



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

André L. Oliveira<sup>1\*</sup>; Amanda de S. M. de Freitas<sup>2</sup>, Jéssica S. Rodrigues<sup>1</sup>, Marystela Ferreira<sup>1</sup>, Vagner R. Botaro<sup>1</sup>

1 – Laboratório de Materiais Lignocelulósicos, Centro de Ciências e Tecnologia para Sustentabilidade (CCTS), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Rodovia João Leme dos Santos, km 110, 18052-780, Sorocaba, Brazil.

2 – Laboratório de Tecnologia em Polímeros e Biopolímeros (TecPBio), Instituto de Ciência e Tecnologia (ICT), Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), 12231-280, São José do Campos, SP, Brazil

[ad.oliveira.flash@gmail.com](mailto:ad.oliveira.flash@gmail.com)

### RESUMO

*O desenvolvimento de alternativas mais sustentáveis para melhorar a estabilidade dos polímeros vem ganhando importância e os extratos vegetais à base de polifenóis chamados taninos têm sido empregados devido às suas propriedades antioxidantes. Neste trabalho, o tanino vegetal da Acacia mearnsii De Wild foi empregado como aditivo antioxidante em matrizes de poliestireno cristal (PS) na forma de filmes. As matrizes foram aditivadas com 1, 3 e 5% em peso de tanino e expostas por três semanas em uma câmara de fotodegradação com lâmpadas de irradiação UV-C para o processo de envelhecimento acelerado. Durante este período, foram utilizadas Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis) para monitorar o processo de degradação. Complementando o estudo as amostras também foram avaliadas pela técnica de Ângulo de Contato. Verificou-se a redução progressiva do processo degradativo das amostras quando submetidas à adição crescente do aditivo, ao longo do período de exposição aos raios UV. Foi observado que as amostras com 5% de tanino apresentaram uma proteção contra radiação UV de até 245% maior em relação à amostra de PS puro.*

**Palavras-chave:** taninos, fotodegradação, antioxidantes.

### INTRODUÇÃO

O uso excessivo de combustíveis e produtos químicos derivados de matérias-primas não renováveis está chegando a uma situação crítica, portanto, é essencial estabelecer novas técnicas para substituir produtos de recursos fósseis<sup>(1)</sup>. Neste contexto, a exploração adequada dos biorecursos será um ponto chave para o futuro das inovações industriais. Assim, componentes naturais com desempenho comparável aos sintéticos representam um grande avanço para o desenvolvimento de novos materiais ambientalmente corretos, podendo fornecer soluções para problemas tanto no prolongamento da vida útil do material quanto após sua vida útil, em seu descarte adequado<sup>(2)</sup>.

Os taninos (do latim "tannāre"), fonte de polifenóis de biomassa mais abundante depois da lignina, são extratos vegetais atraentes para a fabricação de produtos químicos verdes e materiais poliméricos sustentáveis<sup>(3)</sup>. A fonte mais comum de taninos vegetais no Brasil é a *Acacia mearnsii* De Wild (Acacia negra). As estruturas fenólicas presentes nos taninos funcionam como agentes redutores, através de mecanismos semelhantes aos antioxidantes comerciais onde o grupo fenólico presente em sua estrutura doa hidrogênio, o que resulta na formação de radicais livres estáveis<sup>(4)</sup>.

O presente trabalho é pioneiro na utilização de polifenóis derivados de taninos vegetais como aditivo a uma matriz polimérica de poliestireno (PS). A rica cadeia fenólica de taninos ganha importância no potencial protetor contra a radiação UV e, por isso, cargas variadas foram adicionadas à matriz PS (1, 3 e 5%) na forma de filmes finos (0,15mm espessura). Os filmes foram testados em câmaras de fotodegradação UV-C e o monitoramento da fotodegradação pelas técnicas de FTIR e UV-Vis.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Materiais

Poliestireno (densidade de  $1,047 \text{ g.mL}^{-1}$  e massa molar –  $M_w$  – de  $280.000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) CBE U249S da Companhia Brasileira de Estireno (CBE) foi fornecido pela empresa LS Indústria e Comércio de Auto Peças Ltda. - EPP. O tanino, na forma de pó aniônico bege e higroscópico, foi fornecido pela empresa Tanac S.A. com pH médio de 5,0 (em solução aquosa a 20% p/v), matéria ativa maior que 93,5% e densidade de  $1,47 \text{ g.L}^{-1}$ . Todos esses materiais fornecidos com seus devidos laudos técnicos de análises.

### Preparação dos Filmes

Quatro filmes com composições diferentes foram preparados para avaliar a melhoria da propriedade antioxidante: PS puro (controle) e filmes de PS com 1%, 3% e 5% de aditivos taninos (p/p). Os filmes foram feitos pelo processo de evaporação do solvente ("casting"), com concentrações de 1 g de sólido/10 mL de solvente (THF) em quantidades suficientes para a obtenção dos filmes adequados. Para os filmes aditivados, a porcentagem de tanino adicionado foi calculada sobre o valor total da mistura de PS e THF. Os constituintes de cada filme foram colocados em um béquer de 150 mL sob agitação por 90 minutos para o filme controle (PS puro) e 150 minutos para os filmes aditivados (PS+tanino). Após esse período, a mistura apresentou aspecto viscoso, sendo vertida em placa de Petri para secagem. As amostras permaneceram cobertas por uma semana para evitar a rápida evaporação do solvente, evitando assim, a formação de bolhas em excesso nos filmes, Figura 1.

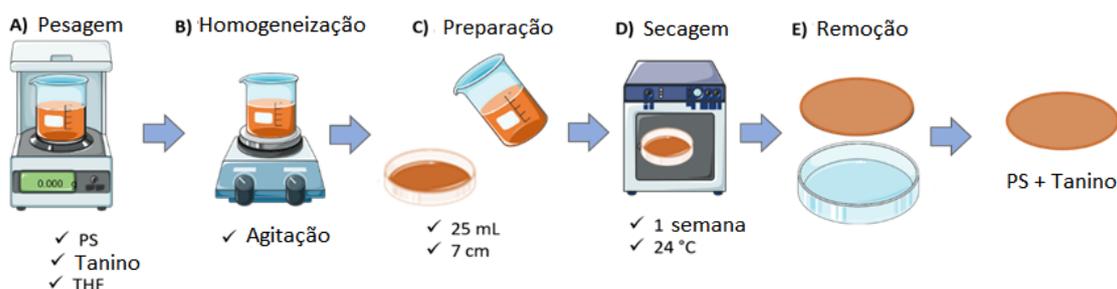


Figura 1: Representação esquemática da preparação do filme.

## Teste de envelhecimento acelerado em câmara UV

A eficiência da propriedade antioxidante do tanino na matriz polimérica foi analisada por meio de fotodegradação. As lâmpadas fluorescentes utilizadas foram do tipo germicidas (UV-C), 15 W, com emissão máxima no comprimento de onda de 254 nm, energia incidente de  $610 \pm 10 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Para realizar a exposição das amostras à luz UV, foi utilizada uma câmara de fotodegradação do tipo “*labmade*” com intervalos de exposição de 1, 2 e 3 semanas.

### Caracterizações dos filmes ensaiados

A caracterização estrutural e o monitoramento da fotodegradação dos filmes foram realizados pelas técnicas de espectroscopia sendo: FTIR em espectrofotômetro Nicolet Summit FT-IR 200 no modo % absorvância, utilizando 48 varreduras, resolução nominal de  $4,0 \text{ cm}^{-1}$ , na faixa de  $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$  e pela técnica UV-Vis em um espectrofotômetro UV-VIS-NIR 3600 Plus da fabricante Shimadzu na faixa de 200-400 nm (ambos do laboratório FINEP 1 da UFSCar - Sorocaba/SP - Brasil). Os espectros foram obtidos utilizando Paradigma Omnic (Thermo Scientific, USA) e UV Probe, respectivamente, e analisados com auxílio do Origin Pro 8.0. A molhabilidade dos filmes, antes e após envelhecimento acelerado por UV, foi medida pela técnica da gota sésil em Goniômetro Ramé-Hart (modelo 100-00), no laboratório multiusuário da UFSCar - Sorocaba/SP – Brasil.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Monitoramento de produtos de degradação por Espectroscopia

A evolução da formação dos produtos de degradação dos filmes confeccionados foi acompanhada durante as 3 semanas de testes, por meio de análise FTIR (Figura 2) e por UV-Vis (Figura 3).

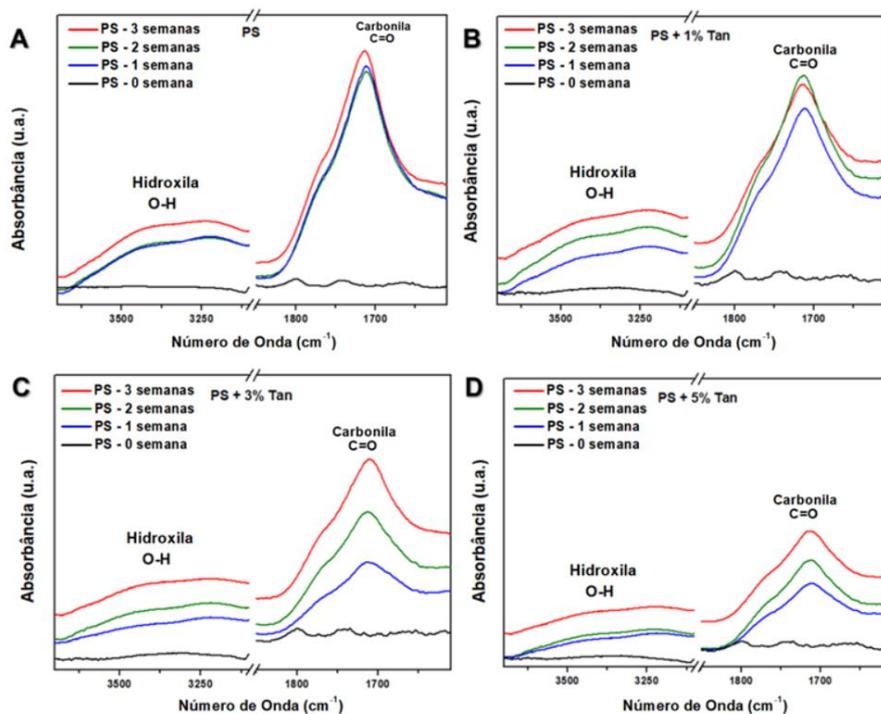


Figura 2: Destaque das bandas de interesse nos espectros FTIR dos filmes PS puro e aditivado durante o período de exposição UV-C de 3 semanas.

Nos espectros da figura 2 foi possível observar que as amostras de PS sem a proteção de tanino ao longo das semanas apresentaram picos mais intensos de formação de hidroxila e carbonila, podendo concluir que as amostras de PS puro sofreram maior incidência de fotodegradação UV-C demonstrando a eficiência do tanino na proteção dos filmes aditivados, sendo um sinal característico de extratos polifenólicos na faixa de  $3400\text{-}3100\text{ cm}^{-1(5)}$ .

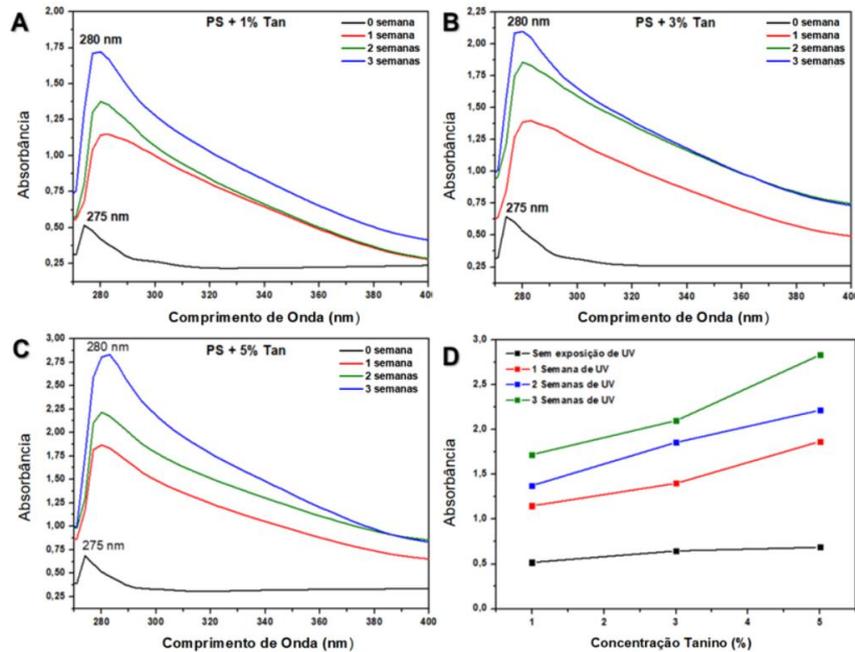


Figura 3: Espectros UV-Vis de filmes poliméricos PS aditivados com 1% (A), 3% (B) e 5% (C) de tanino semanalmente. Evolução da banda de absorção de interesse (PS 275nm e outras composições 280 nm) nos espectros UV-Vis (D).

Na avaliação dos espectros, Figura 3 A-C, foi possível verificar o aumento da intensidade da banda de forma proporcional ao aumento das quantidades adicionadas aos filmes, além de indicar o avanço do processo de degradação, cujo máximo das absorções ocorreram no comprimento de onda aproximado de 275 e 280 nm. Também é possível observar que para as amostras sem fotodegradação a banda apresenta-se na região de 275 nm, esta intensidade espectral pode ser atribuída aos grupos hidroxila livres e eterificados presentes na constituição do tanino<sup>(6)</sup>.

A forma de medir o efeito degradativo das amostras foi estudando o índice carbonílico (IC), segundo o método descrito por Mena et al.<sup>(5)</sup>. Os resultados obtidos para o Índice de Carbonila foram apresentados na Figura 6.

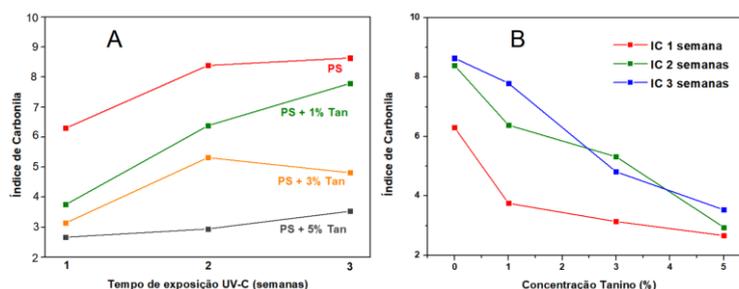


Figura 4: Comparação do índice carbonílico calculado para as amostras: (A) em relação às 3 semanas de fotodegradação e (B) em relação à concentração de taninos nas amostras.

Na Figura 4A foi possível verificar o aumento do IC para todas as amostras com o passar das semanas. Na Figura 4B é possível verificar o comportamento da evolução da degradação com o passar do tempo de ensaio, com base nas composições estudadas. Há uma redução acentuada no nível de degradação à medida que a concentração de tanino nas amostras aumenta<sup>(7)</sup>. As amostras com 5% de tanino apresentaram proteção contra radiação de aproximadamente 245% maior em relação à amostra de PS puro.

#### Caracterização pela técnica de ângulo de contato

A Figura 5 mostra os resultados dos ângulos de contato da água dos filmes ensaiados, antes e depois da exposição em câmara de envelhecimento acelerado por UV.

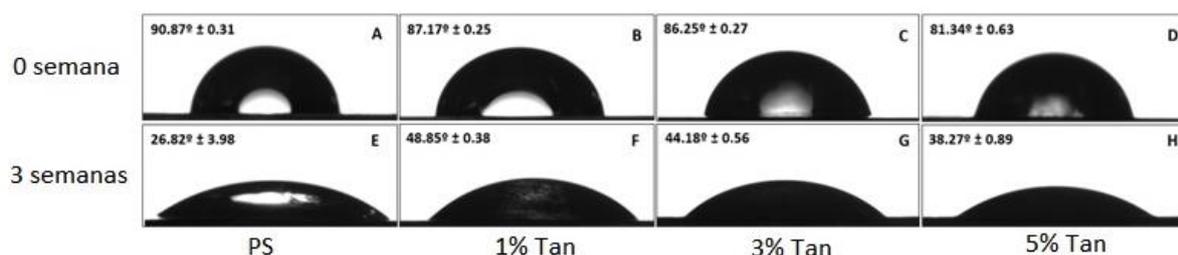


Figura 5: Ângulo de contato da água de filmes de PS puro com 1, 3% e 5% de tanino em 0 e 3 semanas de exposição ao envelhecimento acelerado.

Todas as amostras ensaiadas (figura 5E-H) apresentaram um aumento no caráter hidrofílico, em relação às amostras de mesma composição sem exposição UV (figura 5A-D). No entanto, foi possível observar que o impacto não foi tão pronunciado quanto o apresentado no PS puro. Apesar das amostras já apresentarem um potencial hidrofílico inicial um pouco maior devido à natureza do tanino adicionado, os resultados obtidos dos ângulos de contato foram superiores ao resultado encontrado para PS puro. A redução do potencial hidrofílico pode ser justificada pela relação direta do grau de formação dos grupos carbonila demonstrado pelos IC's obtidos nos espectros de FTIR realizados, indicando assim uma proteção antioxidante de superfície das amostras aditivadas com tanino vegetal<sup>(8)</sup>.

## CONCLUSÕES

O aumento da concentração de tanino na mistura tornou os materiais opacos e, conseqüentemente, com menor transparência, entretanto, as espectroscopias, tanto FTIR quanto UV-Vis, mostraram que as concentrações foram uniformes ao longo de toda a extensão dos filmes confeccionados. O filme de PS puro apresentou maior IC do que as amostras adicionadas de taninos, demonstrando a eficácia da ação antioxidante do tanino vegetal, especialmente a concentração de 5% de tanino. A superfície do filme de PS puro mudou seu caráter hidrofóbico para hidrofílico após envelhecimento acelerado, comprovando sua degradação, entretanto as amostras com adições de taninos apresentaram proteção contra oxidação, tornando a superfície dos filmes menos hidrofílica em relação ao PS puro. É importante destacar que apesar dos excelentes resultados obtidos em termos de proteção antioxidante, o desenvolvimento de filmes transparentes quando adicionados com tanino ainda é um desafio, contudo, quanto a sua utilização para itens pigmentados torna-se altamente vantajoso quanto ao seu aspecto econômico, sustentável e atóxico.

## REFERÊNCIAS

1. Uzoejinwa, B. B.; He, X.; Wang, S.; El-Fatah Abomohra, A.; Hu, Y.; Wang, Q. Co-Pyrolysis of Biomass and Waste Plastics as a Thermochemical Conversion Technology for High-Grade Biofuel Production: Recent Progress and Future Directions Elsewhere Worldwide. *Energy Convers. Manag.* **2018**, *163* (March), 468–492. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.004>.
2. Botaro, V. R.; Rodrigues, J. S. *A Desconstrução Dos Tecidos Vegetais E Possibilidades Atuais de Produção de Novos Materiais*, 1 ed.; Botaro, V. R., Rodrigues, J. S., Eds.; Editora Espaço Acadêmico: Goiânia, 2019.
3. Li, J.; Zhang, F.; Lyu, Y.; Jiang, S.; Li, X.; Li, K.; Shi, S. Q.; Li, J. Acacia Mangium Tannin Functionalized Graphene Nanoplatelets Produced via Ball-Milling for Sustainable Soy Protein-Based Film. *Ind. Crops Prod.* **2022**, *177* (December 2021), 114478. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114478>.
4. Singh, M.; Sharma, N.; Paras, H. S.; Hans, N. S.; Singh, N. P.; Sarin, A. Antioxidative Potential of Phyllanthus Emblica for Oxidation Stability of Biodiesels. *Environ. Prog. Sustain. Energy* **2019**, *38* (2), 721–726. <https://doi.org/10.1002/ep.13006>.
5. Mena, R. L.; Cacuro, T. A.; Freitas, A. S. M.; Rangel, E. C.; Waldman, W. R. Polymer Photodegradation Followed by Infrared: A Tutorial. *Rev. Virtual Quim.* **2020**, *12* (4), 959–968. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200077>.
6. Jablonský, M.; Kočiš, J.; Ház, A.; Šima, J. Characterization and Comparison by UV Spectroscopy of Precipitated Lignins and Commercial Lignosulfonates. *Cellul. Chem. Technol.* **2015**, *49* (3–4), 267–274.
7. Filgueira, D.; Moldes, D.; Fuentealba, C.; García, D. E. Condensed Tannins from Pine Bark: A Novel Wood Surface Modifier Assisted by Laccase. *Ind. Crops Prod.* **2017**, *103*, 185–194. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.03.040>.
8. Biazar, E.; Heidari, M.; Asefnejad, A.; Montazeri, N. The Relationship between Cellular Adhesion and Surface Roughness in Polystyrene Modified by Microwave Plasma Radiation. *Int. J. Nanomedicine* **2011**, *6*, 631–639. <https://doi.org/10.2147/ijn.s17218>.

## EVALUATION OF THE ANTIOXIDANT POTENTIAL OF BLACK ACACIA VEGETABLE TANIN IN POLYSTYRENE POLYMERIC MATRICES AFTER ACCELERATED AGING PROCESS

### ABSTRACT

*The development of more sustainable alternatives to improve the stability of polymers has been gaining importance and plant extracts based on polyphenols called tannins have been used due to their antioxidant properties. In this work, plant tannin from Acacia mearnsii De Wild was used as an antioxidant additive in crystal polystyrene (PS) matrices in the form of films. The matrices were added with 1, 3 and 5% by weight of tannin and exposed for three weeks in a photodegradation chamber with UV-C irradiation lamps for the accelerated aging process. During this period, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-Vis) were used to monitor the degradation process. Complementing the study, the samples were also evaluated by the Contact Angle technique. There was a progressive reduction in the degradation process of the samples when submitted to the increasing addition of the additive, throughout the period of exposure to UV rays. It was observed that the samples with 5% of tannin presented a protection against UV radiation of up to 245% greater in relation to the pure PS sample.*

**Keywords:** *tannins, photodegradation, antioxidants.*