importantes tópicos da ciência dos materiais, e portanto, os recursos de base biológica tornaram-se fundamentais para a melhoria dos materiais. Os componentes naturais quando demonstram resultados promissores nas propriedades em avaliação com desempenhos próximos aos materiais sintéticos, representam uma grande vantagem para o meio ambiente, principalmente quando resistentes a exposição de altos níveis de radiação ultravioleta e intempéries climáticas. Com base no exposto, este trabalho tem o objetivo de avaliar o uso de extrativos vegetais de base polifenólica denominados “taninos” da família dos flavonóides proantocianidinas de uso comercial como forma de aditivo antioxidante em matrizes poliméricas de poliestireno cristal. As amostras de poliestireno com adições progressivas de taninos em até 5% em peso, bem como a amostra de controle, foram expostas por três semanas em câmara de fotodegradação com lâmpadas de irradiação do tipo UV-C para o processo de envelhecimento acelerado. Durante este período foi realizada a técnica de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) para acompanhamento do processo degradativo. Com o uso da técnica de cálculos dos índices de carbonila obtidos nos espectrogramas dos filmes fotodegradados observou-se as alterações nos níveis de degradação das amostras. Para completar o estudo deste trabalho as amostras também foram avaliadas pelas técnicas de Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível (UV-Vis) e Ângulo de Contato que corroboraram com os resultados obtidos pelo FTIR-ATR. Compreender as resposta dos materiais quando sob solicitações de aplicações em situações agressivas de intempéries é de extrema importância e haja vista que nesse estudo todas as concentrações de taninos nas misturas apresentaram um aumento nas atividades antioxidantes. O trabalho atingiu o objetivo inicial na avaliação da atividade protetiva do tanino da Acácia negra quando incorporado em matrizes poliméricas, sendo a amostra com 5% de tanino com valores mais expressivos e com proteção antioxidante de até 245%. Estudos futuros serão promissores em obter melhores respostas nas demais propriedades (químicas, físicas, térmicas e mecânicas) para uma adequada definição de quais concentrações poderão ser as mais ideais e efetivas para determinadas aplicações específicas.

Palavras-chaves: taninos, fotodegradação, antioxidantes.

## ABSTRACT

Nowadays, environmental sustainability is in the focus of the most important topics in materials science, and therefore, bio-based resources have become fundamental for the improvement of materials. When natural components show promising results in the properties under evaluation with performances close to synthetic materials, they represent a great advantage for the environment, especially when resistant to exposure to high levels of ultraviolet radiation and weather conditions. Based on the above, this work aims to evaluate the use of polyphenolic-based plant extracts called “tannins” from the commercially used proanthocyanidin flavonoid family as an antioxidant additive in crystal polystyrene polymer matrices. Polystyrene samples with progressive additions of tannins up to 5% by weight, as well as the control sample, were exposed for three weeks in a photodegradation chamber with UV-C irradiation lamps for the accelerated aging process. During this period, the Spectroscopy technique was performed in the Infrared Region with Fourier Transform and Attenuated Total Reflectance (FTIR-ATR) to monitor the degradation process. Using the carbonyl index calculation technique obtained in the spectrograms of the photodegraded films, changes in the degradation levels of the samples were observed. To complete the study of this work, the samples were also evaluated by the techniques of Spectroscopy in the Visible Ultraviolet Region (UV-Vis) and Contact Angle, which corroborated the results obtained by the FTIR-ATR. Understanding the response of materials when under application requests in aggressive weather situations is extremely important, given that in this study all concentrations of tannins in the mixtures showed an increase in antioxidant activities. The work reached the initial objective in the evaluation of the protective activity of the Black Acacia tannin when incorporated in polymeric matrices, being the sample with 5% of tannin with more expressive values and with antioxidant protection of up to 245%. Future studies will be promising to obtain better answers in the other properties (chemical, physical, thermal and mechanical) for an adequate definition of which concentrations could be the most ideal and effective for certain specific applications.

Keywords: tannins, photodegradation, antioxidants.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1 – Esquemas bidimensionais para a estrutura do dióxido de silício cristalino (a) e do dióxido de silício não cristalino (b).....	18
Figura 2-2 – Representação monomérica do poliestireno.....	18
Figura 2-3 – Polimerização do poliestireno pelo processo de adição.....	19
Figura 2-4 – Exemplos de estrutura química de um tanino. ....	23
Figura 2-5 – Esquema estrutural de um composto elagitanino.....	25
Figura 2-6 – Estrutura química das principais procianidinas.....	27
Figura 2-7 – Estrutura química da leucofisetinidinas. ....	28
Figura 2-8 – Estrutura química do tanino fucofureckol.....	28
Figura 2-9 – Estrutura química de aditivos absorvedores. A esquerda referente a benzofenona e a direita referente a benzotriazola. ....	31
Figura 2-10 – Estrutura molecular do 2,2,6,6 tetrametilpiperidina.....	33
Figura 2-11 – Mecanismo de ação de um estabilizante tipo HALS.....	34
Figura 2-12 – Conjunto de equações genéricas que representam o processo de fotodegradação.....	37
Figura 2-13 – Regiões do espectro eletromagnético.....	38
Figura 2-14 – Representação das reações Norrish tipo I e II. ....	39
Figura 3-1 – Placas de Petri com solução de PS para evaporação.....	44
Figura 3-2 – Fluxograma das etapas de testes dos filmes poliméricos.....	44
Figura 3-3 – Equipamento de fotodegradação UV utilizado no experimento de envelhecimento acelerado.....	49
Figura 3-4 – Representação esquemática da câmara de fotodegradação contendo as principais dimensões do gabinete.....	50
Figura 3-5 – Acomodação das amostras na câmara de UV. ....	51
Figura 4-1 – Filmes de PS após secagem do solvente. ....	53
Figura 4-2 – Filmes de PS com adição de 1% de tanino (A) e com 2% de tanino (B)...	54
Figura 4-3 – Filmes de PS com adição de 3% de tanino (C) e com 5% de tanino (D)..	54
Figura 4-4 – Proantocianidina e seus possíveis radicais.....	55
Figura 4-5 – Espectro de FTIR do tanino vegetal puro.....	57
Figura 4-6 – Curvas TG e dTG do tanino vegetal.....	59
Figura 4-7 – Teste do teor de umidade do tanino puro. ....	61

Figura 4-8 – Comparativo visual das amostras com e sem exposição ao UV. Da esquerda para direita relativo ao aumento da concentração de tanino vegetal. De cima para baixo relativo ao aumento da exposição de UV. ....	63
Figura 4-9 – Espectros de ultravioleta UV-Vis dos filmes poliméricos de PS com taninos antes do envelhecimento acelerado. ....	65
Figura 4-10 – Espectros de ultravioleta UV-Vis dos filmes poliméricos com 1% de taninos após envelhecimento acelerado. ....	66
Figura 4-11 – Espectros de ultravioleta UV-Vis dos filmes poliméricos com 3% de taninos após envelhecimento acelerado. ....	66
Figura 4-12 – Espectros de ultravioleta UV-Vis dos filmes poliméricos com 5% de taninos após envelhecimento acelerado. ....	67
Figura 4-13 – Espectros de ultravioleta UV-Vis dos filmes poliméricos com taninos após 01 semana de envelhecimento acelerado. ....	68
Figura 4-14 – Espectros de ultravioleta UV-Vis dos filmes poliméricos com taninos após 02 semanas de envelhecimento acelerado. ....	69
Figura 4-15 – Espectros de ultravioleta UV-Vis dos filmes poliméricos com taninos após 03 semanas de envelhecimento acelerado. ....	69
Figura 4-16 – Evolução fotodegradativa em relação as concentrações de aditivção de taninos no comprimento de onda em 280 nm. ....	70
Figura 4-17 – Espectros de FTIR dos filmes de PS puro e aditivados sem exposição ao UV-C. ....	72
Figura 4-18 – Espectros na região de 3125 a 2750 $\text{cm}^{-1}$ (ligações C–H do PS). ....	72
Figura 4-19 – Espectros na região de 1650 a 1400 $\text{cm}^{-1}$ (ligações C–C do PS). ....	73
Figura 4-20 – Espectros na região de 1100 a 600 $\text{cm}^{-1}$ (deformações C–H do PS). ....	73
Figura 4-21 – Espectros de FTIR dos filmes de PS puro ao longo do período de exposição ao UV-C. ....	75
Figura 4-22 – Espectros de FTIR dos filmes de PS puro e aditivados com exposição de 01 semana ao UV-C. ....	76
Figura 4-23 – Espectros de FTIR dos filmes de PS puro e aditivados com exposição de 02 semanas ao UV-C. ....	77
Figura 4-24 – Espectros de FTIR dos filmes de PS puro e aditivados com exposição de 03 semanas ao UV-C. ....	77

Figura 4-25 – Comparativo do índice de carbonila em relação à concentração de taninos nas amostras.....	79
Figura 4-26 – Espectros de FTIR dos filmes de PS com 1% de tanino ao longo do período de exposição ao UV-C.....	80
Figura 4-27 – Espectros de FTIR dos filmes de PS com 2% de tanino ao longo do período de exposição ao UV-C.....	80
Figura 4-28 – Espectros de FTIR dos filmes de PS com 3% de tanino ao longo do período de exposição ao UV-C.....	81
Figura 4-29 – Espectros de FTIR dos filmes de PS com 5% de tanino ao longo do período de exposição ao UV-C.....	81
Figura 4-30 – Progressão do índice de carbonila ao longo do período de exposição ao UV-C. ....	82
Figura 4-31 – Imagem da gota de água na superfície do PS puro antes da exposição ao UV. ....	84
Figura 4-32 – Imagem da gota de água na superfície do PS com 2% tanino antes da exposição ao UV.....	85
Figura 4-33 – Imagem da gota de água na superfície do PS com 5% tanino antes da exposição ao UV.....	86
Figura 4-34 – Imagem da gota da água na superfície do PS puro após 03 semanas de exposição ao UV.....	87
Figura 4-35 – Imagem da gota de água na superfície do PS com 2% de tanino após 3 semanas de exposição ao UV. ....	89
Figura 4-36 – Imagem da gota de água na superfície do PS com 5% de tanino após 3 semanas de exposição ao UV. ....	90
Figura 4-37 – Comparativo visual das imagens das gotas nas superfícies dos filmes sendo sem fotodegradação PS puro (A), PS + 2% tanino (B) e PS + 5% tanino (C) e com fotodegradação PS puro (D), PS + 2% tanino (E) e PS + 5% tanino (F). ....	91

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4-1 – Massa molar média numérica (Mn), massa molar média por peso (Mw) e polidispersidade (DP=Mw/Mn) dos taninos (em gramas/mol). .....	58
Tabela 4-2 – Resultados dos valores de umidade do tanino vegetal puro. ....	62
Tabela 4-3 – Principais bandas de absorção do PS com e sem aditivação com possibilidade de presença nos espectrogramas. ....	71
Tabela 4-4 – Grau de degradação (IC) e de proteção antioxidante. ....	83
Tabela 4-5 – Ângulo de contato da água com os filmes de PS puro, com 2% e 5% de tanino, sem exposição ao UV. ....	84
Tabela 4-6 – Ângulo de contato da água com os filmes de PS puro, com 2% e 5% de tanino, com 03 semanas de exposição ao UV. ....	87
Tabela 4-7 – Comparativo dos efeitos hidrofílicos superficiais das amostras após 3 semanas de envelhecimento acelerado. ....	91

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais
CV	Coefficiente de Variação
DMA	Análise Dinâmico-Mecânica
dTG	Curva Termogravimétrica Derivada
FTIR	Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier
FTIR-ATR	Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
HALS	Aminas Estericamente Bloqueadas
IC	Índice de Carbonila
Mn	Massa Molar Média Numérica
Mw	Massa Molar Média por Peso
PD	Polidispersidade
PS	Poliestireno
TG	Curva Termogravimétrica
TGA	Análise Termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
UV	Ultravioleta
UV-A	Ultravioleta Tipo “A”
UV-B	Ultravioleta Tipo “B”
UV-C	Ultravioleta Tipo “C”
UV-Vis	Espectroscopia de Ultravioleta Visível

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>17</b>
2.1. POLIESTIRENO .....	17
<b>2.1.1. Estrutura Química do Poliestireno .....</b>	<b>17</b>
<b>2.1.2. Tipos de poliestireno .....</b>	<b>19</b>
2.1.2.1. Poliestireno Cristal .....	20
2.2. TANINOS.....	21
<b>2.2.1. Propriedades e Características do Tanino Vegetal.....</b>	<b>22</b>
<b>2.2.2. Classificação dos Taninos .....</b>	<b>25</b>
2.2.2.1. Taninos Hidrolisáveis.....	25
2.2.2.2. Taninos Condensados (Proantocianidinas).....	26
2.2.2.3. Florotaninos.....	28
<b>2.2.3. Aplicações dos Taninos .....</b>	<b>29</b>
2.3. ANTIOXIDANTES .....	30
<b>2.3.1. Absorvedores de luz ultravioleta (UV).....</b>	<b>30</b>
<b>2.3.2. Antioxidantes primários .....</b>	<b>31</b>
<b>2.3.3. Antioxidantes secundários.....</b>	<b>32</b>
<b>2.3.4. Aminas estericamente bloqueadas (HALS).....</b>	<b>33</b>
2.4. DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS .....	34
<b>2.4.1. Tipos de degradação.....</b>	<b>35</b>
2.4.1.2. Fotodegradação.....	36
2.4.1.3. Degradação fotoquímica.....	39
<b>2.4.2. Envelhecimento Acelerado .....</b>	<b>40</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>43</b>
3.1. MATERIAIS.....	43
3.2. PREPARAÇÃO DOS FILMES DE TANINO / POLIESTIRENO.....	43
3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	44
<b>3.3.1. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....</b>	<b>45</b>
<b>3.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA).....</b>	<b>46</b>
<b>3.3.3. Teste de Teor de Umidade .....</b>	<b>46</b>
<b>3.3.4. Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</b> <b>com refletância total atenuada (ATR).....</b>	<b>47</b>
3.3.4.1. Espectroscopia na região do infravermelho do tanino vegetal .....	47

3.3.4.2. Espectroscopia na região do infravermelho dos filmes poliméricos aditivados .....	47
<b>3.3.5. Medição do Ângulo de Contato dos filmes poliméricos .....</b>	<b>48</b>
<b>3.3.6. Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível (UV-Vis) .....</b>	<b>48</b>
3.4. ENSAIO DE ENVELHECIMENTO ACELERADO EM CÂMARA DE UV .....	49
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>53</b>
4.1. PREPARAÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS .....	53
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	55
<b>4.2.1. Caracterização do tanino .....</b>	<b>55</b>
4.2.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e refletância total atenuada (ATR).....	56
4.2.1.2. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) .....	58
4.2.1.3. Termogravimetria (TGA) .....	59
4.2.1.4. Teste Teor de Umidade .....	61
4.3. ENSAIO DE ENVELHECIMENTO ACELERADO.....	62
<b>4.3.1. Avaliação dos filmes poliméricos com e sem exposição ao UV .....</b>	<b>63</b>
<b>4.3.2. Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis).....</b>	<b>64</b>
<b>4.3.3. Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) com refletância total atenuada (ATR).....</b>	<b>71</b>
<b>4.3.4. Caracterização pela técnica de ângulo de contato .....</b>	<b>83</b>
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>93</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>95</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Como resultado da crescente consciência ambiental, nos dias atuais a sustentabilidade ambiental está no foco dos principais e mais importantes tópicos da ciência dos materiais, e, portanto os recursos de base biológica do meio ambiente passam a ser fundamentais para a produção de novos materiais. Na recente década, pesquisas foram realizadas com o propósito de desenvolvimento de compósitos usando fibras naturais, oferecendo boa biodegradabilidade e sustentabilidade. Os componentes naturais quando demonstram resultados satisfatórios nas propriedades em avaliação e, com desempenhos comparáveis aos materiais sintéticos, representam uma grande vantagem para as áreas de engenharia ambiental e correlatas, podendo fornecer soluções para problemas tanto do prolongamento da vida do material como após a vida útil, em seu descarte (MISSIO, GATTO e TONDI, 2019) (ZHU, ZHU, *et al.*, 2013).

O uso da madeira voltou a ser amplamente procurada e utilizada, mas não apenas porque ainda é um dos materiais mais confiáveis para fins de construção, e sim, por seus componentes valiosos como, celulose, hemiceluloses, ligninas, extrativos, entre outros, e que são utilizados para uma ampla gama de aplicações (MISSIO, GATTO e TONDI, 2019).

Os extrativos, que representam entre 1 a 10% da madeira seca, são compostos multimoléculas, como açúcares de baixa massa molar, terpenos e polifenólicos, mas os tipos e as proporções relativas dos extrativos são exclusivamente dependentes das espécies de madeira. Para espécies de madeira como carvalho, castanha, pinho, quebracho e mimosa, os componentes químicos mais comuns em seus extrativos são os polifenóis, mais comumente denominados de “taninos” (MISSIO, GATTO e TONDI, 2019).

Nos últimos vinte anos, os aditivos conquistaram um excelente espaço nas áreas de pesquisa e desenvolvimento de novos materiais com o emprego da nanotecnologia. Desta forma, surgiram promissores nanomateriais para as pesquisas científicas e também para as indústrias tecnológicas devido aos seus notáveis avanços de melhorias nas diversas propriedades dos materiais em geral (química, física, mecânica, térmicas, etc.). Estas importantes propriedades proporcionaram uma expansão da capacidade produtiva dos aditivos e com reflexo direto do progresso no campo de pesquisa dos materiais nanocompósitos,

principalmente em se tratando de melhorias das propriedades mecânicas e químicas quando incorporadas em matrizes de bases poliméricas (NAGALAKSHMAIAHA, NECHYPORCHUKA, *et al.*, 2017).

As estruturas a base de materiais poliméricos, assim como as biológicas, podem ser danificadas quando expostas a altos níveis de radiação ultravioleta (UV). Por isso a exposição à radiação UV prolongada reduz a integridade estrutural de materiais poliméricos, podendo resultar na degradação de suas estruturas moleculares tanto por quebras das ligações químicas como por oxidação de suas unidades monoméricas reduzindo assim suas propriedades térmicas e estruturais mecânicas (JAIRAM, BUCKLIN, *et al.*, 2016).

Em virtude dos grandes avanços tecnológicos nestas áreas de nanocompósitos modificados, diversos grupos de pesquisa, tanto de áreas acadêmicas como de setores privados, trabalham cada vez mais em inovações de materiais poliméricos que resistam à radiação UV e a calores elevados, sejam através de usos de cargas inorgânicas ou de fibras vegetais. A maioria destes tipos de cargas aliviam a perda de material ou os danos estruturais causados nas matrizes durante suas aplicações, reduzindo assim a taxa de degradação, ou então, modificando o processo de degradação (JAIRAM, BUCKLIN, *et al.*, 2016).

Em função da importância do uso destes materiais alternativos o objetivo deste trabalho foi de avaliar o potencial antioxidante dos taninos condensados, também chamados de proantocianidinas, em matrizes poliméricas a base de poliestireno (PS). A rica cadeia fenólica dos taninos ganha importância neste potencial protetivo contra a radiação UV e por isso cargas variadas adicionadas ao PS, até um limite de 5%, foram preparadas e ensaiadas em câmaras de fotodegradação do tipo UV-C e posteriormente avaliadas por diferentes técnicas de caracterização, sendo a principal utilizada durante período de monitoramento da degradação a Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma breve abordagem sobre os conceitos necessários para entendimento dos pontos utilizados para avaliação das propriedades envolvidas do poliestireno aditivado com taninos vegetais para uma proteção antioxidante contra a degradação à radiação ultravioleta.

### 2.1. POLIESTIRENO

Desde sua descoberta em 1845, as resinas de poliestireno se tornaram muito importantes no seguimento industrial, principalmente com o início da segunda guerra mundial (1939), em função dos estudos realizados pelos pesquisadores Ostro Mislensky e Staudinger, na Alemanha (BORRELLY, 2002).

O poliestireno é um material polimérico com características químicas vantajosas para o seu uso, tanto industrial, como para o uso em pesquisas, visto seu fator inerte, baixo custo, faixa de densidade apropriada, facilidade de processamento e temperatura de transição vítrea em torno dos 100°C, sendo comumente comercializado como poliestireno cristal (CASALE, 2018).

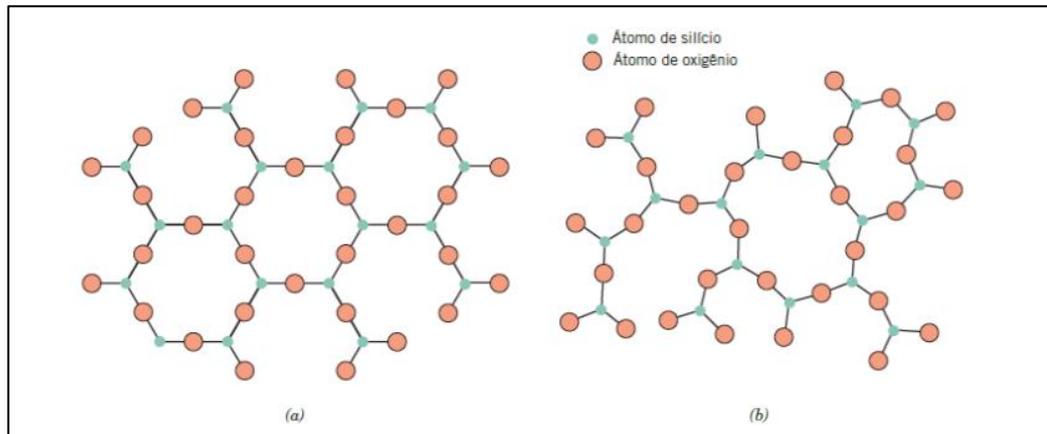
Devido as suas diversas propriedades (mecânica, ótica, entre outras), a partir dos anos 90 tornou-se um polímero de larga utilização comercial, com aplicações em quase todo seguimento industrial, direta e indiretamente (PERONI, CAMPOS, *et al.*, 2019) (BORRELLY, 2002).

#### 2.1.1. Estrutura Química do Poliestireno

De modo geral, sólidos não cristalinos e que não possuem um arranjo atômico regular e sistemático ao longo de suas distâncias atômicas, são chamados de materiais amorfos (CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

Uma condição amorfa pode ser ilustrada comparando as estruturas cristalinas e não cristalinas de um determinado material. A figura 2-1 apresenta diagramas esquemáticos bidimensionais para ambas as estruturas do dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>), utilizado como exemplo, demonstrando uma estrutura muito mais desordenada e irregular na região não cristalina (CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

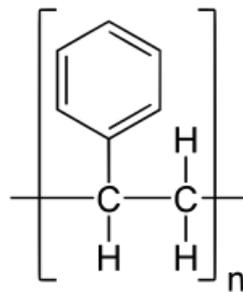
Figura 2-1 – Esquemas bidimensionais para a estrutura do dióxido de silício cristalino (a) e do dióxido de silício não cristalino (b).



Fonte: (CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

Os materiais amorfs são caracterizados por estruturas atômicas ou moleculares relativamente complexas e os polímeros, por sua vez, podem ser completamente amorfs ou semicristalinos, com graus variáveis de cristalinidade. Exemplo de um polímero amorfo é o poliestireno, popularmente chamado de “PS”, possuindo as características de um termoplástico não cristalizável, transparente, de boa processabilidade e de baixo custo, sendo muito utilizado em embalagens, principalmente em recipientes para a indústria alimentícia, descartáveis e outros utensílios domésticos devido a sua característica de baixa absorção de água (material hidrofóbico), fácil coloração e boa estabilidade dimensional. A estrutura química monomérica do poliestireno está representada na figura 2-2 (CALLISTER e RETHWISCH, 2012) (CASALE, 2018) (TAIPINA, 2012).

Figura 2-2 – Representação monomérica do poliestireno.

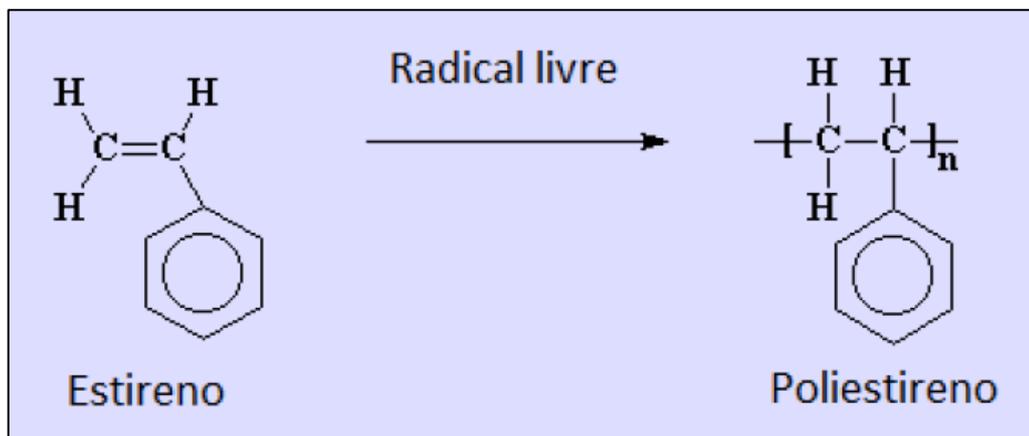


Fonte: (CANEVAROLO, 2006).

O estireno é a unidade repetitiva para formação do poliestireno e que possui uma mesma composição química sendo  $C_8H_8$ , ou seja, um monômero de baixa massa molar. O índice “n” indicado na figura 2-2 representa o número de unidades repetitivas deste monômero. No caso do poliestireno para fins comerciais o valor médio de “n” pode ser acima dos 1000 e, sendo a massa molar do monômero equivalente a 104 g, a massa molar média (Mw) do poliestireno será no mínimo de 104.000 g/mol. Moléculas com menos de 10 unidades repetitivas são denominadas oligômeros e demonstram propriedades térmicas e mecânicas muito diferentes quando comparadas com o mesmo polímero de alta massa molar. No caso do estireno oligomérico, geralmente com  $n = 7$ , torna-se um líquido viscoso à temperatura ambiente, enquanto o poliestireno grau comercial, de alta massa molar, é um sólido frágil que não amolece até que seja aquecido acima de  $100^\circ C$  aproximadamente (BORRELLY, 2002).

O monômero do poliestireno é um hidrocarboneto aromático insaturado cuja polimerização é originada basicamente pelo processo de adição que ocorre após a quebra da ligação dupla entre os carbonos não pertencentes ao anel aromático conforme demonstrado na figura 2-3 (CASALE, 2018).

Figura 2-3 – Polimerização do poliestireno pelo processo de adição.



Fonte: (CASALE, 2018).

### 2.1.2. Tipos de poliestireno

Poliestireno comum, também chamado de homopolímero de estireno, recebe pequenas quantidades de lubrificantes, tanto de ação externa quanto interna, para facilitar o fluxo e os processos de moldagens industriais (BORRELLY, 2002).

O poliestireno resistente ao calor, semelhante ao comum, mas com a diferença de possuir uma alta massa molar, não se distorce facilmente, mesmo quando imerso em água em torno de 95°C. A temperatura de distorção é de aproximadamente 15°C acima que a do poliestireno comum e portanto mais difícil de ser processado nos mesmos parâmetros de controle dos equipamentos (BORRELLY, 2002).

Existe também o poliestireno resistente ao impacto. Nesta classificação elastômeros são incorporados a massa polimérica em diversas proporções para reduzir o efeito da fragilidade do material e assim ser possível utilizá-lo em outras aplicações. Podem ser divididos em poliestirenos de médio e alto impactos, com variações de até aproximadamente 10% em massa de concentração de elastômeros (BORRELLY, 2002).

#### 2.1.2.1. Poliestireno Cristal

Este tipo de poliestireno é o mais comumente utilizado em processos de moldagem por injeção em temperaturas próximas dos 200°C, sendo seu ponto de amolecimento próximo dos 95-100°C (ponto de transição vítrea). A resina de poliestireno é obtida em um processo industrial de polimerização cujas especificações das propriedades de caracterização define sua qualidade e aplicação final. Os principais ensaios de homologação do poliestireno cristal são: índice de fluidez, massa molar média e temperatura de amolecimento Vicat. As propriedades mecânicas, por se tratar de um material muito frágil, são pouco utilizadas para sua caracterização de especificação de produto final, não sendo utilizadas em laudos de conformidade. Outras propriedades importantes, mas neste caso utilizadas como parâmetros de controle de processamento na obtenção da resina, é a viscosidade e densidade relativa (BORRELLY, 2002) (ALMEIDA, 2004).

As características do poliestireno cristal são de um termoplástico com alta dureza e média massa molar (em torno de 250.000 g/mol), sendo transparente, rígido, resistente à tração e de alto índice de refração. Emite som com característica metálica quando em queda sobre uma superfície rígida. Outras características importantes incluem o caráter completamente inodoro, insípido e atóxico. No teste de queima com chama apresenta aspecto fuliginosa, amarelo-alaranjada, e que não se extingue. Possui baixa densidade, geralmente de 1,04 a 1,07 g/cm<sup>3</sup>. Possui boa estabilidade dimensional e ocorre uma baixa absorção de umidade, apresentando excepcionais propriedades elétricas com baixíssima condutibilidade elétrica mesmo em uma grande faixa de temperatura e frequência. Possui ótimas propriedades

ópticas, sendo que a transparência do poliestireno é da ordem de 87 a 92% da radiação incidente (BORRELLY, 2002).

Suas propriedades químicas permitem uma fácil pigmentação, sendo resistente a alguns ácidos fortes e aos álcalis e é insolúvel em hidrocarbonetos alifáticos e nos álcoois inferiores. É solúvel em ésteres, hidrocarbonetos aromáticos, álcoois superiores, hidrocarbonetos clorados e solventes orgânicos (BORRELLY, 2002).

## 2.2. TANINOS

Taninos (do latim “tannāre”) são polifenóis de origem vegetal e, particularmente em literatura botânica, derivada do termo “tanante”, significando que o material vegetal produz couro a partir de peles. No início, os taninos eram empregados no uso exclusivo das indústrias de couro, sendo em sua descoberta um importante componente no processo de curtimento do couro, ainda na era medieval, com tratamentos a base de cascas em pó, folhas, madeira, frutas, vagens ou seus extratos, obtidos de diferentes fontes vegetais (SILVA-MATOS e PARRA-SERRANO, 2019) (MONTEIRO, ALBUQUERQUE e ARAÚJO, 2005) (FALCÃO e ARAÚJO, 2013).

No período pós-medieval europeu, o aumento da demanda por couro levou à escassez da produção de curtumes já consolidados na época e em função disso promovendo a busca por importação de plantas alternativas. Nesta busca por novas fontes, originou-se o uso da casca de mimosa (*Acacia mearnsii*) e madeira de quebracho (*Schinopsis lorentzii*) tornando-se as principais fontes vegetais do século 19-20 e permanecendo até os dias atuais juntamente com a madeira de castanha (*Castanea sativa*) (FALCÃO e ARAÚJO, 2013).

Os taninos podem ser extraídos de diversas espécies florestais, dentre elas a acácia (*Acacia mearnsii*), acácia-negra (*Acacia mearnsii* de Wild), quebracho (*Schinopsis balansae* e *Schinopsis lorentzii*), barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*), pinus (*Pinus radiata* e *Pinus oocarpa*), murici (*Byrsonima verbascifolia* Rich), pinheiro (*Araucaria angustifolia*), eucalipto (*Eucalyptus sp.*) e angico-vermelho (*Anadenanthera peregrina*) (SILVA-MATOS e PARRA-SERRANO, 2019).

Estas espécies florestais são responsáveis por mais de 90% da produção mundial, contudo não é possível mensurar a quantidade exata de cada parte entre as espécies e famílias que se encontram em uma única fonte de obtenção, uma vez que há vários fatores que

influenciam em seus teores, dentre eles, por exemplo, o fator ambiental como o solo, condições climáticas, forma de plantio e dos processos de obtenção. A fonte mais comum de taninos vegetais no Brasil é a da Acácia Negra (*Acacia mearnsii* De Wild) cujo plantio ocorre na região Sul em função do clima favorável para esta espécie. Esta espécie de mimosa é considerada uma das mais sustentáveis vista a alta concentração de taninos em suas cascas (30 a 45% aproximadamente) além de um rápido crescimento, com ciclo de plantio de sete anos (PERONI, CAMPOS, *et al.*, 2019) (MISSIO, GATTO e TONDI, 2019).

Mais recentemente, houve um grande interesse em estudos quanto ao uso dessas substâncias fenólicas relacionadas às suas atividades antioxidantes e antifúngicas em diversos segmentos produtivos, como produtos farmacêuticos, revestimentos, síntese de materiais avançados ultraleves, materiais poliméricos, entre outros. Em particular, os polímeros sintetizados a partir de extrativos de mimosa resultaram em plásticos menos quebradiços do que aqueles feitos de outros taninos condensados, além de uma melhor facilidade de controle no processo de polimerização (MISSIO, GATTO e TONDI, 2019) (SANTIAGO, ANJOS, *et al.*, 2020).

Em casos de aplicações avançadas do extrato tânico, como por exemplo, em produtos farmacêuticos ou em sínteses de materiais aprimorados, é fundamental que o mesmo tenha um alto teor de substâncias fenólicas. O uso de extrato de plantas para obtenção de substâncias químicas se tornou primordial para o conceito de biorrefinaria, no qual a demanda por fontes sustentáveis segue um patamar crescente, reforçando assim a importância de se aprimorar as devidas técnicas de extração e purificação dos extratos vegetais (SANTIAGO, ANJOS, *et al.*, 2020).

### **2.2.1. Propriedades e Características do Tanino Vegetal**

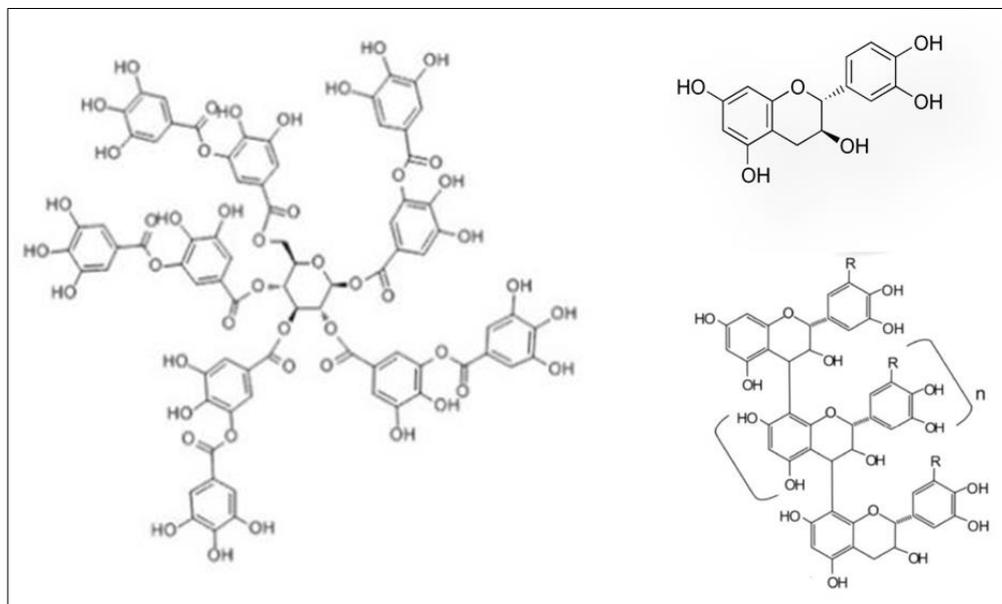
Os taninos vegetais presentes nas plantas possuem uma função muito importante na proteção de ataques de herbívoros vertebrados ou invertebrados devido a sua ação adstringente e também por microrganismos patogênicos, além de uma proteção contra a radiação solar. Portanto, a adstringência encontrada em muitos frutos e produtos vegetais se dá pela presença dos taninos que provocam a devida precipitação de glucoproteínas salivares quando ingeridas, o que ocasiona a perda do poder lubrificante na formação da saliva. Os taninos estão entre os quatro compostos mais abundantes na constituição dos produtos vegetais (atrás apenas da celulose, hemiceluloses e lignina) (SILVA-MATOS e PARRA-

SERRANO, 2019) (MONTEIRO, ALBUQUERQUE e ARAÚJO, 2005) (SANTIAGO, ANJOS, *et al.*, 2020).

A maioria dos taninos vegetais não é encontrada no estado livre na natureza, mas sim sob forma de ésteres ou de heterossídeos sendo solúveis em água e em solventes orgânicos devido a sua reatividade química (MONTEIRO, ALBUQUERQUE e ARAÚJO, 2005) (SANTIAGO, ANJOS, *et al.*, 2020).

Os produtos a base de taninos são grupos quimicamente complexos e heterogêneos de metabólitos secundários polifenólicos biossintetizados contendo abundantes grupos hidroxila e outros (como carboxila) conforme exemplos demonstrados na figura 2-4, possuindo massas molares geralmente entre 300 e 25.000 unidades de massa atômica, podendo formar e precipitar complexos fortes insolúveis em água com proteínas e outras macromoléculas (CRISTOFOLI, 2012) (SILVA, 2020) (FALCÃO e ARAÚJO, 2013) (MISSIO, GATTO e TONDI, 2019) (SANTIAGO, ANJOS, *et al.*, 2020).

Figura 2-4 – Exemplos de estrutura química de um tanino.



Fonte: Adaptado de (MISSIO, GATTO e TONDI, 2019).

A ligação entre taninos e proteínas ocorre através de ligações de hidrogênio do tipo intermoleculares, entre os grupos fenólicos dos taninos e específicas regiões das proteínas ocasionando um aumento da estabilidade na ligação entre as substâncias em razão dessas

interações serem do tipo ligações cruzadas. Para a formação destas ligações é necessário que a massa molar dos taninos não seja muito elevada, pois a molécula poderá não intercalar entre os espaços interfibrilares das proteínas ou macromoléculas e, caso seja muito baixo, a molécula fenólica não formará um número suficiente de ligações que assegure a estabilidade da combinação. Um mol de tanino pode ligar-se a doze moles de proteínas, viabilizando, por exemplo, a identificação dos taninos por teste de precipitação de gelatinas (MONTEIRO, ALBUQUERQUE e ARAÚJO, 2005) (SILVA-MATOS e PARRA-SERRANO, 2019) (SANTIAGO, ANJOS, *et al.*, 2020).

Para que o processo de extração do tanino seja bem sucedido a metodologia utilizada deve ser cuidadosamente executada para que o produto final não sofra alterações em sua estrutura molecular com consequentes perdas de propriedades durante este processamento. O processo de extração dos taninos, originados da casca ou do cerne da madeira, ocorre por maceração e poderá ser realizado em água, acetona e/ou metanol em temperatura ambiente ou também por aquecimento, favorecendo os fatores econômicos para realização, podendo ainda, em algumas espécies, ser otimizado pela adição de sais orgânicos, como o sulfito de sódio, metabissulfito, uréia, bicarbonato de sódio ou soda cáustica, com grandes ganhos na qualidade final do produto extraído. Contudo, de uma forma geral, o uso de solventes orgânicos como, hexano e diclorometano, entre outros, vem sendo cada vez mais substituídos pelos solventes a base de álcoois e acetonas por serem menos tóxicos (SILVA-MATOS e PARRA-SERRANO, 2019) (SANTIAGO, ANJOS, *et al.*, 2020).

O extrato de tanino obtido é a fração solúvel proveniente do processo de extração de madeira e casca dos vegetais e que contém predominantemente substâncias fenólicas, mas ainda sim é comumente encontrado um alto teor de substâncias não fenólicas (20 a 30% aproximadamente) sendo estas outras substâncias geralmente à base de sacarídeos, ácidos orgânicos, entre outros (SANTIAGO, ANJOS, *et al.*, 2020).

Os polifenóis de leguminosas e cereais são, na maior parte dos casos, taninos de origem flavonóide. Estes compostos são facilmente oxidáveis, tanto através de enzimas vegetais específicas quanto por influência de metais, como cloreto férrico, o que ocasiona a mudança das colorações de suas soluções (SILVA-MATOS e PARRA-SERRANO, 2019) (MONTEIRO, ALBUQUERQUE e ARAÚJO, 2005) (SANTIAGO, ANJOS, *et al.*, 2020).

## 2.2.2. Classificação dos Taninos

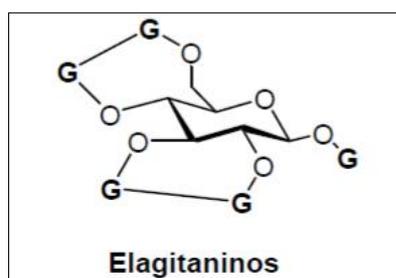
Segundo a estrutura química dos taninos pode-se classificá-los em três tipos: hidrolisáveis, florotaninos e condensados, sendo este último em específico, denominados proantocianidinas. Em geral, apenas uma classe de taninos é predominante em uma determinada fonte vegetal (SILVA-MATOS e PARRA-SERRANO, 2019) (MONTEIRO, ALBUQUERQUE e ARAÚJO, 2005) (FALCÃO e ARAÚJO, 2013) (ISAZA, 2007).

Os três principais grupos estruturais de taninos são obtidos por três vias biossintéticas diferentes. Os taninos hidrolisáveis são produzidos por uma derivação da via do ácido chiquímico que leva à produção de ácido gálico (unidade monomérica fundamental), os florotaninos são derivados da via estrutural dos floroglucinóis, e os taninos condensados derivam da biossíntese mista das duas rotas anteriores que produzem flavan-3,4-dióis (unidades monoméricas) que são polimerizadas por condensação (ISAZA, 2007).

### 2.2.2.1. Taninos Hidrolisáveis

Esta classe de taninos obteve um ótimo avanço nos estudos químicos e bioquímicos a partir de 1989 com o trabalho dos pesquisadores Haslam, Okuda e Yoshida, colaborando para o entendimento das estruturas de mais de 750 novos taninos hidrolisáveis dos dias atuais. Os taninos hidrolisáveis consistem de ésteres de ácidos gálicos e ácidos elágicos glicosilados, formados a partir do chiquimato, onde os grupos hidroxila do açúcar são esterificados com os ácidos fenólicos. Os taninos elágicos (figura 2-5) são muito mais frequentes que os gálicos, e é provável que o sistema bifenílico do ácido hexahidroxidifenílico seja resultante da ligação oxidativa entre dois ácidos gálicos (MONTEIRO, ALBUQUERQUE e ARAÚJO, 2005) (MISSIO, GATTO e TONDI, 2019) (SANTIAGO, ANJOS, *et al.*, 2020) (ISAZA, 2007).

Figura 2-5 – Esquema estrutural de um composto elagitanino.



Fonte: (ISAZA, 2007).

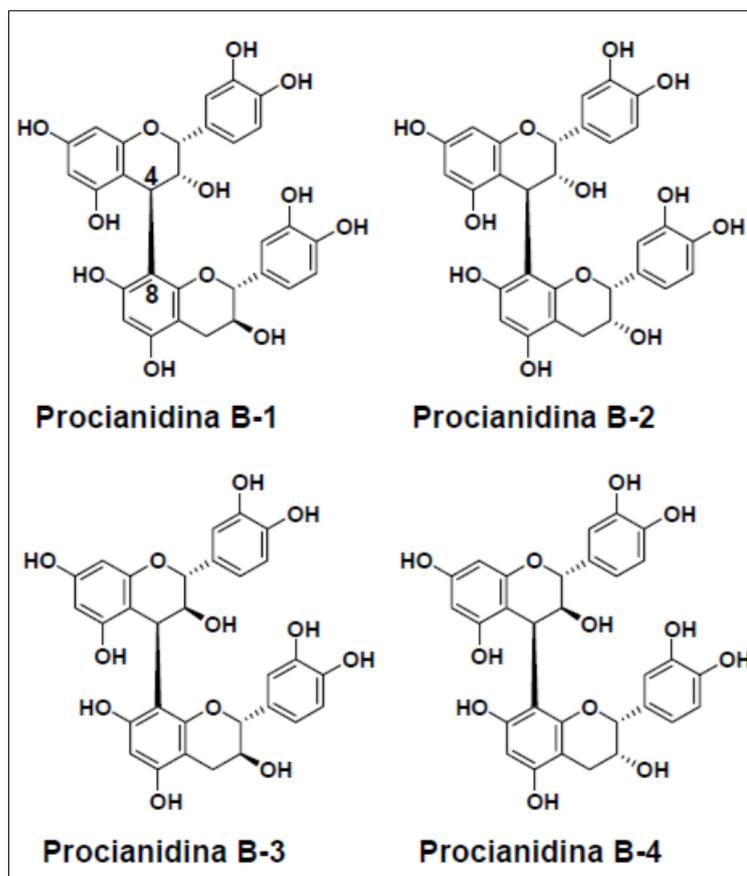
#### 2.2.2.2. Taninos Condensados (Proantocianidinas)

Antigamente chamados de leucoantocianinas, os taninos condensados ou proantocianidinas, atualmente denominados e largamente encontrados no reino vegetal, são flavonóides oligoméricos ou polímeros contendo de 2 a 6 núcleos fenólicos de flavan-3-ol e/ou flavan-3,4-diol, produtos do metabolismo biossintetizados por essas subunidades condensadas (catequinas, epicatequinas, entre muitos outros) (FALCÃO e ARAÚJO, 2013) (MISSIO, GATTO e TONDI, 2019) (SANTIAGO, ANJOS, *et al.*, 2020) (ISAZA, 2007).

As proantocianidinas, possivelmente pelo fato de apresentarem pigmentos avermelhados da classe das antocianidinas, como cianidina e delphinidina, apresentam uma rica diversidade estrutural, resultante de padrões de substituições entre unidades flavânicas, diversidade de posições entre suas ligações e a estereoquímica de seus compostos, sendo muito presentes principalmente em plantas lenhosas (FALCÃO e ARAÚJO, 2013) (MISSIO, GATTO e TONDI, 2019) (SANTIAGO, ANJOS, *et al.*, 2020) (ISAZA, 2007).

As unidades de flavan-3-ol derivam de polimerizações do tipo ligações carbono-carbono entre as posições 4, 8 ou 4, 6 via substituição eletrofílica aromática de carbocátions flavan-4-il (ou seu equivalente), derivados de flavan-4-ols e/ou flavan-3,4-diols, e os centros nucleofílicos dos anéis oxigenados dos flavan-3-ols. A intensificação dos estudos das estruturas químicas das proantocianidinas começou na década de 1960, ainda com os pioneiros pesquisadores Klaus Weinges e colaboradores em Heidelberg. Este grupo foi o primeiro a isolar e caracterizar com eficiência as quatro principais procianidinas diméricas (B-1, B-2, B-3 e B-4) conforme ilustradas na figura 2-6 (ISAZA, 2007).

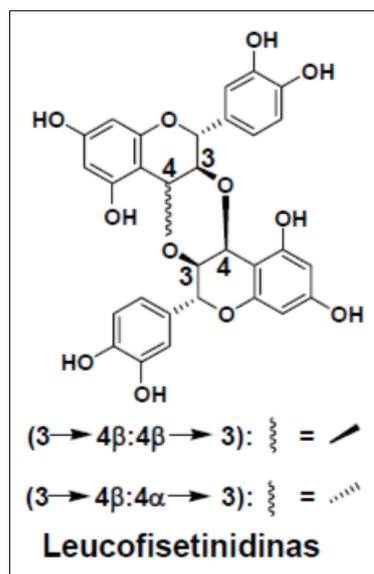
Figura 2-6 – Estrutura química das principais procianidinas.



Fonte: (ISAZA, 2007).

Também obtiveram avanços nos estudos com isolamentos de trímeros com maiores graus de polimerização, até o patamar de grau nove como no caso da *Arabidopsis thaliana*. Apesar da predominância das ligações C-C (4, 8 e 4, 6), uma diversidade de outras posições também foi demonstrada, com a participação de centros nucleofílicos alternativos, levando a dímeros ligados a dioxano, como as leucofisetinidinas epiméricas (3, 4 $\beta$  e 4 $\beta$ , 3) e (3, 4 $\beta$  e 4 $\alpha$ , 3) isoladas da *Acacia mearnsii* De Wild conforme demonstrada na figura 2-7 (ISAZA, 2007).

Figura 2-7 – Estrutura química da leucofisetinidinas.

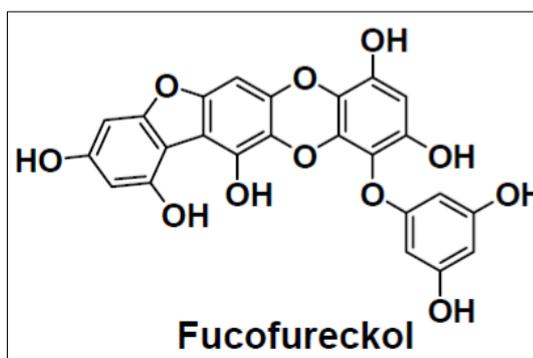


Fonte: (ISAZA, 2007).

#### 2.2.2.3. Florotaninos

Estudos recentes e ainda como um grupo minoritário dos taninos, novos polifenóis foram isolados de várias espécies de algas dos gêneros *Ecklonia* e *Eisenia*, *Palmaria*, *Laminaria*, *Macrocystis*, *Nereocystis*, *Sargassum*, *Fucus*, *Cystophora*, *Carpophyllum*. Essas estruturas são constituídas por unidades de floroglucinol ricas em ligações carbono-carbono e carbono-oxigênio. Este grupo de compostos é conhecido como florotaninos e definidos pela estrutura dibenzo-1,4-dioxina. Exemplo é o fucofureckol (figura 2-8), obtido de *Eisenia arborea* (ISAZA, 2007).

Figura 2-8 – Estrutura química do tanino fucofureckol.



Fonte: (ISAZA, 2007).

### 2.2.3. Aplicações dos Taninos

Evolutivamente as plantas tendem a sintetizar diversos compostos, subprodutos do seu metabolismo primário, para diversas aplicações como atrativos de polinizadores ou inibidores de fitófagos. Os elementos deste metabolismo e, em especial os tânicos, que um dia foram considerados como resíduos ineficazes dos produtos fotossintéticos e respiratórios, hoje ganham reconhecimento e investimentos cada vez maiores para implantação de pesquisas. Como parte integrante destes metabolismos, os taninos mostram-se extremamente promissores e podem ser estudados através de técnicas quantitativas e qualitativas de baixo custo, porém com certo grau de complexidade visto a grande diversidade de alteração de suas estruturas em uma mesma fonte de recurso (SILVA-MATOS e PARRA-SERRANO, 2019) (MONTEIRO, ALBUQUERQUE e ARAÚJO, 2005) (SANTIAGO, ANJOS, *et al.*, 2020) (ISAZA, 2007).

Com o desenvolvimento constante das pesquisas científicas, os taninos alcançaram novos patamares de emprego e utilização tais como: perfurações de poços de petróleo, atividades antioxidantes, em diversos segmentos da indústria farmacêutica, fabricação de adesivos e também em estações de tratamento de água e esgoto, demonstrando assim a sua versatilidade e justificando seu crescente potencial como matéria-prima para diversas aplicações (SILVA-MATOS e PARRA-SERRANO, 2019) (MONTEIRO, ALBUQUERQUE e ARAÚJO, 2005) (SANTIAGO, ANJOS, *et al.*, 2020).

Os taninos ou polifenóis acompanham a vida humana desde o seu início como substâncias comuns e inevitáveis em alimentos e bebidas de origem vegetal para os quais influenciam em sabor e palatabilidade devido à adstringência. Taninos de castanha (*Castanea sativa L.*) de carvalho (*Quercus robur L.*), quebracho (*Schinopsis spp.*), sumagre (*Rhus spp.*), Acácias (*Cassia spp.*), Dividivi e tara (*Caesalpinia*), Alfarroba (*Balsamocarpon sp.*) e myrobalans (*Terminalia spp.*) ainda são utilizados em curtumes. O curtimento consiste nas interações das ligações dos taninos entre as fibras de colágeno da pele, o que lhe confere resistência à água, ao calor e à abrasão. Essa capacidade de se complexar com outras macromoléculas explica a adstringência, ao precipitar glicoproteínas ricas em prolina contida na saliva. Os taninos vegetais também são usados na produção de corantes e tintas ou como tratamento alternativo na medicina tradicional, principalmente nas regiões do leste Asiático. Outras aplicações são encontradas nas indústrias de vinho e cerveja, chá e cacau. Por

enquanto apenas os antidiarreicos estão disponíveis na farmácia, apesar de suas notáveis atividades antioxidantes e outras atividades biológicas, como antitumoral, antibacteriano, antivirais e inibidores de enzimas, agentes hepatoprotetores e vasodilatadores (ISAZA, 2007).

### 2.3. ANTIOXIDANTES

Os antioxidantes são aditivos comumente utilizados em materiais poliméricos com a intenção de proteger o material contra agentes químicos ou físicos, capazes de provocar ou acelerar reações químicas na cadeia polimérica, que causam alterações nas propriedades afetando o desempenho e a prematura vida útil do material (CAVALCANTI, 2017).

Os antioxidantes podem agir na prevenção ou no controle de processos responsáveis pelas alterações de propriedades caracterizadas pela degradação do material. O processo de proteção deve estar presente em todas as etapas da vida útil de um material polimérico, ou seja, desde a armazenagem do monômero, produção da resina, processamento, até seu uso comercial e a devida reciclagem (PAOLI, 2008).

Os tipos de antioxidantes mais utilizados nas indústrias para a proteção de polímeros geralmente são classificados de acordo com as etapas do ciclo degradativo em que possam atuar como por exemplo: absorvedores de luz ultravioleta, antioxidantes primários, antioxidantes secundários e estabilizantes à luz do tipo aminas estericamente impedidas ou aminas estericamente bloqueadas (HALS). Estes principais tipos de antioxidantes serão vistos mais detalhadamente a seguir.

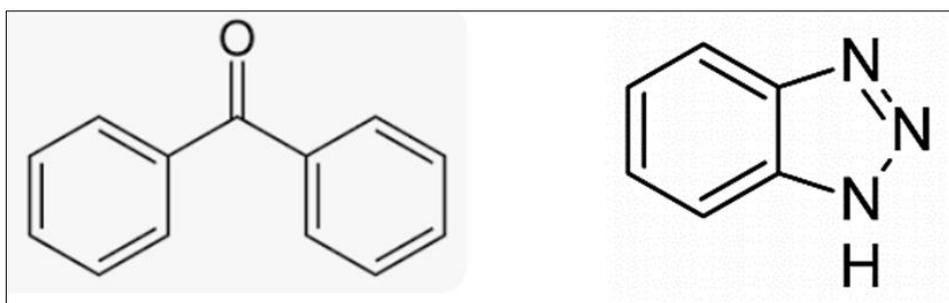
#### **2.3.1. Absorvedores de luz ultravioleta (UV)**

Os polímeros, de forma individual, apresentam maiores sensibilidades a um determinado comprimento de onda, o que é definido de acordo com a estrutura química do mesmo. Pode-se dizer que o estabilizante tem caráter de especificidade e atua absorvendo preferencialmente a radiação na faixa mais prejudicial ao polímero. Os absorvedores atuam protegendo o polímero da radiação na faixa do ultravioleta que é o principal comprimento de onda responsável pelos prejuízos causados pela exposição à luz, como o amarelamento e a perda das propriedades mecânicas, entre outros (CAVALCANTI, 2017).

Os aditivos absorvedores de UV agem na primeira etapa do ciclo degradativo, evitando que sejam iniciadas as reações de formação de radicais livres. O mecanismo envolvido

consiste na absorção de luz ultravioleta e sua dissipação na forma de energia vibracional (térmica) nos interiores dos núcleos benzênicos. As classes principais de absorvedores UV são as benzofenonas e as benzotriazolas. Suas estruturas químicas estão apresentadas na Figura 2-9 abaixo (CAVALCANTI, 2017).

Figura 2-9 – Estrutura química de aditivos absorvedores. A esquerda referente a benzofenona e a direita referente a benzotriazola.



Fonte: (CAVALCANTI, 2017).

A maior desvantagem desse tipo de aditivo é a pouca eficiência em proteger materiais com pequenas espessuras do tipo filmes e fibras. Para que um absorvedor de UV seja considerado ideal, é necessário que o mesmo atue sobre a luz proveniente do sol, sem afetar a coloração do polímero, para isto o estabilizante precisará absorver a radiação na região entre 290 a 400nm (CAVALCANTI, 2017).

### 2.3.2. Antioxidantes primários

Os antioxidantes primários, também conhecidos como terminadores de cadeia, agem inibindo a oxidação através da combinação dos radicais livres formados no processo degradativo inicial do polímero, principalmente na etapa de formação dos peróxidos, realizando sua estabilização e, evitando assim, a continuidade da degradação (CAVALCANTI, 2017).

Os representantes principais deste grupo são os fenóis estericamente impedidos e as aminas aromáticas secundárias. Os antioxidantes fenólicos agem como doadores de hidrogênio ou desativadores de radicais livres por meio de reações de adição ou transferência de elétrons. Estes apresentam comprovada eficiência como estabilizantes de processamento e também como estabilizantes térmicos em longo prazo. Podem atuar também como

fotoestabilizantes, porém para esta aplicação a sua eficiência é baixa. Para aumentar o desempenho destes estabilizantes é comum combiná-los com outros tipos de estabilizantes como absorvedores de luz ultravioleta, antioxidantes secundários e estabilizantes do tipo aminas estericamente impedidas (HALS) (CAVALCANTI, 2017).

As aminas secundárias estericamente impedidas são conhecidas por proporcionar um menor impedimento estérico e nenhum efeito de estabilização do radical livre causado pelo anel aromático. Assim como nos fenóis, esses substituintes são utilizados ainda para controlar o coeficiente de difusão do estabilizante na massa polimérica. Apresentam custo mais baixo do que os fenóis impedidos, no entanto provocam a formação de cor em termoplásticos. São empregados principalmente em materiais que contém negro de fumo em sua formulação. Devido a sua toxicidade, não podem ser utilizadas em embalagens de alimentos, em artefatos que ficam em contato direto com alimentos ou em brinquedos para recém-nascidos (PAOLI, 2008) (CAVALCANTI, 2017).

### 2.3.3. Antioxidantes secundários

Os antioxidantes secundários atuam na desativação ou decomposição dos hidroperóxidos, e exibem desempenho excelente quando combinados com antioxidantes primários. Transformam o hidroperóxido em produtos não radicalares com menor potencial reativos e termicamente estáveis. Existem vários tipos de antioxidantes secundários, tais como: compostos de fósforo trivalente (fosfitos ou fosfonitos), compostos orgânicos de enxofre, como os sulfetos, e os sais metálicos de dialquilditiocarbamatos e ditiofosfatos. Os mais comuns são os fosfitos (PAOLI, 2008) (CAVALCANTI, 2017).

Estes aditivos podem apresentar vários benefícios quando em usos, como por exemplo: atuar como agentes quelantes<sup>1</sup> ou desativadores de metais, regenerar antioxidantes primários pela reposição de hidrogênio, decompor hidroperóxidos em substâncias não reativas, desativar o oxigênio singlete<sup>2</sup>, absorver a radiação ultravioleta, agir como sequestradores de oxigênio e,

---

<sup>1</sup> Substâncias com estruturas heterocíclicas de compostos orgânicos capazes de promover ligações covalentes com íons metálicos.

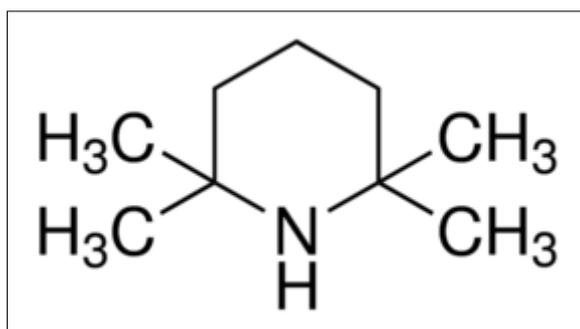
<sup>2</sup> Molécula de oxigênio extremamente reativa em razão de interações e transferência de energia de com outras moléculas excitadas por luz visível ou ultravioleta.

em alguns casos, podem aumentar a atividade dos antioxidantes primários (CAVALCANTI, 2017).

#### 2.3.4. Aminas estericamente bloqueadas (HALS)

As aminas estericamente bloqueadas (HALS) são aditivos estabilizantes de radiação UV mais utilizados comercialmente em razão de seu desempenho. O HALS atua bloqueando a formação de radicais livres e também funciona como antioxidante térmico. Devido a sua alta massa molar, quase não apresenta migração para a superfície do material, tornando-o especialmente adequados para estabilização em longo prazo. Tem como estrutura base a 2,2,6,6 tetrametilpiperidina conforme demonstrada na figura 2-10 abaixo (CAVALCANTI, 2017) (LOMBARDO, POLI e SCHMITT, 2015).

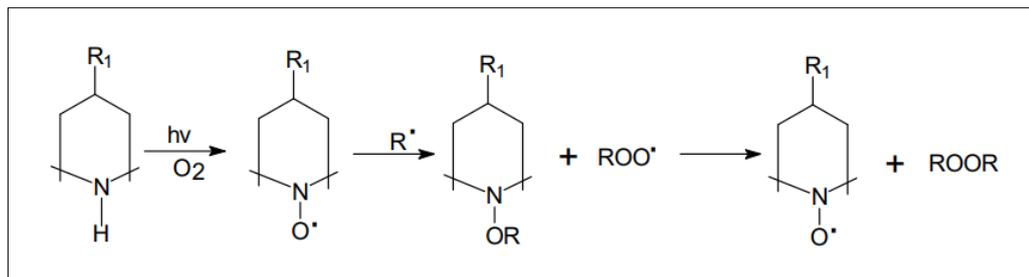
Figura 2-10 – Estrutura molecular do 2,2,6,6 tetrametilpiperidina.



Fonte: (CAVALCANTI, 2017).

O mecanismo de estabilização do HALS é autorregenerativo, ou seja, ocorre uma alteração estrutural durante a exposição à radiação ultravioleta, formando radicais nitroxilas estáveis em razão da oxidação da amina secundária, que capturam radicais alquila dando origem a ésteres hidroxil-amina. Estes ésteres, por sua vez, reagem com os radicais peroxil interrompendo o processo degradativo e regenerando os radicais nitroxila. Este mecanismo está representado na Figura 2-11 abaixo (CAVALCANTI, 2017) (LOMBARDO, POLI e SCHMITT, 2015).

Figura 2-11 – Mecanismo de ação de um estabilizante tipo HALS.



Fonte: (CAVALCANTI, 2017).

#### 2.4. DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

Primeiramente, importante ressaltar a definição de degradação de um material como sendo toda mudança de estrutura química e/ou propriedades físicas, devido a fatores químicos ou físicos internos e/ou externos ao material, levando a uma diminuição nas propriedades de interesse (MENA, CACURO, *et al.*, 2020) (MENA, 2013) (BORRELLY, 2002) (CRISTOFOLI, 2012).

Em 1861, Hoffman descobriu o efeito do oxigênio na degradação da borracha exposta a intempéries e em 1917 foi encontrada a influência da luz na degradação de polímeros, realizando a exposição de soluções de borracha natural à radiação UV. O conhecimento de como e de que forma os processos degradativos ocorrem aumentam o interesse de desenvolvimento de novos materiais com maior ou menor resistência à degradação, de acordo com a aplicação a ser realizada, portanto degradação pode ser definida como o resultado de interações complexas do material para com os efeitos sinérgicos de radiação, temperatura e umidade, assim como outros fatores do ambiente em que se encontra (MENA, CACURO, *et al.*, 2020) (MENA, 2013) (BORRELLY, 2002).

Materiais poliméricos apresentam uma variação muito grande de aplicações e, dependendo destas, poderão ficar expostos a fatores que podem alterar suas propriedades funcionais prejudicando o seu desempenho a que se destina e por isso a importância da escolha do material e de suas características de interesse. A degradação destes materiais podem ocorrer como um ataque químico, ou físico do meio que se encontra, ou ainda pela combinação mista destes agentes degradantes com mudanças em suas estruturas internas e

consequente perda de importantes propriedades de interesse (CRISTOFOLI, 2012) (MENA, 2013) (BORRELLY, 2002).

Em sistemas multicomponentes, como no caso dos compósitos, dificilmente os componentes serão quimicamente inertes entre si. O mais comum é que os produtos da degradação de um componente interajam com os produtos da degradação dos demais componentes, acelerando ou retardando a degradação do sistema como um todo, ou seja, podem ocorrer simultaneamente uma fotodegradação junto com uma degradação termo-oxidativa (ARAÚJO, MANO, *et al.*, 2009) (MENA, 2013) (BORRELLY, 2002).

Importante considerar que a estrutura de qualquer polímero possui defeitos de síntese e modificações causadas por degradações advindas de seus processamentos, ocasionando a formação de estruturas cromóforas como grupos carbonila e insaturações. Estes grupos podem absorver radiação UV e acelerar as reações degradativas (MENA, CACURO, *et al.*, 2020) (BORRELLY, 2002).

A degradação dos polímeros é separada em várias categorias em literaturas específicas podendo ser: termo-oxidativas, termo-mecânica, térmica, fotodegradação, entre outras. Abaixo será comentados os principais processos de degradação (MENA, 2013) (CRISTOFOLI, 2012) (BORRELLY, 2002).

#### **2.4.1. Tipos de degradação**

Durante o processamento a degradação dos termoplásticos podem ocorrer por interferências mecânicas e/ou térmicas, principalmente quando a temperatura de processamento for acima da recomendada para o material. O efeito mecânico da degradação está associado ao cisalhamento do material podendo desencadear a formação de macrorradicais, os quais podem reagir com o oxigênio, produzindo outros radicais peroxílicos, iniciando assim o processo de auto-oxidação. Dependendo da estrutura química do polímero, o esforço mecânico poderá também provocar a despolimerização ou reticulação (CRISTOFOLI, 2012) (BORRELLY, 2002).

Nos casos de fatores de interferências internas a degradação poderá ocorrer devido à própria composição do material, com maior ou menor grau de impureza por exemplo, alterando a cinética de degradação do material. Nos casos externos poderá ocorrer a oxidação do material quando em contato direto com o oxigênio da atmosfera, umidades, ambientes

agressivos, radiação entre outros. A fotodegradação, por exemplo, depende de dois fatores sendo luz e oxigênio, ambos não possuem a mesma intensidade de ação em toda a geometria do material, portanto, em geral a fotodegradação é um fenômeno de superfície, tendo seus efeitos diminuídos em função da profundidade ou espessura do material. A absorção da radiação incidente não ocorre em qualquer estrutura química, sendo necessária a presença de grupos cromóforos, que absorvem a energia incidente e dão início às reações fotoquímicas de degradação. Alguns desses grupos cromóforos importantes são as carbonilas e as insaturações entre carbonos (MENA, CACURO, *et al.*, 2020) (MENA, 2013) (CRISTOFOLI, 2012) (BORRELLY, 2002).

Independente da forma de degradação do polímero a fase inicial, de qualquer tipo de degradação, sempre estará relacionada com o rompimento de uma ligação covalente tanto na cadeia principal como na lateral. A estrutura gerada neste rompimento, com radical livre, é reativa e irá desencadear a propagação do processo degradativo. Tais formas de iniciação implicam em fornecer energia para o rompimento de uma ligação química específica (CRISTOFOLI, 2012) (BORRELLY, 2002).

A origem da degradação de um material polimérico pode ter diferentes aspectos combinados, dependendo da natureza do material e das condições em que são submetidos e até da utilização de produtos que possam prolongar sua aplicação. As formas de iniciação por radiação e por via térmica podem ocorrer em situações independentes e isoladas, enquanto que as de iniciação por esforço mecânico, termo-mecânica e fotoquímica ocorrerão sempre associadas as demais formas de degradação e não isoladamente (CRISTOFOLI, 2012).

#### 2.4.1.2. Fotodegradação

A fotodegradação é o processo de decomposição do material pela ação da luz, o qual muda a estrutura primária do polímero por ocorrência de cisões nas cadeias ou por causar reticulação (CRISTOFOLI, 2012) (BORRELLY, 2002).

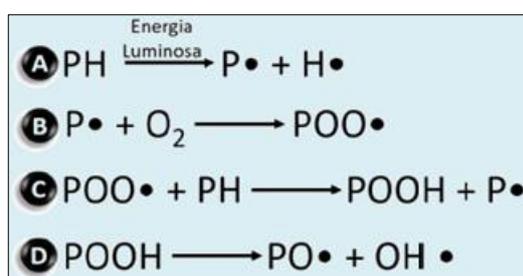
O termo fotodegradação está relacionado a perda de propriedades de um determinado material pelo contato na exposição à luz. A luz é absorvida nas primeiras camadas do polímero contendo regiões amorfas e/ou cristalinas o que resulta em um processo de fotodegradação heterogêneo em um mesmo material. A prevalência de domínios amorfos leva a uma maior permeação de oxigênio pela massa polimérica ao contrário do efeito que ocorre em domínios cristalinos. Portanto a permeação de oxigênio na massa polimérica é totalmente

dependente da morfologia do material (MENA, 2013) (MENA, CACURO, *et al.*, 2020) (BORRELLY, 2002).

As reações de degradação são iniciadas devido à quantidade de energia dos fótons encontrados na região do ultravioleta (UV) serem suficientes para exceder a energia de dissociação de ligações covalentes dos polímeros. A energia de ligação entre C – H pode variar de acordo com o arranjo da ligação do carbono presente na estrutura química do material, sendo que esta energia cresce na seguinte ordem: terciário, secundário e primário. Portanto, ligações entre hidrogênio e átomos de carbono terciário podem ter suas ligações rompidas mais facilmente (CRISTOFOLI, 2012) (BORRELLY, 2002).

O processo de fotodegradação dos polímeros ocorre em várias etapas subsequentes, cujas equações genéricas estão apresentadas na Figura 2-12. A fotodegradação se inicia pela absorção da radiação luminosa por grupos cromóforos presentes na estrutura formando um radical (A), em seguida ocorre a reação entre o radical formado e o oxigênio do ar em contato com o polímero (B). Estas etapas iniciais serão efetivas, ou não, de acordo com as intensidades das interações luminosas e da quantidade de oxigênio em contato com a superfície do polímero. Após a reação do oxigênio com o radical, ocorre a reação de formação do hidroperóxido (C) e ocorrendo em seguida a cisão homolítica da estrutura em radicais alcóxi e hidroxí (D) (MENA, CACURO, *et al.*, 2020) (BORRELLY, 2002).

Figura 2-12 – Conjunto de equações genéricas que representam o processo de fotodegradação.

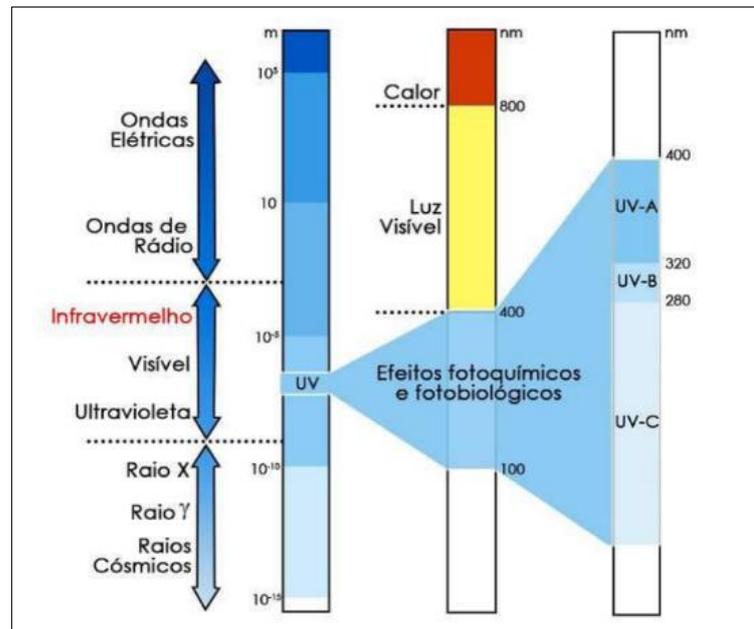


Fonte: (MENA, CACURO, *et al.*, 2020).

A maioria dos polímeros sintéticos é suscetível à degradação iniciada pela luz visível, em torno de 400 a 700 nm de comprimento de onda, e na região do ultravioleta, com comprimentos de onda em torno de 200 a 400 nm (CRISTOFOLI, 2012).

A classificação das faixas energéticas que desencadeiam as reações degradativas é baseada pela absorção de luz nestas faixas de comprimento de onda sendo: UV-A, de 315 a 400 nm, UV-B, de 280 a 315 nm e UV-C, de 200 a 280 nm conforme pode ser observada na figura 2-13 (CRISTOFOLI, 2012).

Figura 2-13 – Regiões do espectro eletromagnético.



Fonte: (CRISTOFOLI, 2012).

A radiação UV-A é a mais comum em nosso cotidiano pois é a prevalecente na radiação solar que alcança a crosta terrestre e por esse motivo é utilizada em laboratórios para simulação de um material exposto a atmosfera. A faixa UV-B é a mais agressiva para polímeros pois possui o maior potencial energético encontrada na nossa atmosfera e crosta terrestre. A radiação UV-B possui energia suficiente para quebrar as ligações químicas das cadeias principais dos polímeros, levando a mecanismos de iniciação responsáveis pela degradação. A radiação UV-C, apesar de ser a mais energética entre todas e consequentemente mais agressiva, a mesma passa por um processo de barreira em nossa atmosfera e evitando assim que essa radiação extremamente prejudicial alcance nosso solo terrestre (CRISTOFOLI, 2012) (BORRELLY, 2002).

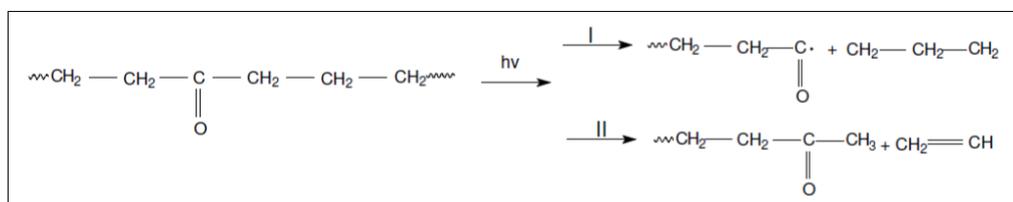
### 2.4.1.3. Degradação fotoquímica

A degradação fotoquímica de materiais poliméricos é uma preocupação frequente no desenvolvimento de materiais que serão expostos a intempéries, tanto para produtos que ficarão expostos durante a sua vida útil, como dos produtos que ficarão expostos ao meio ambiente após a sua vida útil (MENA, CACURO, *et al.*, 2020).

A degradação química pode ser evidenciada por meio da presença de contaminantes, como resíduos de aditivos e/ou impurezas, entre outros diversos tipos de contaminantes. Algumas destas substâncias não são reativas em atmosfera inerte e no escuro, mas quando expostos à luz na presença de oxigênio se tornam eficientes grupos cromóforos. Os cromóforos mais presentes nos polímeros ou em suas contaminações são: C=C conjugadas, anéis aromáticos e C=O (carbonila) sendo esta última com grande potencial cromóforo. Esses grupos originam transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  ou  $n \rightarrow \pi^*$ , respectivamente, e que formam o primeiro estado excitado singlete ( $S_1$ ). O estado excitado tripleto é formado pelo cruzamento intersistema, e é o estado excitado de maior tempo de vida, a partir deste é que ocorrerão as reações fotoquímicas. Portanto esses grupos cromóforos de degradação carbonílicos, são os principais responsáveis pelos processos de cisão de cadeia e cisão de cadeia seguida de reticulação (ARAÚJO, MANO, *et al.*, 2009) (CRISTOFOLI, 2012) (BORRELLY, 2002).

Após a formação dos grupos carbonílicos, os polímeros podem sofrer dois tipos de reações fotoquímicas, chamadas de tipo Norrish I e II conforme demonstrado na Figura 2-14 (ARAÚJO, MANO, *et al.*, 2009).

Figura 2-14 – Representação das reações Norrish tipo I e II.



Fonte: (ARAÚJO, MANO, *et al.*, 2009).

Na reação Norrish tipo I, haverá a formação de radicais livres que na presença de oxigênio tendem a iniciar uma reação oxidativa em cadeia e podem, na ausência de oxigênio, provocar a formação de reticulações. No caso da reação Norrish tipo II, onde ocorre a

formação de uma ligação dupla C=C na extremidade da cadeia, também será favorecida reação de oxidação. Portanto a presença de grupos carbonila na macromolécula transforma a estrutura em um ponto fotoquimicamente instável, pois estes grupos absorvem luz na faixa de comprimentos de onda UV do espectro solar. Mesmo em baixas concentrações, a presença de carbonilas será prejudicial pois elas iniciam processos reativos auto-catalíticos (ARAÚJO, MANO, *et al.*, 2009) (BORRELLY, 2002).

#### **2.4.2. Envelhecimento Acelerado**

Uma definição geral de envelhecimento pode ser referida como qualquer processo degradativo produzido pela interação entre um material e o ambiente em que ele se encontra, com alteração na sua estrutura molecular e de suas propriedades dimensionais, mecânicas, elétricas, químicas ou térmicas (BORRELLY, 2002).

Testes de envelhecimento acelerado e natural são comumente utilizados para auxiliar no estudo do tempo de vida do material. O estudo de envelhecimento acelerado é de grande importância para o desenvolvimento de materiais mais resistentes e da grande diversidade já existente de aditivos fotoestabilizantes que possam fornecer ao polímero um tempo de vida útil mais prolongado, assim como a eficiência e comparação de formulações de determinados componentes do material. Esta técnica de envelhecimento acelerado se torna um grande diferencial para obtenção de resultados em períodos muito mais curtos em relação às mudanças das propriedades mecânicas, trincas, mudança de tonalidade, fragilização, oxidação entre outros fatores (CRISTOFOLI, 2012) (BORRELLY, 2002).

A radiação presente em alguns tipos de câmara de envelhecimento UV, proporciona uma redução das propriedades dos polímeros associadas às condições do uso final reproduzindo os danos provocados pela radiação solar, com consequente diminuição de suas vidas úteis, causando a degradação com cisão de cadeias e formação de radicais livres (CRISTOFOLI, 2012).

O envelhecimento acelerado sob condições controladas pode prever a vida útil de um material polimérico através de uma relação de comparação com os fatores naturais do mesmo material. Fatores como difusão, permeabilidade, pressão, taxa de consumo de oxigênio, espessura do material e presença de aditivos devem ser levados em conta além de muitos outros fatores específicos da aplicação de cada produto (CRISTOFOLI, 2012).

As câmaras de intemperismo funcionam associando a luz UV com condições de umidade. Desta forma é possível simular a luz solar e o orvalho. Os tempos de exposição e os ciclos dependem do tipo de aplicação para cada material a ser ensaiado sendo que, para cada um existem ciclos recomendados de exposição, porém não normalizados em padrões internacionais, visto as grandes alterações de variáveis de uma determinada região para outra em nosso globo terrestre.

No intemperismo natural o raio UV e a condensação geralmente ocorrem de forma separada pois a umidade condensa principalmente à noite e os raios UV estão presentes na luz solar do dia. Portanto a grande maioria dos ensaios usam ciclos alternados para simular as condições de luz e umidade separadamente e assim evitar o sinergismo da união dos dois fatores, o que não tornariam os ensaios próximos da realidade. Nestes ciclos a umidade provoca a tensão mecânica pelo inchamento e contração do material, causados pela flutuação da permeação de água, o que colabora na degradação do polímero pois participa nas reações do polímero como hidrólise da cadeia formando radicais hidroxila e peroxila (CRISTOFOLI, 2012).

Os tipos de lâmpadas utilizadas em câmaras de envelhecimento acelerado determinam a irradiância espectral e, conseqüentemente, o comprimento de onda das radiações que atingem as amostras. Algumas câmaras de teste trabalham com ciclos de condensação e irradiância. A temperatura também é importante neste processo, pois um aumento da temperatura provoca uma aceleração na velocidade das reações (CRISTOFOLI, 2012).

Para polímeros parcialmente cristalinos ou amorfos, a temperatura de transição vítrea é muito importante na mobilidade das cadeias e conseqüentemente na difusão do oxigênio do ambiente nos contatos superficiais (CRISTOFOLI, 2012).



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. MATERIAIS

O PS utilizado neste trabalho foi o CBE U249S (poliestireno cristal) da empresa Companhia Brasileira de Estireno (CBE) fornecido pela empresa LS Indústria e Comercio de Auto Peças Ltda. – EPP com utilização indicada para moldagens de injeção, com índice de fluidez 17,9 g/10min (200°C / 5 Kg – ASTM D1238), Vicat B de 90,6°C (50N / 50°C/h – ASTM D1525), densidade de 1,047 g/mL e massa molar (Mw) de 280.000 g/mol conforme laudo técnico fornecido pelo fabricante, sendo este material o escolhido como matriz para o processamento da mistura com os taninos vegetais.

As amostras de tanino vegetal da acácia negra (*Acacia mearnsii* de Wild) da marca WEIBULL AQ, na forma de pó aniônico de coloração bege e higroscópico, foram fornecidas pela empresa Tanac S.A. com pH médio de 5,0 (em solução aquosa 20% p/v), pureza maior que 93,5% e densidade de 1,47 g.L<sup>-1</sup> conforme ficha técnica disponibilizado pelo fabricante.

O reagente empregado durante o processo de preparação dos filmes poliméricos aditivados foi o tetrahidrofurano (THF), da marca Synth.

#### 3.2. PREPARAÇÃO DOS FILMES DE TANINO / POLIESTIRENO

Os filmes foram confeccionados pelo processo de evaporação de solvente (*casting*) classificados em: PS puro; PS com 1% em massa de tanino; PS com 2% em massa de tanino; PS com 3% de tanino e PS com 5% em massa de tanino.

Utilizado o solvente tetrahidrofurano (THF) para solubilizar o poliestireno (PS) e o tanino para cada amostra em separado conforme classificação mencionada acima, obtendo-se soluções proporcionais de concentrações 1g de sólido / 10 ml de THF em quantidades suficientes para a obtenção dos devidos filmes. Tais misturas foram preparadas em um becker de 150 ml e permaneceram dentro de uma capela sob agitação mecânica/magnética de 150 a 300 rpm por 1,5 horas (uma hora e meia) para o PS puro e de 2 a 3 horas para PS + tanino e, em seguida, despejadas em placas de petri tampadas com outras placas de Petri conforme figura 3-1. As amostras moldadas permaneceram tampadas por uma (01) semana para evitar a evaporação rápida do solvente, evitando assim, a formação em excesso de bolhas nos filmes.

Figura 3-1 – Placas de Petri com solução de PS para evaporação

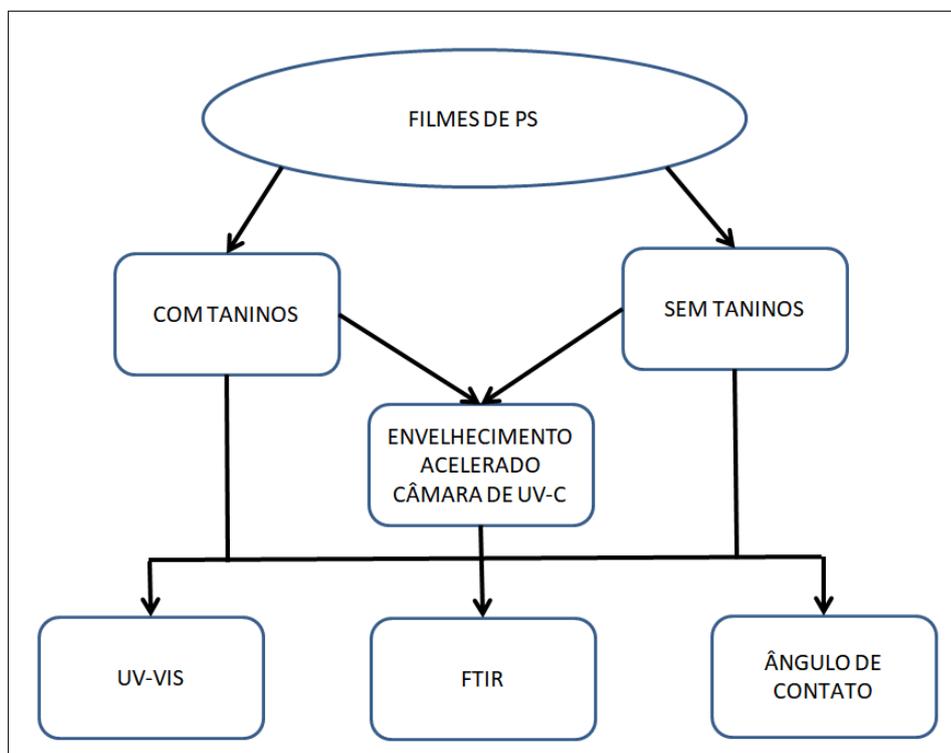


Fonte: O autor

### 3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Na Figura 3-2 está apresentado o fluxograma com as etapas de testes e técnicas de avaliação utilizadas para as caracterizações dos filmes poliméricos ensaiados.

Figura 3-2 – Fluxograma das etapas de testes dos filmes poliméricos.



Fonte: O autor.

Os filmes de PS preparados foram submetidos ao ensaio de fotodegradação, e os resultados, durante o ensaio e após três semanas de envelhecimento acelerado por UV-C, foram avaliados nas possíveis alterações ocorridas em suas propriedades químicas e físicas. Os detalhes das metodologias utilizados nos filmes com exposição ao UV estão descritas no item 3.4 deste trabalho.

Um fator relevante para os taninos em específico é que eles são de fontes comerciais e por isso a extração e o tratamento destes materiais são relativamente mecanizados ocorrendo alterações em suas cadeias moleculares, e por se tratar de um material de origem biológica, são realizadas mudanças em sua estrutura para a devida comercialização (tempo de validade) com a inserção de alguns outros grupos funcionais na sua estrutura molecular e que, mesmo que em pequenas concentrações, podem influenciar nos resultados das caracterizações e por este motivo, além dos dados disponibilizados pela ficha técnica do fabricante, os taninos também passaram por alguns ensaios internos de caracterização para confirmação das propriedades e características específicas das amostras fornecidas.

Os ensaios de caracterização realizados especificamente para os taninos puros foram: GPC, FTIR-ATR, TGA e teor de umidade estando os mesmos descritos nos subitens abaixo.

Com relação ao PS cristal, este por se tratar de um produto tradicional de mercado e com menores restrições em relação às variações de suas propriedades e características, foram mantidos e considerados os dados disponibilizados pelo laudo fornecido pelo fabricante conforme descritos no item 3.1 deste trabalho.

### **3.3.1. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)**

Para proceder com as determinações das massas molares no cromatógrafo, primeiramente amostras de 3 a 5 mg de taninos foram dissolvidas em 10 mL de tetrahidrofurano. As separações cromatográficas foram feitas em um cromatógrafo da marca Agilent Technologies modelo 1260 Infinity II Quaternary System, equipado com uma bomba isocrática modelo G7110B, um termostato multicoluna modelo G7116A, um detector de índice de refração (RID) modelo G7162A e um injetor manual. Equipamento situado no laboratório de materiais lignocelulósicos da UFSCar – Campus Sorocaba.

Amostras de 100  $\mu$ L foram injetadas numa coluna de permeação em gel GPC/SEC da marca Agilent Technologies, modelo PLgel 10 $\mu$ m 103Å. Utilizou-se tetrahidrofurano como fase móvel, à taxa de fluxo de 1 mL/min.

Os resultados obtidos foram analisados com o auxílio do programa Agilent SEC Software, fornecido pela Agilent Technologies, obtendo-se o MN (massa molar média numérica), o MW (massa molar média por peso) e a PD (polidispersidade).

### **3.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA)**

As análises termogravimétricas do tanino vegetal bruto foram realizadas, em duplicata, utilizando-se um equipamento Pyris TGA do fabricante Perkin Elmer situado no laboratório de materiais lignocelulósicos da UFSCar – Campus Sorocaba.

As amostras, com massa aproximada de 7 mg, foram colocadas em panelas de platina e aquecidas de 25 a 800°C com razão de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 20 mL/min. Este ensaio foi realizado em duplicata.

### **3.3.3. Teste de Teor de Umidade**

O ensaio de teor de umidade foi realizado, em triplicata, com o auxílio de um analisador de umidade modelo MX-50 da marca A&D Company Limited localizado no laboratório de materiais lignocelulósicos da UFSCar – Campus Sorocaba.

Foram pesados aproximadamente 10g de tanino vegetal e deixados em aquecimento até o ponto de equilíbrio da perda de massa na temperatura de 105°C para coleta do resultado obtido.

O objetivo deste teste foi de avaliar o grau de absorção de água do tanino vegetal puro comparando o resultado deste ensaio de teor de umidade com os obtidos nos ensaios de TGA e a possível influência desta característica nos ensaios de ângulo de contato das amostras poliméricas, além da utilização do equipamento para prévia desumidificação do material para os preparativos dos demais ensaios e nos preparos das amostras.

### **3.3.4. Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) com refletância total atenuada (ATR)**

#### 3.3.4.1. Espectroscopia na região do infravermelho do tanino vegetal

Os espectros foram obtidos com o auxílio de um espectrofotômetro Nicolet IR 200 FT-IR no modo de absorvância utilizando-se como parâmetros de testes a resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , acumulações de 48 varreduras e faixa de leitura de  $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ . Equipamento localizado no laboratório multiusuário da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Campus Sorocaba – SP.

Para fins de identificação, os espectros obtidos foram comparados com literaturas análogas. Associada a este ensaio foi também utilizada a técnica de refletância total atenuada (ATR) que possui uma melhor sensibilidade restringida a superfície do polímero e com isso fornecendo resultados mais confiáveis e precisos.

A finalidade do uso desta caracterização tem como objetivo principal a avaliação na comparação de espectros entre o tanino vegetal puro com as amostras poliméricas de poliestireno aditivadas com este produto e verificar, assim, a existência ou não, de interferências nos espectros obtidos, visto que ambos possuem estruturas moleculares semelhantes.

#### 3.3.4.2. Espectroscopia na região do infravermelho dos filmes poliméricos aditivados

Os espectros na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) das amostras fotodegradadas e de controle, sem exposição ao UV, foram estudadas em um espectrofotômetro Nicolet IR 200 FT-IR, com uma resolução nominal de  $4\text{ cm}^{-1}$  e número de onda de  $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$  (infravermelho médio – MIR), utilizando 48 varreduras no modo de ensaio de absorção, uma vez que, este modo provê informações da formação de grupos funcionais de todo o polímero. Associada a este ensaio foi também utilizada a técnica de refletância total atenuada (ATR) que possui uma melhor sensibilidade restringida a superfície do polímero e com isso fornecendo resultados mais confiáveis e precisos, uma vez que a incidência de radiação do UV é mais intensificada na superfície exposta do material.

Equipamento localizado no laboratório multiusuário da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Campus Sorocaba – SP.

Neste trabalho a utilização do FTIR propõe um acompanhamento de estudo para a degradação fotoquímica das amostras poliméricas de poliestireno aditivadas com taninos vegetais, por meio da exposição do material à luz UV do tipo “C”, em distintos intervalos de tempo (01, 02 e 03 semanas ou 168, 336 e 504 horas aproximadamente). Foram avaliadas as alterações dos grupos químicos associados à fotodegradação usando como parâmetros a absorção de carbonila ocorrida no envelhecimento das amostras, e comparando estas absorções em função do tempo de degradação e através da comparação entre as áreas das bandas de interesse, para determinar a quantidade relativa das alterações entre os grupos químicos estudados, neste caso, a carbonila (C=O).

### **3.3.5. Medição do Ângulo de Contato dos filmes poliméricos**

A relação de mudança no caráter de natureza hidrofílica / hidrofóbica das amostras poliméricas de PS puro e aditivadas com taninos, antes e após o envelhecimento acelerado por UV, foram avaliadas à temperatura ambiente aproximada de 24°C, medindo o ângulo de contato de uma pequena quantidade de uma gota de água (ca. 2 µL) deionizada depositadas sobre o substrato, usando um equipamento goniômetro localizado no laboratório multiusuário da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Campus Sorocaba - SP da marca Ramé-Hart, modelo 250 Standart equipado com seu respectivo software de captura de imagem digital e análise do perfil da gota em seu respectivo ângulo de contato que foram obtidas imediatamente após a deposição das gotas em 2 (dois) locais distintos nas superfícies dos filmes.

O ângulo formado entre a superfície e a tangente à gota, foi medida 10 vezes para cada gota e calculada a média para cada amostra polimérica que foram previamente fixadas em uma base de vidro.

As medidas de ângulo de contato foram realizadas na superfície dos filmes em que ocorreu a incidência da exposição da radiação UV.

### **3.3.6. Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível (UV-Vis)**

As amostras de poliestireno aditivadas com taninos e envelhecidas por fotodegradação UV foram analisadas utilizando o espectrofotômetro UV-VIS-NIR 3600 Plus, do fabricante Shimadzu, em tiras retangulares de 1,0 x 3,0 cm e fixadas no porta amostra do equipamento com auxílio de um prendedor de pressão. Os espectros foram obtidos na faixa de 200-400 nm

utilizando o software UV Probe. As amostras foram analisadas nos modos de absorbância. Equipamento localizado no laboratório multiusuário da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Campus Sorocaba – SP.

Uma amostra de poliestireno sem tanino e sem envelhecimento foi utilizada como branco para a medida das demais amostras, visando destacar apenas as absorções características do tanino e as modificações geradas pelo envelhecimento das amostras que passaram por esse tratamento.

### 3.4. ENSAIO DE ENVELHECIMENTO ACELERADO EM CÂMARA DE UV

As amostras poliméricas confeccionadas e aditivadas, assim como a matriz sem aditivação, foram tratadas com altos níveis de luz ultravioleta para determinar a degradação do material sob exposição de luz UV de alta intensidade (UV tipo “C”) que contempla a faixa de 100 a 280 nm. Essa faixa do ultravioleta foi escolhida por ser a mais energética e assim adiantar o envelhecimento das amostras em um menor tempo de teste.

Para realizar a exposição das amostras à luz UV, foi utilizada uma câmara de fotodegradação do tipo *labmade* localizado no laboratório multiusuário da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Campus Sorocaba – SP, conforme figura 3-3.

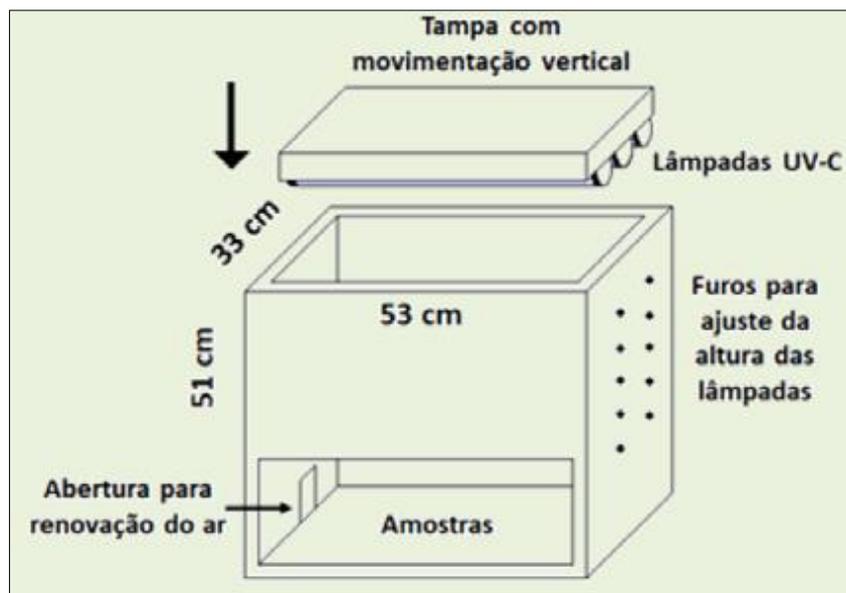
Figura 3-3 – Equipamento de fotodegradação UV utilizado no experimento de envelhecimento acelerado.



Fonte: O autor.

No equipamento utilizado, sua lateral possui uma abertura com uma ventoinha acoplada com a função de renovar a atmosfera interna do equipamento. Essa renovação é importante para o controle das variáveis do experimento, por dois motivos: 1) Em presença de radiação UV, o gás oxigênio ( $O_2$ ) entra em equilíbrio com a formação de ozônio ( $O_3$ ) que também atua como oxidante. Para que a degradação seja predominantemente produto da reação do gás oxigênio com o polímero exposto à radiação UV, sem a participação significativa do gás ozônio, a ventoinha precisa ser utilizada; 2) O ozônio absorve na faixa do ultravioleta, o que pode diminuir a incidência de radiação UV na superfície do polímero (MENA, CACURO, *et al.*, 2020).

Figura 3-4 – Representação esquemática da câmara de fotodegradação contendo as principais dimensões do gabinete.



Fonte: (MENA, CACURO, *et al.*, 2020).

A Figura 3-4 traz as dimensões e geometria do equipamento utilizado. Nas paredes laterais também há furos menores por onde passam parafusos que apoiam a tampa com lâmpadas, permitindo assim o ajuste em diferentes distâncias entre as amostras e as lâmpadas que podem ser variadas de acordo com a necessidade e a potência das lâmpadas utilizadas (as dimensões das lâmpadas variam com a potência e com a faixa de comprimento de onda emitida) (MENA, CACURO, *et al.*, 2020).

Para este experimento as amostras foram acomodadas no interior da câmara conforme ilustrado na figura 3-5 a uma distância de 20 cm entre a base do equipamento e as lâmpadas UV-C e, alinhadas paralelamente com os comprimentos das lâmpadas para um ensaio uniforme durante a radiação luminosa.

Figura 3-5 – Acomodação das amostras na câmara de UV.



Fonte: O autor

Neste modelo de câmara a energia incidente é maior na região logo abaixo do meio da lâmpada e menor nas extremidades e por esse motivo o alinhamento e paralelismo das amostras se tornam importantes para a uniformidade da fotodegradação. Ainda neste aspecto de uniformidade, a parte interna da câmara foi forrada com folhas de papel alumínio para melhorar, por reflexão, a energia incidente nas amostras poliméricas vindas das extremidades das lâmpadas. As lâmpadas utilizadas foram do tipo fluorescentes, germicidas, de 15 W de potência, com emissão máxima no comprimento de onda de 254 nm, energia incidente de  $610 \pm 10 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Essa faixa do ultravioleta foi escolhida por ser a mais energética e assim acelerar o envelhecimento das amostras em um menor tempo de teste (MENA, CACURO, *et al.*, 2020).

A pressão, temperatura e altura entre as lâmpadas e amostras não foram alterados durante o processo de exposição dos materiais na câmara, uma vez que esses testes tiveram o objetivo específico de estudar a eficiência da propriedade antioxidante do tanino na matriz polimérica contra os efeitos da radiação UV, na tentativa de evitar ao máximo possíveis alterações e assim minimizar as interferências nas comparações dos resultados dos ensaios posteriores.

Foram ensaiadas o total de 15 amostras em placas de Petri devidamente identificadas entre PS puro e aditivados com teores variados de taninos vegetais sendo elas: 1%; 2%; 3% e

5%. Estes teores de aditivação foram baseados em artigos similares com aplicações de incorporações de substâncias lignocelulósicos para produção de filmes poliméricos, cujas concentrações variavam em até 8% em massa de aditivos (CAMPAGNER, MORIS, *et al.*, 2014).

Foram realizados intervalos de exposição em câmara de envelhecimento UV-C distintos, sendo: 1, 2 e 3 semanas (aproximadamente 168, 336 e 504 horas). A cada ciclo semanal foram retiradas amostras para os devidos ensaios (5 placas de petri a cada semana).

Este período de exposição foi escolhido para uma melhor adaptação programada para um acompanhamento semanal do ensaio e também na tentativa de uma melhor uniformidade dos resultados a serem coletados, visto que até o momento não há normas específicas para padronização de tempos de exposição para simulações de exposição UV-C em filmes poliméricos aditivados e sendo assim utilizados padrões de tempos de exposição próximos de outras literaturas (MENA, CACURO, *et al.*, 2020) (CCDM DEMA UFSCAR, 2020).

As espessuras das amostras dos filmes poliméricos seguiram um padrão de 0,14 a 0,15 mm.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do estudo das preparações dos filmes poliméricos, caracterizações dos taninos vegetais e da fotodegradação dos filmes de PS puro e aditivados com taninos, com e sem exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV, estão apresentados nos subitens a seguir, levando-se em consideração as características químicas e físicas dos filmes de acordo com a sua composição de aditivação.

### 4.1. PREPARAÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS

Os filmes poliméricos foram desenformados das placas de Petri após 01 semana de repouso para evaporação do solvente. Em análise visual as amostras de PS puro ficaram homogêneas e com poucas bolhas demonstrando uma boa eficiência da metodologia utilizada conforme ilustra a figura 4-1 abaixo.

Figura 4-1 – Filmes de PS após secagem do solvente.



Fonte: O autor.

Para os filmes de PS aditivados com tanino, as amostras com teores de taninos de 1% e 2%, ilustradas pela figura 4-2, apresentaram-se homogêneas e sem bolhas mas com uma tonalidade mais opaca e levemente tendentes ao tom de bege-avermelhado em função da adição do tanino que possui estas características em sua cor natural.

As amostras com 3% e 5% de taninos apresentaram aspecto com um pouco mais de manchas ao longo da área do filme demonstrando uma homogeneização aparentemente inferior em relação às amostras com menores teores, conforme ilustrada na figura 4-3, e com tonalidades de cor um pouco mais intensificadas em relação às características visuais das demais amostras com menores teores de taninos.

Figura 4-2 – Filmes de PS com adição de 1% de tanino (A) e com 2% de tanino (B).



Fonte: O autor.

Figura 4-3 – Filmes de PS com adição de 3% de tanino (C) e com 5% de tanino (D).



Fonte: O autor.

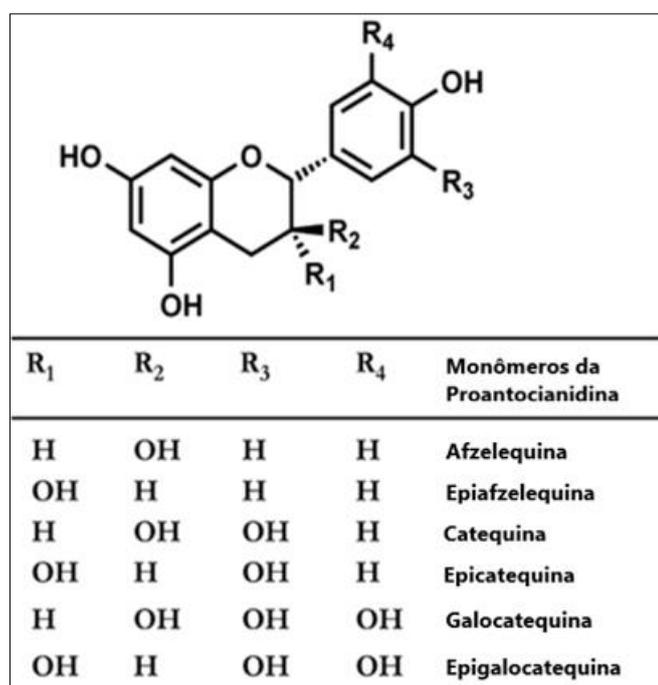
Apesar das manchas e das variações de tonalidades apresentadas nos filmes, os mesmos foram submetidos ao ensaio de fotodegradação, sendo possível assim avaliar e validar a metodologia “*casting*” utilizada caso não apresentassem divergências significativas nos demais ensaios após a exposição à radiação UV na câmara de envelhecimento acelerado.

## 4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

### 4.2.1. Caracterização do tanino

As caracterizações realizadas das amostras de taninos vegetais demonstraram uma consistência nas informações confirmando, em seus resultados, as principais características dos grupos tânicos de base proantocianidina.

Figura 4-4 – Proantocianidina e seus possíveis radicais.



Fonte: (SILVA, 2020).

As proantocianidinas são estruturas químicas de taninos do tipo condensados ricos em grupos catequínicos cujas variações baseiam-se na disposição molecular de seus radicais conforme ilustra a figura 4-4. Tais estruturas químicas da proantocianidina estão fortemente presentes nos taninos extraídos da espécie acácia negra conforme informado pelo “*datasheet*” do fabricante do produto fornecido.

Foram realizados ensaios de termogravimetria (TGA); cromatografia de permeação em gel (GPC), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) e teor de umidade conforme demonstrados a seguir.

#### 4.2.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e refletância total atenuada (ATR)

A Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR em inglês), é uma técnica espectroscópica vibracional, onde um feixe na região do infravermelho é incidido na amostra de interesse. O equipamento de FTIR trabalha em diferentes espectros dentro da região do infravermelho, podendo ser classificado em três grupos: Infravermelho próximo (NIR sigla do inglês), com um número de onda ( $\nu$ ) de 12.800 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ; Infravermelho médio (MIR sigla em inglês), com um número de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ; Infravermelho distante (FIR sigla do inglês), com um número de onda de 400 a 10  $\text{cm}^{-1}$  (MENA, CACURO, *et al.*, 2020).

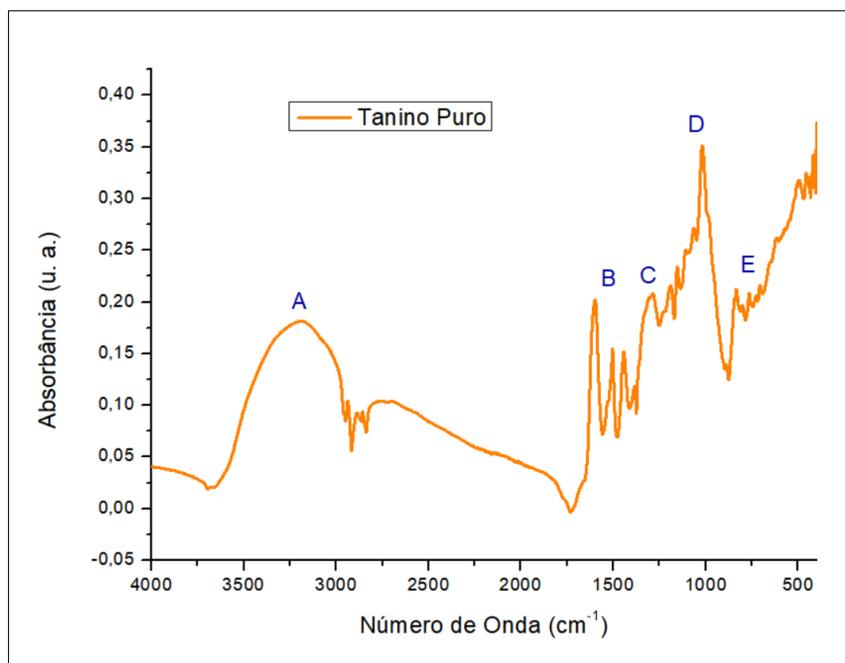
Alguns equipamentos abrangem todos os espectros dentro da região do infravermelho, no entanto, em sua maioria os equipamentos abrangem apenas um espectro específico (MENA, CACURO, *et al.*, 2020).

Na técnica, o feixe é incidido na amostra e pode causar uma vibração rotacional ou translacional nas ligações químicas entre os elementos presentes na composição do material. Cada ligação química vibra em uma frequência específica característica, sendo possível caracterizar o material com essa técnica. Depois de incidido sobre a amostra, o feixe é lido por um receptor. De acordo com a transmissão ou absorção e medida da intensidade e forma dessa interação, é possível investigar os grupos químicos presentes nas amostras através dos espectros obtidos para materiais diversos, inclusive polímeros como o caso deste experimento (MENA, CACURO, *et al.*, 2020).

A vantagem do uso da espectroscopia no infravermelho é o fato de ser uma técnica rápida, que necessita de pequena quantidade de amostra, não é destrutiva e possui alta seletividade (CAMARGO, 2009).

No espectro apresentado na figura 4-5 foi possível identificar as principais bandas dos grupos característicos da família das proantocianidinas catequínicas.

Figura 4-5 – Espectro de FTIR do tanino vegetal puro.



Fonte: O autor.

Conforme figura 4-5, pode ser verificada a deformação axial do grupo O–H juntamente com as deformações axiais dos C–H aromáticos na faixa de 3400-3100  $\text{cm}^{-1}$  (A); deformação axial C=C do anel aromático em 1600-1450  $\text{cm}^{-1}$  (B); deformação axial assimétrica de C–O–C em 1280  $\text{cm}^{-1}$  (C); deformação angular de O–H e deformação axial de C–O em 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$  (D) e deformação angular fora do plano de C–H aromático de 850-600  $\text{cm}^{-1}$  (E). Os dados obtidos neste ensaio assemelham-se aos resultados obtidos por (VERZA, 2006) (DEGUCHI, 2014) ao caracterizar a substância catequina com esta técnica com a diferença de terem usadas pastilhas KBr e no modo de transmitância.

Importante ressaltar o resultado desta caracterização pois o espectro da figura 4-5 apresentado demonstra a similaridade dos grupos funcionais do tanino vegetal em relação à matriz polimérica de poliestireno, na qual foi adicionada, e que serão melhor discutidas nos espectros de FTIR dos filmes aditivados ao longo do trabalho.

#### 4.2.1.2. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A cromatografia de permeação em gel (GPC) é o método mais utilizado para determinar as massas molares dos taninos, cujas propriedades com influências em sua processabilidade e aplicações, estão diretamente relacionadas com as massas molares específicas.

A cromatografia de permeação em gel é um meio de separação de componentes individuais de uma amostra complexa, como o caso dos taninos vegetais, e por esse motivo, entre as diferentes técnicas cromatográficas, essa é, em geral, a mais amplamente utilizada na análise dos taninos devido a sua praticidade e rapidez nos ensaios. A solução da amostra permeia através dos poros de um material em gel, com seleção das moléculas da amostra, de acordo com seus volumes hidrodinâmicos (tamanhos efetivos na solução). Geralmente, a cromatografia de permeação em gel é executada com polímeros não polares e solventes orgânicos. A separação cromatográfica depende, exclusivamente, do tamanho molecular do polímero, sem influência de outros fenômenos, como adsorção, partição ou troca de íon e por isso tornando-se apropriado para o estudo da massa molar média das moléculas dos taninos vegetais (CARNEIRO, VITAL, *et al.*, 2010).

Na Tabela 4-1 estão apresentada a massa molar média numérica (Mn), massa molar média por peso (Mw) e a polidispersidade (PD) do tanino vegetal comercial de acácia-negra obtidas no ensaio cromatográfico e analisados pelo software Agilent SEC versão 2.1.9.34851.

Tabela 4-1 – Massa molar média numérica (Mn), massa molar média por peso (Mw) e polidispersidade (DP=Mw/Mn) dos taninos (em gramas/mol).

Tanino	MW	MN	PD
Acácia Negra (Comercial)	311	77	4,04

Fonte: o Autor.

De acordo com o resultado obtido foi possível observar que as massas molares da amostra coincidem com o da família flavonóide do tipo catequínicos dos taninos vegetais cuja massa molar (Mw) em literatura informa valores aproximados de 290 a 330 g/mol. Outro fator característico dos grupos catequínicos, também indicado por outros autores (ISAZA, 2007) (VERZA, 2006) (BEZERRA, 2012), foi a identificação dos grupos funcionais da catequina no

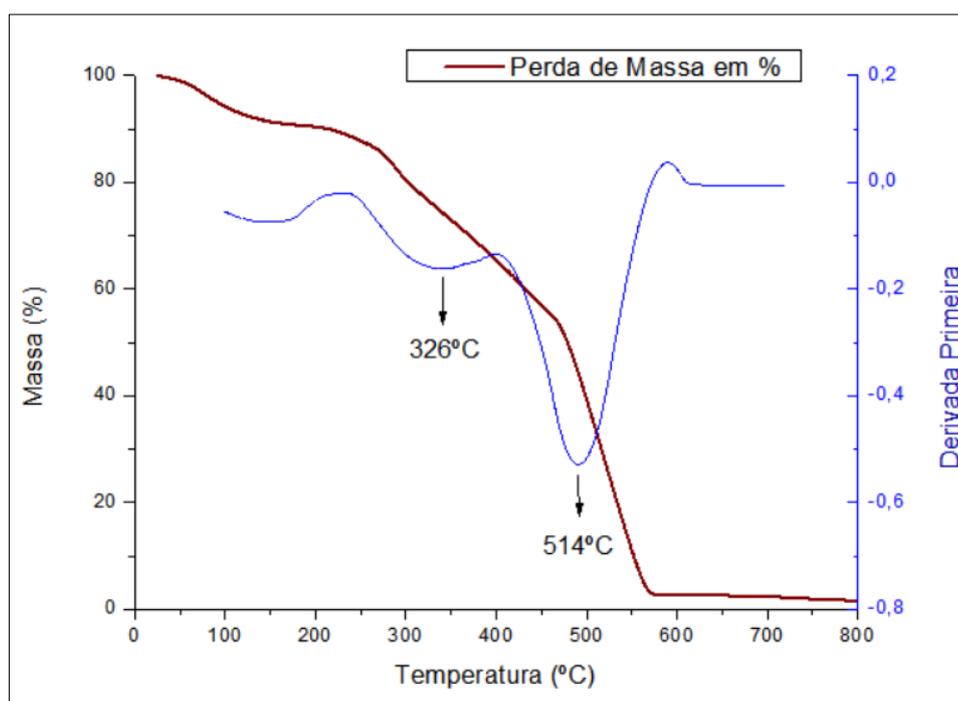
comprimento de onda aproximado de 280 nm do detector de UV acoplado ao cromatógrafo e evidenciado pelo software do equipamento.

Este resultado demonstra que este tanino vegetal em específico possui uma massa molar baixa em relação a grande diversidade de taninos existentes na natureza. Isso pode ser justificado pelo fato destas amostras serem de taninos de origem comercial, ou seja, que passaram por vários processamentos industriais ocasionando redução em suas cadeias moleculares. Assim como a massa molar, a polidispersidade também poderá ser justificada por essas alterações de tamanho de cadeias também associadas com uma alta heterogeneidade já originada pela extração do tanino em nossa flora de recursos da acácia negra (CARNEIRO, VITAL, *et al.*, 2010).

#### 4.2.1.3. Termogravimetria (TGA)

As curvas termogravimétricas (TG) e suas derivadas (dTG) apresentadas na figura 4-6 mostram as perdas de massa em função da temperatura. A derivada (dTG) é representada por picos decrescentes cujas áreas são proporcionais à perda de massa original, permitindo assim uma visualização mais precisa dos pontos térmicos de decomposição.

Figura 4-6 – Curvas TG e dTG do tanino vegetal.



Fonte: O autor.

Na região próxima dos 100°C a perda de massa da amostra relaciona-se à água presa na estrutura altamente hidrofílica do tanino, que possui uma grande extensão de grupos OH. De acordo com este primeiro evento demonstrado na curva, o teor de umidade determinado para as amostras em duplicata foi de 9,31% em um ensaio e de 9,42% no segundo ensaio obtendo-se uma média de 9,36% em massa. Este resultado obtido apresenta uma regularidade nas literaturas existentes que informam uma variação normal de 8% a 14% para os produtos a base de taninos em geral e portanto resultando em dados compatíveis (RAMIRES, 2010) (VERZA, 2006).

No decorrer do ensaio, é possível observar que a amostra de tanino apresentou uma estabilidade térmica até a região próxima dos 250°C sem variações significativas de perdas de massa e que, somente após esta temperatura, é que se inicia o primeiro ponto de variação de massa observada pela curva de derivada primeira. Visto isso pode-se realizar uma analogia de que o material poderá ser utilizado até este parâmetro nos processos de aplicação comerciais / industriais sem preocupações em relação as suas propriedades térmicas.

A partir dos 250°C inicia-se um evento de pico intenso em torno dos 326°C na curva de dTG das amostras, podendo ser responsável pelas quebras das ligações simples de C–H, C–O, C–C, além da desidratação, descarboxilação e descarbonilação (RAMIRES, 2010).

Após os 450°C e, com pico intenso na dTG em torno dos 514°C, ocorre um processo acentuado de perda gravimétrica referente a decomposição do grande índice de anéis aromáticos presentes na estrutura molecular do tanino. Os anéis aromáticos possuem uma maior estabilidade térmica e necessitam de uma maior energia de ativação para decomposição e, por este motivo, são os últimos componentes a apresentarem a perda de massa. Ao iniciar esta decomposição ocorre a ruptura das ligações C–C com uma liberação de água, CO e CO<sub>2</sub> além de rearranjos estruturais (RAMIRES, 2010) (ALESI, 2019).

A alta intensidade deste evento demonstrada pela curva dTG indica que essa estrutura remanescente de aromáticos foi decomposta de forma constante até sua finalização. Isto pode ter ocorrido devido a esta estrutura já possuir uma baixa massa molar, visto que a decomposição deste evento em alguns materiais lignocelulósicos de estrutura semelhante ocorrem de forma gradual, ou seja, primeiro passam de estruturas moleculares maiores para menores e depois para o final da decomposição. Esta ocorrência possivelmente possa ser explicada pelo fato do tanino vegetal utilizado no estudo ser de origem comercial, em que o

material passa por muitos processamentos industriais, acarretando uma baixa massa molar e que pode ser demonstrado pelos resultados dos ensaios de GPC (RAMIRES, 2010) (ALESI, 2019).

Acima dos 600°C restaram apenas os sais minerais e impurezas da carbonização dos produtos degradados às cinzas com teor residual próximo do 1% em massa em ambos os ensaios.

#### 4.2.1.4. Teste Teor de Umidade

A desumidificação do tanino, assim como uma etapa utilizada em qualquer outro polímero a ser processado, foi realizada antes de sua utilização nas etapas de preparo das amostras e também para os devidos ensaios de caracterização. Contudo ao utilizar o equipamento analisador de umidade também foi possível realizar uma comparação do teor de umidade encontrada no tanino com os resultados obtidos pelos ensaios de TGA.

Figura 4-7 – Teste do teor de umidade do tanino puro.



Fonte: O autor.

Conforme verificado, na figura 4-7, foram obtidos resultados diretos dos valores de umidade conforme detalhados na tabela 4-2 abaixo.

Tabela 4-2 – Resultados dos valores de umidade do tanino vegetal puro.

Ensaio	Valores Obtidos (%)
1ª Amostra	10,8
2ª Amostra	11,4
3ª Amostra	11,5
Média Obtida com CV	11,2 ± 0,4

Fonte: O Autor.

A média dos resultados dos testes foi de 11,2% conforme demonstrado na tabela 4-2. Este valor, apesar de um pouco divergente em relação à média de 9,36% obtida pelos ensaios de TGA, pode ser justificado pela diferença da umidade relativa do ar entre os períodos de intervalos dos ensaios. O ensaio de TGA foi realizado em um período de forte estiagem e com baixa umidade relativa do ar. O teste de teor de umidade foi realizado em um período de semana chuvosa de alta umidade relativa do ar.

Independente dos fatores climáticos, em ambos os ensaios os valores obtidos encontram-se dentro da normalidade conforme apontada em literaturas similares (RAMIRES, 2010) (VERZA, 2006). Importante ressaltar que estes resultados e observações reforçam as características hidrofílicas do tanino vegetal conforme evidenciadas nos testes de ângulos de contato realizados após os ensaios de envelhecimento acelerado e descritos no item 4.3.4. deste trabalho.

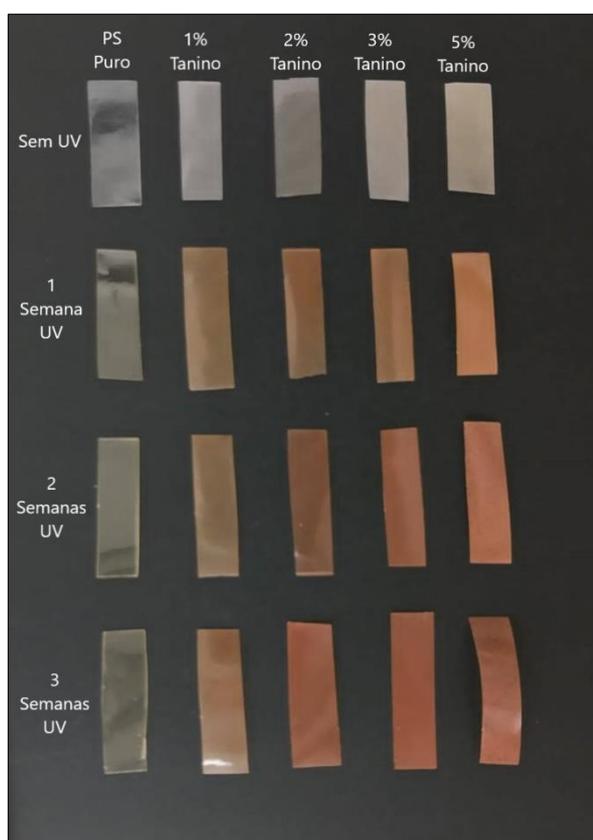
#### 4.3. ENSAIO DE ENVELHECIMENTO ACELERADO

Os filmes foram colocados dentro de uma câmara de fotodegradação UV-C por intervalos de até 3 semanas (500 horas aproximadas), contudo alguns filmes foram retirados em diferentes intervalos de tempo (semanalmente ou 168 horas aproximadas), devidamente planejados e registrados, para análise de acompanhamento da degradação auxiliada pela técnica de FTIR-ATR.

### 4.3.1. Avaliação dos filmes poliméricos com e sem exposição ao UV

As placas de petri com as amostras ensaiadas foram retiradas semanalmente da câmara de envelhecimento acelerado UV nas quantidades exatas conformes identificações e períodos pré-programados de fotodegradação e acomodadas em local específico para posteriores avaliações.

Figura 4-8 – Comparativo visual das amostras com e sem exposição ao UV. Da esquerda para direita relativo ao aumento da concentração de tanino vegetal. De cima para baixo relativo ao aumento da exposição de UV.



Fonte: O autor.

Visualmente foi possível verificar as diferenças entre as tonalidades das amostras de acordo com o tempo de exposição ao UV e das concentrações de taninos vegetais conforme figura 4-8. De acordo com o já mencionado anteriormente no item 4.1 em que, com o aumento da adição de tanino, já se intensificava a tonalidade das amostras, após o envelhecimento acelerado a tonalidade ficou com maior tendência para o avermelhado conforme o aumento do tempo de exposição ao UV e do aumento da concentração de tanino.

Além da análise visual, as amostras fotodegradadas também passaram por avaliações nos métodos de caracterizações do tipo FTIR-ATR e UV-Vis para verificação do grau de proteção antioxidante ocorrido, além dos testes de ângulo de contato para estudo de possíveis alterações do comportamento superficial dos materiais em relação à absorção de água, visto que literaturas informam o aumento hidrofílico da superfície de filmes poliméricos em geral após os ensaios de fotodegradação. Todos estes métodos permitiram obter importantes informações das amostras estudadas conforme descritos a seguir.

#### **4.3.2. Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis)**

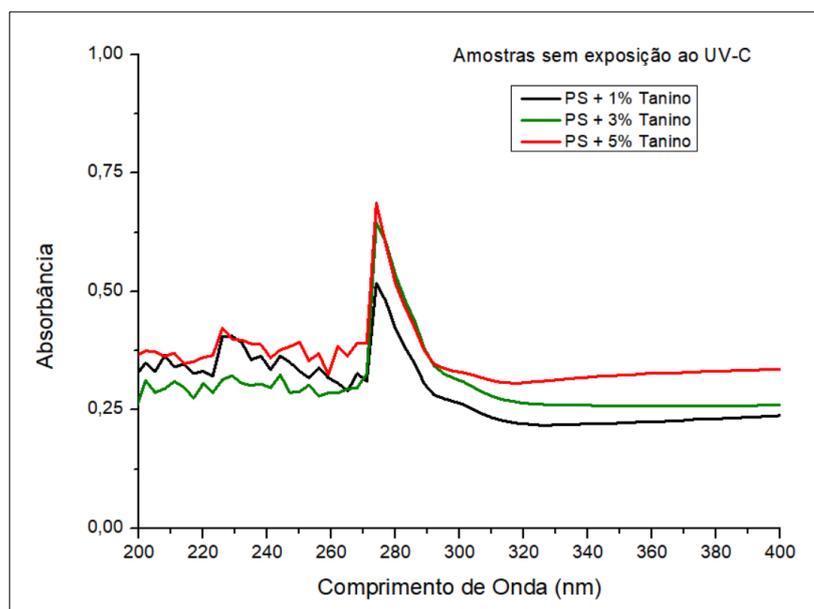
Os filmes de PS com taninos, após a exposição ao envelhecimento acelerado, foram avaliados por espectroscopia de ultravioleta-visível quanto ao comprimento de onda de absorção máxima conferido pelo tanino ao polímero.

Esta técnica de espectroscopia na região do ultravioleta visível pode ser utilizada para a detecção de substâncias formadas nas amostras durante o período de exposição à fotodegradação e que absorvem a radiação UV nesta faixa de comprimento de onda, principalmente em relação à formação de cor, grupos carbonilas, anéis aromáticos ou duplas ligações C=C (CRISTOFOLI, 2012). A técnica de espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis) é muito utilizada devido a sua rapidez de respostas, baixo custo operacional e elevada confiabilidade de resultados.

Na avaliação dos espectros foi possível verificar a presença das concentrações de taninos presente no polímero, e de forma proporcional em suas quantidades, além de indicar a extensão do processo de degradação, cujas absorções máximas ocorreram no comprimento de onda aproximada de 280nm.

Nos ensaios realizados nas amostras de PS puro não foi possível constatar o aparecimento de bandas de absorção, nem mesmo por grupos cromóforos (como C=O por exemplo) em comprimentos de onda na região do ultravioleta (200 a 400 nm) conforme também observado por (DEGUCHI, 2014) (CRISTOFOLI, 2012) em seus experimentos semelhantes e por este motivo os resultados dos espectros das amostras de PS foram utilizadas como linha de base (“*baseline*”) para avaliação comparativa dos demais espectros obtidos (espectros de diferenças).

Figura 4-9 – Espectros de ultravioleta UV-Vis dos filmes poliméricos de PS com taninos antes do envelhecimento acelerado.

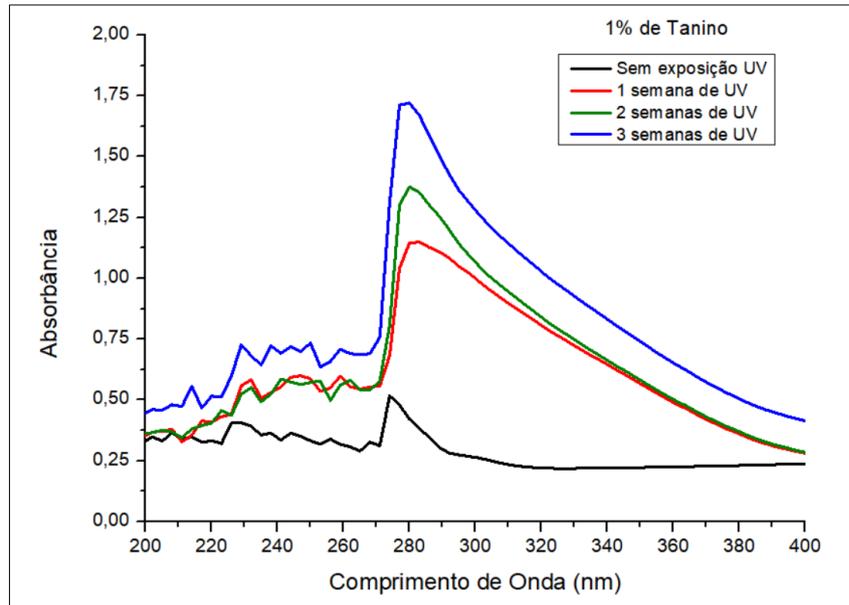


Fonte: O autor

Na análise da figura 4-9 é possível observar os espectros com bandas de absorções próximos dos 275 nm de comprimento de onda quando o PS é aditivado com pequenas porções de tanino. Esta intensidade espectral pode ser atribuída aos grupos hidroxila livres e eterificados presentes na constituição do tanino (JABLONSKÝ, KOČIŠ, *et al.*, 2015).

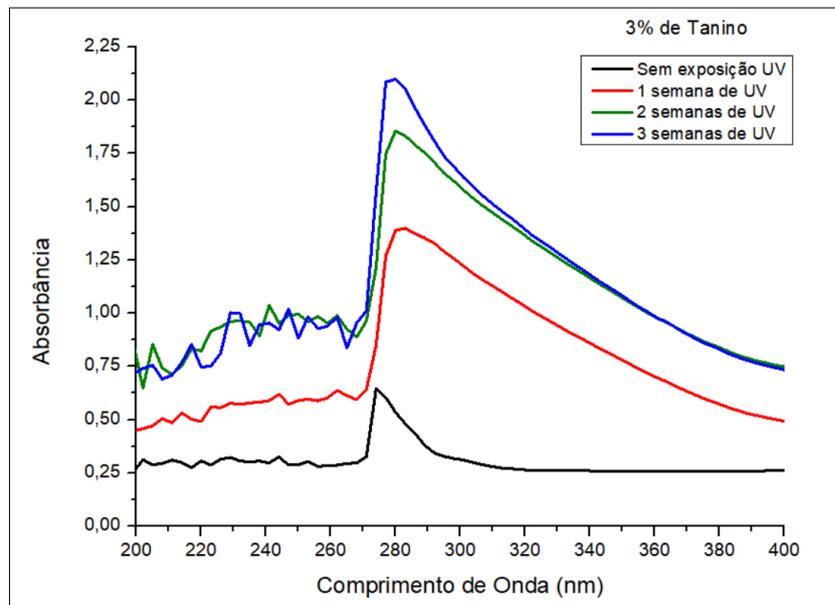
Os filmes de PS aditivados com taninos após a exposição à fotodegradação UV apresentaram acréscimos significativos nos picos de absorção máxima na mesma região de 280 nm, sendo estes acréscimos característicos dos produtos gerados pela degradação do PS conforme figuras de 4-10 a 4-16 abaixo.

Figura 4-10 – Espectros de ultravioleta UV-Vis dos filmes poliméricos com 1% de taninos após envelhecimento acelerado.



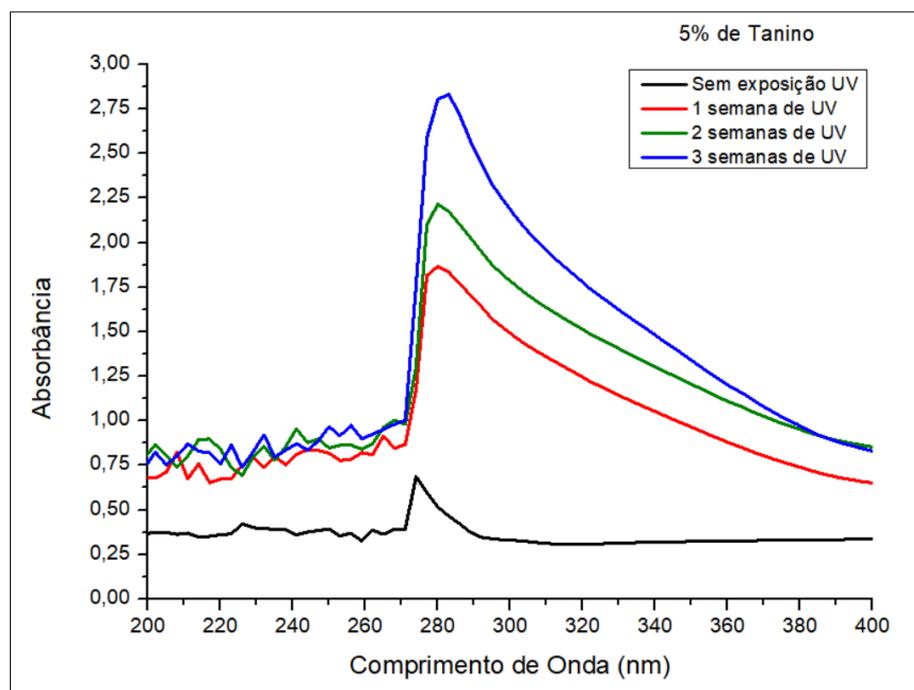
Fonte: O autor

Figura 4-11 – Espectros de ultravioleta UV-Vis dos filmes poliméricos com 3% de taninos após envelhecimento acelerado.



Fonte: O autor

Figura 4-12 – Espectros de ultravioleta UV-Vis dos filmes poliméricos com 5% de taninos após envelhecimento acelerado.



Fonte: O autor

Os espectros de UV-Vis demonstrados nas figuras de 4-10 a 4-12 apresentaram intensidades uniformes no comprimento de onda de 280 nm.

As bandas de absorção obtidas nas curvas espectrométricas das amostras com aditivação de taninos e envelhecidas pela câmara de UV demonstram sobreposições de absorbâncias em relação à amostra com tanino antes da exposição ao envelhecimento acelerado visto que todos os comprimentos de onda destas regiões de maior intensidade ocorrem nas faixas de 275 a 280 nm.

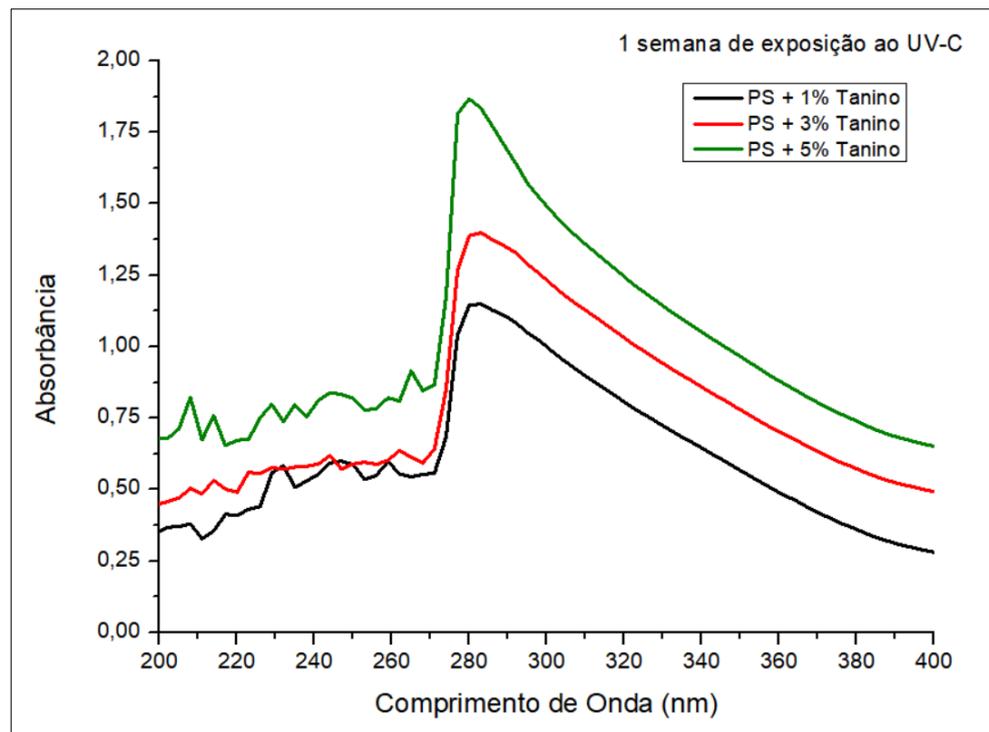
Com isso é possível considerar que a técnica de espectroscopia de ultravioleta visível pode ser utilizada de forma eficaz para acompanhamento quantitativo de taninos presentes nos filmes assim como também dos constituintes integrantes e gerados pelo processo de fotodegradação.

Esta sobreposição pode ser justificada pelo grande número de substâncias cromóforas formadas pela fotodegradação do poliestireno. Em geral, os grupos cromóforos responsáveis por esta absorção na região UV em 280nm podem ser principalmente compostos fenólicos,

ácidos benzoicos, carbonilas, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos com dois ou mais anéis, (LOUREIRO, 2015).

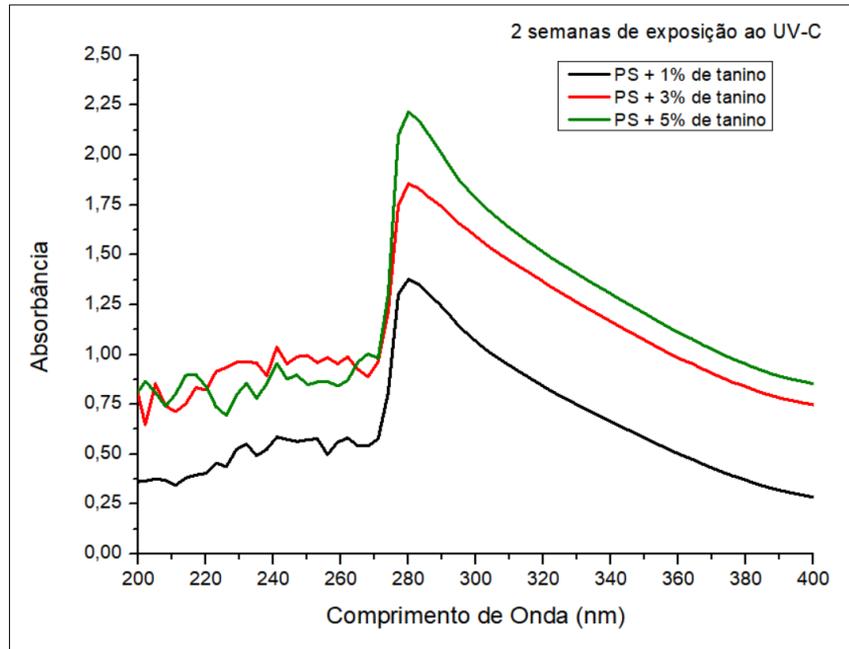
Nas figuras de 4-13 a 4-15 foi possível observar a evolução dos espectros em relação às concentrações de taninos ao longo das semanas de exposição ao envelhecimento acelerado.

Figura 4-13 – Espectros de ultravioleta UV-Vis dos filmes poliméricos com taninos após 01 semana de envelhecimento acelerado.



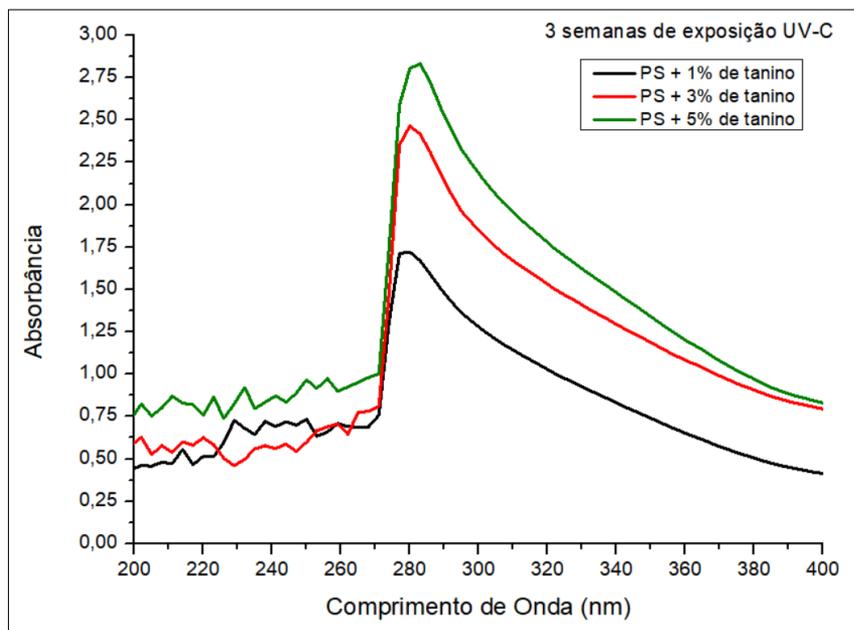
Fonte: O autor

Figura 4-14 – Espectros de ultravioleta UV-Vis dos filmes poliméricos com taninos após 02 semanas de envelhecimento acelerado.



Fonte: O autor

Figura 4-15 – Espectros de ultravioleta UV-Vis dos filmes poliméricos com taninos após 03 semanas de envelhecimento acelerado.

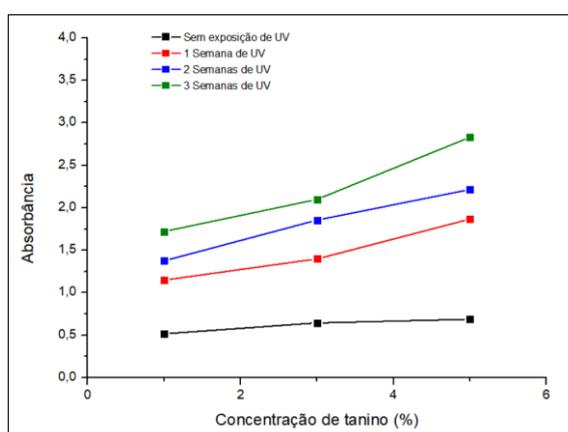


Fonte: O autor

Na absorção demonstrada no comprimento de onda 280 nm pode se observar a contribuição das transições  $\pi - \pi^{*3}$  resultantes dos anéis aromáticos da estrutura química dos taninos na composição das amostras e que possuem a capacidade de absorver a luz ultravioleta além dos grupos hidroxila livres e eterificados. A intensidade espectral a 280 nm é influenciada significativamente pela presença de substituintes insaturados no carbono  $\alpha$  de uma cadeia lateral (como grupo carbonil, ligação dupla, entre outros), conforme situação exposta por (MULLER, 2017) (PARIT, SAHA, *et al.*, 2018) (JABLONSKÝ, KOČIŠ, *et al.*, 2015) ao caracterizar amostras com compostos, similares ao tanino, à base de ligninas.

Na figura 4-16 os resultados representados pelas absorções em 280 nm demonstram a efetividade das concentrações de taninos de forma uniforme e concisa entre as amostras demonstrando uma boa dispersão alcançada na preparação dos filmes pelo método de “*casting*” e, descartando assim, a dúvida gerada inicialmente, descrito no item 4.1. do trabalho na ocasião da análise visual dos filmes logo após a retirada das placas de petri. Também é possível relacionar esta boa dispersão das concentrações de tanino com os resultados obtidos nos espectros de FTIR (item 4.3.3. deste trabalho) em que o nível de proteção antioxidante também se demonstrou uniforme nas amostras com as formações dos grupos carbonila inversamente proporcionais às concentrações de taninos incorporados.

Figura 4-16 – Evolução fotodegradativa em relação as concentrações de aditivção de taninos no comprimento de onda em 280 nm.



Fonte: O autor

<sup>3</sup> Região de excitações eletrônicas energéticas entre um orbital ligante e o seu respectivo antiligante, quando em contato com a luz, aplicadas em métodos espectroscópicos na região do UV-Vis.

### 4.3.3. Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) com refletância total atenuada (ATR)

As análises de Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR-ATR) foram relevantes, pois permitiram identificar estruturas químicas e as bandas dos grupos funcionais relacionadas ao período em que as amostras foram expostas ao envelhecimento acelerado UV, além do comparativo com as amostras sem exposição fotodegradativa.

Para analisar os resultados da fotodegradação, os espectros obtidos foram avaliados em gráficos com base nos arquivos recebidos pelo software do FTIR, em toda a extensão do espectro ou com foco em áreas específicas das bandas de interesse nos diferentes tempos de exposição à radiação.

Importante listar a relação das principais faixas das bandas de absorções para um polímero poliestireno aditivado com polifenóis para auxiliar nas interpretações gráficas dos espectros obtidos das amostras.

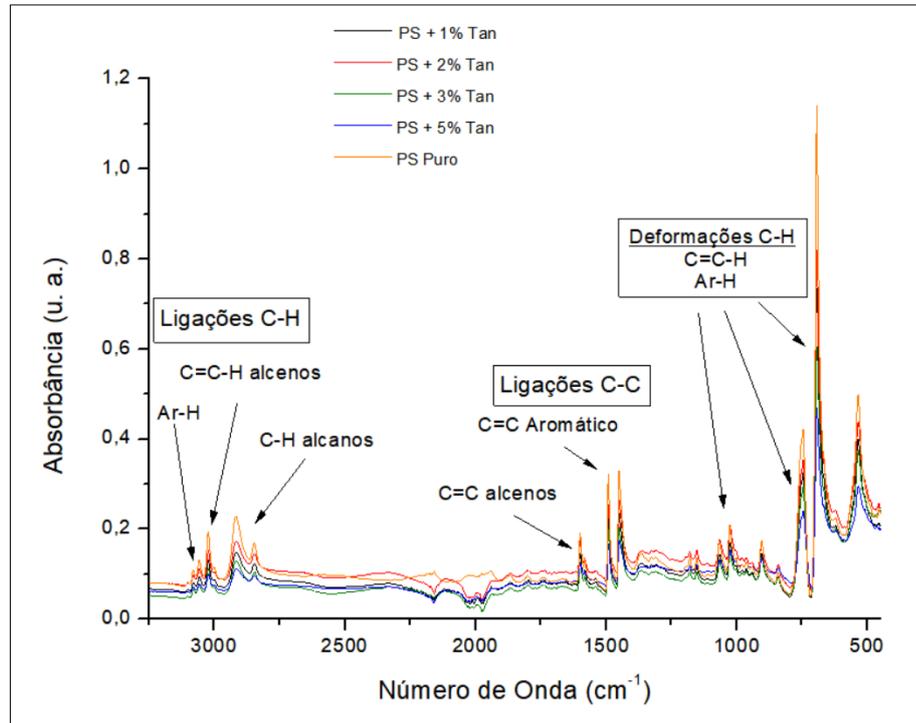
Tabela 4-3 – Principais bandas de absorção do PS com e sem aditivação com possibilidade de presença nos espectrogramas.

Ligação	Tipo de Ligação	Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade
C-H	C-H (alcanos)	3000-2850	Alta
	C=C-H (alcenos)	3100-3000	Média
	C=C-H (vinil)	995-985 / 915-905	Alta
	C=C-H (cis)	730-665	Alta
	C=C-H (trans)	980-960	Alta
	Ar-H (aromáticos)	3150-3050	Alta
	Ar-H (aromático mono)	690-750	Alta
	Ar-H (aromático orto)	750	Alta
	Ar-H (aromático meta)	690 / 780 / 880	Alta
	Ar-H (aromático para)	800-850	Alta
C-C	C=C (alcenos)	1680-1600	Média
	C=C (aromáticos)	1600	Média
C-O	C=O (carbonila)	1630-1850	Alta
O-H	O-H (hidroxila)	3650-3200	Alta

Fonte: (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2016).

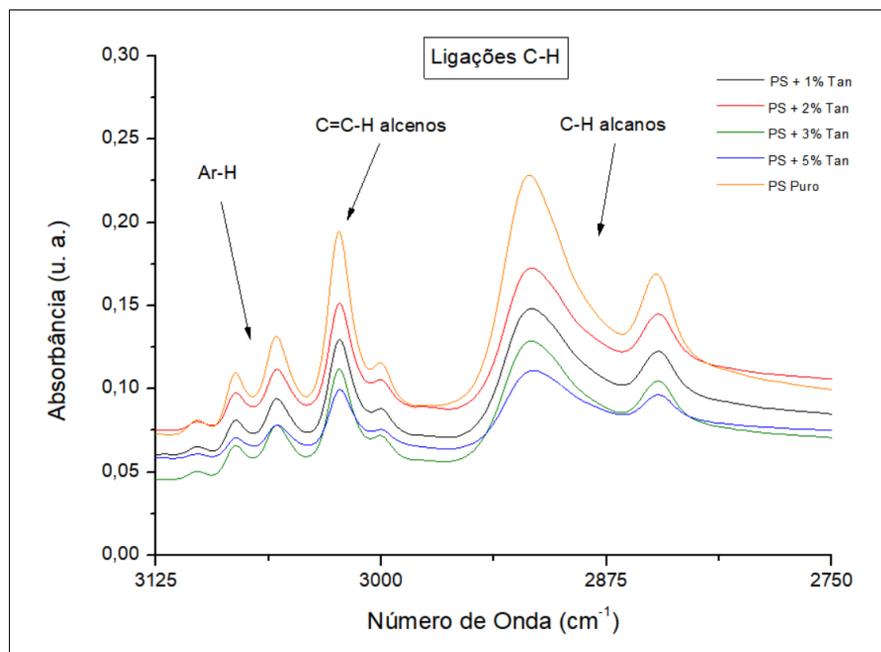
As bandas características do poliestireno nos números de onda de 2850 a 3100, 1600 a 1680, 750 a 1000 e de 600 a 730 cm<sup>-1</sup> (incluindo deformações angulares do CH<sub>2</sub>) aparecem em todos os espectros dos filmes ensaiados conforme demonstrado na figura 4-17.

Figura 4-17 – Espectros de FTIR dos filmes de PS puro e aditivados sem exposição ao UV-C.

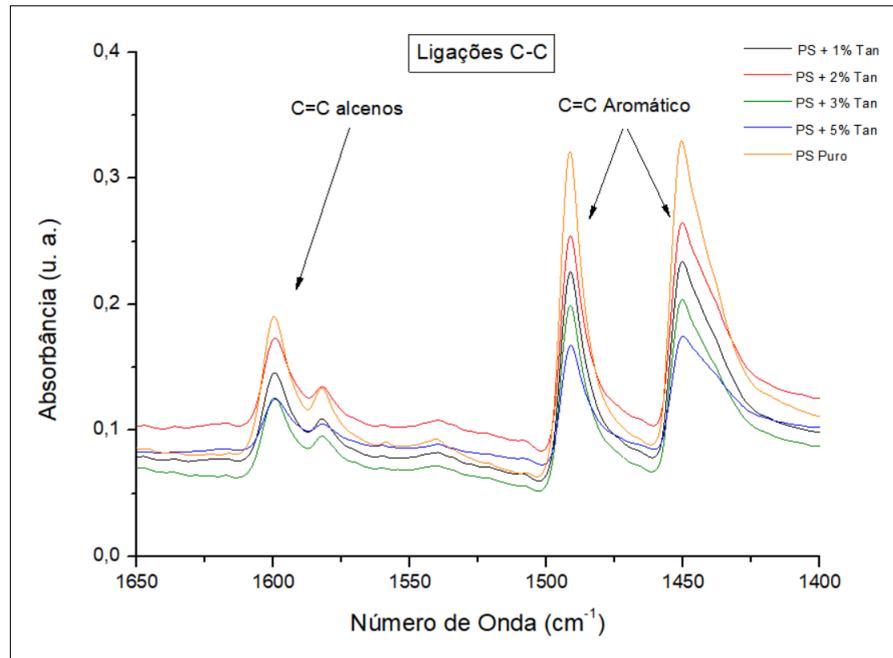


Fonte: O autor.

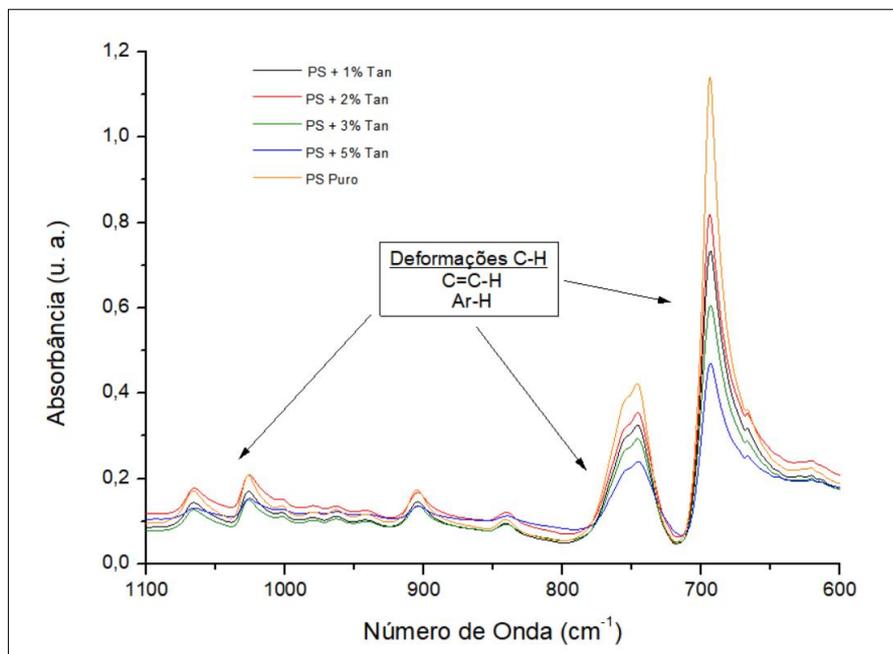
Figura 4-18 – Espectros na região de 3125 a 2750 cm<sup>-1</sup> (ligações C-H do PS).



Fonte: O autor.

Figura 4-19 – Espectros na região de 1650 a 1400  $\text{cm}^{-1}$  (ligações C-C do PS).

Fonte: O autor.

Figura 4-20 – Espectros na região de 1100 a 600  $\text{cm}^{-1}$  (deformações C-H do PS).

Fonte: O autor.

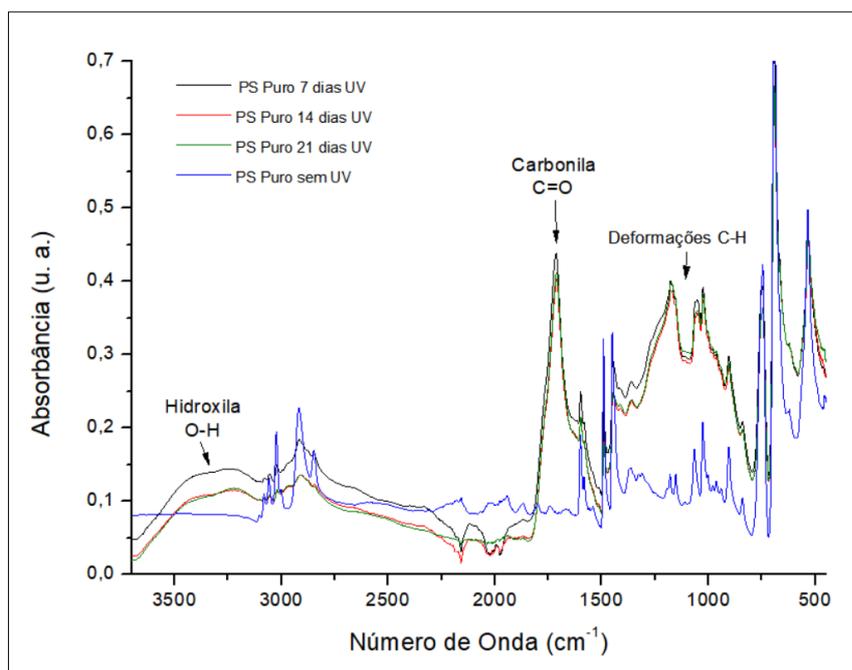
Os principais grupos funcionais do poliestireno foram identificados com ênfase nos principais picos acentuados apresentados no espectrograma. O primeiro grupo funcional detectado está na região dos  $3.000\text{ cm}^{-1}$  que corresponde aos estiramentos simétricos das ligações C–H envolvidas (figura 4-18), tanto das ligações simples quanto das aromáticas envolvidas. Continuando na escala gráfica é possível observar um novo grupo de picos evidentes na região dos  $1.500\text{ cm}^{-1}$ , sendo este referente as ligações C–C (figura 4-19) presentes no poliestireno com ênfase nas duplas ligações existentes (C=C), principalmente das presentes nos anéis aromáticos. Entre os  $1200$  e  $700\text{ cm}^{-1}$  (figura 4-20) as diversas deformações C–H são facilmente notadas com picos salientes de alta intensidade conforme previsto na tabela 4-3.

Considerando que a matriz polimérica de PS possui a maior participação em peso das amostras, suas bandas nos espectros apresentaram-se muito mais intensas e facilmente visíveis do que as bandas dos polifenóis incorporados. Devido ao baixo grau de adição dos taninos vegetais e a semelhança estrutural com ligações C–H e aromáticos, a espectroscopia FTIR-ATR dificilmente permite descrever neste caso diferenças substanciais entre a matriz e aditivo conforme já previsionado por (VENEGAS, 2018) e também possível de ser justificado pelo espectrograma obtido pelos ensaios de FTIR-ATR do tanino vegetal puro (figura 4-5 do item 4.2.2.1.). Neste aspecto em específico, conforme descrito no item 4.3.2., as análises de UV-Vis se tornaram mais eficazes nas identificações dos taninos em relação às amostras envelhecidas.

Nas figuras de 4-21 a 4-24 foi verificado o desenvolvimento do processo de degradação das amostras, feita por espectroscopia FTIR-ATR, ao longo do tempo de exposição (0 a 500 horas aproximadas) sob radiação ultravioleta UV-C em ambiente oxidativo (circulação de ar ambiente).

O acompanhamento do processo degradativo se deu pela observação comparativa, nos espectrogramas, da banda referente a deformação do grupo ( $\text{C}=\text{O}$ ) em  $1715\text{ cm}^{-1}$  atribuída à carbonila. A presença de uma maior proporção de grupos carbonil, além do aumento da intensidade dos grupos C–H, em função da interação com os grupos oxigenados formados, e do aumento de uma banda alargada localizada entre  $3000$  e  $3700\text{ cm}^{-1}$  devida ao grupo OH intensificada pela água adsorvida, poderão ser considerados indicativos de uma fotodegradação evidentemente ocorrida (VENEGAS, 2018) (ALESI, 2019).

Figura 4-21 – Espectros de FTIR dos filmes de PS puro ao longo do período de exposição ao UV-C.



Fonte: O autor

O poliestireno possui grupos cromóforos que são absorventes de radiação UV, como é o caso das ligações duplas conjugadas ( $-C=C-C=C-$ ) que o polímero possui em abundância em sua estrutura original em função dos anéis aromáticos. A energia radiante absorvida por esses grupos cromóforos é transferida para outras ligações da estrutura, por exemplo, uma ligação  $C-H$ , causando sua quebra de cadeia molecular e consequente processo de degradação (VENEGAS, 2018).

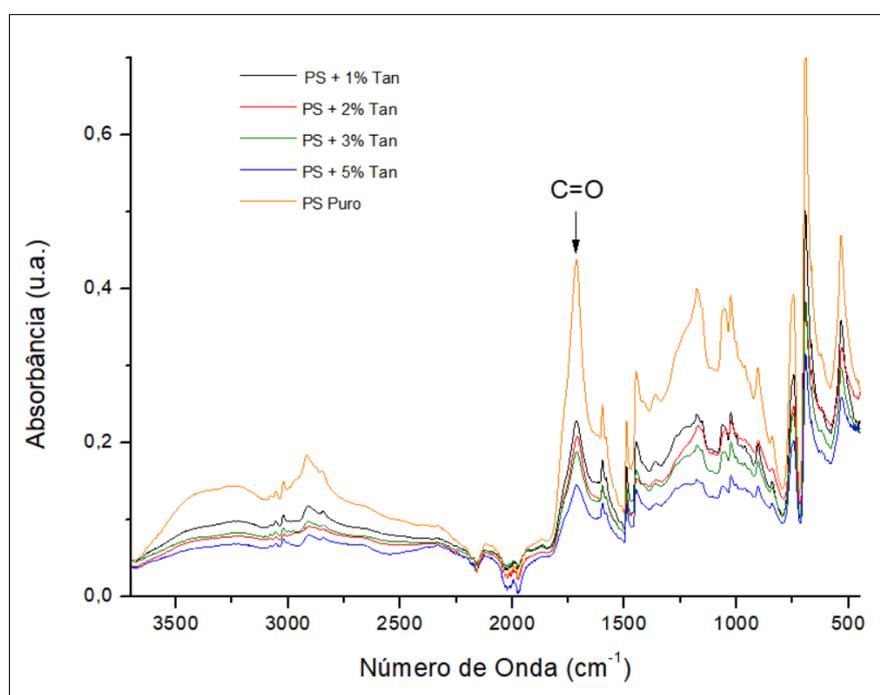
Conforme tabela 4-3 as bandas em  $1715\text{ cm}^{-1}$  podem ser associadas aos grupamentos carbonila conforme aparecimento observado na figura 4-21. Esta formação de grupamentos foi utilizada neste estudo para monitorar as alterações estruturais causadas nos filmes poliméricos ao longo da exposição à radiação UV-C, decorrentes dos processos de degradação e que indicam a ocorrência de cisão de cadeias ocorridas pelo mecanismo de degradação do tipo Norrish II conforme verificado também por (CRISTOFOLI, 2012).

A banda de carbonila observada na figura 4-21 também pode ser atribuída à influência de grupos cetona ( $1715\text{ cm}^{-1}$ ), aldeídos e/ou éster ( $1733\text{ cm}^{-1}$ ), decorrentes das reações de mecanismos do tipo Norrish I, de grupos de ácidos carboxílicos ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ) e anidridos ( $1790$

$\text{cm}^{-1}$ ). Tanto a fotodegradação UV quanto a degradação oxidativa em ar ambiente ( $\text{O}_2$ ) contribuíram para a degradação das amostras. O poliestireno possui átomos de carbono terciários que em contato com o oxigênio do ambiente, na presença de radiação, reage formando radicais livres, podendo ocorrer formações de radicais do tipo peróxidos ( $-\text{O}-\text{O}-$ ) ou hidroperóxidos ( $-\text{O}-\text{OH}$ ) e, portanto, gerando grupos cromóforos ( $\text{C} = \text{OR}$ ) de alta reatividade oxidativa podendo também ser chamados de fotoprodutos secundários da ruptura das ligações destes grupos peróxidos formados na degradação do poliestireno. Este fenômeno pode ser observado pelo aumento das bandas de absorções nos comprimentos de onda próximos aos  $1200 \text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação  $\text{C}-\text{O}$  (ALESI, 2019) (VENEGAS, 2018) (CRISTOFOLI, 2012).

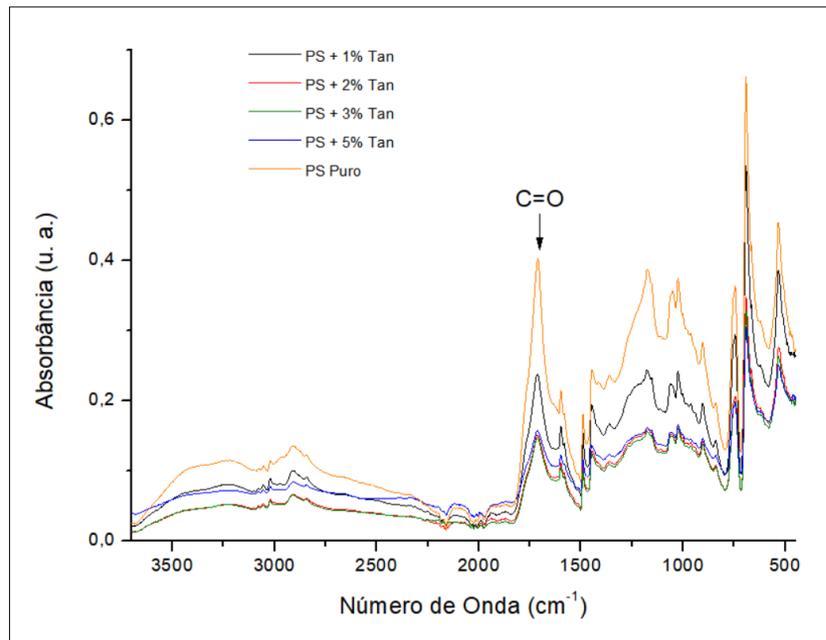
Para melhor visualização do estudo em torno da banda de carbonila foram montados os gráficos com os resultados das amostras com concentrações diferentes de tanino junto ao PS ao longo das semanas de exposição ao UV-C conforme figuras abaixo.

Figura 4-22 – Espectros de FTIR dos filmes de PS puro e aditivados com exposição de 01 semana ao UV-C.



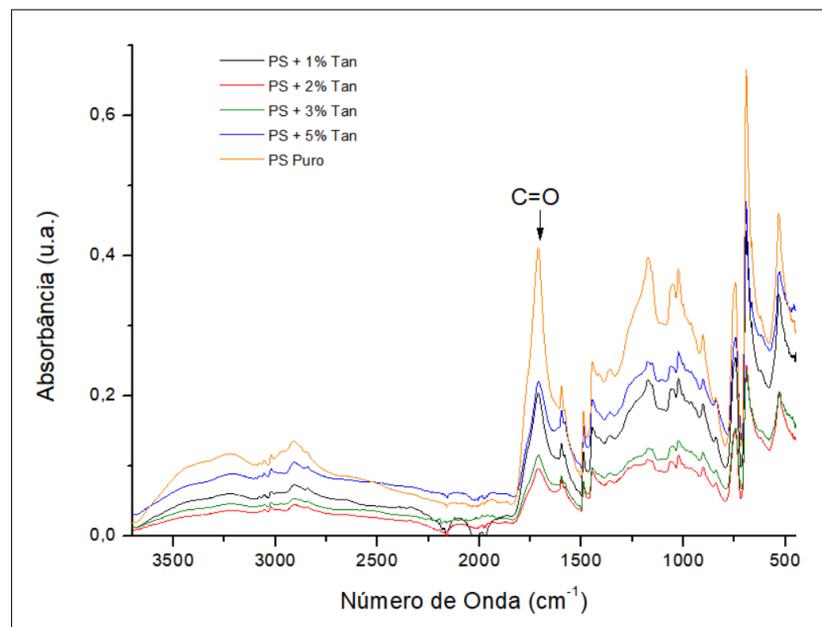
Fonte: O autor.

Figura 4-23 – Espectros de FTIR dos filmes de PS puro e aditivados com exposição de 02 semanas ao UV-C.



Fonte: O autor.

Figura 4-24 – Espectros de FTIR dos filmes de PS puro e aditivados com exposição de 03 semanas ao UV-C.



Fonte: O autor.

Em todos os espectros foi possível observar que as amostras de PS sem a proteção do tanino vegetal ao longo das semanas apresentaram picos mais intensos de formação de carbonila, podendo se concluir que estas amostras de PS puro sofreram uma maior incidência da fotodegradação UV e demonstra também a eficiência do tanino na proteção dos filmes aditivados (CRISTOFOLI, 2012) (MENA, CACURO, *et al.*, 2020).

A forma para mensurar o quanto de efeito degradativo as amostras sofreram foi feita pelo estudo em torno do índice de carbonila, de acordo com o método descrito abaixo.

O índice de carbonila (IC) foi determinado levando em consideração as bandas correspondentes à formação da carbonila entre  $1780\text{ cm}^{-1}$  e  $1710\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente e a partir dessa absorção calcular o nível de oxidação do material conforme equação 3-1 abaixo.

Equação 4-1 – Determinação do índice de carbonila.

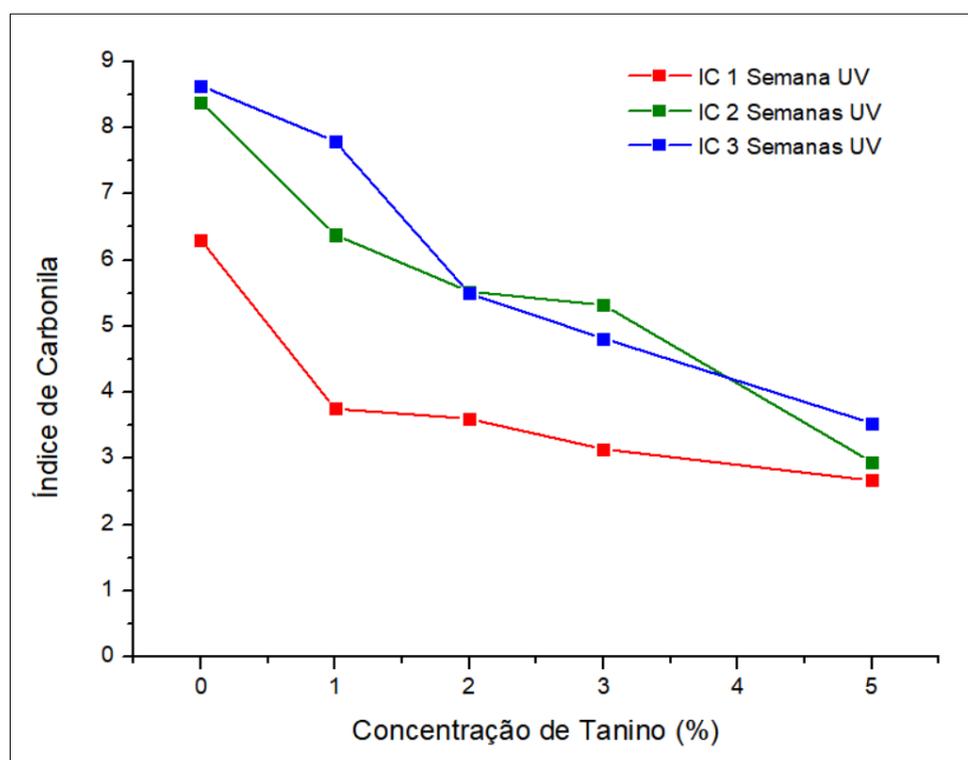
$$IC = \frac{A_1}{A_2}$$

Fonte: (MENA, CACURO, *et al.*, 2020).

Sendo  $A_1$  a área de absorção da banda entre  $1710$  e  $1780\text{ cm}^{-1}$ , referente aos picos dos grupos carbonílicos, e  $A_2$  a área da banda aproximada em  $2200\text{ cm}^{-1}$  considerada uma das bandas características do poliestireno por não sofrer alterações e em uma região aparentemente sem interferência dos efeitos da fotodegradação.

O resultado do Índice de Carbonila (IC) em relação a concentração de tanino adicionado está apresentado na figura 4-25.

Figura 4-25 – Comparativo do índice de carbonila em relação à concentração de taninos nas amostras.

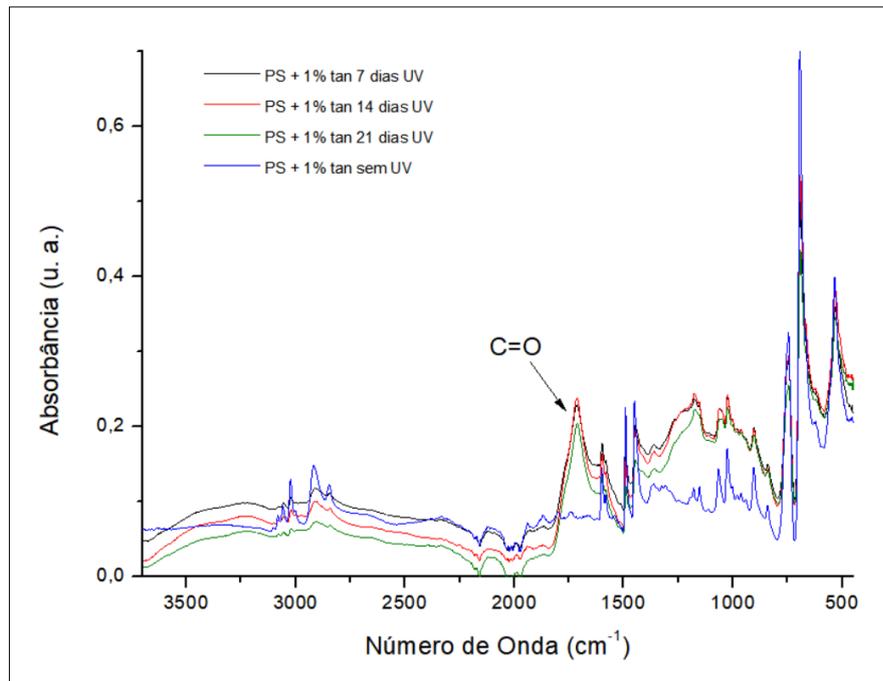


Fonte: O autor.

Na figura 4-25 apresentada é possível verificar uma acentuada redução do nível de degradação à medida que se aumenta a concentração de tanino nas amostras. Contudo também é possível perceber que quanto maior a concentração de tanino na mistura menor é o nível de incremento de melhoria protetiva contra o UV pois há uma tendência de um ponto em comum no IC com o prolongamento semanal da exposição fotodegradativa. Esta observação pode ser importante para estudos futuros de um teor máximo aplicável de tanino vegetal para proteção antioxidante.

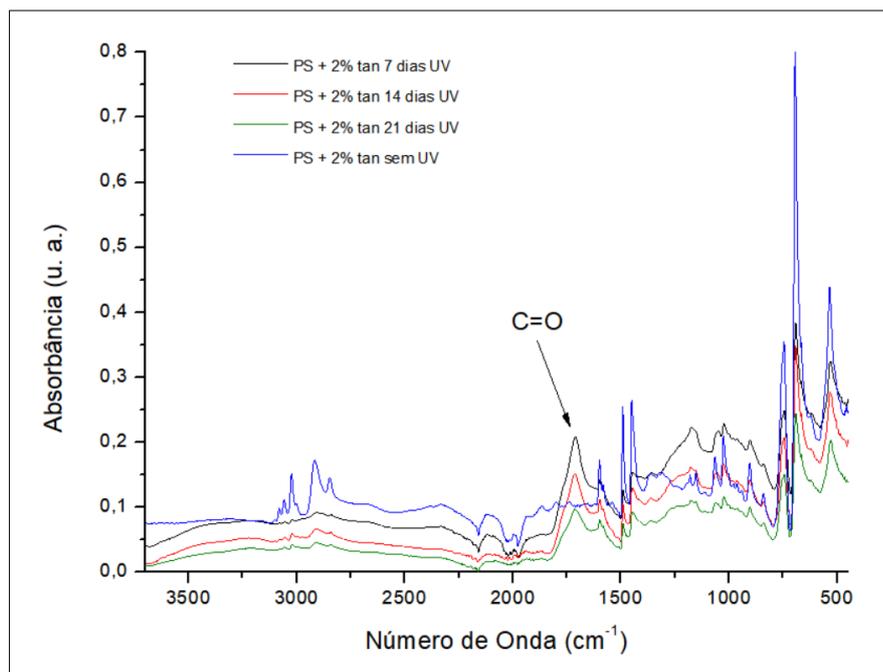
Em complemento a avaliação dos resultados e, não menos importante, foram montados os espectros para avaliação das amostras fotodegradadas em cada concentração de adição de tanino em relação às semanas de exposição ao UV-C conforme figuras de 4-26 a 4-29.

Figura 4-26 – Espectros de FTIR dos filmes de PS com 1% de tanino ao longo do período de exposição ao UV-C.



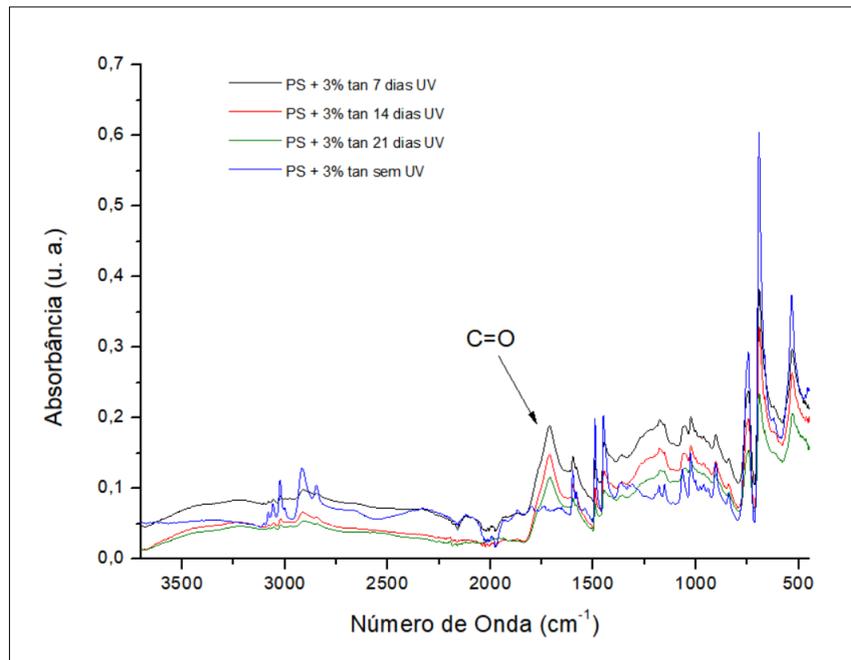
Fonte: O autor.

Figura 4-27 – Espectros de FTIR dos filmes de PS com 2% de tanino ao longo do período de exposição ao UV-C.



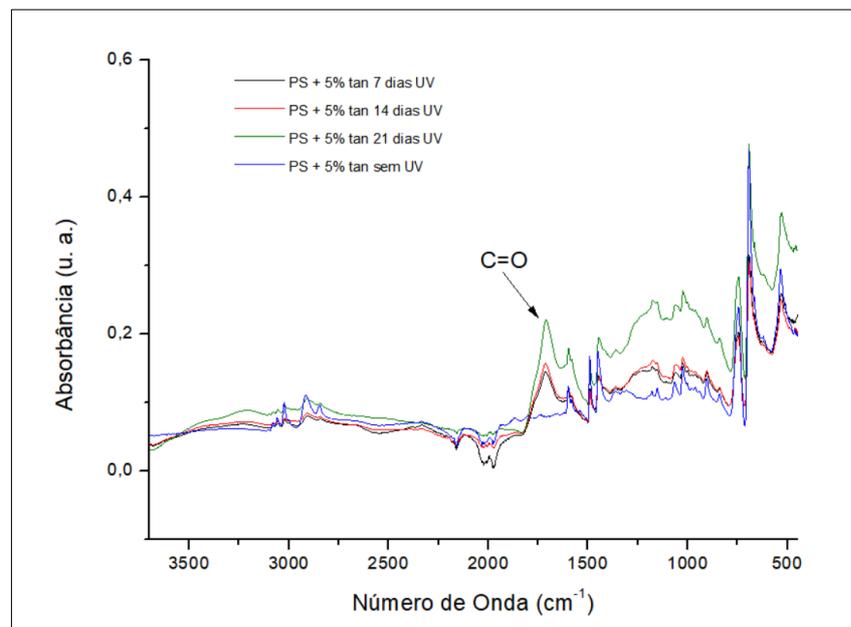
Fonte: O autor.

Figura 4-28 – Espectros de FTIR dos filmes de PS com 3% de tanino ao longo do período de exposição ao UV-C.



Fonte: O autor.

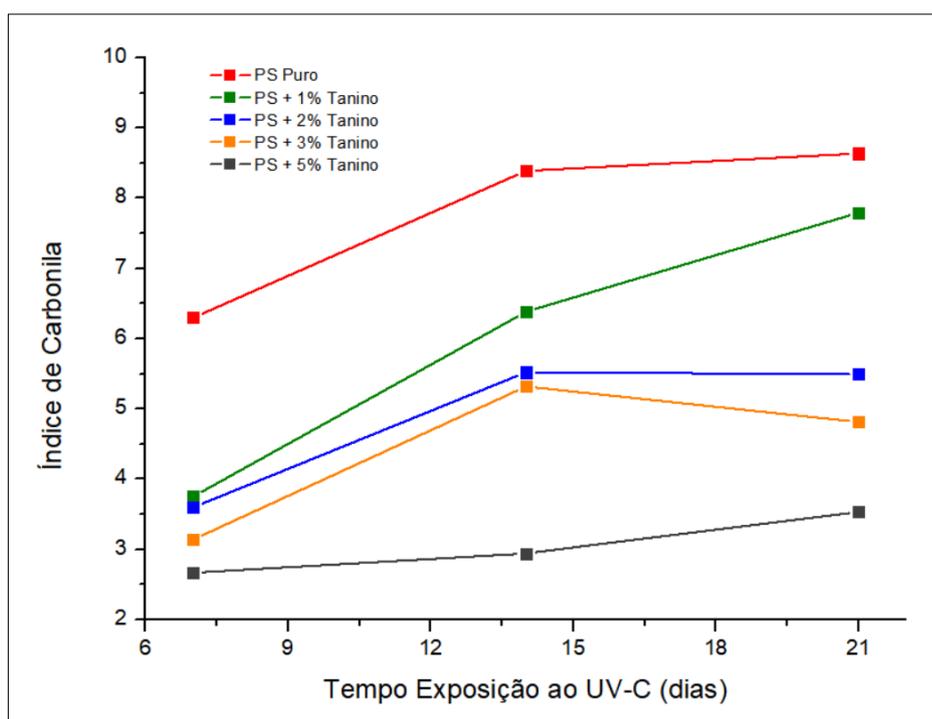
Figura 4-29 – Espectros de FTIR dos filmes de PS com 5% de tanino ao longo do período de exposição ao UV-C.



Fonte: O autor.

Em todos os espectros relacionando a proporção de adição de tanino em relação ao tempo de exposição ao UV-C ficou evidente um aumento do índice de carbonila em relação ao tempo crescente de exposição fotodegradativa, contudo o nível de degradação poderá ser melhor avaliado em um novo gráfico de IC com base nestas novas avaliações e características conforme demonstrado na figura 4-30.

Figura 4-30 – Progressão do índice de carbonila ao longo do período de exposição ao UV-C.



Fonte: O autor.

Ao realizar a análise gráfica da figura 4-30 é possível verificar com mais acuracidade o efetivo resultado da parcial inibição do processo degradativo das amostras quando submetidas ao crescente aumento de adição de tanino vegetal ao longo dos dias de exposição ao UV. Pode-se verificar que as amostras com 5% de tanino apresentaram uma proteção contra a radiação de 245% aproximadamente em relação à amostra de PS puro. Apesar dos IC's demonstrarem certa tendência de estabilização do crescimento ao longo dos dias a proporção na proteção com o aumento dos teores de taninos também se mantiveram proporcionais, demonstrando estabilidade na proteção antioxidante.

A tabela 4-4 apresenta os resultados de proteção antioxidante com base nos dados obtidos pelos IC's da análise do gráfico 4-30.

Tabela 4-4 – Grau de degradação (IC) e de proteção antioxidante.

Amostras	Grau de degradação - IC	Grau de proteção (%)
PS Puro	8,6	-
PS + 1% Tanino	7,8	110,9
PS + 2% Tanino	5,5	157,4
PS + 3% Tanino	4,8	179,6
PS + 5% Tanino	3,5	244,8

Fonte: O autor.

O poliestireno sofre processo degradativo quando submetido à radiação próxima de 319 nm de comprimento de onda, correspondendo a uma energia de 89 Kcal / mol respectivamente. As ligações do tipo C-C presentes em sua estrutura se degradam a 344 nm com uma energia de 83,1 Kcal / mol, C-H terciário com degradação a 289 nm com uma energia de 98,8 Kcal / mol e os carbonos aromáticos com ação degradativa a 283 nm com uma energia de 100 kcal / mol. Tais condições propiciam a este polímero sofrer uma alta tendência de fotodegradação quando exposto as intempéries do meio ambiente e justificando assim a necessidade do uso de antioxidantes para estas aplicações (VENEGAS, 2018).

#### 4.3.4. Caracterização pela técnica de ângulo de contato

O ensaio de ângulo de contato é muito utilizado para avaliar o caráter hidrofílico / hidrofóbico de um filme. Os fatores de definição para classificação destas referências superficiais são do marco de 90°, ou seja, abaixo deste ângulo de referência a superfície do filme será considerada hidrofílica e acima desta referência sendo como hidrofóbica (MONTE, 2017).

A Tabela 4-5 apresenta os resultados dos ângulos de contato da água com os filmes de poliestireno puro e aditivados antes da exposição em câmara de envelhecimento acelerado de UV.

Todas as imagens obtidas foram adicionadas em seus tamanhos reais, geradas pelo software do equipamento, não havendo recortes nas mesmas para evitar possíveis distorções

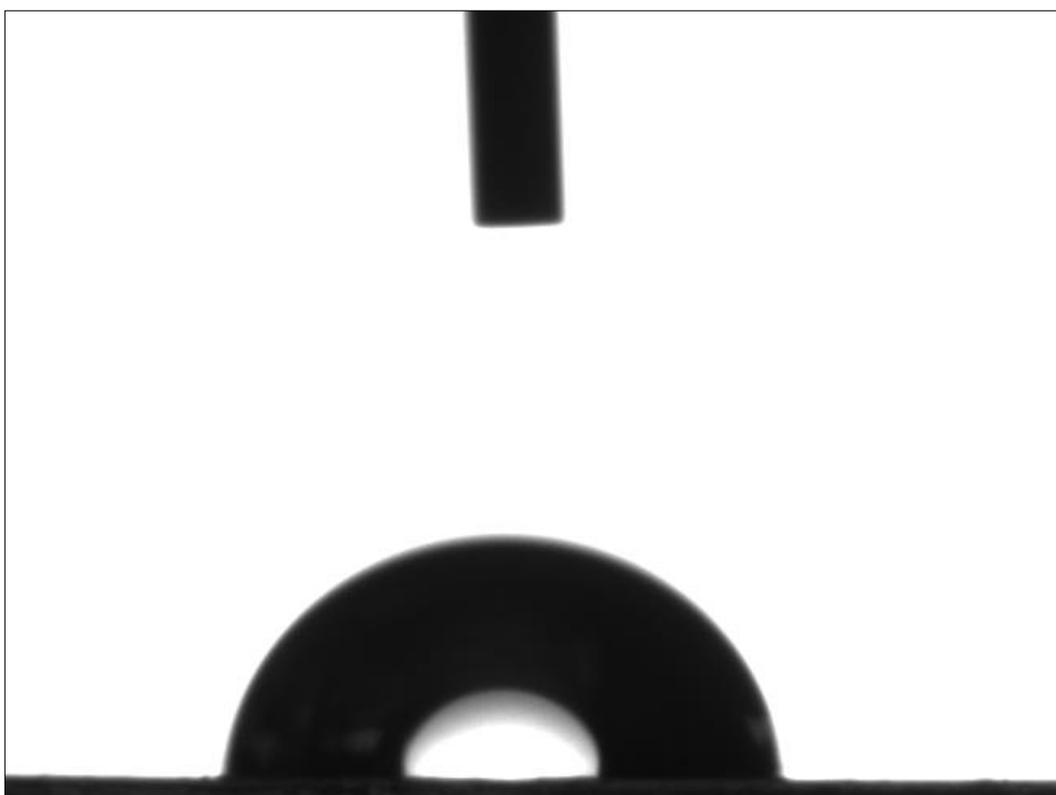
dimensionais visuais, com exceção da figura 4-37, ocasião em que houve edição para comparativo visual das imagens.

Tabela 4-5 – Ângulo de contato da água com os filmes de PS puro, com 2% e 5% de tanino, sem exposição ao UV.

Amostras	Ângulo de Contato ( $\theta$ )	Coefficiente de Variação (CV)	Imagem
PS Puro	90,9°	$\pm 0,3$	Figura 4-21 e 4-27 (A)
PS + 2% Tanino	87,4°	$\pm 0,5$	Figura 4-22 e 4-27 (B)
PS + 5% Tanino	79,7°	$\pm 0,6$	Figura 4-23 e 4-27 (C)

Fonte: O autor.

Figura 4-31 – Imagem da gota de água na superfície do PS puro antes da exposição ao UV.

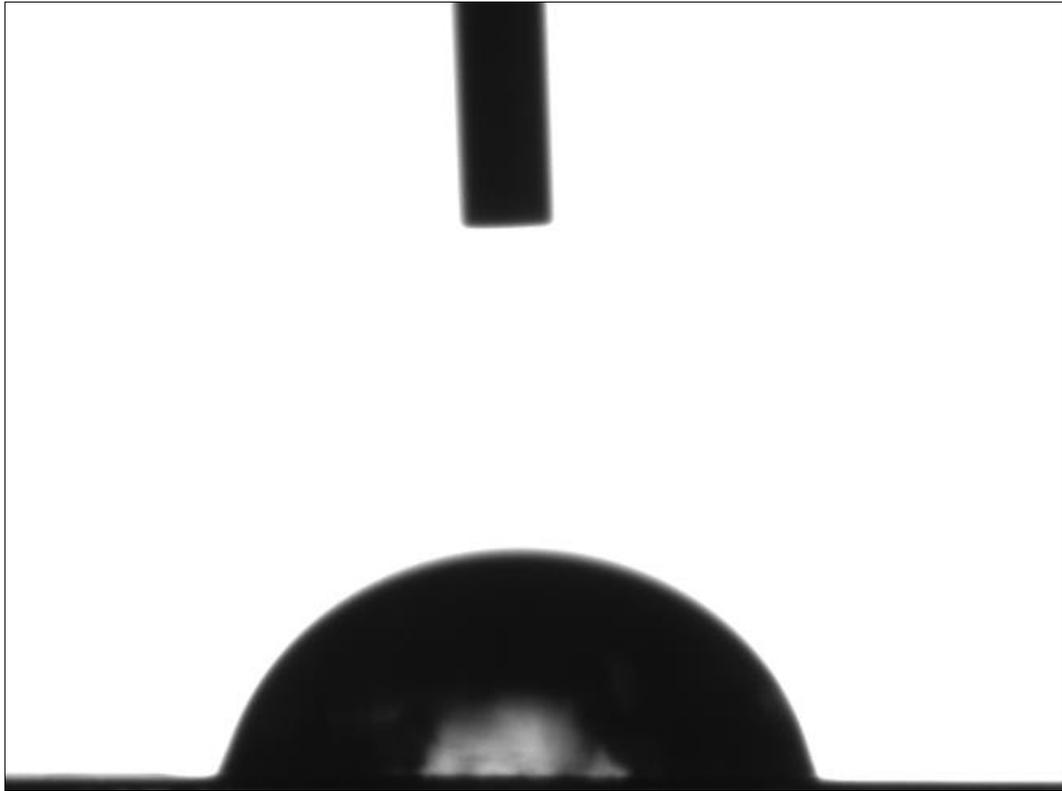


Fonte: O autor.

Para a amostra de PS puro e não exposto ao UV (figura 4-31) foi obtido o valor de 90,9°  $\pm 0,3$  para o ângulo de contato da água entre a gota e o filme. Este resultado demonstra o caráter hidrofóbico do poliestireno com valor semelhante ao obtido por (BIAZAR, HEIDARI,

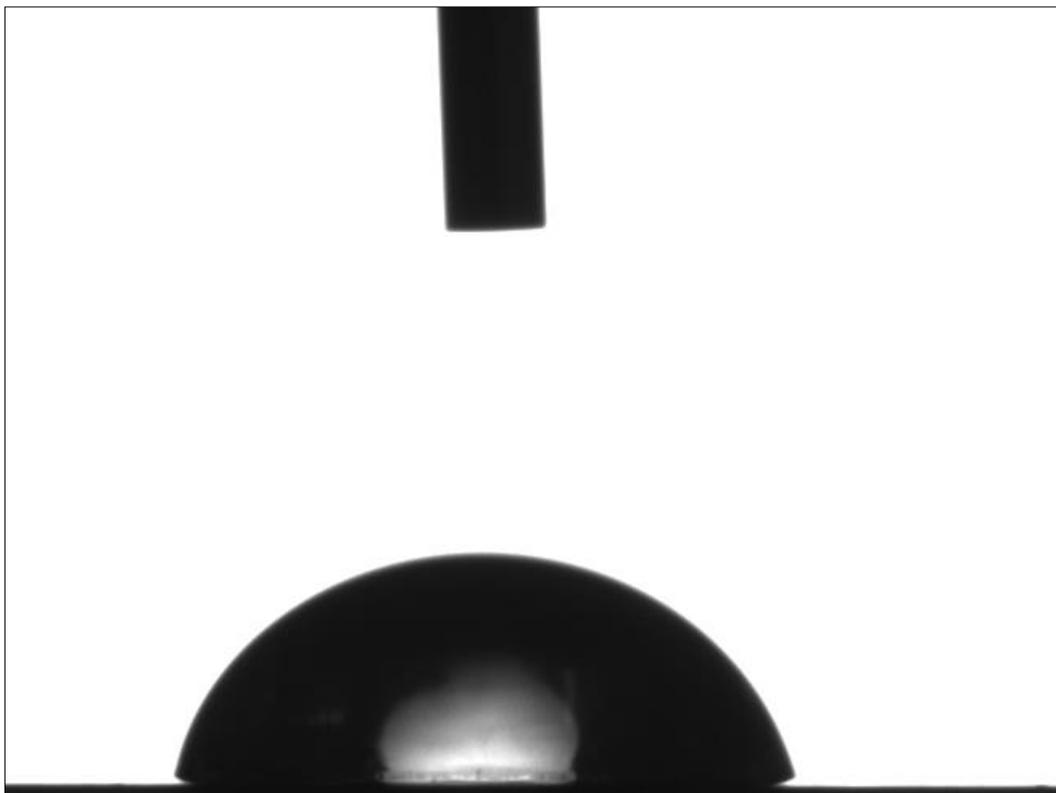
*et al.*, 2011) que foi de  $90,1^\circ$  para a superfície do PS antes dos processos de irradiações degradativas a base de oxigênio atmosférico.

Figura 4-32 – Imagem da gota de água na superfície do PS com 2% tanino antes da exposição ao UV.



Fonte: O autor.

Figura 4-33 – Imagem da gota de água na superfície do PS com 5% tanino antes da exposição ao UV.



Fonte: O autor.

Para as amostras de PS (figuras 4-32 e 4-33) com concentrações variadas de tanino (2% e 5%) foi possível verificar uma pequena redução nas medidas do ângulo de contato de acordo com o aumento da concentração de taninos na formulação do filme antes da exposição ao UV. Esta diminuição do ângulo de contato está relacionada com o caráter hidrofílico do tanino vegetal que ao ser incorporado no filme, mesmo em pequenas quantidades, tende a modificar a superfície da amostra polimérica, em função de sua alta concentração de grupos OH. Esta situação também foi relatada por (MORAES, 2020) que ao mergulhar as amostras em soluções a base de taninos tornaram suas superfícies mais hidrofílicas.

A presença dos grupos hidroxilas presentes na estrutura do tanino, assim como as carboxilas, favorecem as interações com a água de modo que a interface do filme polimérico com a gota se tornam menos repelentes. O caráter higroscópico do tanino pôde ser evidenciado tanto nos testes de umidade realizados quanto em relação à sua perda de massa inicial no ensaio de TGA.

Os coeficientes de variação (CV) apresentados nas amostras antes da exposição ao UV demonstram uma variação relativamente baixa para esta técnica de ensaio, resultados estes que podem ser atribuídas as boas uniformidades dos filmes produzidos pela metodologia “*casting*”.

Tabela 4-6 – Ângulo de contato da água com os filmes de PS puro, com 2% e 5% de tanino, com 03 semanas de exposição ao UV.

Amostras	Ângulo de Contato ( $\theta$ )	Coefficiente de Variação (CV)	Imagem
PS Puro	26,8°	$\pm 4,0$	Figura 4-24 e 4-27 (D)
PS + 2% Tanino	50,8°	$\pm 1,8$	Figura 4-25 e 4-27 (E)
PS + 5% Tanino	49,2°	$\pm 1,3$	Figura 4-26 e 4-27 (F)

Fonte: O autor.

Figura 4-34 – Imagem da gota da água na superfície do PS puro após 03 semanas de exposição ao UV.

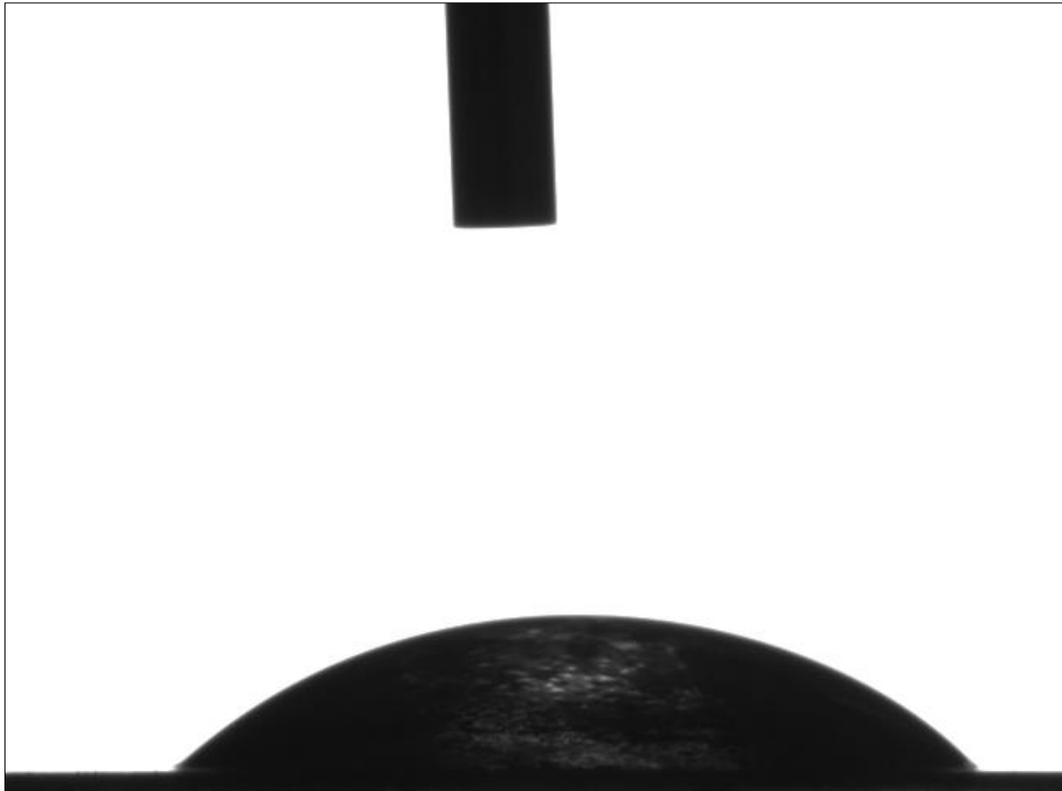


Fonte: O autor.

O PS sem a presença de tanino em sua estrutura, após envelhecimento acelerado de três semanas na câmara UV-C, apresentou uma considerada redução do seu potencial hidrofóbico conforme ilustrado na figura 4-34, resultando em um ângulo de contato médio de 26,8° em relação aos 90,9° iniciais antes da exposição UV-C. A diminuição do ângulo de contato e consequentemente do seu caráter hidrofóbico em face ao tempo de envelhecimento acelerado também foi observado por (BIAZAR, HEIDARI, *et al.*, 2011), em que neste estudo concluiu-se que quanto maior o tempo de exposição do poliestireno em atmosfera oxidativa menor se torna o ângulo de contato da superfície do material e consequentemente o aumento do seu caráter hidrofílico.

Este aumento do caráter hidrofílico pode também estar relacionado com o grande aumento de formação dos grupos carbonilas e dos grupos hidroxilas, geradas em função do processo de degradação que torna a superfície dos polímeros mais hidrofílica e que pode ser comprovada pelos ensaios realizados de FTIR em que os índices de carbonila (IC) apresentaram os mais altos para o poliestireno puro além do aumento alargado da intensidade da banda hidroxila.

Figura 4-35 – Imagem da gota de água na superfície do PS com 2% de tanino após 3 semanas de exposição ao UV.



Fonte: O autor.

Figura 4-36 – Imagem da gota de água na superfície do PS com 5% de tanino após 3 semanas de exposição ao UV.



Fonte: O autor.

As amostras de PS com adições de taninos e degradadas pelo processo de envelhecimento acelerado de 3 semanas em UV-C apresentaram, assim como no PS puro, um aumento do caráter hidrofílico em relação ao inicial antes da fotodegradação. Contudo foi possível observar que o impacto não foi tão acentuado como o demonstrado no PS puro. Mesmo as amostras já apresentarem um potencial hidrofílico inicial um pouco maior em função da natureza do tanino adicionado, os resultados obtidos dos ângulos de contato foram superiores ao resultado encontrado do PS puro.

A redução do potencial hidrofílico pode ser justificado com a relação direta do grau de formação de grupos carbonilas demonstrados pelos índices de carbonilas obtidos nos espectros de FTIR realizados e, indicando assim, uma proteção antioxidante superficial das amostras aditivadas com tanino vegetal. Na tabela 4-7 os resultados obtidos nos ângulos de contato após 3 semanas de envelhecimento acelerado foram comparados entre as amostras aditivadas em relação ao PS puro.

Nesta comparação realizada e demonstrada na tabela 4-6 é possível verificar uma proteção antioxidante superficial à radiação UV entre 196 e 210% aproximadamente nas amostras aditivadas demonstrando que, apesar do tanino possuir a característica de antioxidantes primários representados pelos polifenóis, também demonstraram proteção superficial, típicas dos antioxidantes do tipo absorvedores de UV.

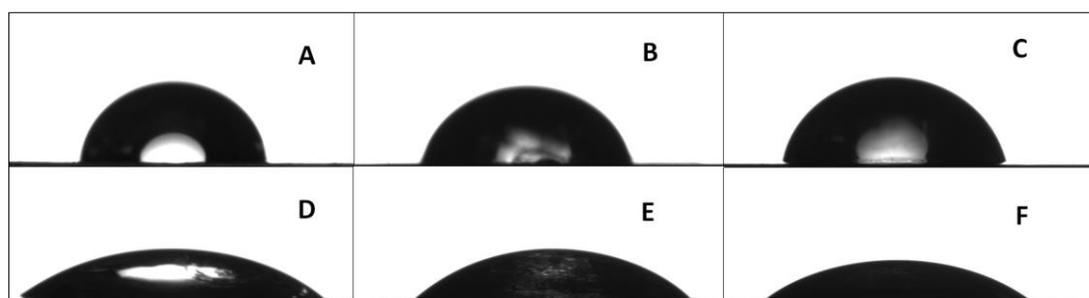
Tabela 4-7 – Comparativo dos efeitos hidrofílicos superficiais das amostras após 3 semanas de envelhecimento acelerado.

Amostras	Grau de degradação (%)	Grau de proteção (%)
PS Puro	338,8	-
PS + 2% Tanino	172,1	196,9
PS + 5% Tanino	161,9	209,3

Fonte: O Autor.

Os coeficientes de variação das amostras fotodegradadas demonstradas na tabela 4-5 foram superiores às iniciais, principalmente o filme de PS puro, em função da superfície mais hidrofílica das amostras e com uma maior ocorrência e velocidade de espalhamento da gota, gerando variações um pouco maiores nas capturas de imagens e dados pelo equipamento, visto que o comando inicial para leitura pelo software é realizado de forma manual pelo operador do equipamento.

Figura 4-37 – Comparativo visual das imagens das gotas nas superfícies dos filmes sendo sem fotodegradação PS puro (A), PS + 2% tanino (B) e PS + 5% tanino (C) e com fotodegradação PS puro (D), PS + 2% tanino (E) e PS + 5% tanino (F).



Fonte: O autor.

O ângulo de contato foi utilizado neste trabalho com o intuito de avaliar as alterações superficiais dos filmes, hidrofobia e/ou hidrofília, em decorrência das reações de fotodegradação em que os filmes poliméricos foram expostos e as alterações na estrutura química em decorrência da oxidação ocorrida e comprovada pelos índices de carbonila. Os resultados obtidos demonstraram que mesmo a adição do tanino alterando inicialmente a superfície do poliestireno para um aspecto um pouco mais hidrofílico, ao longo do tempo de exposição ao UV é promovida uma proteção contra a oxidação, resultando em ângulos de contato maiores do que o filme com poliestireno puro que sofreu um processo de degradação no mesmo período de 3 semanas de exposição ao UV-C.

O poliestireno é um material com alta utilização em aplicações biomédicas e que possui geralmente uma natureza hidrofóbica. Em determinadas aplicações há a necessidade de uma superfície mais hidrofílica, mas sem alterações de suas propriedades hidrodinâmicas e, portanto, a modificação de sua superfície apresentada nestes resultados podem se tornar importantes para estes usos específicos, principalmente na área da biomedicina como, por exemplo, em discos de culturas de células (BIAZAR, HEIDARI, *et al.*, 2011). Neste contexto, a utilização do tanino vegetal, que também possui uma alta diversidade de uso na área farmacêutica, poderá ser uma ótima alternativa em futuros estudos para o tratamento hidrofílico da superfície do poliestireno.

## 5. CONCLUSÕES

A proposta do trabalho foi de avaliar o desempenho dos taninos da Acacia negra como agentes antioxidantes na intenção de se promover um produto de baixo custo para aditivação de matrizes poliméricas e com o diferencial de um produto a base de fontes renováveis e assim agregar benefícios nos aspectos ambientais, visto que até o momento a grande utilização de antioxidantes nesta aplicação são de base sintéticas. Importante ressaltar que devido as grandes dificuldades enfrentadas durante o período de pandemia pela COVID-19, os trabalhos não foram concluídos em sua totalidade em relação as intenções iniciais, mas que, apesar disso, apresentaram resultados expressivos em seu objetivo principal. Os principais pontos afetados com as restrições da pandemia foi a Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) que complementariam o estudo em relação as possíveis interferências da aditivação e que ficarão como estudos posteriores a serem analisados.

As caracterizações desenvolvidas neste trabalho confirmaram o grande potencial antioxidante dos taninos que são de base polifenólica e classificados como antioxidantes primários. Os resultados demonstraram desempenho de melhoria na proteção antioxidante da base polimérica de até 245% aproximadamente quando exposto a radiação UV (envelhecimento acelerado). Este resultado foi obtido pela utilização da técnica de FTIR-ATR que confirmou ser uma eficiente alternativa para o acompanhamento do processo degradativo através do uso do índice de carbonila (IC).

Um ponto relevante observado neste trabalho, principalmente com as demais caracterizações, é o fato do tanino ter demonstrado resultados semelhantes com outros tipos de antioxidantes. A proteção antioxidante superficial, demonstrada pela técnica de ângulo de contato, demonstrou resultados de melhora de até 210%, e a técnica de UV-Vis apresentou uma característica preponderante dos antioxidantes classificados como absorvedores de UV, que é de absorver a radiação UV na região de comprimento de onda prejudicial ao polímero, e que são evidenciados nos gráficos desta técnica. Todos estes pontos poderão ser melhor explorados com experimentos comparativos com os antioxidantes sintéticos utilizados no mercado atual e que não puderam ser desenvolvidos neste trabalho.

Todos estes resultados apresentados referem-se a proporção de 5% de aditivação de tanino em peso na matriz polimérica, tornando esta concentração a mais indicada neste

trabalho, contudo, em todas as proporções avaliadas houve uma melhora progressiva e uniforme da proteção antioxidante abrindo margem para estudos mais aprofundados de qual a melhor aditivação para cada aplicação em específico, visto que, os antioxidantes comerciais, são utilizados na faixa de 2 a 3% em peso da matriz polimérica.

Apesar dos resultados positivos obtidos quanto à proteção, um dos desafios para as pesquisas seguintes a este trabalho será a de conseguir a utilização dos taninos em produtos cujos materiais necessitem de transparência, pois a inclusão dos taninos à matriz polimérica tende a tornar os materiais opacos e com alterações em sua tonalidade ao longo do envelhecimento em sua vida útil, conforme verificados neste trabalho, sendo, portanto, indicado inicialmente para aplicações em produtos com pigmentação. Vários métodos foram discutidos em literatura relacionados à redução da cor de compostos fenólicos, no entanto, informam ocorrências de situações de processos de degradação das estruturas aromáticas das substâncias fenólicas reduzindo, conseqüentemente, suas propriedades antioxidantes.

## REFERÊNCIAS

- ALESI, L. S. **Síntese e caracterização de membrana de Acetato de Celulose obtida a partir da polpa Acetossolve da madeira de Schizolobium parahyba (Vell.) Blake.** Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, p. 88. 2019.
- ALMEIDA, A. S. D. P. N. **Simulação de reatores de polimerização de estireno: modelagem cinética e termodinâmica.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 186. 2004.
- ARAÚJO, J. R. et al. Degradação e estabilização de compósitos de polietileno e polipropileno reforçados com fibras de Curauá. **Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Foz do Iguaçu, 2009.
- BEZERRA, B. P. **Desenvolvimento e validação de método analítico para determinação de teor de ácido gálico e catequina no fitoterápico Sanativo® por cromatografia líquida de alta eficiência.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, p. 140. 2012.
- BIAZAR, E. et al. The relationship between cellular adhesion and surface roughness in polystyrene modified by microwave plasma radiation. **International Journal of Nanomedicine**, v. 6, p. 631–639, 2011.
- BORRELLY, D. F. **Estudo comparativo da degradação de poliestireno e de poliestireno de alto impacto por envelhecimentos natural e artificial.** Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 90. 2002.
- CALLISTER, W. D. J.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução.** 8º. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2012.
- CAMARGO, F. A. D. **Obtenção e caracterização das blendas de ligninas (sulfonadas, bagaço de cana de açúcar, eucalipto) e taninos com o Poli(3-Hidroxibutirato Co-3-Hidroxivalerato)/PHBV.** UNICAMP. Campinas, p. 115. 2009.
- CAMPAGNER, M. R. et al. Filmes poliméricos baseados em amido e lignossulfonatos: preparação, propriedades e avaliação da biodegradação. **Polímeros**, v. 24, n. 6, p. 740-751, 2014.
- CANEVAROLO, S. V. J. **Ciência dos Polímeros, um texto básico para tecnólogos e engenheiros.** 2ª. 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.
- CARVALHO, A. J. F.; TROVATTI, E.; CASALE, C. A. Polystyrene/cellulose nanofibril composites: Fiber dispersion driven by nanoemulsion flocculation. **Journal of Molecular Liquids**, n. 272, p. 387-394, 2018.

CASALE, C. A. **Compósitos de poliestireno reforçado com polpa celulósica e nanofibras de celulose preparados por meio da floculação de emulsão de poliestireno**. Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos, p. 58. 2018.

CAVALCANTI, R. S. D. F. B. **Fotodegradação de filmes de polipropileno. Efeito da presença de fotoestabilizantes e pigmentos**. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, p. 82. 2017.

CCDM DEMA UFSCAR. Como escolher o ensaio de envelhecimento UV correto para minha aplicação? [www.ccdm.ufscar.br](http://www.ccdm.ufscar.br), 2020. Disponível em: [www.ccdm.ufscar.br/2020/06/19/como-escolher-o-ensaio-de-envelhecimento-uv-correto-para-minha-aplicacao](http://www.ccdm.ufscar.br/2020/06/19/como-escolher-o-ensaio-de-envelhecimento-uv-correto-para-minha-aplicacao). Acesso em: 5 Novembro 2021.

CRISTOFOLI, K. **Preparação e caracterização de filmes de PEBD aditivados com fotoestabilizantes para a proteção de espumantes rose**. Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, p. 132. 2012.

DEGUCHI, T. G. F. **Estudo do equilíbrio químico de compostos modelo de taninos com íons metálicos para o tratamento de efluentes industriais**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, p. 111. 2014.

FALCÃO, L.; ARAÚJO, M. E. M. Tannins characterization in historic leathers by complementary analytical techniques ATR-FTIR, UV-Vis and chemical tests. **Journal of Cultural Heritage**, Lisboa, v. 14, p. 499-508, 2013.

GUIMARÃES, H. R.; TANNOUS, K. Estudo das propriedades físicas e térmicas de materiais compósitos de lignina e poliestireno. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 1, 2014.

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

JABLONSKÝ, M. et al. Characterization and comparison by UV spectroscopy of precipitated lignins and commercial lignosulfonates. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 49, n. 3-4, p. 267-274, 2015.

JAIRAM, S. et al. UV resistance of polystyrene co-butyl acrylate (PSBA) encapsulated lignin-saponite nanohybrid composite film. **Materials and Design**, n. 90, p. 151-156, 2016.

JESUS, L. C. C. D. et al. Comportamento térmico de compósitos de poliestireno reciclado reforçado com celulose de bagaço de cana. **Revista Matéria**, v. 24, n. 3, 2019. ISSN 1517-7076.

KARGARZADEH, H. et al. Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review. **Polymer**, n. 132, p. 368-393, 2017.

LEÃO, R. M. **Análise ambiental e técnica para a obtenção de nonocristais de celulose de bagaço de cana de açúcar aplicados em nanocompósitos**. Universidade de Brasília. Brasília, p. 194. 2016.

LOMBARDO, P. C.; POLI, A. L.; SCHMITT, C. C. Influência de estabilizantes na degradação foto-oxidativa de filmes de compósitos de SWy-1/poli(óxido de etileno). **Polímeros**, São Carlos, v. 25, n. 1, p. 101-108, 2015.

LOUREIRO, J. V. S. D. **HCA e PCA de espectros FT-IR e UV-Vis de ácidos húmicos e DRX de solos de TPI**. Universidade Federal do Amazonas. Manaus, p. 50. 2015.

MARCOLINO, J. B. **Avaliação do potencial de utilização do tanino vegetal da acácia negra como inibidor do processo de corrosão de aço carbono em presença de CO<sub>2</sub> a alta pressão**. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul - Faculdade de Engenharia. Porto Alegre, p. 65. 2015.

MELLO-FARIAS, P. C. D. et al. Potencial bioquímico e biotecnológico da acácia negra visando sua exploração comercial. **R. Bras. Agrocência**, Pelotas, v. 14, n. 3-4, p. 11-20, 2008.

MENA, R. L. **Influência da deposição de filmes finos organossilicones na fotodegradação do polipropileno**. Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, p. 91. 2013.

MENA, R. L. et al. Fotodegradação de Polímeros Acompanhada por Infravermelho: Um tutorial. **Revista Virtual de Química**, 2020.

MISSIO, A. L.; GATTO, D. A.; TONDI, G. Exploring tannin extracts: Introduction to new bio-based materials. **Brazilian Journal of Wood Science**, v. 10, n. 1, p. 88-102, 2019.

MONTE, R. S. **Separação e adsorção de proteínas por membranas nanoestruturadas de poliestireno**. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, p. 138. 2017.

MONTEIRO, J. M.; ALBUQUERQUE, U. P. D.; ARAÚJO, E. D. L. Taninos: Uma Abordagem da Química à Ecologia. **Química Nova**, Pernambuco, v. 28, n. 5, p. 892-896, 2005.

MORAES, P. H. P. D. **Uso combinado de silanos e tanino como alternativa à cromatização do alumínio**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 76. 2020.

MULLER, D. G. **Obtenção de copolímero EPS-Lignina por via fotoquímica**. Universidade Federal do Rio Grande. Rio Grande, p. 98. 2017.

NAGALAKSHMAIAHA, M. et al. Melt extrusion of polystyrene reinforced with cellulose nanocrystals modified using poly[(styrene)-co-(2-ethylhexyl acrylate)] latex particles. **European Polymer Journal**, v. 91, p. 297-306, 2017.

NETO, S. C. DMA – O que é preciso saber antes de sua utilização (parte II). **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, São Carlos, v. 2, n. 1, p. 55E – 57E, 2013.

NETO, S. C. DMA – O que é preciso saber antes de sua utilização (parte III). **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, São Carlos, v. 3, n. 1-2, p. 26E – 29E, 2014.

PAOLI, M. A. D. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2. ed. [S.l.]: Chemkeys, 2008.

PARIT, M. et al. Transparent and homogenous cellulose nanocrystal/lignin UV protection films. **ACS Omega**, v. 3, p. 10679-10691, 2018.

PATRA, S.; AJAYAN, P. M.; NARAYANAN, T. N. Dynamic mechanical analysis in materials science: A Novice's Tale. **Oxford Open Materials Science**, v. 1, n. 1, 2021.

PERONI, B. L. et al. Extração do tanino a partir da casca de coco verde (cocos nucifera) e síntese do poliestireno sulfonado de copos plásticos. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v. 5, n. 10, p. 21316-21330, 2019. ISSN 2525-8761.

RAMIRES, E. C. **Biocompósitos a partir de matrizes poliméricas baseadas em lignina, taninos e glioxal reforçadas com fibras naturais**. Universidade de São Paulo: Instituto de Química de São Carlos. São Carlos, p. 277. 2010.

SALING, P. H.; SOUZA, K. V. D. Avaliação da operação do processo oxidativo avançado do tipo foto-fenton com lâmpada germicida como fonte UV. **Revista AIDIS**, v. 14, n. 1, p. 19-31, 2021. ISSN 0718-378X.

SANTIAGO, M. C. P. D. A. et al. Análise e caracterização de taninos condensados por cromatografia líquida. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v. 6, n. 8, p. 61446-61462, 2020. ISSN 2525-8761.

SILVA, W. R. D. **Otimização de parâmetros do processo de extração do tanino de acácia negra**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 73. 2020.

SILVA-MATOS, R. R. S. D.; PARRA-SERRANO, L. J. **Sustentabilidade de Recursos Florestais 2**. Ponta Grossa: Atena Editora, v. 2, 2019.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identification spectrométrique de composés organiques**. 3. ed. [S.l.]: [s.n.], 2016.

TAIPINA, M. D. O. **Nanocristais de Celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfície**. Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Química. Campinas, p. 89. 2012.

VENEGAS, M. A. T. **Polifenoles de corteza de pino (Pinus radiata) como protectores de radiación UV para plásticos comerciales**. Universidad Católica de la Santísima Concepción. Concepción, p. 107. 2018.

VERZA, S. G. **Avaliação das variáveis analíticas dos métodos de determinação do teor de taninos totais baseado na formação de complexos com substâncias protéicas e derivados da polivinilpirrolidona**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 134. 2006.

WELLEN, R. M. R.; RABELLO, M. S. Redução da velocidade de cristalização a frio do PET na presença de poliestireno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, p. 113-122, 2007.

YOUSSEF, H.; LUCIAN, A.; ORLAND, R. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly and applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479-3500, 2010.

ZHU, J. et al. Recent development of flax fibres and their reinforced composites based on different polymeric matrices. **Materials**, v. 6, p. 5171-5198, 2013. ISSN 1996-1944.