

**Universidade Federal Fluminense Polo Universitário de Volta Redonda
Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda Curso de
Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica**

Dissertação de Mestrado

**EFEITO DE TANINO E NANOCELULOSE
CRISTALINA EM PROPRIEDADES DE
FILMES SUSTENTÁVEIS DE ACETATO DE
CELULOSE**

Autor: José Marcelo Faria de Queiroz Júnior

Orientadora: Prof^a Dra. Letícia Vitorazi

Coorientadora: Prof^a Dra. Flavia Lega Braghioli



Volta Redonda, RJ 2025

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA

JOSÉ MARCELO FARIA DE QUEIROZ JÚNIOR

**EFEITO DE TANINO E DE NANOCELULOSE CRISTALINA EM PROPRIEDADES DE
FILMES SUSTENTÁVEIS DE ACETATO DE CELULOSE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica. Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Orientadora: Prof^a Dra. Leticia Vitorazi
Coorientadora: Prof^a Dra. Flávia Lega Braghiroli

Volta Redonda 2025

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM
Gerada com informações fornecidas pelo autor

Q3e Queiroz, José Marcelo Faria
Efeito de tanino e nanocelulose cristalina em propriedades
de filmes sustentáveis de acetato de celulose / José Marcelo
Faria Queiroz. - 2025.
100 f.

Orientador: Leticia Vitorazi.
Coorientador: Flavia Braghiroli.
Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,
Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta
Redonda, Volta Redonda, 2025.

1. Filmes biobaseados. 2. Derivados de celulose. 3. Tanino.
4. Produção intelectual. I. Vitorazi, Leticia, orientadora.
II. Braghiroli, Flavia, coorientadora. III. Universidade
Federal Fluminense. Escola de Engenharia Industrial e
Metalúrgica de Volta Redonda. IV. Título.

CDD - XXX


Bibliotecário responsável: Debora do Nascimento - CRB7/6368

JOSÉ MARCELO FARIA DE QUEIROZ JÚNIOR

**EFEITO DE TANINO E DE NANOCELULOSE CRISTALINA EM PROPRIEDADES
DE FILMES SUSTENTÁVEIS DE ACETATO DE CELULOSE**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica. Área de concentração: Processamento e Caracterização de materiais.

Aprovada em 19 de agosto de 2025


Documento assinado digitalmente
 LETICIA VITORAZI
Data: 19/08/2025 21:09:28-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^a Dr.^a Leticia Vitorazi (Orientadora)
UFF (Universidade Federal Fluminense)


Braghioli,
Flavia

Signature numérique de
Braghioli, Flavia
Date : 2025.08.20
08:53:18 -04'00'

Prof.^a Dr.^a Flavia Lega Braghioli (Coorientadora)
UQAT (Universidade do Quebec em Abitibi-Témiscamingue)

Documento assinado digitalmente
 RAFAEL OLIVEIRA SANTOS
Data: 20/08/2025 11:25:38-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Rafael Oliveira Santos
UFF (Universidade Federal Fluminense)

Documento assinado digitalmente
 WENDELL BRUNO ALMEIDA BEZERRA
Data: 20/08/2025 14:14:55-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Wendell Bruno Almeida Bezerra,
UFCA (Universidade Federal do Cariri)

VOLTA REDONDA 2025

AGRADECIMENTOS

À minha família por sempre acreditar no meu potencial e pelo incessante incentivo desde à infância. Agradeço pelas lições de honestidade e pelos exemplos concretos de que a educação transforma.

Aos colaboradores da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda (EEIMVR - UFF), pelo acesso ao Laboratório de Mecânica Aplicada do Departamento de Engenharia Mecânica e ao Laboratório Multiusuário de Caracterização Microestrutural (LMCMicro). Também agradeço à Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) e seus colaboradores pelo suporte e infraestrutura disponibilizados durante o desenvolvimento deste trabalho.

Às Profas. Letícia Vitorazi e Flavia Lega Braghiroli pela paciência, cautelosa e gentil orientação durante a cotutela. Agradeço também pelas incríveis oportunidades que transformaram minha trajetória profissional e pessoal, além de realizarem meus maiores sonhos. Tenho imenso orgulho de creditá-las e de continuar compartilhando minha trajetória.

Aos meus melhores amigos, nenhum título faz jus ao que significam para mim. Agradeço pela vida que ganho sempre que nos reunimos, por terem sido um alicerce fundamental durante meus anos de estudo e por terem moldado quem me tornei hoje. A certeza de que um dia nossos caminhos se cruzarão novamente reduz qualquer obstáculo a meros detalhes.

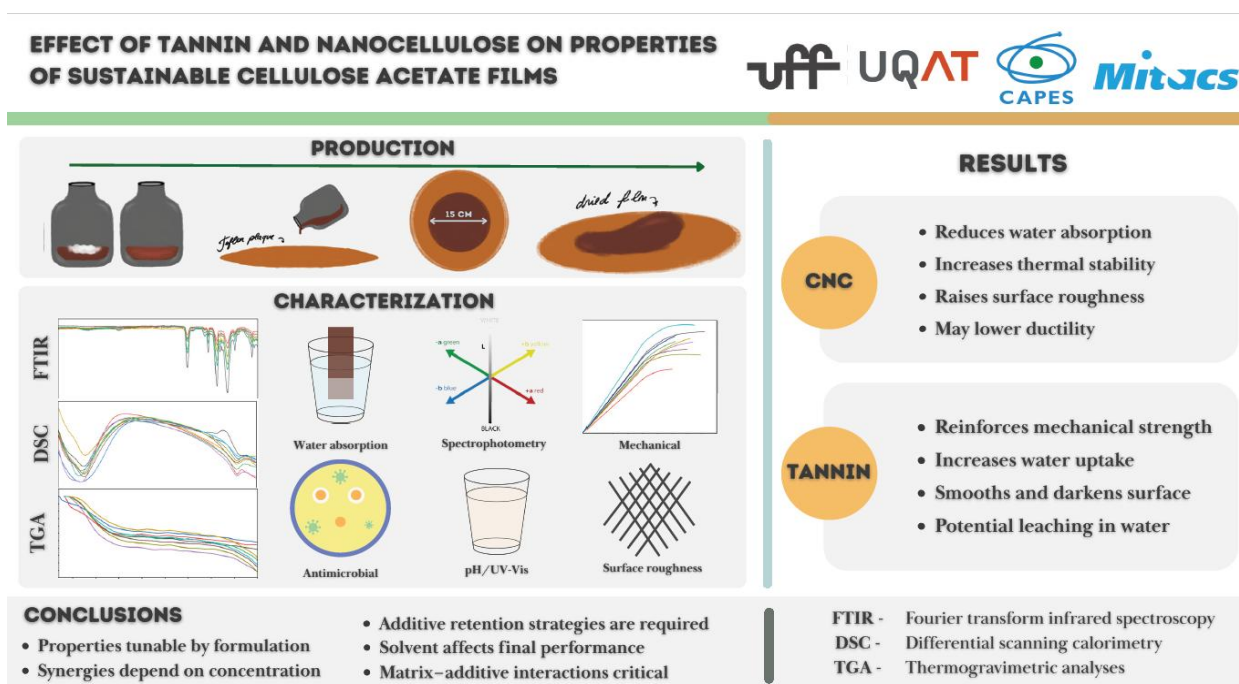
Este trabalho contou com o financiamento da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e do programa Mitacs, sob o número IT42277.

LEGADO E DESDOBRAMENTOS DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Os resultados obtidos nesta dissertação serviram de base para o desenvolvimento de novas iniciativas, tanto em âmbito acadêmico quanto profissional. A pesquisa inspirou experimentos complementares, participação em projetos coletivos e a aplicação prática de conceitos explorados, reforçando a importância do estudo para o avanço científico e tecnológico da área.

Publicações submetidas

- **Queiroz Júnior, J.M.F., Melo, N.R., Costa, U., Vitorazi, L., Braghiroli, F.L.** (submetido em 16/08/2025). *Effect of tannin and nanocellulose on properties of sustainable cellulose acetate films*. Journal of Renewable Materials, 24 p.



- **Queiroz Júnior, J.M.F., Melo, N.R., Costa, U., Vitorazi, L., Braghiroli, F.L.** (submetido em 08/09/2025). *Effect of tannic acid on antimicrobial and mechanical properties of cellulose acetate films*. Springer, 10 p.

Apresentações em conferências

- **Queiroz Júnior, J.M.F., Melo, N.R., Costa, U., Vitorazi, L., Braghiroli, F.L. (2025).**
Effect of tannic acid on antimicrobial and mechanical properties of cellulose acetate films.
Apresentação oral na EuroMAGH Conference, março de 2025 (conferência internacional, Tunisia - Africa).
- **Queiroz Júnior, J.M.F., Melo, N.R., Costa, U., Vitorazi, L., Braghiroli, F.L. (2025).**
Effect of tannic acid on antimicrobial and mechanical properties of cellulose acetate films.
Apresentação oral na CRCBois Conference, maio de 2025 (conferência internacional, Rouyn-Noranda - Canada).
- **Queiroz Júnior, J.M.F., Melo, N.R., Costa, U., Vitorazi, L., Braghiroli, F.L. (2025).**
Effect of tannic acid on antimicrobial and mechanical properties of cellulose acetate films.
Apresentação oral na SEMMAT Conference, março de 2025 (conferência regional).

RESUMO

O desenvolvimento de materiais sustentáveis tem incentivado o uso de derivados de biopolímeros como alternativas aos polímeros sintéticos. Entre esses, os filmes poliméricos de acetato de celulose (AC) se destacam por sua capacidade de formação de filme e, geralmente, interessantes propriedades mecânicas, embora muitas vezes necessitem de melhorias funcionais por meio de aditivos. Neste estudo, filmes de AC (FACs) foram preparados com duas diferentes concentrações de tanino condensado (5 e 10% m/m) e nanocristais de celulose (NCC, 0,5 e 1% m/m), utilizando ácido acético ou acetona como solventes. Formulações controle contendo apenas NCC, apenas tanino ou sem aditivos também foram produzidas. O tanino aumentou a resistência mecânica, a uniformidade superficial e conferiu atividade antimicrobiana, enquanto o NCC reduziu a absorção de água e melhorou a estabilidade térmica, mas, isoladamente, reduziu o desempenho mecânico e aumentou a rugosidade em concentrações mais altas. A combinação dos dois aditivos gerou resultados fortemente dependentes de suas proporções, sem efeito sinérgico consistente, mas com benefícios pontuais quando utilizados em proporções intermediárias. As análises de DSC e TGA mostraram que o NCC aumentou a rigidez e a resistência térmica, enquanto o tanino reduziu a estabilidade térmica possivelmente devido à degradação de grupos fenólicos. A atividade antimicrobiana em filmes à base de ácido acético foi associada possivelmente à acidez residual, enquanto nos de acetona, somente ao tanino. Esses achados indicam que o desempenho físico-químico, mecânico e funcional dos FACs é fortemente influenciado pela interação entre aditivos e solventes, reforçando a necessidade de estudos adicionais para compreender e otimizar essas interações para diferentes aplicações.

Palavras-chave: Derivados de celulose; nanocelulose cristalina; tanino condensado; filmes biobaseados; caracterização.

ABSTRACT

The development of sustainable materials has encouraged the use of biopolymer derivatives as alternatives to synthetic polymers. Among these, cellulose acetate (CA) polymer films stand out for their biodegradability, film-forming ability, and good mechanical properties, although they often require functional improvements through the incorporation of additives. In this study, CA films were prepared with two different concentrations of condensed tannin (5 and 10 w/w) and cellulose nanocrystals (CNC, 0.5 and 1 w/w), using acetic acid or acetone as solvents. Control formulations containing only CNC, only tannin, or no additives were also produced. Tannin increased mechanical strength, surface uniformity, and imparted antimicrobial activity, whereas CNC reduced water absorption and improved thermal stability, but when used alone, it decreased mechanical performance and increased surface roughness at higher concentrations. The combination of both additives produced results highly dependent on their proportions, without a consistent synergistic effect, but with specific benefits when balanced. DSC and TGA analyses showed that CNC increased matrix stiffness and thermal resistance, while tannin reduced thermal stability due to the degradation of phenolic groups. Antimicrobial activity in acetic acid-based films was associated with residual acidity, whereas in acetone-based films, it was solely attributed to tannin. These findings indicate that the physicochemical, mechanical, and functional performance of the films is strongly influenced by the interaction between additives and solvents, reinforcing the need for further studies to better understand and optimize these interactions for different applications.

Key words: Cellulose derivatives; crystalline nanocellulose; condensed tannin; biobased films; characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principais elementos da estrutura de taninos hidrolisáveis.	19
Figura 2. Estrutura flavonoide dos taninos condensados.	21
Figura 3. Mecanismo de auto-condensação de taninos poliflavonoides.	22
Figura 4. Mecanismo de adsorção de Cu(II) por taninos.	24
Figura 5. Componentes estruturais responsáveis pelo desenvolvimento das propriedades físicas em biopolímeros contendo taninos.	25
Figura 6. Propriedades de sistemas de tanino para bioemabalgens multifuncionais e ativas.	26
Figura 7. Efeito de filmes de bicamadas de MC incorporados com taninos de pele de uva branca (W), casca de aveia (O) e pele de uva vermelha (R) no crescimento e sobrevivência de <i>L. innocua</i> e <i>E. coli</i> em meio TSA-NaCl a 10°C.	27
Figura 8. Imagens de MET mostram que a interação aprimorada de tanino e nanofibrilas de celulose comparando antes (a) e depois do processamento mecânico (b).	28
Figura 9. Curvas tensão-deformação de filmes de PVA e PVA com BT.	28
Figura 10. Estrutura da celulose. Extremidades não-redutora e redutora demonstradas à direita e a unidade de repetição à esquerda.	30
Figura 11. Origem biológica da celulose na parede celular das plantas.	31
Figura 12. Abordagens sintéticas para derivados de celulose.	32
Figura 13. Esquema geral da reação de AC.	33
Figura 14. Esquema geral da reação para a produção de metilcelulose e etilcelulose.	34
Figura 15. Estrutura química do AC.	35
Figura 16. Plastificação com (a) moléculas livres na matriz polimérica e (b) com ramificações grafitizadas separando as cadeias.	36
Figura 17. Imagem de MEV da seção transversal de uma fibra de AC.	36
Figura 18. Diagrama esquemático da preparação de FACs via casting.	38
Figura 19. Diagrama esquemático da preparação de membranas de AC via inversão de fase.	39
Figura 20. Diagrama esquemático da preparação de membranas de AC via electrospinning.	40
Figura 21. Diagrama esquemático da preparação de FACs via spin coating.	40
Figura 22. Taninos como agentes antimicrobianos e antifúngicos.	41
Figura 23. Imagens representativas de microscopia eletrônica dos três tipos de nanocelulose: NCCs, CNFs e BC.	42
Figura 24. Hierarquia de materiais celulósicos.	44
Figura 25. Imagens de MEV de membrans de BC (a) e BC-Vac (b), a distribuição de diâmetro da membrana de BC (c) e fotos digitais das respectivas membranas (d).	46
Figura 26. Fluxo de produção de FACs produzidos com tanino e NCC.	48
Figura 27. Sistema espacial de cores CIELab.	50
Figura 28. Dimensões das amostras dos FAC para ensaios mecânicos e aparato para fixação.	51
Figura 29. Imagem digital do FAC com adição de 10% de tanino e 1% de NCC (a) e suas amostras do ensaio de tração e teste antimicrobiano (b).	53
Figura 30. Espectro de FTIR de todas as amostras de filme produzidas.	54

Figura 31. Espectros de FTIR para taninos unithin, fintan q, benefloat, floatan T0, T5 e tanfloc SG.	56
Figura 32. Curvas de DSC dos filmes 0C_0T a 1C_10T, com variações nas concentrações de tanino (0–10%) e nanocelulose (0–1%).	57
Figura 33. Influência da concentração de nanocelulose na perda de massa dos FACs.	59
Figura 34. Absorção de água das 9 amostras de filme produzidas.	61
Figura 35. Parâmetros de cor CIELAB L* (a), a* (b) e b* (c) dos filmes produzidos antes e depois do ensaio de absorção de água.	66
Figura 36. Imagens topográficas obtidas por microscopia confocal a laser 3D das nove formulações dos FAC com ampliação de 100x.	68
Figura 37. Curvas de tensão vs deformação obtidas para as amostras de FACs + NCC e tanino.	70
Figura 38. Curvas tensão–deformação comparando FACs com diferentes teores de nanocelulose cristalina (NCC) e sem tanino (a) e com diferentes teores de tanino e sem NCC (b).	72
Figura 39. Atividade antimicrobiana do tanino puro contra (a) <i>Staphylococcus aureus</i> e (b) <i>Escherichia coli</i> , mostrando a formação de halos de inibição ao redor das amostras.	73
Figura 40. Atividade antimicrobiana de FACs com 0% em massa (a e d), 0,5% em massa (b e e) e 1% em massa (c e f) de NCC, variando o teor de tanino adicionado (5 e 10% em massa), contra <i>Staphylococcus aureus</i> e <i>Escherichia coli</i> (ácido acético como solvente).	75
Figura 41. Atividade antimicrobiana de FACs com 0% em massa (a e d), 0,5% em massa (b e e) e 1% em massa (c e f) de NCC, variando o teor de tanino adicionado, contra <i>Staphylococcus aureus</i> e <i>Escherichia coli</i> (acetona como solvente).	76
Figura 42. Comportamento de migração dos componentes de FACs para água ultrapura. (a) Variação do pH ao longo do tempo durante a imersão de 0C_0T e 0C_10T; (b) Espectros de absorbância UV-Vis da água de imersão após 3 h, avaliando a liberação de tanino; (c) Evidência de migração de componentes antes e depois da imersão em água.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Importantes picos característicos dos espectros e suas respectivas áreas para 0C_0T, 1C_0T, 0C_10T e 1C_10T.	55
Tabela 2. Razão entre a área dos picos 1735 cm ⁻¹ e todos os outros picos importantes para 0C_0T, 3, 7 e 9.	55
Tabela 3. Temperaturas de transição térmica (T _g e T _m) dos FACs contendo diferentes concentrações de tanino e NCC.	58
Tabela 4. Início da degradação térmica e massa residual dos FACs com base nos resultados de TGA.	60
Tabela 5. Análise ANOVA da absorção de água para todas as amostras de FACs.	61
Tabela 6. Teste de Tuckey para todas as combinações possíveis de amostras, complementar à Tabela 7.	62
Tabela 7. Parâmetros F e p da análise ANOVA advindos da comparação entre filmes de mesmo teor de NCC e diferentes teores de tanino.	64
Tabela 8. Valores de p do teste t pareado para os parâmetros de cor (L, a e b) dos filmes antes e após o ensaio de absorção de água.	65
Tabela 9. Propriedades obtidas no ensaio de tração para os FACs com NCC e tanino.	69
Tabela 10. Comparação de filmes de CA relatados na literatura com a amostra 0C_0T do atual estudo.	79

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. Objetivos gerais	17
1.2. Objetivos específicos	17
2. REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1. Tanino	18
2.1.1. Definição de tanino	18
2.1.2. Classificação dos taninos	19
2.1.3. Aplicação dos taninos	21
2.2. Celulose.....	29
2.2.1. Definição de celulose e seus derivados.....	29
2.2.2. Acetato de celulose	34
2.2.3. Nanocelulose.....	42
3. MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1. Produção de filmes de AC com tanino e NCC.....	46
3.2. Caracterização das amostras	49
3.2.1. Análises térmicas e químicas	49
3.2.2. Ensaio de absorção de água	49
3.2.3. Análises de espectrofotometria de cor	50
3.2.4. Análises de rugosidade superficial.....	50
3.2.5. Ensaio de tração	51
3.2.6. Ensaio Antimicrobiano.....	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1. Aspecto visual dos filmes	52
4.2. Análises térmicas e químicas	53
4.3. Ensaio de absorção de água	60
4.4. Análises de espectrofotometria de cor	63
4.5. Análises de rugosidade superficial.....	66
4.6. Ensaio de tração	69
4.7. Ensaio Antimicrobiano.....	73

5. CONCLUSÃO	80
6. BIBLIOGRAFIA	82
7. ANEXO 1	91

1. INTRODUÇÃO

Desde a década de 1950, a produção em massa de plásticos sintéticos trouxe avanços tecnológicos, mas também sérios impactos ambientais, devido à sua baixa biodegradabilidade e à acumulação em aterros sanitários (Piscopo et al., 2019). Sua degradação pode levar séculos, e a incineração libera compostos tóxicos, CO₂ e dioxinas (Li et al., 2016). Como alternativa, surgiram os polímeros biodegradáveis, capazes de se decompor em produtos naturais, como água e CO₂, sem deixar resíduos tóxicos, e frequentemente obtidos de fontes renováveis como amido de milho (Gamage et al., 2022), celulose (Jiang et al., 2021a) e PLA (Taib et al., 2023). Esses materiais reduzem a dependência de recursos fósseis (Bhatia, 2016), diminuem a pegada de carbono (Da Conceicao et al., 2023) e encontram aplicação crescente em embalagens (Bahmid et al., 2024, 2024; Tao et al., 2024) e filtragem (Barhoum et al., 2023; Cheng et al., 2017).

Entre os materiais biobaseados, destacam-se a celulose, os taninos e o AC. Os taninos, polifenóis abundantes na biomassa e presentes em diversas partes das plantas (Arbenz; Avérous, 2015; Das et al., 2020) apresentam propriedades antioxidantes, antimicrobianas e de adsorção de metais, com aplicações em adesivos (Chen et al., 2017), tratamento de efluentes e embalagens (Munz et al., 2009; Vera et al., 2023). O AC, por sua vez, é um éster de celulose atóxico, com boas propriedades formadoras de filme, estabilidade térmica, resistência química e biodegradabilidade, sendo usado em filmes antimicrobianos, membranas e embalagens (Rehman et al., 2022; Yuan; Chen, 2021). Seu desempenho pode ser aprimorado pela incorporação de aditivos orgânicos e inorgânicos (Cindradewi et al., 2021), e há evidências de que a combinação de derivados de celulose, taninos e nanomateriais pode originar materiais sustentáveis de alto desempenho (Missio et al., 2018a).

Apesar de seu potencial, filmes e membranas de AC ainda enfrentam limitações, como faixa restrita de operação em pH e temperatura, migração de plastificantes e necessidade de melhorias em resistência mecânica, estabilidade térmica e propriedades funcionais. A literatura aponta que a adição de taninos e nanomateriais pode superar algumas dessas restrições, mas a maioria dos estudos avalia esses aditivos separadamente. Pouco se conhece sobre o efeito combinado desses compostos em propriedades-chave de FACs, especialmente considerando diferentes tipos de tanino e variações de solvente no processamento. Essa lacuna limita o avanço de formulações otimizadas para aplicações industriais que demandem desempenho elevado aliado à sustentabilidade.

Diante dessa lacuna, esta pesquisa busca avaliar, de forma integrada, como a incorporação de taninos e nanomateriais influencia o comportamento físico, químico e mecânico e de FACs. O objetivo é gerar conhecimento que subsidie o desenvolvimento de materiais mais sustentáveis e competitivos frente aos polímeros sintéticos, com potencial para atender setores como embalagens e filtração.

1.1. Objetivo geral

Investigar o efeito da incorporação de nanocristais de celulose (NCC) e tanino condensado, isolados e combinados, nas propriedades mecânicas, físico-químicas, térmicas, morfológicas, ópticas e antimicrobianas de FACs, visando identificar composições adequadas a diferentes aplicações.

1.2. Objetivos específicos

Este trabalho tem como objetivo investigar, de forma abrangente, os efeitos da nanocelulose cristalina (NCC) e do tanino nas propriedades de filmes poliméricos, estabelecendo correlações entre composição, estrutura e desempenho. Inicialmente, será avaliado o impacto desses aditivos nas propriedades mecânicas, como resistência à tração, módulo de elasticidade e alongamento, a fim de identificar combinações que favoreçam maior resistência ou flexibilidade, de acordo com diferentes aplicações. Em seguida, será examinado o comportamento de absorção de água em função das proporções de NCC e tanino, buscando formulações capazes de oferecer maior resistência à umidade ou absorção controlada. A análise térmica contemplará tanto a estabilidade quanto as temperaturas de transição vítrea, permitindo compreender como o tipo e a concentração dos aditivos, bem como suas interações, influenciam a performance dos filmes. Paralelamente, serão caracterizadas as modificações morfológicas e ópticas decorrentes da adição de NCC e tanino, relacionando aspectos como rugosidade, heterogeneidade superficial e coloração às potenciais aplicações estéticas e funcionais. Também será investigada a atividade antimicrobiana dos filmes obtidos a partir de diferentes solventes e composições, com especial atenção para distinguir os efeitos atribuídos ao ácido acético residual daqueles provenientes do tanino. Além disso, será avaliada a estabilidade e a possível lixiviação do tanino em meio aquoso, a fim de identificar implicações para a durabilidade funcional e a segurança em aplicações sensíveis. Por fim, pretende-se estabelecer relações diretas entre formulação e desempenho multifuncional, propondo diretrizes que permitam o ajuste seletivo da composição e da dispersão de NCC e tanino em função das exigências específicas da aplicação final.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Tanino

2.1.1. Definição de tanino

O termo “tanino” vem do processo de curtimento de couro, no qual a pele animal é transformada em couro com a ajuda de extratos vegetais dissolvidos em água (Aquad; Spier; Gutterres, 2020). Hoje, a palavra é usada para se referir a duas grandes classes de compostos químicos, em sua maioria de natureza fenólica: os taninos condensados (ou poliflavonoides) e os taninos hidrolisáveis (Pizzi, 2008). Os taninos são moléculas produzidas naturalmente pelas plantas, pertencentes ao grupo dos metabólitos secundários polifenólicos, e representam entre 5% e 10% do peso seco de muitas plantas vasculares. Eles se acumulam principalmente na casca, caules, sementes, raízes, botões e folhas, mas também estão presentes em diversos alimentos, como uvas, amoras, morangos, nozes, castanhas de caju, avelãs, mangas e chá. Sua função principal nas plantas é atuar como defesa contra fungos, bactérias, insetos e animais herbívoros (Das et al., 2020).

A extração de taninos já foi estudada de várias formas, e existem diferentes técnicas para obtê-los. Entre as mais comuns estão: extração sólido/líquido, extração supercrítica, extração com água pressurizada, extração assistida por micro-ondas e extração assistida por ultrassom. A escolha da planta e da parte utilizada influencia diretamente quanto de tanino será recuperado, e o método de extração pode aumentar ou reduzir essa quantidade. O método sólido/líquido é o mais usado por ser simples, barato e tradicional. No entanto, métodos mais modernos, como os que utilizam ultrassom, micro-ondas ou fluidos supercríticos, conseguem extrair mais taninos em menos tempo e com menor risco de degradação. Entre eles, a extração assistida por ultrassom se destaca por ser eficiente e ter custo relativamente baixo (Fraga-Corral et al., 2020).

Quimicamente, os taninos estão entre os compostos mais abundantes na biomassa vegetal e só ficam atrás de celulose, hemicelulose e lignina. Além de aparecerem nas plantas vasculares, eles também participam de processos metabólicos em plantas não vasculares, como algumas algas (Arbenz; Avérous, 2015). Nas últimas décadas, cresceu muito o interesse em usar taninos em conjunto com outros materiais para criar sistemas híbridos com novas funcionalidades. Isso é possível porque sua estrutura química é muito reativa, permitindo interação com metais, cerâmicas e diferentes compostos orgânicos. Essas combinações resultam em nanomateriais avançados, com desempenho superior aos materiais convencionais (Koopmann et al., 2023).

Graças a essa versatilidade, os taninos têm aplicações em áreas como fabricação de adesivos, tratamento de águas e efluentes, embalagens alimentícias e até na área biomédica (Baldwin; Booth, 2022; Chen et al., 2017; Munz et al., 2009; Vera et al., 2023).

O interesse científico nos polifenóis vegetais, como os taninos, se deve ao fato de apresentarem diversas propriedades físico-químicas únicas. Eles ajudam as plantas a se protegerem da radiação UV-B, que pode danificar o DNA, e também desempenham papéis importantes na reprodução, no crescimento e nas interações com outros organismos – como insetos, fungos e bactérias – tanto acima quanto abaixo do solo. Os inúmeros benefícios que oferecem às plantas e a outros seres vivos estão diretamente relacionados às suas propriedades químicas específicas, características da estrutura funcional dos fenóis (Arbenz; Avérous, 2015).

2.1.2. Classificação dos taninos

Dependendo da esterificação, os taninos hidrolisáveis são subdivididos em galotaninos e elagitaninos, como demonstrado na Figura 1. Os taninos hidrolisáveis possuem fontes limitadas na natureza em comparação com os taninos condensados. Os taninos hidrolisáveis contêm glicose ou outros álcoois polídricos esterificados com ácido gálico (galotaninos) ou ácido hexa hidroxidifenil (elagitaninos). A hidrólise ácida dos taninos hidrolisáveis permite obter ácido gálico, ácido elágico ou outras espécies semelhantes.

Figura 1. Principais elementos da estrutura de taninos hidrolisáveis.

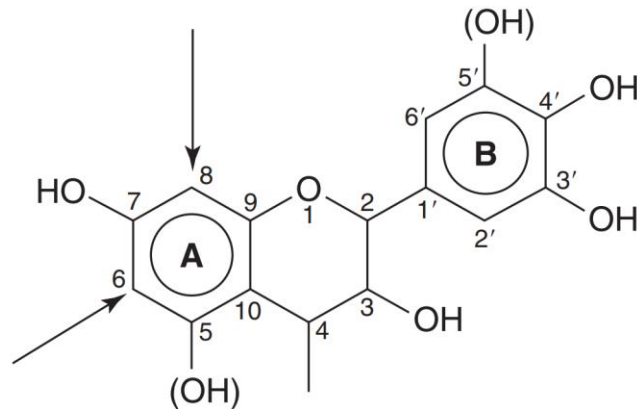
Taninos hidrolisáveis	Estruturas
Galotaninos	<p> <chem>O=C(O)c1cc(O)c(O)c(O)c1</chem> Ácido gálico </p> <p> <chem>OC[C@H]1O[C@@H](OC(=O)c2cc(O)c(O)c(O)c2)[C@H](OC(=O)c2cc(O)c(O)c(O)c2)[C@@H](OC(=O)c2cc(O)c(O)c(O)c2)[C@H](O)[C@H]1O</chem> R = α, β-OH (1) TGG R = β-OG (2) β-PGG </p> <p>G = Unidade galoil</p>
Elagitaninos	<p> <chem>O=C1OC2=C(O)C(=O)C(O)C(O)C2OC1=O</chem> Ácido elágico </p> <p> <chem>O=C1OC2=C(O)C(=O)C(O)C(O)C2OC1=O</chem> Eixo biaril (3) HHDP </p>

Fonte: Adaptado de DAS, A. K. et al. *Review on tannins: Extraction processes, applications and possibilities. South African Journal of Botany*, v. 135, p. 58–70, 1 dez. 2020

Estruturalmente, os galotaninos (GTs) são compostos por várias unidades de galoil em torno de um núcleo de poliol, geralmente glicose. Como produto natural, o 1-O-galoil- β -D-glucopiranosose foi isolado e caracterizado há mais de um século. Os elagitaninos possuem grande diversidade estrutural. Quase 1000 produtos naturais já foram caracterizados estruturalmente, sendo suas estruturas são compostas por um núcleo de D-glicose, que é esterificado com ácido gálico e ácido hexahidroxidifenóico (HHDP), onde os grupos galoil formam ligações C-C por oxidação. O nome "elagitaninos" deriva do fato de que a hidrólise dessas moléculas produz ácido elágico. A posição e o número de grupos galoil e HHDP nas hidroxilas da glicose, bem como reações adicionais de modificação, como oxidação e oligomerização, são responsáveis pela diversidade estrutural dos elagitaninos (Ueda; Kawabata, 2024).

Os taninos condensados são compostos por flavonoides (flavan-3-ol ou flavan-3,4-diol) sem um núcleo de açúcar. Comparados aos taninos hidrolisáveis, os taninos condensados apresentam uma ampla faixa de peso molecular, variando de 500 a mais de 20.000 e têm a capacidade de reagir com aldeídos para gerar materiais poliméricos. O rendimento de carvão vegetal, um produto importante derivado da madeira, é maior nos taninos condensados em comparação com os hidrolisáveis devido à sua estrutura condensada. Os taninos estão amplamente distribuídos em muitas espécies de plantas. Espécies vegetais que contêm maiores quantidades de taninos condensados incluem acácia, quebracho, mangue e cicuta (Das et al., 2020). Os taninos condensados constituem mais de 90% da produção mundial total de taninos comerciais e seus precursores flavonóides são conhecidos por sua ampla distribuição na natureza (Pizzi, 2008). A estrutura do flavonóide que constitui o principal monômero dos taninos condensados está representada na Figura 2. Os flavonoides são um grupo diversificado de metabólitos baseados em um sistema de anel heterocíclico derivado da fenilalanina (B) e da biossíntese de poliquetídeos (A).

Figura 2. Estrutura flavonoide dos taninos condensados.



Fonte: PIZZI, A. *Tannins: Major Sources, Properties and Applications. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, p. 179–199, 2008.

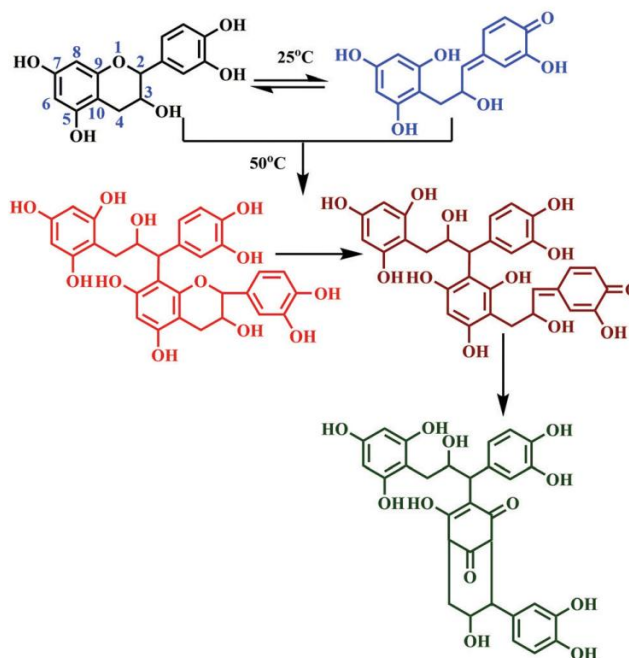
2.1.3. Aplicação dos taninos

Adesivos

Na indústria de adesivos para madeira, as resinas à base de formaldeído, como ureia–formaldeído, fenol–formaldeído e melamina–formaldeído, são amplamente utilizadas devido à alta resistência mecânica e às intempéries, mas dependem de derivados do petróleo e liberam formaldeído, um composto volátil e carcinogênico (Braghiroli et al., 2019; Dhawale et al., 2022). O tanino apresenta similaridade química e reatividade com sistemas à base de formaldeído, podendo substituir parcialmente ou totalmente resinas petroquímicas (Heinrich, 2019). Estudos mostram que o aumento da proporção de tanino em resinas ureia–formaldeído reduz as emissões de formaldeído em painéis de madeira (Boran et al., 2012).

A auto-condensação de taninos poliflavonoides, induzida por ácidos de Lewis, permite formular adesivos naturais livres de aldeídos, reduzindo emissões a níveis equivalentes aos da madeira e mantendo bom desempenho mecânico. A Figura 3 ilustra o mecanismo de auto-condensação, que pode ser catalisado por substratos celulósicos ou compostos como $\text{Si}(\text{OH})_4$, viabilizando adesivos sustentáveis para uso interno (Heinrich, 2019; Pizzi; Meikleham; Stephanou, 1995; Yuebin et al., 1994).

Figura 3. Mecanismo de auto-condensação de taninos poliflavonoides.



Fonte: DHAWALE, P. V. et al. Tannin as a renewable raw material for adhesive applications: a review. *Materials Advances*, v. 3, n. 8, p. 3365–3388, 2022.

Adesivos de tanino condensado superam os de tanino hidrolisável em resistência à umidade. Estratégias como o uso de éter diglicídico de glicerol (GDE) com tanino de Mimosa geram ligações éster não hidrolisáveis, melhorando a resistência à água (Chen et al., 2022). A alta viscosidade, associada ao peso molecular dos taninos, pode ser reduzida por despolimerização, como demonstrado por Liu et al. (2020), resultando em adesivos com menor emissão de formaldeído, maior polimerização e melhor adesão. As formulações abrangem adesivos epóxi, poliuretano, polietilenimina, álcool furfurílico e glioxal à base de tanino, evidenciando seu potencial como bloco de construção ecológico para adesivos de alto desempenho e baixo impacto ambiental (Dhawale et al., 2022).

Tratamento de água

Pesquisas recentes têm explorado polifenóis, especialmente taninos, para remoção de íons metálicos e corantes em efluentes industriais, com foco em metais tóxicos como arsênio, cromo, cádmio, mercúrio e chumbo. Métodos como separação por membranas, adsorção, troca iônica e precipitação vêm sendo amplamente avaliados, e estudos demonstram a eficácia dos taninos na

adsorção de diferentes metais pesados (Bacelo; Santos; Botelho, 2020; Ceren Kaya; Yucel, 2023; Wang et al., 2024).

O arsênio, carcinogênico humano presente em alimentos, ar e água, causa efeitos agudos e crônicos graves, incluindo distúrbios circulatórios e câncer. Dada sua alta toxicidade, a OMS recomenda um limite máximo de 10 µg/L na água potável, adotado por UE e EPA (Martinez et al., 2011). O cádmio, proveniente de processos industriais e naturais, acumula-se em órgãos vitais, provocando danos renais, hepáticos, pulmonares e neurológicos, além de ser carcinogênico. Fatores como mineração e combustão de combustíveis fósseis elevam sua presença no ambiente (Genchi et al., 2020). O cromo ocorre principalmente como Cr III, menos tóxico, e Cr VI, altamente tóxico e carcinogênico. Fontes incluem processos geológicos e atividades industriais, com riscos à saúde por ingestão, contato ou inalação, destacando-se o Cr VI como mais nocivo (“(PDF) Chromium Toxicity and its Health Hazards”, 2025). O mercúrio, em formas orgânicas e inorgânicas, é liberado por fontes naturais e antropogênicas, sendo absorvido por inalação ou ingestão. Seus efeitos incluem danos neurológicos, renais e pulmonares, variando conforme a forma química e a via de exposição (Pirrone et al., 2010). O chumbo, sem função biológica, prejudica processos metabólicos em plantas e causa toxicidade neurológica, reprodutiva e imunológica em humanos, com risco elevado para crianças e gestantes, mesmo após a redução do uso em combustíveis (Aslam et al., 2021).

Ensaio experimentais mostram a eficácia dos taninos na adsorção de metais como As, Cu, Cd, Hg e Pb, variando conforme pH, seletividade e natureza química do adsorvente. Exemplos incluem resinas de Pinus para As(V), papéis de quitosana-tanino seletivos para Cu²⁺ e Cd²⁺, e resinas de tanino para Hg²⁺ e Pb²⁺ com altas capacidades de remoção (Bacelo; Santos; Botelho, 2020). O mecanismo de adsorção por taninos condensados, ilustrado na Figura 4, envolve grupos ortodihidroxila no anel B, que quelatam íons metálicos por troca iônica. Anéis do tipo pirogalol (três hidroxilas adjacentes) apresentam maior capacidade de adsorção que anéis catecol (duas hidroxilas), explicando a alta eficiência de taninos como o de mimosa (Koopmann et al., 2023).

Figura 4. Mecanismo de adsorção de Cu(II) por taninos.



Fonte: Adaptado de KOOPMANN, A.-K. et al. Sustainable Tannin Gels for the Efficient Removal of Metal Ions and Organic Dyes. *Gels*, v. 9, n. 10, p. 822, 1 out. 2023.

Embalagens ativas

A aplicação dos taninos na produção de embalagens para alimentos decorre do vasto estudo sobre polifenóis, amplamente reconhecidos como antioxidantes devido à presença de grupos hidroxila fenólicos em suas moléculas (Picchio et al., 2018). Mais recentemente, os taninos têm despertado interesse como aditivos funcionais, agentes de reticulação e unidades monoméricas no desenvolvimento de filmes poliméricos com propriedades mecânicas e físico-químicas aprimoradas para embalagens de alimentos. Esse potencial se deve à sua estrutura complexa e multifuncional, que possibilita diferentes tipos de interações químicas e físicas com a matriz polimérica. A Figura 5 ilustra a estrutura básica de um tanino e os principais grupos funcionais responsáveis por propriedades como fotostabilidade, ação antioxidante, interações hidrofóbicas, estabilidade mecânica e interações por ligações de hidrogênio ou forças dipolares. Essas características tornam os taninos candidatos promissores na busca por materiais renováveis e ambientalmente mais seguros, capazes de oferecer desempenho adequado para aplicações em larga escala (Vera et al., 2023).

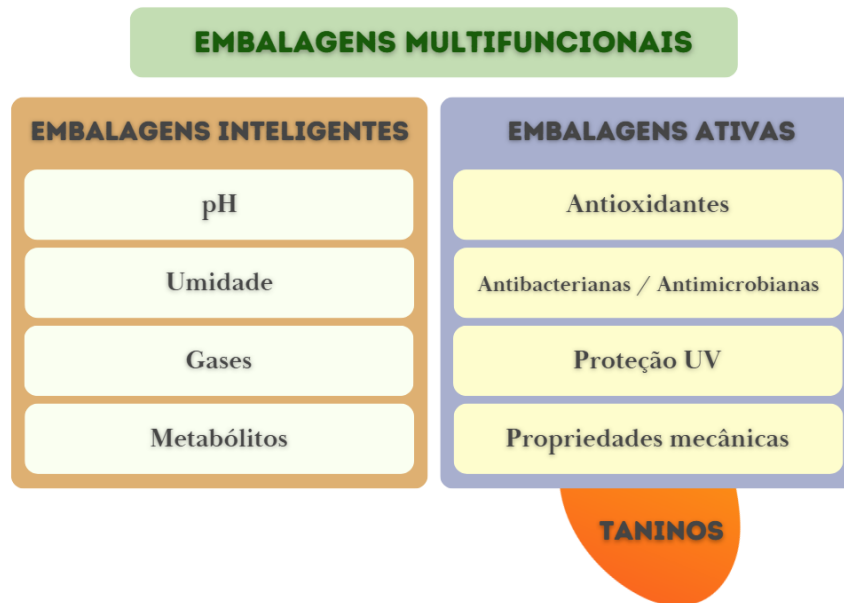
Figura 5. Componentes estruturais responsáveis pelo desenvolvimento das propriedades físicas em biopolímeros contendo taninos.



Fonte: Adaptado de VERA, M. et al. *Recent advances in tannin-containing food biopackaging. Trends in Food Science & Technology*, jan. 2023.

As embalagens ativas, conforme definido pela Comissão Europeia (Regulamento EC No 450/2009), são sistemas projetados para liberar ou absorver substâncias, modificando o ambiente interno da embalagem e prolongando a vida útil do alimento. Esses sistemas podem atuar removendo umidade, oxigênio, etileno e outros compostos indesejáveis, ou liberando substâncias capazes de prevenir a oxidação e inibir o crescimento microbiano. Comparadas à adição direta de agentes ativos aos alimentos, oferecem vantagens como redução dos custos de processamento, diminuição dos riscos de contaminação e menor impacto nas propriedades sensoriais dos produtos (Vera et al., 2023). A Figura 6 apresenta uma visão geral das chamadas embalagens multifuncionais, que incluem tanto as embalagens inteligentes, capazes de monitorar parâmetros como pH, umidade, gases e metabólitos, quanto as embalagens ativas, que atuam por meio de propriedades antioxidantes, ação antimicrobiana, proteção contra radiação UV e melhoria das características mecânicas. Os taninos, devido às suas propriedades químicas e estruturais, podem atuar de forma integrada nesses dois tipos de sistemas, agregando múltiplas funcionalidades em um único material.

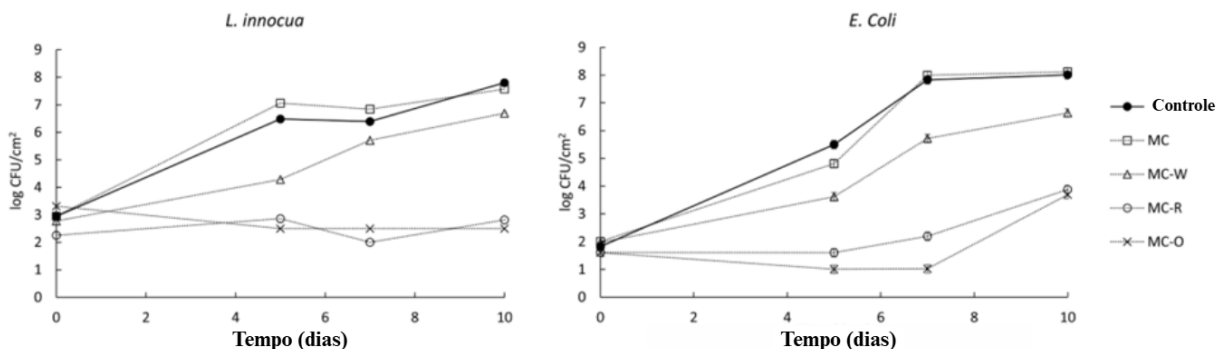
Figura 6. Propriedades de sistemas de tanino para bioembalagens multifuncionais e ativas.



Fonte: Adaptado de VERA, M. et al. Recent advances in tannin-containing food biopackaging. *Trends in Food Science & Technology*, jan. 2023.

Estudos recentes têm explorado o uso de taninos como compostos antioxidantes incorporados a polímeros, especialmente à metilcelulose (MC), para a fabricação de materiais de embalagem ativa. Filmes produzidos com taninos extraídos de casca de uva branca (W), casca de uva vermelha (R) e casca de carvalho (O) mostraram-se promissores, tanto em formato monocamada quanto bicamada, devido à formação de ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas que melhoram a estabilidade mecânica e reduzem a solubilidade em água. A Figura 7 ilustra o efeito antimicrobiano desses filmes contra *E. coli* e *L. innocua*, evidenciando que as formulações contendo taninos retardaram significativamente o crescimento bacteriano ao longo de dez dias, em comparação ao controle e à MC pura. Esse desempenho reforça o potencial de filmes de MC enriquecidos com taninos como revestimentos ativos para prolongar a vida útil de alimentos, atuando tanto na prevenção de oxidação quanto no controle microbiano (Halim; Kamari; Phillip, 2018).

Figura 7. Efeito de filmes de bicamadas de MC incorporados com taninos de pele de uva branca (W), casca de aveia (O) e pele de uva vermelha (R) no crescimento e sobrevivência de *L. innocua* e *E. coli* em meio TSA-NaCl a 10°C.

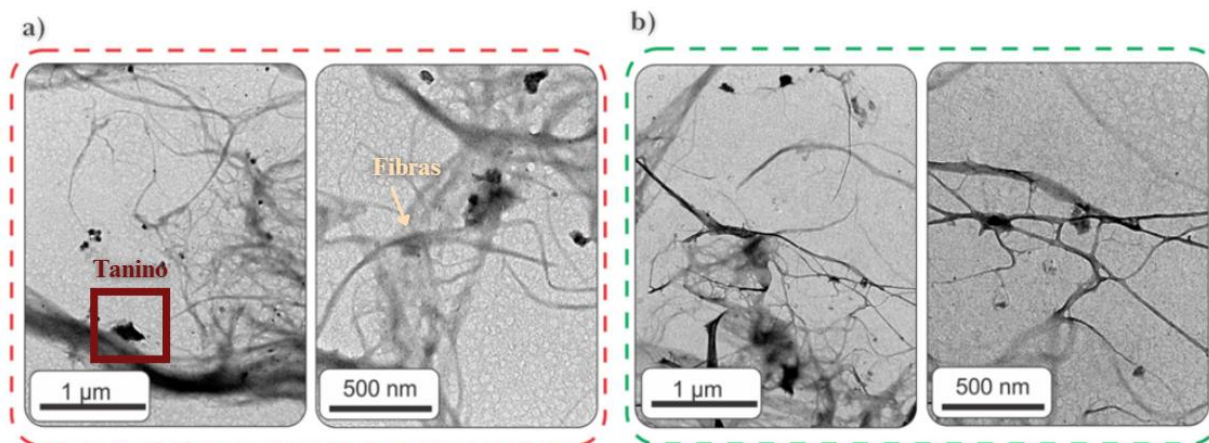


Fonte: Adaptado de HALIM, A. L. A.; KAMARI, A.; PHILLIP, E. Chitosan, gelatin and methylcellulose films incorporated with tannic acid for food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 120, p. 1119–1126, dez. 2018.

A Figura 10 apresenta imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) que evidenciam a interação aprimorada entre tanino e nanofibrilas de celulose após o processamento mecânico, em comparação ao estado inicial (antes do processamento). Seguindo abordagens similares, Cano et al. (2021) investigaram o uso de três tipos de extratos de tanino (casca de uva branca, casca de uva vermelha e casca de carvalho) na produção de filmes ativos à base de polissacarídeos como quitosana (CH), metilcelulose (MC) e hidroxipropilmetilcelulose (HPMC). Os filmes, fabricados em monocamadas e bicamadas, apresentaram taninos atuando como agentes de reticulação, promovendo ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas que resultaram em menor solubilidade, maior rigidez mecânica e menor alongamento. Filmes bicamadas, especialmente os de MC, mostraram melhores propriedades antioxidantes e mecânicas (Halim, Kamari e Phillip, 2018).

De forma complementar, Missio et al. (2018) exploraram o potencial sinérgico da nanocelulose e dos taninos para filmes sustentáveis, incorporando mecanicamente o tanino na matriz por fibrilação mecânica. Dois métodos foram comparados: mistura manual e moagem ultrafina (*co-grinding*). Enquanto a simples agitação resultou em perda do tanino e filme branco, o *co-grinding* produziu filmes marrons com alto teor de tanino, demonstrando uma interconexão íntima entre os componentes (Figura 8). A incorporação do tanino aumentou a hidrofobicidade e conferiu significativa atividade antioxidante sob demanda. Esses filmes nanocelulose-tanino destacam-se como alternativas biodegradáveis a materiais sintéticos, com excelentes propriedades de barreira, mecânicas e antioxidantes, adequados para embalagens nas indústrias alimentícia e farmacêutica.

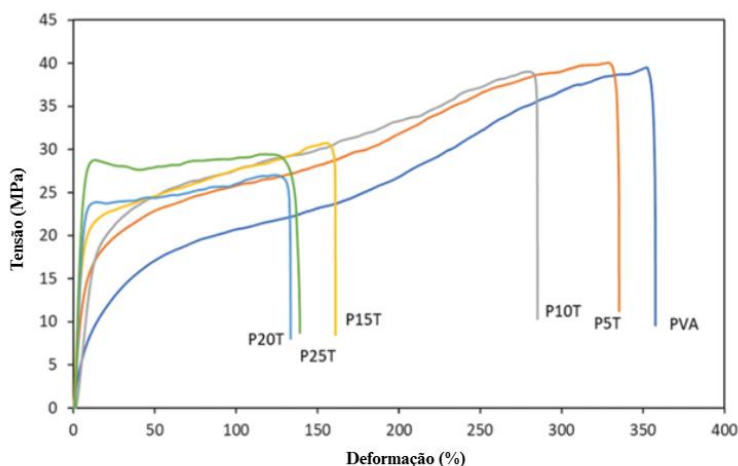
Figura 8. Imagens de MET mostram que a interação aprimorada de tanino e nanofibrilas de celulose comparando antes (a) e depois do processamento mecânico (b).



Fonte: Adaptado de MISSIO, A. L. et al. Nanocellulose-tannin films: From trees to sustainable active packaging. *Journal of Cleaner Production*, v. 184, p. 143–151, maio 2018.

O álcool polivinílico (PVA), polímero sintético biodegradável e biocompatível, é amplamente estudado em combinação com taninos devido à sua excelente formação de filmes e propriedades mecânicas e térmicas adequadas para embalagens sustentáveis (Aslam; Kalyar; Raza, 2018). Liao et al. (2021) desenvolveram filmes antioxidantes de PVA incorporando tanino comercial de mirtilo chinês (BT) via *casting* por solvente, com glutaraldeído como agente reticulante e etanol como solvente. Os filmes secos à temperatura ambiente exibiram boa atividade antioxidante e aumento significativo do módulo de Young devido à presença do BT, conforme ilustrado na Figura 9.

Figura 9. Curvas tensão-deformação de filmes de PVA e PVA com BT.



Fonte: Adaptado de LIAO, J. et al. Development of Antioxidant Packaging Film Based on Chinese Bayberry Tannin Extract and Polyvinyl Alcohol. *Journal of Renewable Materials*, v. 10, n. 1, p. 19–31, 6 abr. 2021.

No entanto, a resistência à tração e o alongamento na ruptura foram substancialmente reduzidos em comparação com o PVA puro. Além disso, uma quantidade excessiva de BT pode favorecer sua auto-interação durante a formação do filme, levando à criação de uma estrutura descontínua. Nesse contexto, Missio et al. (2020) demonstraram a produção bem-sucedida de filmes antioxidantes híbridos combinando nanofibrilas de celulose (CNFs) e taninos condensados da *Acacia mearnsii* por meio do processo de *co-grinding*. Este método favoreceu a ligação dos taninos às superfícies de celulose, com a modificação das interações promovida por um surfactante não iônico, o que resultou em filmes com elevada atividade antioxidante, maior hidrofobicidade, seletividade na absorção de luz UV e transparência óptica preservada. Embora a incorporação dos taninos tenha reduzido a rigidez e resistência à tração, a resistência específica dos filmes foi aprimorada. Os filmes mantiveram uma estrutura fibrilar densa, conforme observado por SEM, e apresentaram liberação controlada de taninos, prolongando a atividade antioxidante.

De modo geral, os taninos têm se destacado na área de embalagens alimentares pela sua origem natural e múltiplas funcionalidades. Eles podem ser incorporados em filmes à base de biopolímeros, como quitosana, gelatina, celulose e amido, por meio de ligações covalentes ou não-covalentes. Essa incorporação aprimora propriedades antioxidantes, antimicrobianas, barreiras a radiação UV e capacidade de captura de oxigênio, estendendo a vida útil dos alimentos e prevenindo sua degradação (Vera et al., 2023).

2.2. Celulose

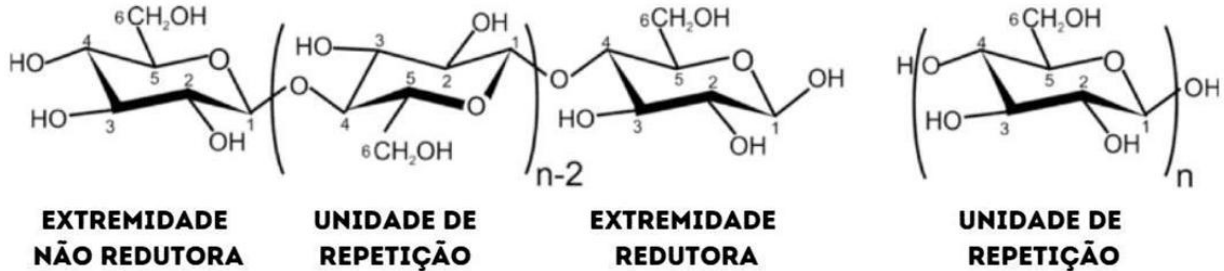
2.2.1. Definição de celulose e seus derivados

A celulose é o polissacarídeo renovável mais abundante no mundo, sintetizado anualmente em grandes quantidades pela fotossíntese (10^{11} - 10^{12} toneladas), e constitui a estrutura de sustentação das paredes celulares das plantas (Heinze, 2015). As microfibras de celulose presentes nas fibras de madeira são matéria-prima fundamental para as indústrias de papel, celulose e têxtil, além de possuírem grande potencial para substituir fibras sintéticas em compósitos termofixos e termoplásticos reforçados (Rana et al., 2023).

A estrutura da celulose, mostrada na Figura 10 (Etale et al., 2023), é formada por unidades de D-glucopiranosose unidas por ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$. Essas unidades se organizam em cadeias lineares que apresentam duas extremidades distintas: a extremidade redutora, onde ocorre a abertura do anel e pode haver atividade redutora, e a extremidade não redutora, onde a cadeia é

estável. As unidades de repetição, compostas por duas unidades de glicose unidas, formam o polímero que confere à celulose suas propriedades mecânicas e químicas características.

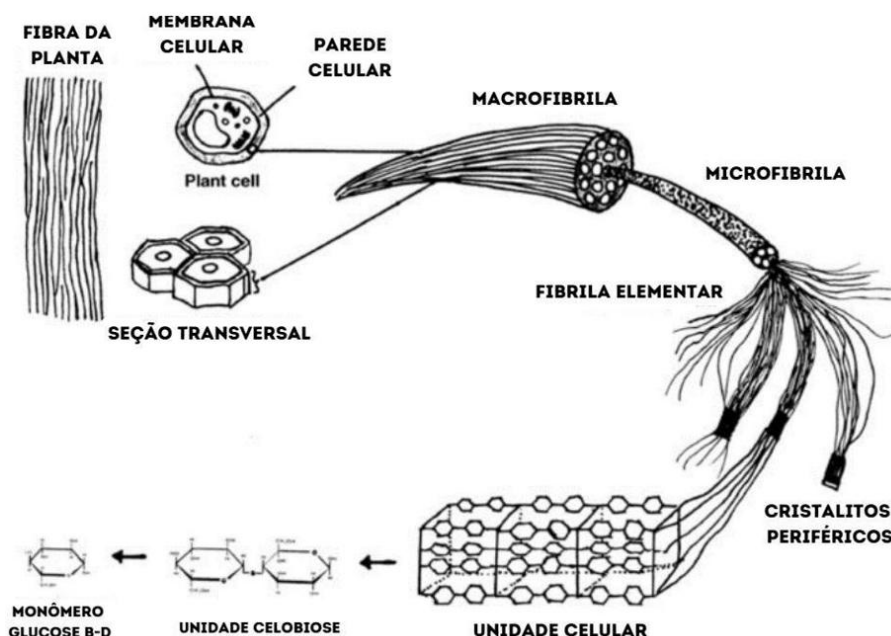
Figura 10. Estrutura da celulose. Extremidades não-redutora e redutora demonstradas à direita e a unidade de repetição à esquerda.



Fonte: Adaptado de ETALE, A. et al. *Cellulose: A Review of water Interactions, Applications in Composites, and water Treatment. Chemical Reviews*, v. 123, n. 5, p. 2016–2048, 9 jan. 2023.

A Figura 11 mostra o bloco de construção básico da celulose, a β-D-glicose (C₆H₁₂O₆). A partir da reação de condensação ocorre a eliminação de uma molécula de água a cada duas moléculas de D-glicose, formando-se a molécula de celobiose, que consiste de duas unidades de anidroglicose (AGUs). Pela condensação de muitas moléculas de celobiose, a molécula de celulose é formada com a clivagem de mais moléculas de água. As cadeias de celulose são posicionadas muito próximas umas das outras devido à sua hidrofilia, o que leva à cristalização e à formação resultante de estruturas cristalinas. A estrutura cristalina é estabilizada por ligações de hidrogênio ao longo das cadeias individuais, entre cadeias adjacentes dentro da lamela de celulose e entre as lamelas individuais de celulose. O arranjo espacial das fibrilas de celulose é controlado pelos microtúbulos da célula. Como unidade menor, os filamentos cristalinos de celulose são compostos por muitas cadeias de glicose β-(1→4) agrupadas em microfibras, que, por sua vez, são montadas em macrofibras na parede celular (Wüstenberg, 2015).

Figura 11. Origem biológica da celulose na parede celular das plantas.

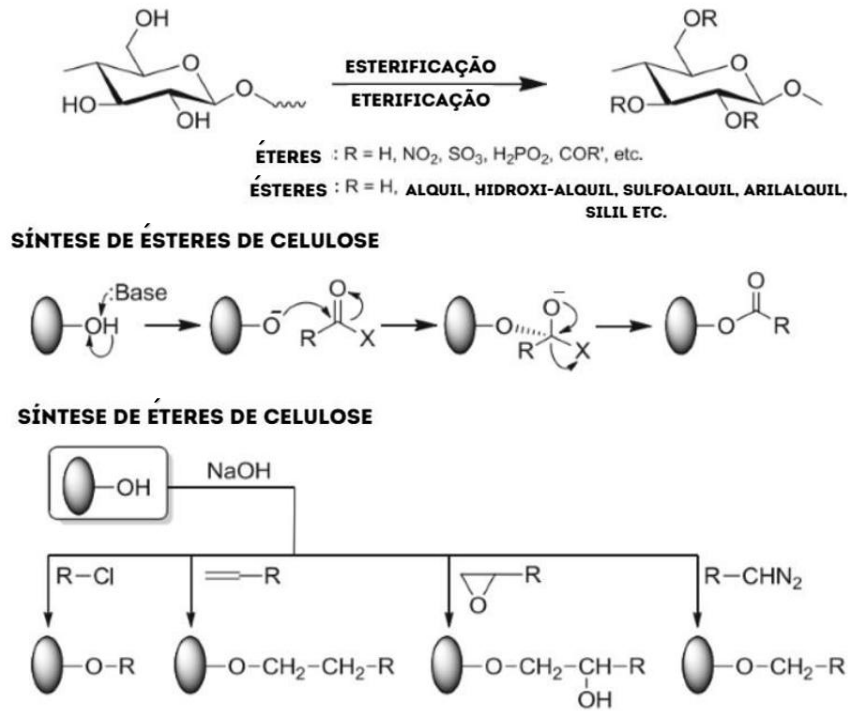


Fonte: Adaptado de WÜSTENBERGT. *Cellulose and cellulose derivatives in the food industry*. Weinheim: Wiley-Vch, 2015.

O apelo renovável e biodegradabilidade tornam este material altamente promissor para uso em diversos campos práticos, como embalagens, filmes, espumas, eletrônicos flexíveis, para o desenvolvimento de soluções sustentáveis e para alcançar uma pegada de carbono reduzida (Jiang et al., 2021b).

Os muitos grupos funcionais presentes na estrutura da celulose têm sido utilizados para modificações químicas a fim de introduzir, por exemplo, propriedades termoplásticas ou solubilidade em diferentes solventes (Yadav; Hakkarainen, 2021). A modificação da celulose pode ser realizada por meio de vários métodos, como dissolução, modificações alomórficas (reagentes químicos, mercerização e tratamento térmico) e derivatização via modificação química. A substituição dos grupos hidroxila da celulose por diferentes tipos de substituintes possibilita a obtenção de uma ampla gama de derivados de celulose (Figura 12) e, conseqüentemente, diferentes propriedades a serem exploradas (Erdal; Hakkarainen, 2022). Os derivados de celulose mais importantes do ponto de vista de aplicações são ésteres e éteres (Figura 13). Os éteres e ésteres de celulose mais simples contêm apenas um tipo de substituinte. O AC e a metilcelulose (MC) são exemplos importantes (Fox et al., 2011).

Figura 12. Abordagens sintéticas para derivados de celulose.



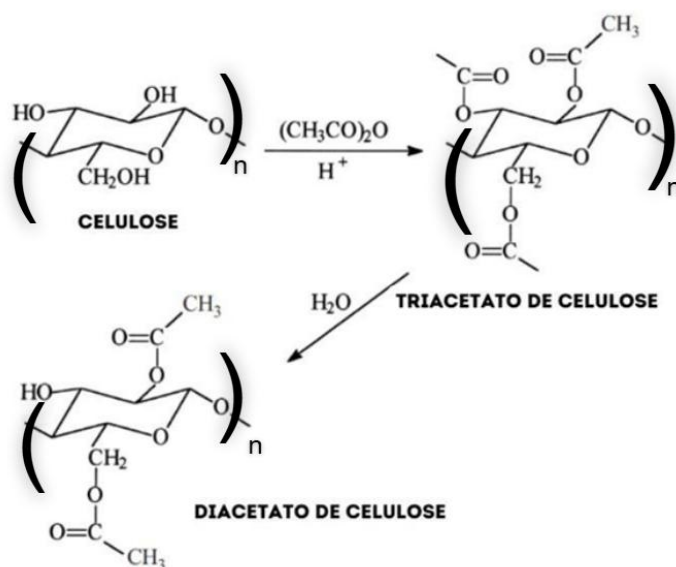
Fonte: Adaptado de LI, P.; LIU, R. *Cellulose Gels and Microgels: Synthesis, Service, and Supramolecular Interactions. Supramolecular Polymer Networks and Gels*, p. 209–251, 2015.

Os derivados de celulose apresentam ampla aplicabilidade industrial, incluindo uso como espessantes, agentes de ligação, emulsionantes, formadores de filmes, auxiliares de suspensão, surfactantes, lubrificantes e estabilizadores nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica (Shokri; Adibki, 2013). Entre eles, os éteres de celulose, como a carboximetilcelulose (CMC), obtida por eterificação, possuem destaque por aplicações que vão desde formulações farmacêuticas até detergentes, nos quais atuam na prevenção da redeposição de partículas em tecidos. Além da eterificação, a celulose pode ser modificada por esterificação com ácidos inorgânicos, orgânicos ou anidridos, sob diferentes condições de reação, resultando em ésteres com propriedades físico-químicas distintas da celulose original e solubilidade ampliada em diversos solventes. Um dos processos mais relevantes é a esterificação com anidrido acético, na presença de catalisador ácido mineral, amplamente empregada na produção de acetato de celulose (AC) em escala comercial (Tyagi; Thakur, 2023).

O processo industrial típico envolve a pré-ativação da polpa celulósica com ácido acético, seguida da acetilação com excesso de anidrido acético, ácido acético e catalisador, obtendo-se

inicialmente o triacetato de celulose. Este pode então sofrer hidrólise controlada (saponificação) para formação do diacetato de celulose. A Figura 13 ilustra o mecanismo dessa conversão, desde a celulose natural até seus derivados triacetato e diacetato, evidenciando a substituição das hidroxilas por grupos acetila e a importância do controle de reação e purificação para obtenção do produto final. Apesar de amplamente utilizada, essa rota apresenta custo elevado devido às múltiplas etapas e à degradação parcial da celulose durante o processamento, o que dificulta a obtenção de ésteres de alta pureza (Buschow, 2010).

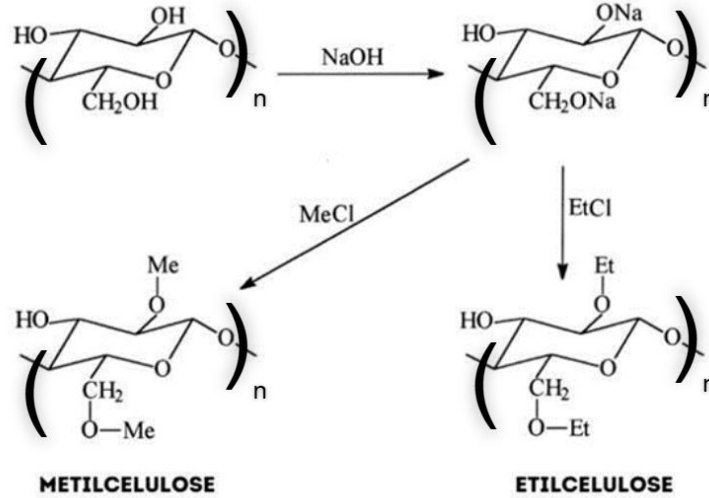
Figura 13. Esquema geral da reação de AC.



Fonte: Adaptado de BUSCHOW, K. H. J. Encyclopedia of materials: science and technology. Oxford: Elsevier, 2010.

Os éteres de celulose são produzidos pela reação da celulose com hidróxido de sódio em solução aquosa e, em seguida, com um haleto de alquila, como cloreto de metila (MeCl) ou etila (EtCl) (Figura 14). A maioria dos éteres de celulose com baixo grau de substituição (GS) são solúveis em água, e aqueles com GS mais alto são solúveis em solução alcalina ou em agentes orgânicos. Esses éteres são usados em diversas aplicações, como agentes de volume para tratar vários problemas intestinais, incluindo dietas para diabéticos, como ingredientes para pomadas e loções e como aglutinantes para comprimidos (Buschow, 2010).

Figura 14. Esquema geral da reação para a produção de metilcelulose e etilcelulose.



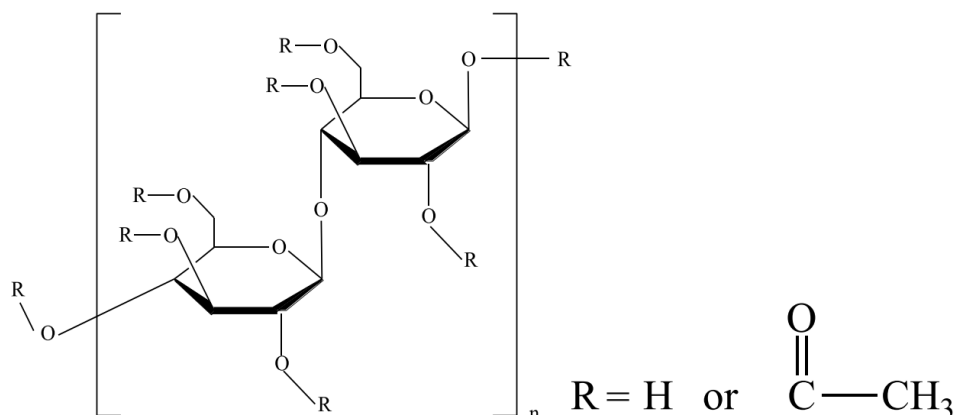
Fonte: Adaptado de BUSCHOW, K. H. J. *Encyclopedia of materials: science and technology*. Oxford: Elsevier, 2001.

A CMC é um exemplo de espécie obtida por eterificação. Ela se destaca por ser um derivado solúvel em água com muitas aplicações nas indústrias de alimentos, cosméticos, farmacêutica e de detergentes, etc. A CMC sódica é amplamente usada em uma variedade maior de aplicações em todo o mundo do que qualquer outro polímero solúvel em água conhecido atualmente. Uma aplicação importante da CMC é em sistemas de detergentes para prevenir a redeposição de sujeira após a remoção de tecidos por detergentes sintéticos. As propriedades físicas e químicas da CMC são principalmente determinadas pelo GS, distribuição e grau de polimerização. Entre essas propriedades, o GS tem a maior influência na solubilidade, estabilidade ao cisalhamento e comportamento reológico da solução de CMC e sua estabilidade contra temperatura e aditivos de baixa massa molecular. O GS representa o número de grupos carboximetil na unidade molecular das unidades de anidroglicose. Em princípio, todos os grupos hidroxila (HO-2, HO-3 e HO-6) na unidade de anidroglicose podem ser substituídos, sendo o máximo GS igual a 3 (Buschow, 2001).

2.2.2. Acetato de celulose

O AC, cuja estrutura é ilustrada na Figura 15, é um éster de celulose amplamente utilizado, obtido por meio da reação da celulose com anidrido acético e ácido acético na presença de ácido sulfúrico (Fischer et al., 2008).

Figura 15. Estrutura química do AC.

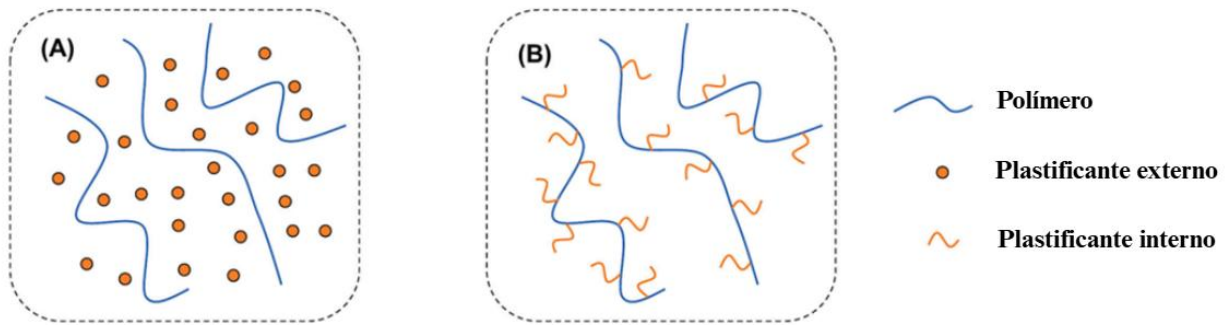


Fonte: Adaptado de ZHANG, J. et al. Preparation and properties of nano SiO₂ modified cellulose acetate aqueous polymer emulsion for leather finishing. *Cellulose*, v. 28, n. 11, p. 7213–7225, 10 jun. 2021.

O AC é um dos polímeros renováveis mais utilizados, apresentando propriedades como atoxicidade (Candido; Gonçalves, 2016), excelente capacidade formadora de filme (Rehman et al., 2022), resistência química, estabilidade térmica, biodegradabilidade e versatilidade de processamento (Lee et al., 2018).

Sua aplicabilidade abrange desde filmes e membranas até fibras, esferas de celulose, dispositivos ópticos, elementos decorativos e sistemas de liberação controlada (Fischer et al., 2008; Vatanpour et al., 2022; Wsoo et al., 2020). A Figura 16 ilustra esquematicamente a diferença entre a plastificação externa, na qual moléculas de plastificante se encontram dispersas na matriz polimérica (Figura 16 a), e a plastificação interna, na qual grupos plastificantes estão quimicamente ligados à cadeia do polímero (Figura 16 b). Embora a adição de plastificantes melhore o processamento por métodos como moldagem, extrusão, *casting* e fiação, sua migração ou volatilização ao longo do tempo pode ocasionar fissuras, deformações, descoloração e degradação, além de possíveis riscos ambientais e à saúde humana (Rehman et al., 2022).

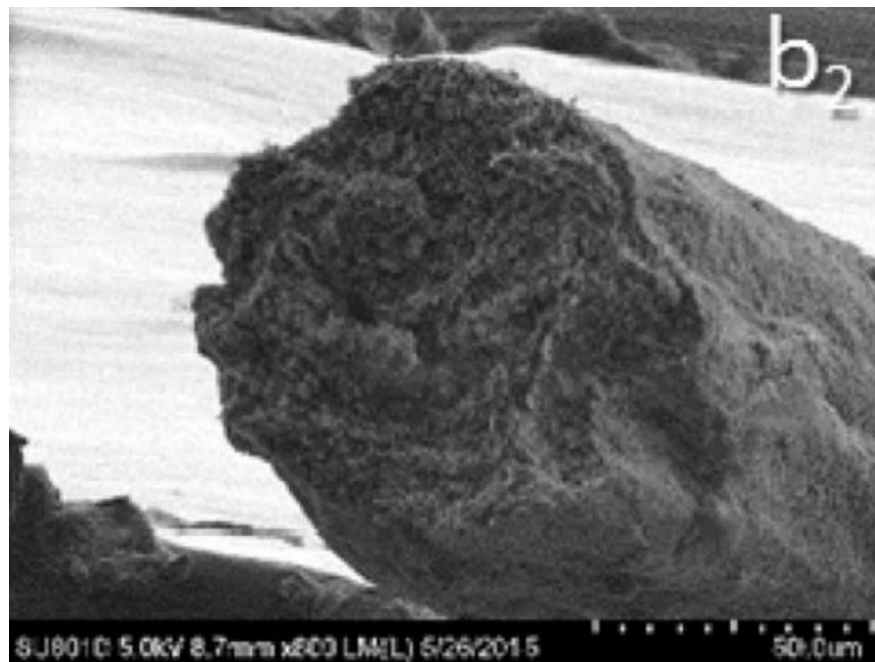
Figura 16. Plastificação com (a) moléculas livres na matriz polimérica e (b) com ramificações grafitizadas separando as cadeias.



Fonte: Adaptado de BONIFACIO, A. et al. *Plasticizer design strategies enabling advanced applications of cellulose acetate. European Polymer Journal*, v. 197, p. 112360, 10 out. 2023.

O AC também é muito utilizado em formas de fibras e nanofibras (Zamel; Khan, 2021). Em particular, elas vêm recebendo grande atenção científica e tecnológica devido à sua alta razão entre área superficial e massa, elevada porosidade com excelente interconectividade entre os poros e boa flexibilidade aliada à resistência mecânica adequada (Lee et al., 2018). Com base nessas propriedades, as fibras e nanofibras de AC (Figura 17) podem ser aplicadas em diversas áreas, como filtração, aplicações biomédicas e materiais compósitos (Peresin et al., 2010).

Figura 17. Imagem de MEV da seção transversal de uma fibra de AC.



Fonte: Adaptado de CHEN, J. et al. *Cellulose acetate fibers prepared from different raw materials with rapid synthesis method. Carbohydrate Polymers*, v. 137, p. 685–692, fev. 2016.

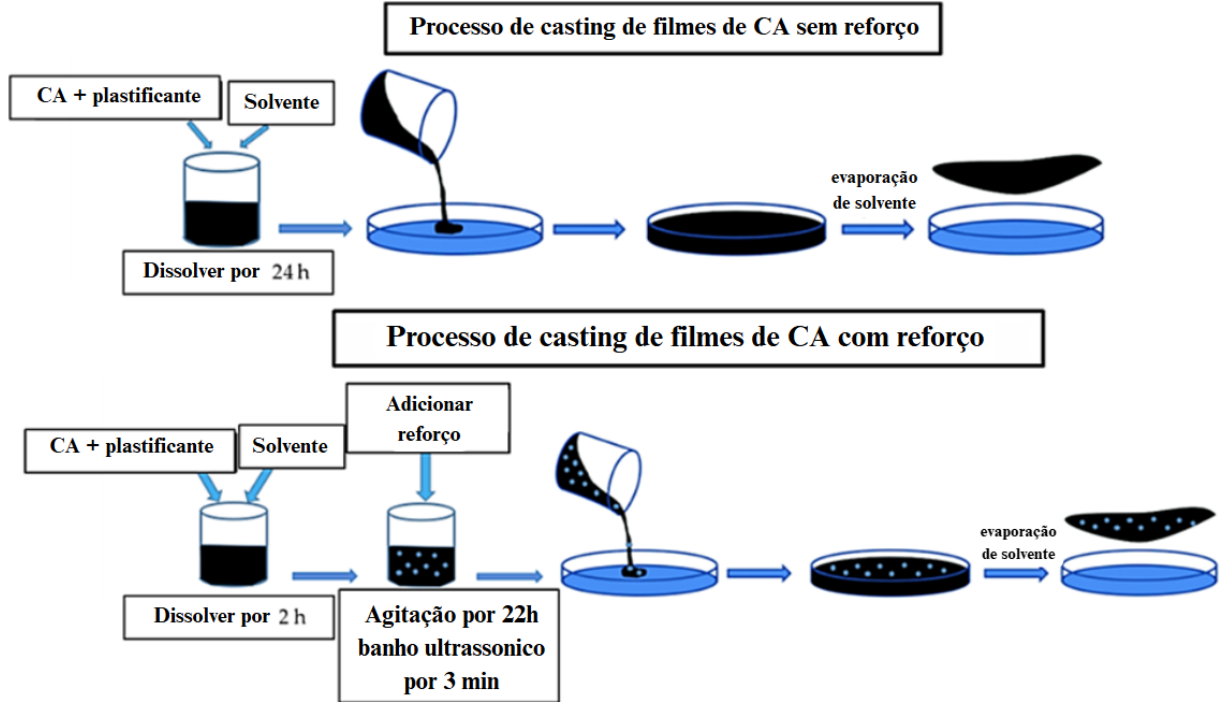
Filmes e membranas de AC

Filmes e membranas compartilham a característica de possuírem dimensões laterais muito superiores à espessura, porém diferem quanto à funcionalidade. Enquanto filmes atuam como camadas passivas de proteção, barreira ou decoração, membranas apresentam função ativa de separação seletiva de espécies. De acordo com a ASTM D883-23 (“ASTM D882 | Instron”, 2024), filmes geralmente têm espessura inferior a 0,25 mm, sendo amplamente utilizados nos setores de embalagens, aplicações industriais e bens de consumo (Baker, 2024).

O AC apresenta excelente estabilidade térmica, resistência química, transparência, biodegradabilidade e boas propriedades formadoras de filme (Atila; Keskin; Tezcaner, 2015), o que o torna amplamente utilizado em aplicações ópticas, barreiras protetoras e embalagens biodegradáveis. No entanto, sua alta temperatura de transição vítrea e a estreita janela entre fusão e degradação limitam a processabilidade. Para contornar essa limitação, o AC é frequentemente combinado a plastificantes, que reduzem as interações intermoleculares entre cadeias poliméricas, conferindo maior flexibilidade e maleabilidade ao material (Phuong; Lazzeri, 2012).

Entre as diferentes formas de processamento, os FACs ocupam posição de destaque por sua versatilidade e ampla gama de aplicações. O método de *casting* é particularmente atrativo, pois permite o controle preciso da espessura, homogeneidade e incorporação de aditivos, pigmentos ou plastificantes, possibilitando a modulação de propriedades como flexibilidade, permeabilidade e resistência mecânica. Nesse processo, uma solução homogênea de AC é espalhada sobre uma superfície plana, e o solvente é evaporado de forma controlada até a formação do filme sólido. A Figura 18 apresenta (associando AC a “CA”), de forma esquemática, uma rota típica de produção de FACs por *casting*, evidenciando as etapas de preparação da solução polimérica, deposição, evaporação do solvente e obtenção do filme final. Essa técnica, além de simples e reprodutível, é compatível com formulações contendo modificadores funcionais, ampliando ainda mais o leque de aplicações sustentáveis do AC (Cindradewi et al., 2021).

Figura 18. Diagrama esquemático da preparação de FACs via casting.

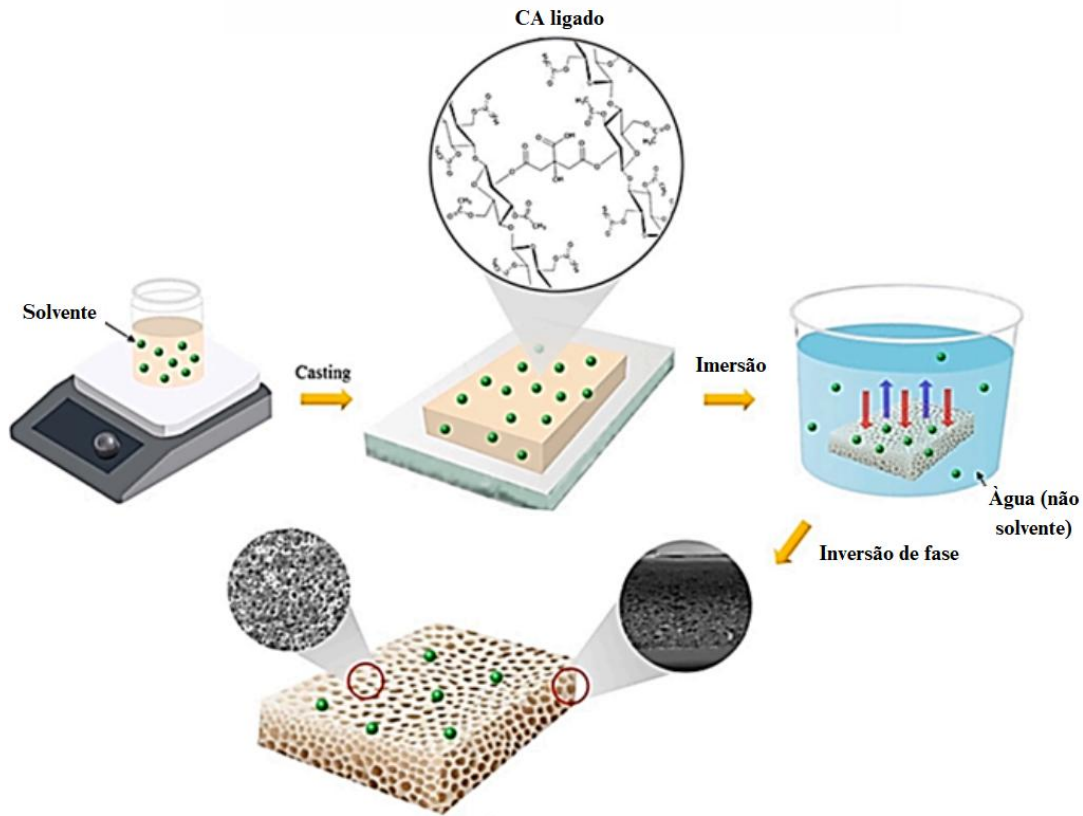


Fonte : CINDRADEWI, A. W. et al. *Preparation and Characterization of Cellulose Acetate Film Reinforced with Cellulose Nanofibril*. *Polymers*, v. 13, n. 17, p. 2990, 3 set. 2021.

Além do método tradicional de *casting*, diferentes técnicas têm sido empregadas para a produção de FACs visando controlar características como porosidade, espessura e morfologia superficial. Essas abordagens oferecem vantagens específicas dependendo da aplicação final do material. As Figuras 19, 20 e 21 apresentam exemplos dessas rotas alternativas (Elaissaoui et al., 2024; Kramar et al., 2023; Lee; Lee; Kang, 2024).

A inversão de fase é amplamente utilizada para a fabricação de membranas porosas, especialmente quando se busca alto desempenho em separações e filtrações. Nesse processo, uma solução polimérica entra em contato com um agente não solvente, promovendo a precipitação controlada do polímero e a formação de uma estrutura porosa (Gross; Kalra, 2002). Essa técnica permite ajustar a distribuição e o tamanho dos poros por meio da modulação de parâmetros como concentração do polímero, temperatura e composição do banho de coagulação.

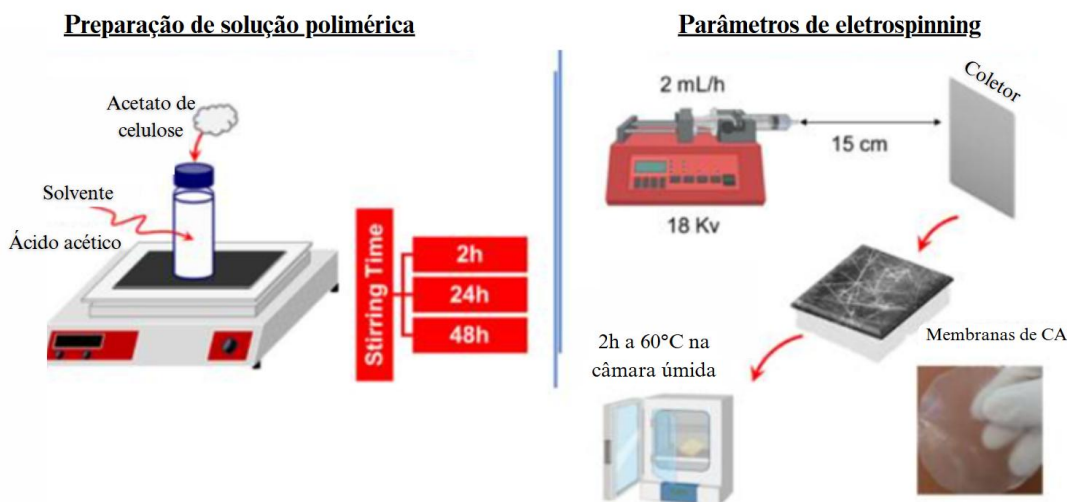
Figura 19. Diagrama esquemático da preparação de membranas de AC via inversão de fase.



LEE, C.; LEE, S.; KANG, S. W. Enhanced porous membrane fabrication using cellulose acetate and citric acid: Improved structural integrity, thermal stability, and gas permeability. *Carbohydrate Polymers*, v. 324, p. 121571, 7 nov. 2023.

Outro método empregado é o electrospinning, que utiliza um campo elétrico para produzir fibras ultrafinas a partir de uma solução de CA, que se depositam formando um filme fibroso (Ma et al., 2019). Essa técnica possibilita a obtenção de alta área superficial e propriedades mecânicas ajustáveis, sendo útil em aplicações como filtração de ar e tecidos biomédicos.

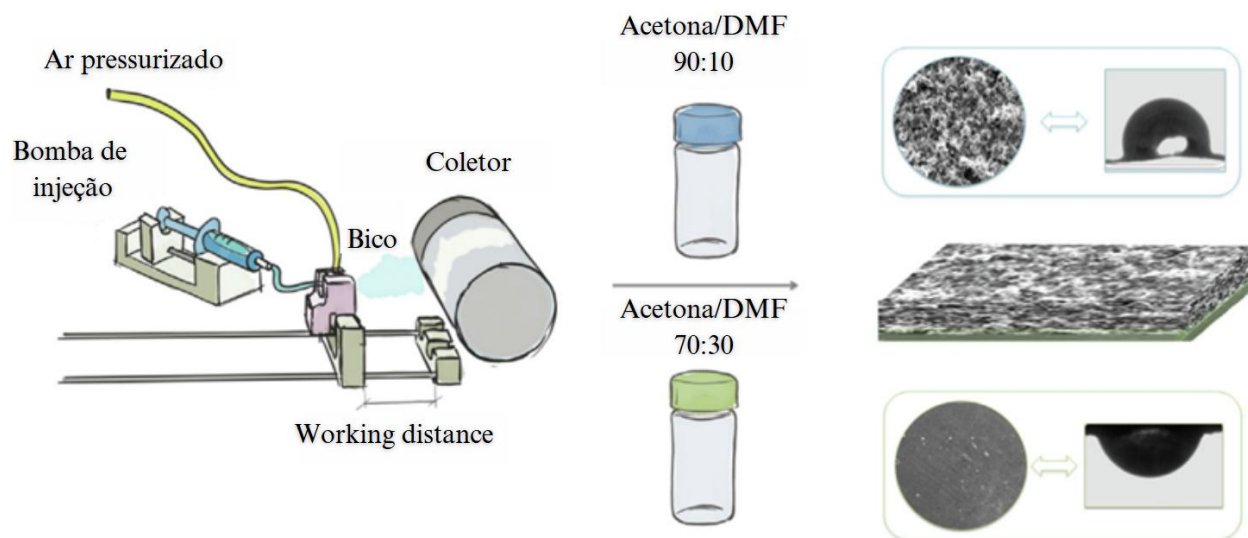
Figura 20. Diagrama esquemático da preparação de membranas de AC via electrospinning.



Fonte: Adaptado de ELAISSAOUI, I. et al. Preparation and characterization of acetate cellulose electrospun nanofibers membrane: Potential application on wastewater treatment. *Heliyon*, v. 10, n. 12, p. e32552, jun. 2024.

Já a deposição por spin coating consiste na aplicação de uma solução polimérica sobre um substrato em rotação, resultando em filmes de espessura controlada e superfície homogênea (Konwarh et al., 2013). Este método é amplamente empregado em revestimentos funcionais e dispositivos ópticos, onde uniformidade é essencial.

Figura 21. Diagrama esquemático da preparação de FACs via spin coating.

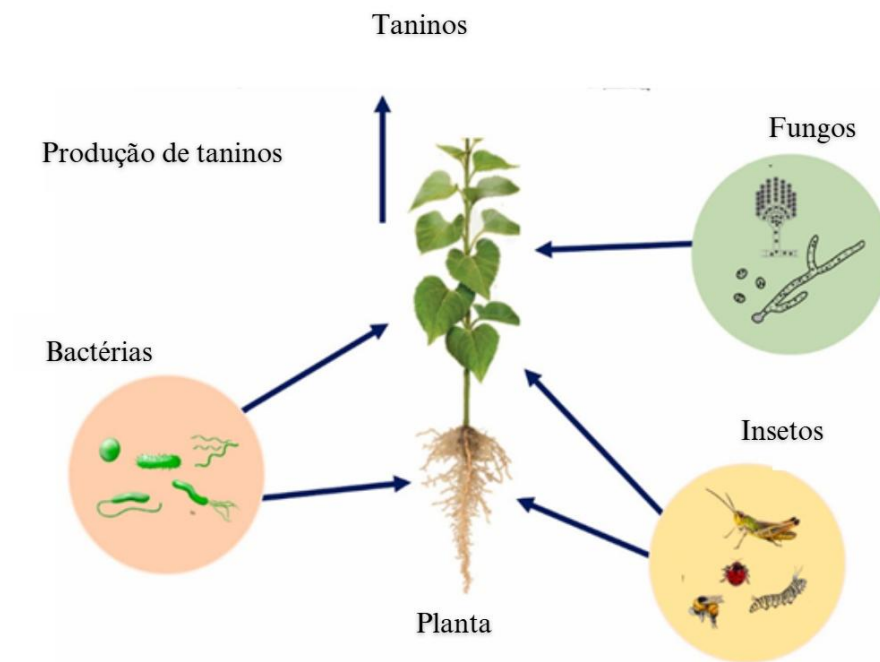


Fonte: Adaptado de KRAMAR, A.; GONZÁLEZ-BENITO, J. Preparation of cellulose acetate film with dual hydrophobic-hydrophilic properties using solution blow spinning. *Materials & Design*, v. 227, p. 111788, mar. 2023.

A associação entre AC e taninos já foi explorada na literatura para a fabricação de fibras (Yang et al., 2017) e filmes (Zhou et al., 2024), apresentando resultados promissores e destacando o potencial dessa área. O desenvolvimento de materiais sustentáveis capazes de gerenciar poluentes de forma eficiente e substituir polímeros sintéticos com propriedades iguais ou superiores pode transformar setores como embalagens, construção civil e filtração, além de contribuir para os esforços globais no combate à poluição do ar e às mudanças climáticas (Lippi et al., 2022).

A Figura 22 (Huang et al., 2024) ilustra, de forma esquemática, as principais classes químicas dos taninos, bem como o papel desses compostos na defesa das plantas contra diferentes tipos de agentes externos, como bactérias, fungos e insetos. Essa capacidade de proteção, associada às suas propriedades químicas e estruturais, é um dos fatores que motivam sua aplicação como aditivos funcionais em matrizes poliméricas como o AC, visando melhorar desempenho e sustentabilidade.

Figura 22. Taninos como agentes antimicrobianos e antifúngicos.

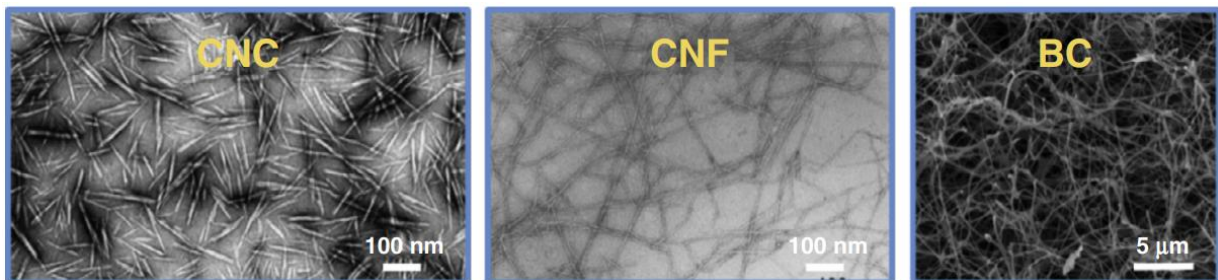


Fonte: Adaptado de HUANG, J. et al. *Tannins as Antimicrobial Agents: Understanding Toxic Effects on Pathogens*. *Toxicon*, v. 247, p. 107812–107812, 1 ago. 2024.

2.2.3. Nanocelulose

As fibras de celulose apresentam múltiplos grupos hidroxila e uma densa rede de ligações de hidrogênio, responsáveis por suas notáveis propriedades físicas e mecânicas. Essas fibras combinam regiões cristalinas, rigidamente empacotadas e responsáveis pela alta rigidez e resistência, com regiões amorfas, que conferem flexibilidade. Em biomassa lignocelulósica comum, possuem diâmetros de 3–100 μm e comprimentos de 1–4 mm. A nanocelulose, derivada da celulose, distingue-se pelo tamanho reduzido (diâmetro < 100 nm e comprimento de alguns micrômetros), baixa densidade ($\sim 1,6 \text{ g/cm}^3$), elevada rigidez (módulo até 220 GPa) e alta resistência à tração (até 10 GPa). Também exibe transparência e superfície altamente reativa, rica em grupos hidroxila passíveis de modificação para aplicações funcionais (Phanthong et al., 2018). A Figura 23 apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica dos três principais tipos de nanocelulose: nanocelulose cristalina (NCC), nanocelulose fibrilada (CNF) e nanocelulose bacteriana (BC), cada qual com características estruturais e morfológicas específicas que influenciam seu desempenho e aplicações (Abitbol et al., 2016).

Figura 23. Imagens representativas de microscopia eletrônica dos três tipos de nanocelulose: NCCs, CNFs e BC.



Fonte: Adaptado de ABITBOL, T. et al. *Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. Current Opinion in Biotechnology*, v. 39, p. 76–88, jun. 2016.

Embora todos os tipos de nanocelulose apresentem a mesma composição química, diferem quanto à morfologia, tamanho de partícula, cristalinidade e propriedades, em função das diferentes fontes e métodos de extração (Blanco et al., 2018). A nanocelulose cristalina (NCC), também denominada nanocristais de celulose ou cellulose whiskers, caracteriza-se pelo formato de bastonete curto (whisker), elevada resistência e alta cristalinidade (54–88%), sendo obtida principalmente por hidrólise ácida das fibrilas de celulose, processo que remove seletivamente as regiões amorfas e preserva as regiões cristalinas (Dufresne, 2012).

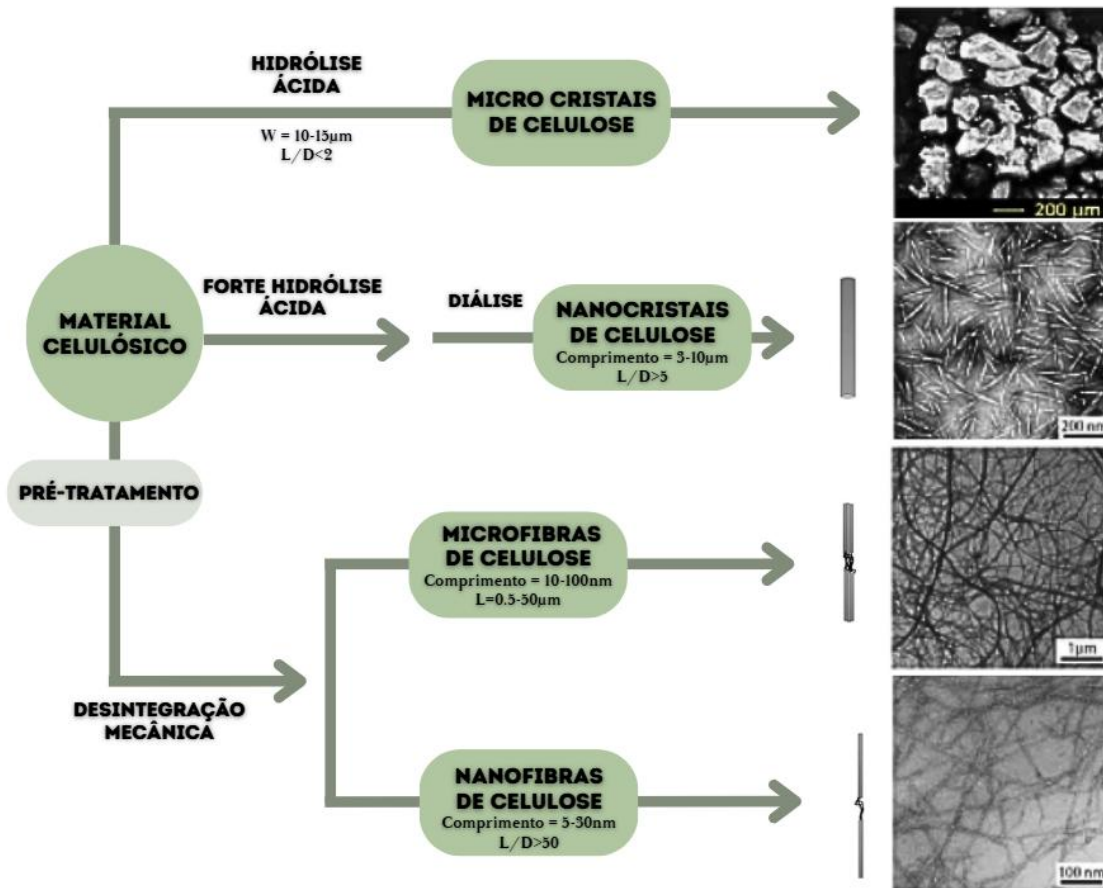
A nanocelulose fibrilada (CNF), também conhecida como microfibrilas de celulose, nanofibras de celulose ou nanocelulose fibrilar, apresenta fibras longas, flexíveis e entrelaçadas, com diâmetro de 1–100 nm e comprimento de 500–2000 nm (Abitbol et al., 2016). É composta por regiões cristalinas e amorfas e obtida por métodos mecânicos, como a clivagem longitudinal das fibrilas sob alta força de cisalhamento (Dufresne, 2012). Em relação à NCC, a CNF apresenta maior razão de aspecto, maior área superficial e mais grupos hidroxila expostos, favorecendo modificações químicas de superfície.

A nanocelulose bacteriana (BC) difere estruturalmente da NCC e da CNF por ser sintetizada in situ via processo bottom-up a partir da polimerização de açúcares de baixo peso molecular por bactérias, especialmente *Gluconacetobacter xylinus*. É obtida em estado puro, sem lignina, hemicelulose ou pectina, e apresenta estrutura em fitas torcidas com diâmetro de 20–100 nm, comprimento micrométrico e alta área superficial (Nechyporchuk; Belgacem; Bras, 2016).

Um tipo distinto, o hairy nanocellulose crystals (HNCC), é produzido por tratamentos químicos que não envolvem hidrólise ácida nem processos mecânicos, resultando em nanocristaloides com “caudas” de cadeias de celulose projetadas a partir das extremidades cristalinas. Essa configuração confere características híbridas, combinando a alta cristalinidade e formato de bastonete da NCC com a presença de regiões amorfas típicas da CNF.

As microfibras de celulose apresentam propriedades mecânicas superiores e mais uniformes em comparação às fibras lignocelulósicas das quais são extraídas, devido à sua estrutura mais homogênea. Diversos métodos, tanto teóricos quanto experimentais, foram empregados para determinar o módulo longitudinal das microfibras (ou agrupamentos), resultando em uma ampla faixa de valores relatados. No entanto, a média gira em torno de 100 GPa, valor significativamente maior do que o das fibras de celulose. O módulo das microfibras de celulose depende da contribuição dos domínios cristalinos e da fração amorfa, sendo maior em nanocristais de celulose (NCCs) mais cristalinos. Valores variados foram reportados, mas a média é de 130 GPa, superando a rigidez das microfibras. Essas propriedades mecânicas notáveis tornam as nanopartículas de celulose excelentes opções para a fabricação de compósitos poliméricos reforçados. Diferentes estratégias têm sido relatadas na literatura para misturar homogeneamente nanopartículas de celulose com uma matriz polimérica (Dufresne, 2013).

Figura 24. Hierarquia de materiais celulósicos.



Fonte: Adaptado de SAEDI, S. et al. *Physical and chemical modifications of cellulose fibers for food packaging applications*. Research Square (Research Square), 9 mar. 2021.

A nanocelulose, devido à sua elevada resistência mecânica, estabilidade térmica, leveza, transparência e biodegradabilidade, é um material promissor para aplicações como nanocompósitos, papéis transparentes funcionais e superfícies modificadas (Peng et al., 2011; Dufresne, 2012; Abitbol et al., 2016). Nos nanocompósitos, atua como reforço em matrizes poliméricas, sendo utilizada em produtos de alto desempenho, como pás de turbinas eólicas, armaduras leves e baterias flexíveis (Chen et al., 2024; Phanthong et al., 2018).

Estudos recentes demonstram seu potencial em diferentes frentes. Cheng et al. (2017) desenvolveram membranas porosas de nanocristais de celulose de tunicado (TNCCs), obtidas por hidrólise ácida de conchas de tunicados, apresentando estrutura hierárquica, super-hidrofobicidade submersa e alta eficiência na separação óleo/água, inclusive de nano e microemulsões. Venturi et al. (2018) produziram membranas híbridas de nanocelulose e polivinilamina (Lupamin® 9095)

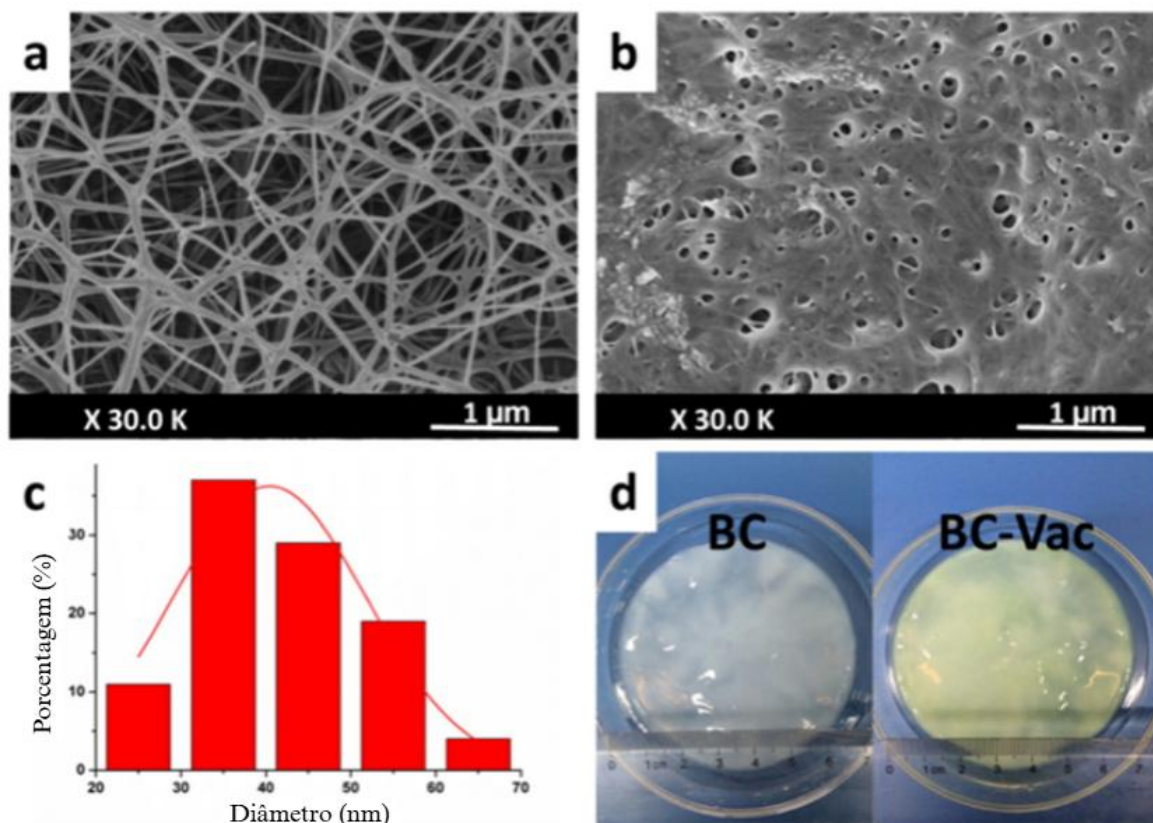
para captura seletiva de CO₂, superando o limite de Robeson (2008). Chen et al. (2024) fabricaram filmes compósitos de acetato de celulose e nanofibras de celulose oxidada por TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil, um reagente utilizado para oxidar seletivamente grupos hidroxila da celulose em grupos carboxila), obtendo materiais transparentes, com mecânica aprimorada e menor expansão térmica.

A modificação química da nanocelulose, via reações como esterificação, eterificação, oxidação ou enxertia polimérica, amplia suas propriedades e aplicações (Ghasemlou et al., 2021). Exemplo disso é o trabalho de Parid et al. (2018), que incorporou grupos carboxilato à celulose para produzir CMC com propriedades equivalentes ao produto comercial.

No campo biomédico, Qiu et al. (2016) desenvolveram membranas de celulose bacteriana (BC) incorporadas com vaccarina (Vac), um glicosídeo flavonoide com propriedades antioxidantes e pró-neovascularização. A Figura 25 (Qiu et al., 2016) apresenta as micrografias eletrônicas de varredura (MEV) das membranas BC (a) e BC-Vac (b), evidenciando a transição de uma estrutura tridimensional com diâmetro médio de $39,1 \pm 9,3$ nm para uma rede nanofibrilar mais densa e interconectada na presença de Vac. A mesma figura mostra a distribuição de diâmetros da BC (c) e imagens digitais das membranas (d), permitindo correlacionar as alterações estruturais com as propriedades funcionais do material.

Outras aplicações médicas da nanocelulose incluem sistemas de liberação de fármacos para células-alvo, implantes para tecidos moles, substituição de vasos sanguíneos, entre outras, sendo temas de pesquisas recentes (Jorfi; Foster, 2015). Essas aplicações evidenciam a versatilidade e o elevado potencial da nanocelulose como biomaterial, unindo características como biocompatibilidade, biodegradabilidade e elevada resistência mecânica. A combinação dessas propriedades não apenas amplia o espectro de usos na área médica, mas também impulsiona o desenvolvimento de soluções inovadoras e sustentáveis, alinhadas às demandas tecnológicas e ambientais atuais.

Figura 25. Imagens de MEV de membrans de BC (a) e BC-Vac (b), a distribuição de diâmetro da membrana de BC (c) e fotos digitais das respectivas membranas (d).



Fonte: Adaptado de QIU, Y. et al. *Bacterial cellulose and bacterial cellulose-vaccarin membranes for wound healing. Materials Science and Engineering: C*, v. 59, p. 303–309, fev. 2016.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Produção de FACs com tanino e NCC

Para a produção dos FACs com tanino e nanocelulose cristalina (NCC), foram utilizados os seguintes materiais: ácido acético (99,5%) da Acros Organics, tanino condensado comercial Unithin, produzido pela Unitán (Argentina) e extraído da árvore Quebracho Colorado (*Schinopsis lorentzii*), utilizado na produção dos filmes. Além disso, foram empregados água deionizada, AC (Sigma Aldrich) com massa molar média de $30.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e gel de NCC produzido pela empresa Anomera (Témiscamingue, QC – Canadá). De acordo com o fornecedor, a concentração de NCC no gel de nanocelulose é de 7% m/m, e esse aspecto foi considerado nos cálculos das soluções para que as porcentagens de NCC relatadas nos procedimentos experimentais se referissem ao peso da NCC pura e não ao gel de nanocelulose em si.

Os filmes foram elaborados utilizando o método de *casting*, a partir de adaptações (Gonçalves et al., 2019). Para a produção das soluções filmogênicas, foi utilizada uma proporção fixa de 11% (m/m) de AC para todos os filmes. As proporções de aditivo foram calculadas em relação ao peso do polímero, sendo 0,5% ou 1% (m/m) de NCC e 5% ou 10% (m/m) de tanino. Filmes sem tanino e sem nanocelulose também foram produzidos para controle. Para a solubilização dos sólidos foi uma mistura de 80% (m/m) de ácido acético e 20% (m/m) de água deionizada.

Em ambos os sistemas solventes (acetona e ácido acético), incorporando tanino e NCC em diferentes proporções. As formulações contemplaram três teores de NCC (0, 0,5 e 1% m/m) combinados com três teores de ácido tânico (0, 5 e 10% m/m), totalizando nove amostras distintas. As combinações de aditivos resultaram em nove amostras, nomeadas no formato XC_YT, em que XC indica a porcentagem em massa de NCC (0, 0,5 ou 1%) e YT indica a porcentagem em massa tanino (0, 5 ou 10%). Essa nomenclatura foi utilizada para todas as formulações, independentemente do solvente empregado.

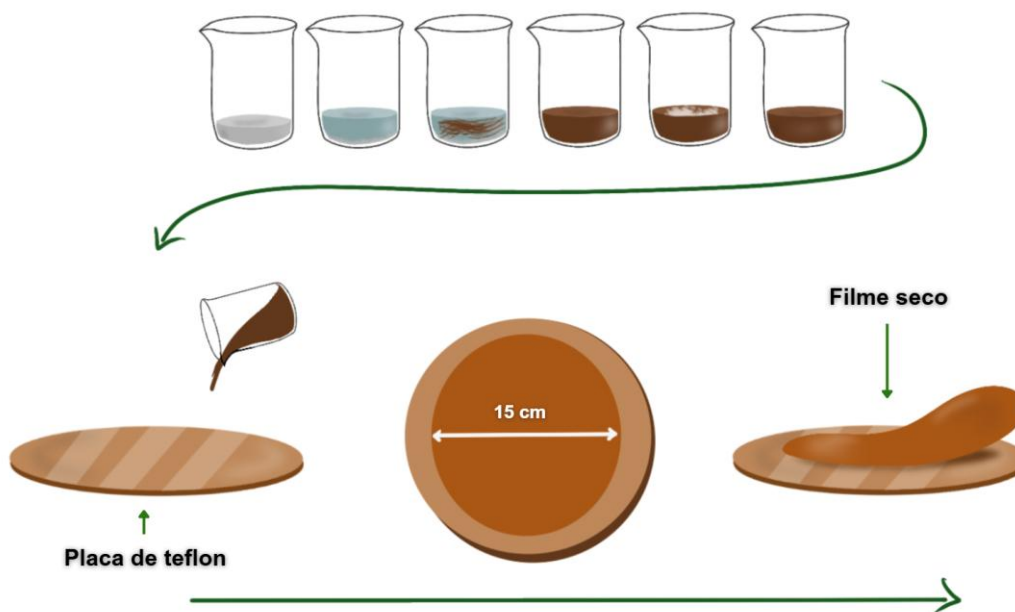
Para os filmes puros, sem adição de tanino ou NCC, o processo de produção consistiu na mistura do ácido acético e água destilada com a posterior adição do peso respectivo de AC. Antes da adição do polímero a solução de ácido acético com água foi submetida a agitação magnética por 2 minutos. Depois da adição de AC, a solução foi deixada em repouso para que houvesse o entumescimento do polímero. Após 20 horas, com o entumescimento total do polímero, a solução era, novamente, submetida a agitação magnética por 5 horas. Posteriormente, a solução era deixada em repouso por 2 horas para que todas as bolhas fossem eliminadas.

Para os filmes com tanino, sem adição NCC, ou com NCC, mas sem adição de tanino, o processo de produção consistiu na mistura de água deionizada com o respectivo peso de aditivo (tanino ou de gel de NCC). Posteriormente, essa solução era submetida a um banho ultrassônico por 10 minutos. Após o banho, o ácido acético era adicionado à solução, que era submetida à agitação magnética por 2 minutos, se contivesse apenas tanino. Caso a solução houvesse NCC, a mesma agitação magnética era realizada por 20 horas para total solubilização do material. Posteriormente, o respectivo peso de AC era adicionado. Depois da adição de AC, a solução foi deixada em repouso para que houvesse o entumescimento do polímero. Após 20 horas, com o entumescimento total do polímero, a solução era, novamente, submetida a agitação magnética por 5 horas. Posteriormente, a solução era deixada em repouso por 2 horas para que todas as bolhas fossem eliminadas.

Para os filmes com NCC e tanino sem adição tanino, o processo de produção consistiu na mistura de água deionizada com o respectivo peso de gel de NCC. Posteriormente, essa solução era submetida a um banho ultrassônico por 10 minutos. Após o primeiro banho, o tanino era adicionado a solução, que era submetida, novamente, a um banho ultrassônico por mais 10 minutos. Depois, o ácido acético era adicionado à solução, que era submetida à agitação magnética por 20 horas. Posteriormente, o respectivo peso de AC era adicionado. Depois da adição do polímero, a solução foi deixada em repouso para que houvesse o entumescimento. Após 20 horas, com o entumescimento total, a solução era, novamente, submetida a agitação magnética por 5 horas. Posteriormente, ela era deixada em repouso por 2 horas para que todas as bolhas fossem eliminadas.

A secagem dos filmes se deu de forma comum a todas, 20 gramas das soluções filmogênicas foram vertidas sobre placas de vidro circulares revestidas com adesivos de teflon e espalhadas em um diâmetro de 15 centímetros de forma a padronizar a espessura dos filmes. O solvente foi evaporado sob condições de temperatura controlada ($60 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) por 3 horas. Posteriormente, os filmes foram destacados das placas de vidro, embalados e armazenados para análises posteriores. A Figura 26 apresenta o esquema de produção dos filmes.

Figura 26. Fluxo de produção de FACs produzidos com tanino e NCC.



Fonte: O autor.

3.2. Caracterização das amostras

3.2.1. Análises térmicas e químicas

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was performed to evaluate the chemical structure of all the different films obtained using the Shimadzu IRTracer-100 spectrophotometer (Kyoto, Japan), over a spectral range from 4000 to 500 cm^{-1} . To evaluate the thermal stability of the films, thermogravimetric analyses (TGA) were carried out using a STA 409 PC instrument (NETZSCH, China). The CAF samples were placed in aluminum crucibles with an approximate mass of 12–13 mg. The thermal program consisted of a linear heating ramp from 25 to 250°C at a rate of 10°Cmin⁻¹ under a nitrogen atmosphere with a flow rate of 50 mlmin⁻¹.

Differential scanning calorimetry (DSC) analyses were performed using a DSC 1 STAR^o System in-instrument (Mettler Toledo, country). The DSC tests were conducted in accordance with ASTM E1356. The same analytical parameters were applied to all films analyzed. Samples were placed in aluminum crucibles with an approximate mass of 12 mg. The thermal program consisted of a heating cycle from 25°C to 250°C, with a constant heating rate of 10°Cmin⁻¹. All analyses were carried out under a nitrogen atmosphere with a flow rate of 50 mlmin⁻¹. This procedure was developed to identify the glass transition temperature and other characteristic thermal transitions of the samples.

3.2.2. Ensaio de absorção de água

O teste de absorção de água foi realizado com base na norma da ASTM D570, que estabelece o método padrão para determinação da absorção de água em plásticos. As amostras dos filmes foram secas em estufa por 24 horas a 50 °C, resfriadas em um dessecador e imediatamente pesadas com precisão de 0,001 g. Em seguida, as amostras condicionadas foram colocadas em um recipiente contendo água destilada a 23 °C, posicionadas e completamente imersas por 24 horas.

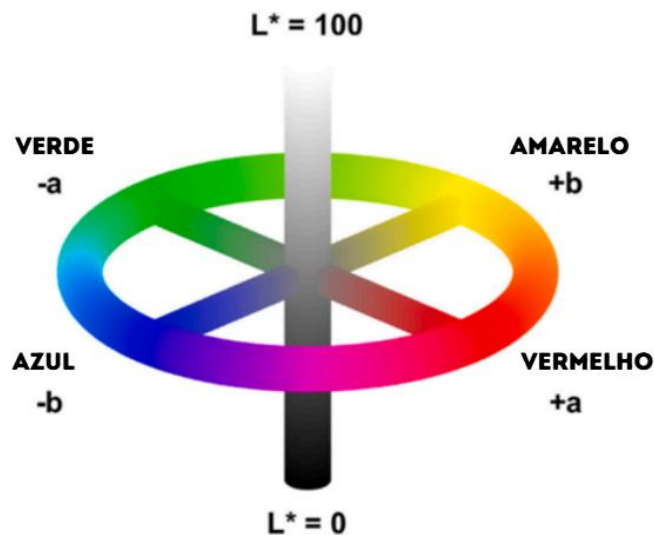
Após esse período, todas as amostras foram removidas da água ao mesmo tempo, e o excesso de água da superfície foi cuidadosamente removido com papel absorvente seco. Em seguida, as amostras foram imediatamente pesadas novamente com precisão de 0,001 g. A porcentagem de absorção de água foi determinada utilizando a Equação 1:

$$\text{água absorvida} = \frac{(\text{peso da amostra molhada} - \text{peso da amostra seca})}{(\text{peso da amostra seca})} \times 100\%, \quad (1)$$

3.2.3. Análises de espectrofotometria de cor

A análise de espectrofotometria foi realizada com um espectrofotômetro Konica Minolta CM 2300d para quantificar a cor dos filmes antes e depois dos testes de absorção de água. O sistema de coordenadas utilizado é expresso no espaço de cores CIE 1976 (Figura 27). A coordenada L^* representa a luminosidade da cor, variando de 0 (preto) a 100 (branco). Já a coordenada a^* indica o componente verde-vermelho, onde valores negativos correspondem a tonalidades esverdeadas, enquanto valores positivos indicam cores avermelhadas. Por fim, a coordenada b^* expressa o componente azul-amarelo, sendo que valores negativos refletem tonalidades azuladas e valores positivos correspondem a cores amareladas. Além disso, para os componentes a^* e b^* , quanto maior o valor, mais saturada será a cor (Pérez et al., 2016).

Figura 27. Sistema espacial de cores CIELab.



Fonte: PÉREZ, M. DEL M. et al. Development of a customized whiteness index for dentistry based on CIELAB color space. *Dental Materials*, v. 32, n. 3, p. 461–467, mar. 2016.

3.2.4. Análises de rugosidade superficial

A caracterização topográfica da superfície dos filmes foi realizada por meio de um microscópio confocal a laser 3D (VK-X150, Keyence, Itasca, IL, USA). As análises foram conduzidas em modo de varredura vertical, utilizando objetiva com ampliação de 50 \times , cobrindo uma área de 1000 \times 1300 μm .

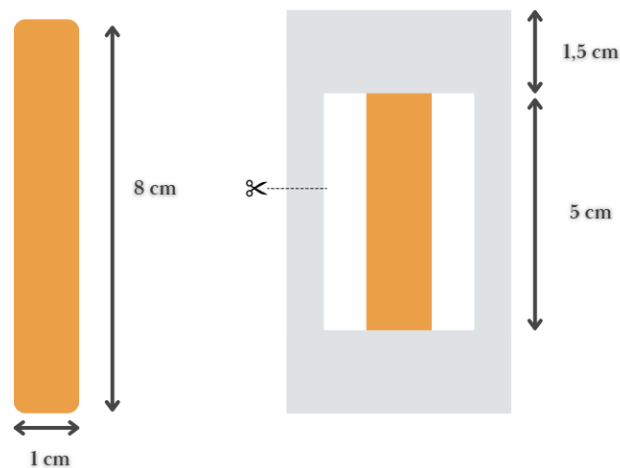
Os dados obtidos foram processados com o software dedicado da plataforma VK-X, por meio do qual foi possível extrair uma série de parâmetros de rugosidade tridimensional conforme as normas ISO 25178. Dentre os parâmetros avaliados, destacam-se os relacionados à rugosidade geral da superfície (como S_a , S_q e S_z), à funcionalidade de suporte e desgaste (como S_k , S_{pk} e S_{vk}), e aos volumes de material e vazio (como V_{mp} , V_{mc} , V_{vc} e V_{vv}). Todas as análises foram realizadas em triplicata, sendo os valores médios utilizados para fins comparativos e interpretação dos resultados.

3.2.5. Ensaio de tração

As propriedades mecânicas foram avaliadas por meio de ensaios de tração, de acordo com a norma ASTM D882-12, a qual é aplicável para filmes finos com espessuras inferiores a 1 mm. Os ensaios foram realizados em uma máquina universal de ensaios DL-2000 (EMIC), equipada com célula de carga de 200 N e velocidade de deslocamento do cabeçote de $25 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Para a realização dos ensaios, os filmes foram previamente cortados com auxílio de um estilete em tiras retangulares ($8 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$), conforme ilustrado na Figura 28. As amostras foram então fixadas em suportes de papel cartão, de modo a facilitar o correto posicionamento e garantir melhor aderência às garras do equipamento.

A influência da adição de tanino e de nanocelulose cristalina (CNC) nas propriedades mecânicas dos filmes de acetato de celulose (CAF) foi avaliada por meio da tensão na ruptura (TS), alongamento na ruptura (ϵ) e módulo de Young (E).

Figura 28. Dimensões das amostras dos FAC para ensaios mecânicos e aparato para fixação.



Fonte: O autor.

3.2.6. Ensaio Antimicrobiano

A atividade antimicrobiana dos filmes foi testada pelo método de difusão em ágar. Ágar PCA (Agar Contagem Total) foi previamente inoculado com 1×10^8 células.mL⁻¹ das bactérias *Staphylococcus aureus* (gram-positiva) ou *Escherichia coli* (gram-negativa) considerando padrão de 0,5 na escala de McFarland. Para a avaliação da atividade antimicrobiana dos filmes foram dispostos sobre o ágar em placas de petri, discos de cada um dos filmes ($\varnothing = 9$ mm) como ilustrado na Figura 35. As placas foram incubadas a 35 ± 2 °C por 24 h. A atividade antimicrobiana foi verificada pela formação de halos de inibição ou redução da densidade microbiana.

Com o objetivo de investigar a possível migração de ácido acético e tanino dos FACs, ensaios em meio aquoso foram conduzidos utilizando amostras com e sem adição de tanino. Amostras de filmes (0C_0T e 0C_10T), com mesma massa, foram imersas em 50 mL de água ultrapura sob agitação magnética contínua, à temperatura ambiente, durante 3 horas.

Para monitorar a possível liberação de ácido acético no meio, medições de pH da solução foram realizadas em intervalos regulares de 1 minuto ao longo do tempo de imersão, utilizando um pHmetro Gehaka PG3000 previamente calibrado. Além disso, para verificar a migração de tanino dos filmes para a solução, alíquotas da água em que os filmes estavam imersos foram coletadas a cada 1 hora (0, 1, 2 e 3 h) e analisadas por espectrofotometria UV-Vis (200–1000 nm). As leituras de absorbância foram realizadas utilizando cubetas de quartzo e água ultrapura como branco. A presença de tanino foi inferida a partir da detecção de bandas de absorção características na região do UV-visível, associadas aos grupos fenólicos presentes na estrutura do tanino.

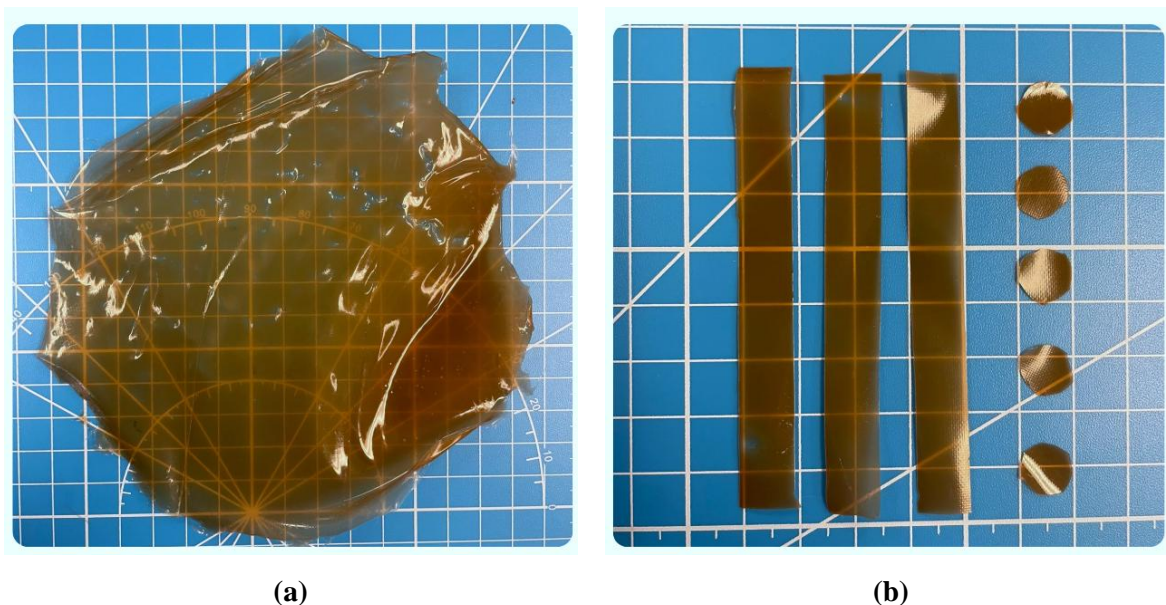
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Aspecto visual dos filmes

A Figura 29 ilustra amostras de FAC produzidas com 10% (m/m) de tanino e 1% (m/m) de NCC, além das amostras utilizadas nos testes de tração e antimicrobianos. Tais filmes apresentam uma cor marrom muito mais pronunciada. Isso pode estar relacionado à maior espessura dos filmes e ao tipo de tanino utilizado, que possui uma coloração marrom escura. Apesar do grande esforço para obter uma superfície uniforme ao repousar as placas de vidro para a secagem das amostras, os filmes não mantiveram uma superfície totalmente homogênea após a secagem, passando por um processo de contração leve. Essa característica também resultou em uma espessura desigual ao

longo dos filmes secos. No entanto, as partes mais espessas dos filmes foram as mais homogêneas. Assim, as amostras foram coletadas a partir dessas regiões.

Figura 29. Imagem digital do FAC com adição de 10% de tanino e 1% de NCC (a) e suas amostras do ensaio de tração e teste antimicrobiano (b).



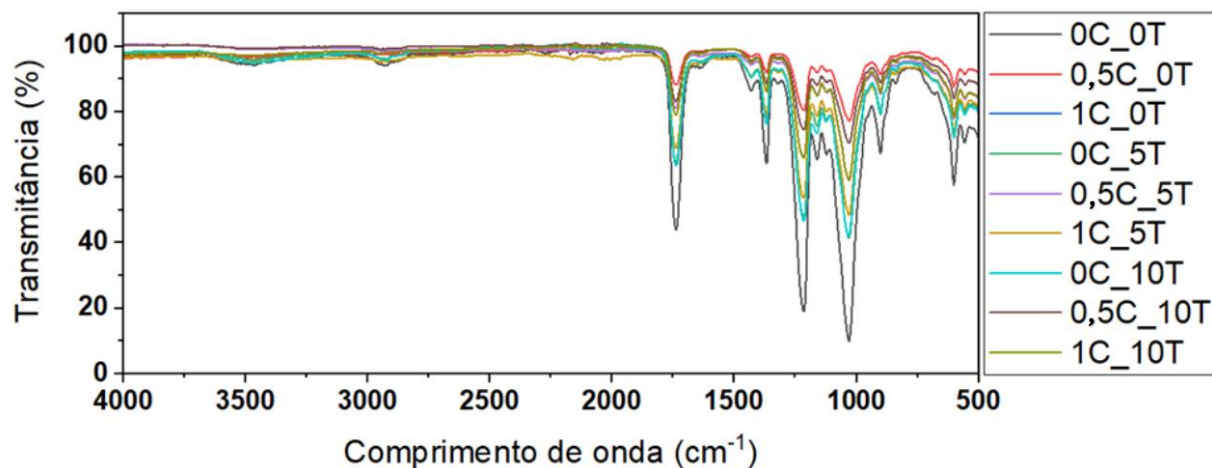
Fonte: O autor.

4.2. Análises térmicas e químicas

Para fins comparativos, os espectros de infravermelho de todos os filmes FACs são apresentados na Figura 30. As bandas de absorção são geralmente semelhantes entre todas as amostras, com apenas variações sutis observadas em alguns picos. Isso pode ser atribuído à presença de funcionalidades químicas semelhantes, como grupos éter e hidroxila, no AC, na NCC e no tanino. Bandas de absorção características do AC foram identificadas em 1030 cm^{-1} e 1365 cm^{-1} , correspondendo, respectivamente, às vibrações de estiramento C-O-C e C-H dos grupos -CH_3 nos radicais acetato. Uma banda adicional em 1735 cm^{-1} foi atribuída às vibrações de estiramento do grupo carbonila éster (C=O). Bandas fracas observadas em 1431 cm^{-1} e 1365 cm^{-1} foram associadas ao estiramento C-O, à flexão assimétrica do CH_2 e à flexão simétrica do CH_3 (Celuppi et al., 2023). Bandas associadas às vibrações de estiramento e flexão do O-H dos álcoois também foram observadas entre 2900 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} . Além disso, o AC, por ser um éster orgânico, contém o grupo funcional C-C(=O)-O, correspondente à banda de absorção em 1215 cm^{-1} . Os perfis espectrais observados na Figura 30 são qualitativamente consistentes com espectros previamente reportados na literatura (Celuppi et al., 2023; Murphy; De Pinho, 1995;

Oldani; Schock, 1989; Toprak; Agar; Falk, 1979) (“An ATR-FTIR study of water in cellulose acetate membranes prepared by phase inversion”, 1995; Celuppi et al., 2023; Oldani; Schock, 1989; Toprak; Agar; Falk, 1979).

Figura 30. Espectro de FTIR de todas as amostras de filme produzidas.



Fonte: O autor.

A Figura A2 (Anexo 1) compara os espectros de FTIR dos filmes FACs 1 e 3 (a), FACs 1 e 7 (b) e FACs 1 e 9 (c). Essas comparações foram selecionadas com base no teor de aditivos. O filme 0C_0T, que não contém nem tanino nem NCC, foi utilizado como referência para avaliar a influência dos aditivos nos filmes 1C_0T, 0C_10T e 1C_10T. Na região de 4000–3000 cm^{-1} observam-se vibrações de estiramento O-H e N-H, geralmente associadas a grupos hidroxila e amina. Um pico largo e intenso em torno de 3500 cm^{-1} indica a presença de ligações de hidrogênio fortes, frequentemente associadas a compostos ricos em hidroxilas, como os taninos. No entanto, como mostrado na Figura A2a, os perfis espectrais dos filmes 0C_0T e 1C_0T (ambos sem tanino) são muito semelhantes nessa região, sugerindo que a presença isolada de NCC não afeta significativamente esses picos. Devido à ausência de um padrão consistente entre os espectros, é difícil inferir a influência específica dos aditivos apenas por inspeção visual. Por isso, a área sob picos característicos selecionados nos espectros dos filmes 0C_0T, 1C_0T, 0C_10T e 1C_10T foi calculada e apresentada na Tabela 1. Como o grupo funcional C=O (1735 cm^{-1}) é exclusivo do AC (e ausente no NCC e no tanino), os picos nessa região refletem apenas a contribuição do AC.

Tabela 1. Importantes picos característicos dos espectros e suas respectivas áreas para 0C_0T, 1C_0T, 0C_10T e 1C_10T.

Picos	Amostra				Grupo
	0C_0T	1C_0T	0C_10T	1C_10T	
1030	5918	5961	4063	2668	C-O-C
1215	3863	3320	2097	1257	C-C(=O)-O
1365	959	886	393	241	C-H/C-H ₃
1735	2812	2474	1566	932	C=O
2930	339	341	223	142	C-H
3500	157	256	184	124	O-H

Fonte: O autor.

Para avaliar melhor a influência dos aditivos, utilizou-se a área do pico da banda em 1215 cm⁻¹ como referência, e foi calculada a razão entre essa banda e todas as demais bandas características dentro do mesmo espectro. Uma razão menor implica uma maior contribuição dos grupos funcionais introduzidos pelos aditivos e, portanto, uma influência mais forte nas características espectrais (Tabela 2). A hipótese era de que o filme 1C_10T apresentaria maiores áreas de pico para bandas associadas a grupos comuns ao AC, NCC e tanino, como O-H (3500 cm⁻¹) e C-O-C (1030 cm⁻¹), em comparação ao 0C_0T, que não possui aditivos. De fato, as áreas dos picos característicos de O-H e C-O-C foram maiores no 1C_10T do que no 0C_0T, o que é consistente com o maior teor de aditivos presente no 1C_10T. O filme 0C_10T, que contém mais tanino do que o 1C_0T, mas menos NCC, também apresentou aumento nas áreas dos picos dos grupos O-H e C-O-C, resultando em razões calculadas mais baixas. Isso pode ser atribuído ao maior teor de tanino (10% em peso) em comparação ao NCC (1% em peso), fazendo com que os grupos derivados do tanino exerçam maior influência na conformação dos espectros.

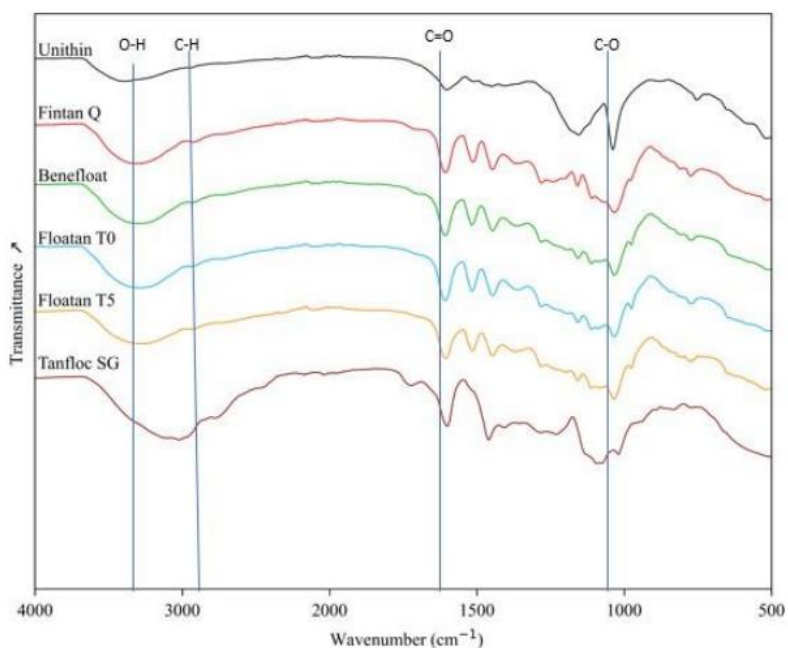
Tabela 2. Razão entre a área dos picos 1735 cm⁻¹ e todos os outros picos importantes para 0C_0T, 3, 7 e 9.

Razões	FAC				Grupo
	0C_0T	1C_0T	0C_10T	1C_10T	
1735:1030	0,47	0,41	0,38	0,35	C-O-C
1735: 1215	0,73	0,74	0,75	0,74	C-C(=O)-O
1735: 1365	2,9	2,8	4,0	3,9	C=O
1735:2930	8,3	7,2	7,0	6,6	C-H
1735:3500	18	10	8,5	7,5	O-H

Fonte: O autor.

Além disso, as razões das áreas dos picos das bandas relacionadas exclusivamente ao AC, como C=O e C-C(=O)-O, permaneceram praticamente constantes em todos os filmes, como esperado, uma vez que nem o tanino nem a NCC contribuem com essas funcionalidades. Um achado inesperado foi o efeito mínimo do tanino nas bandas de O-H e nas bandas relacionadas a ligações fortes de hidrogênio nas regiões de 4000–3000 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} . Considerando que o tanino geralmente é rico em grupos hidroxila, um efeito mais pronunciado era previsto. Contudo, o tanino Unithin pode apresentar um sinal relativamente plano nessa região, sugerindo um baixo conteúdo de grupos hidroxila livres ou grupos amina. Um comportamento observado na região de 4000–3000 cm^{-1} e em 3300 cm^{-1} , que indica vibrações de alongamento O-H e fortes ligações de hidrogênio, é que essas bandas são apenas levemente influenciadas pela adição de tanino. Isso era inesperado, uma vez que a estrutura do tanino é rica nesses grupos funcionais. No entanto, um estudo conduzido por Swalmi (2024) (Cardea; De Marco, 2020; Erdmann; Kabasci; Heim, 2021) analisou o espectro de IV para todos os taninos mencionados anteriormente nos testes de solubilidade. Como pode ser visto na Figura 31, o Unithin apresenta um sinal relativamente plano nessa região, sugerindo a ausência de grupos hidroxila ou amina significativos. Essa característica explica a baixa influência do conteúdo de tanino nos picos relacionados às fortes ligações de hidrogênio do grupo O-H.

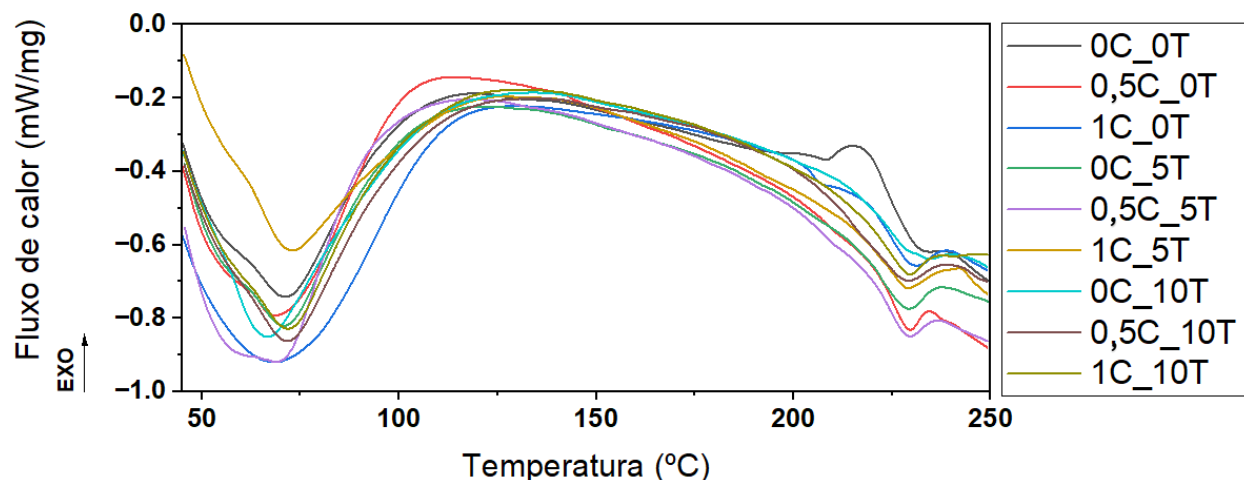
Figura 31. Espectros de FTIR para taninos unithin, fintan q, benefloat, floatan T0, T5 e tanfloc SG.



Fonte: SWALMI, K, *Production du gel biosourcé à base de tanin*, p, 65, 15 out, 2024,

A Figura 32 apresenta os termogramas de DSC dos filmes 0C_0T a 1C_10T, A característica mais marcante em todas as três curvas é o amplo evento endotérmico centrado entre 50 °C e 150 °C, geralmente atribuído à perda de umidade e à evaporação do solvente residual. Além disso, em temperaturas mais elevadas (acima de ~200 °C), são observadas variações endotérmicas provavelmente relacionadas à temperatura de fusão (T_m) do AC (Cardea; De Marco, 2020; Erdmann; Kabasci; Heim, 2021).

Figura 32. Curvas de DSC dos filmes 0C_0T a 1C_10T, com variações nas concentrações de tanino (0–10%) e nanocelulose (0–1%).



Fonte: O autor.

A análise de DSC revelou que tanto a NCC quanto o tanino influenciam significativamente o comportamento térmico dos FACs. Para os filmes sem tanino (0C_0T, 0,5C_0T e 1C_0T), o aumento do teor de NCC intensificou e alargou os picos endotérmicos entre 50 °C e 150 °C, indicando maior número de ligações de hidrogênio e uma rede polimérica mais rígida e heterogênea, o que restringe a mobilidade das cadeias e exige mais energia para transições térmicas. Nos filmes contendo tanino (0C_0T, 0C_5T e 0C_10T), observou-se que concentrações mais altas ampliaram a intensidade e largura do pico endotérmico principal, especialmente em 0C_10T, efeito associado à maior retenção de água e à heterogeneidade induzida pelos grupos fenólicos hidroxila do tanino (Peña et al., 2010), além de deslocamentos da linha de base correspondentes à T_g da matriz (Gao et al., 2020). A análise comparativa por teor fixo de NCC mostrou que a resposta térmica não depende exclusivamente da concentração de tanino. Em alguns casos, como no 0,5C_5T, picos mais intensos ocorreram com menor teor de tanino, sugerindo que interações específicas entre NCC, tanino e matriz podem aumentar a estabilidade térmica,

enquanto em outras combinações, excesso de tanino pode levar à autoassociação ou dispersão ineficiente, reduzindo seu efeito. Esse comportamento multifatorial pode ainda ser influenciado por heterogeneidades na formação do filme, variações na retenção de umidade e compatibilidade aditivo–polímero. Por fim, quase todas as amostras apresentaram um evento térmico entre 190 °C e 215 °C atribuído à Tg do AC, embora sua detecção tenha sido dificultada em alguns casos por mudanças abruptas na linha de base. A Tabela 3 apresenta os valores de Tg e Tm determinados para cada formulação.

Tabela 3. Temperaturas de transição térmica (Tg e Tm) dos FACs contendo diferentes concentrações de tanino e NCC.

Amostra	NCC (% m/m)	Tanino (% m/m)	Tg (°C)	Tm (°C)
0C_0T	0	0	208,11	232,45
0,5_C0T	0,5	0	209,92	229,19
1C_0T	1	0	207,16	230,94
0C_5T	0	5	192,37	229,23
0,5C_5T	0,5	5	210,27	229,46
1C_5T	1	5	193,46	228,97
0C_10T	0	10	203,5	234,40
0,5C_10T	0,5	10	-*	229,12
1C_10T	1	10	-*	229,59

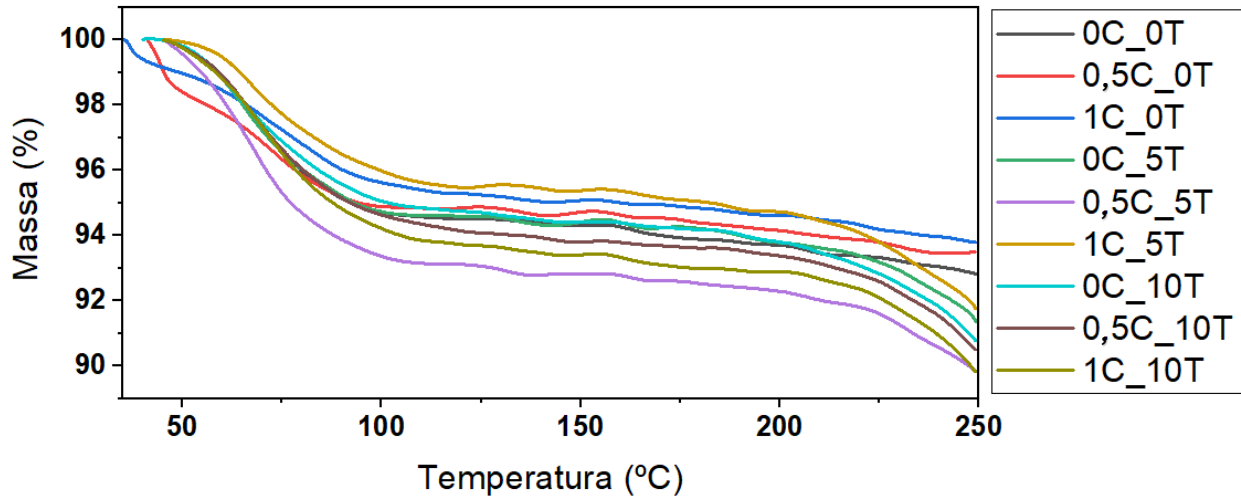
* As variações nas curvas de fluxo de calor ocorreram de forma muito sutil, tornando indistintos os valores exatos de Tg.

Fonte: O autor.

De acordo com estudos anteriores, a Tg e a Tm do AC geralmente estão dentro das faixas de 198–205 °C e 224–230 °C, respectivamente (Al Matroushi et al., 2016; Gao et al., 2020). Os resultados obtidos neste trabalho estão alinhados com esses valores estabelecidos, especialmente para a Tm, que permaneceu dentro da faixa esperada. No entanto, os valores de Tg observados foram ligeiramente elevados em comparação aos comumente reportados, provavelmente devido à composição específica dos filmes, que pode ter restringido a mobilidade molecular dentro da matriz polimérica.

As curvas de TGA obtidas para as nove formulações de filmes (Fig. 33) revelam diferenças significativas no comportamento térmico dependendo da composição de tanino.

Figura 33. Influência da concentração de nanocelulose na perda de massa dos FACs.



Fonte: O autor.

A análise termogravimétrica (TGA) dos filmes 0C_0T, 0,5C_0T e 1C_0T (Fig. A6) mostrou que a NCC, isoladamente, aumentou a estabilidade térmica, reduzindo a perda de massa na faixa de 25–250 °C. Esse efeito é atribuído à alta cristalinidade e à forte capacidade de formação de ligações de hidrogênio da NCC, que restringem a mobilidade das cadeias poliméricas e limitam a liberação de compostos voláteis.

Nos filmes sem NCC, mas com concentrações crescentes de tanino (0C_0T, 0C_5T e 0C_10T; Fig. A7), observou-se efeito desestabilizador: o 0C_10T apresentou maior perda de massa acima de 200 °C, atribuída à decomposição térmica dos grupos hidroxifenólicos termolábeis e à formação de domínios ricos em tanino. A adição de 5% de tanino (0C_5T) resultou em comportamento intermediário, indicando que níveis moderados podem ser incorporados sem comprometer significativamente a estabilidade.

A análise dos conjuntos com NCC fixo (Fig. A8) revelou comportamento dependente da composição. No grupo com 0,5% de NCC, o 0,5C_5T apresentou maior perda de massa que o 0,5C_10T, divergindo da tendência geral e refletindo o observado nos perfis de DSC. Isso sugere arranjos estruturais específicos dessa combinação, possivelmente relacionados a interações NCC–tanino. Já no grupo com 1% de NCC, verificou-se o padrão esperado, com perda de massa crescente para 1C_0T < 1C_5T < 1C_10T.

De modo geral, filmes puros de AC apresentaram início de degradação apenas acima de 250 °C, enquanto aqueles contendo tanino iniciaram em torno de 220 °C. Esse comportamento está em concordância com estudos prévios que reportam degradação de taninos entre 150–200 °C devido

à ruptura de grupos funcionais oxigenados (Gaugler; Grigsby, 2009; Luo et al., 2010; Sebestyén et al., 2019), enquanto o AC exibe seu principal evento de decomposição entre 300–400 °C (De Carvalho Eufrásio Pinto et al., 2019).

A perda precoce de massa até ~250 °C é atribuída principalmente à degradação do tanino, que não está covalentemente ligado à matriz polimérica e, portanto, apresenta menor estabilidade térmica. A Tabela 4 resume as temperaturas de início de degradação e massas residuais, permitindo a comparação direta entre as formulações.

Tabela 4. Início da degradação térmica e massa residual dos FACs com base nos resultados de TGA.

Amostra	NCC (% m/m)	Tanino (% m/m)	T _{onset} de degradação (°C)	Massa Residual a 250°C (%)
0C_0T	0	0	-*	92,82
0,5_C0T	0,5	0	-*	93,50
1C_0T	1	0	-*	93,79
0C_5T	0	5	222,20	91,36
0,5C_5T	0,5	5	218,40	89,85
1C_5T	1	5	216,77	91,75
0C_10T	0	10	218,56	90,78
0,5C_10T	0,5	10	218,29	90,81
1C_10T	1	10	216,77	89,84

* Transições claras não foram identificadas

Fonte: O autor.

4.3. Ensaio de absorção de água

Para avaliar a absorção de água dos FACs e a influência da incorporação de tanino e NCC em seu comportamento de absorção de água, foram realizados testes gravimétricos de absorção de água. Os resultados revelaram que todos os filmes apresentaram um aumento significativo no percentual de absorção de água com a incorporação de tanino na ausência de NCC. Em consonância com isso, nossos resultados com FACs mostraram que a incorporação de NCC levou a uma redução significativa na absorção de água. Esse comportamento pode ser atribuído a fortes interações entre a NCC e a matriz de AC, provavelmente promovendo melhor dispersão e formação de ligações de hidrogênio, o que, em conjunto, reduz a afinidade do material pela água, apesar da hidrofobicidade inerente da NCC. Essas observação foi sustentada por valores de p da ANOVA inferiores a 0,05 (Tabela 5).

A única exceção foi a diferença entre os filmes 0,5C_5T e 1C_5T contendo 0,5% de NCC. Essas amostras não apresentaram diferenças estatisticamente significativas segundo o teste de Tukey (Tabela 6), ou seja, o aumento do conteúdo de NCC nos filmes com 5% m/m de tanino não influenciou significativamente a absorção de água.

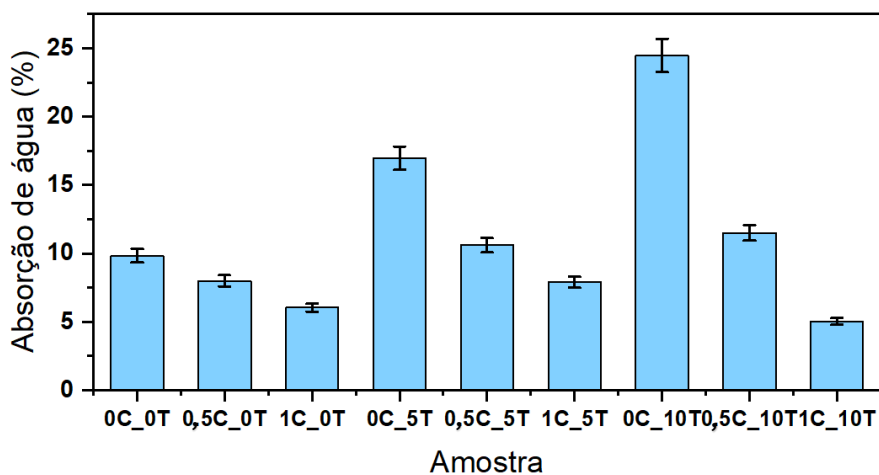
Tabela 5. Análise ANOVA da absorção de água para todas as amostras de FACs.

Comparações ANOVA	Grau de liberdade	Valor F	Valor p
0C_0T x 0C_5T x 0C_10T	2	764,92	5,96e-08
0,5_C0T x 0,5C_5T x 0,5C_10T	2	34,17	0,0005
1C_0T x 1C_5T x 1C_10T	2	74,23	5,86e-05
0C_0T x 0,5_C0T x 1C_0T	2	48,03	0,0002
0C_5T x 0,5C_5T x 1C_5T	2	346,23	6,34e-07
0C_10T x 0,5C_10T x 1C_10T	2	1.705,95	5,41e-09

Fonte: O autor.

Esse resultado sugere algumas hipóteses possíveis: (i) a adição de 0,5% em peso de NCC pode ser suficiente para controlar de forma eficaz a absorção de água independentemente do teor de tanino, e/ou (ii) a incorporação de 5% em peso de tanino pode representar uma concentração ótima, além da qual o tanino adicional não é bem disperso na matriz. Além disso, a incorporação de NCC na formulação levou a uma redução significativa na absorção de água, o que também foi validado pelo teste de Tukey. Tal característica é ilustrada na Figura 34 e na Tabela 6.

Figura 34. Absorção de água das 9 amostras de filme produzidas.



Fonte: O autor.

Embora o aumento na absorção de água possa ser atribuído à adição de tanino, devido ao seu comportamento hidrofílico já relatado na literatura como resultado de seu alto teor de grupos hidroxila livres (Cano et al., 2021; Xu et al., 2024), o comportamento dos filmes com relação à adição de NCC foi inesperado. Embora a natureza hidrofílica da NCC seja bem documentada na literatura, seu efeito na absorção de água em filmes poliméricos depende fortemente da matriz hospedeira e do grau de interação entre o reforço e as cadeias do polímero.

Tabela 6. Teste de Tuckey para todas as combinações possíveis de amostras, complementar à Tabela 7.

Comparações Tuckey	Valor p de Tuckey	Interferência
0C_0T x 0C_5T	0,0010053	p<0,01
0C_0T x 0C_10T	0,0010053	p<0,01
0C_5T x 0C_10T	0,0010053	p<0,01
0,5_C0T x 0,5C_5T	0,0025076	p<0,01
0,5_C0T x 0,5C_10T	0,0010053	p<0,01
0,5C_5T x 0,5C_10T	0,0014082	p<0,01
1C_0T x 1C_5T	0,0010053	p<0,01
1C_0T x 1C_10T	0,0135639	p<0,05
1C_5T x 1C_10T	0,0010053	p<0,01
0C_0T x 0,5_C0T	0,0076738	p<0,01
0C_0T x 1C_0T	0,0010053	p<0,01
0,5_C0T x 1C_0T	0,0054482	p<0,01
0C_5T x 0,5C_5T	0,0025076	p<0,01
0C_5T x 1C_5T	0,0010053	p<0,01
0,5C_5T x 1C_5T	0,1814082	insignificante
0C_10T x 0,5C_10T	0,0010053	p<0,01
0C_10T x 1C_10T	0,0010053	p<0,01
0,5C_10T x 1C_10T	0,0010053	p<0,01

Fonte: O autor.

Estudos com NCC incorporada a filmes à base de zeína de milho e amido demonstraram que maiores concentrações de NCC podem aumentar a absorção de água, especialmente na ausência de compatibilidade interfacial forte ou de reticulação adequada, devido à aglomeração da NCC e à formação de caminhos permeáveis à água (Ben Shalom et al., 2021). Da mesma forma, alguns

compósitos à base de amido demonstraram um comportamento não linear, onde teores moderados de NCC reduziram a absorção de água, mas quantidades excessivas reverteram essa tendência (Abdollahi et al., 2013). Em contraste, outros estudos observaram uma redução tanto no intumescimento quanto na solubilidade em filmes de NCC/quitosana, atribuída à formação de ligações de hidrogênio que diminuíram a disponibilidade de grupos hidroxila livres e reduziram o volume livre na matriz (Pires et al., 2022).

De modo geral, as menores taxas de absorção de água foram registradas nas amostras com maior teor de NCC e menor teor de tanino. A única exceção a essa tendência foi a amostra 1C_10T, que apresentou menor absorção de água com o aumento do teor de tanino, em comparação a outros filmes com teor semelhante de NCC (1C_0T e 1C_5T). Esse comportamento pode estar relacionado à interação entre NCC e tanino, a qual, em altos teores de aditivos, pode gerar heterogeneidades estruturais localizadas. Os resultados sugerem que, acima de 5% em massa de tanino, possa ocorrer uma sinergia entre os aditivos, na qual a NCC modifique o efeito do tanino, influenciando negativamente sua capacidade de se ligar à água ou mesmo diminuindo sua tendência à lixiviação.

4.4. Análises de espectrofotometria de cor

Durante os testes de absorção de água, foi observado que a coloração da água em que os filmes estavam inseridos mudou, de forma que a hipótese de que houve a lixiviação do tanino foi levantada. Dessa forma, análises espectrofotométricas foram realizadas para avaliar a influência dos aditivos nas cores dos filmes e também para avaliar quantitativamente a extensão da alteração de cor dos filmes após imersão em água. A Figura 35 apresenta a variação nos parâmetros do espaço de cor CIELAB L* (luminosidade), a* (eixo vermelho-verde) e b* (eixo amarelo-azul) para FACs contendo tanino e NCC.

Antes da imersão em água, observa-se que há uma diminuição significativa no componente L* com o gradual aumento na massa de tanino dos filmes, indicando que essa adição os escureceram significativamente (Tabela 7). Comparações dentro dos mesmos grupos mostraram um aumento significativo no parâmetro a*, sugerindo que o tanino deixou os filmes mais avermelhados. Quanto ao parâmetro b*, os resultados mostram que o tanino aumentou a tonalidade amarelada dos filmes até 5%, reduzindo-a levemente a partir de maiores adições.

Tabela 7. Parâmetros F e p da análise ANOVA advindos da comparação entre filmes de mesmo teor de NCC e diferentes teores de tanino.

Comparação ANOVA	gl	L		a		b	
		Valor F	Valor p	Valor F	Valor p	Valor F	Valor p
0C_0T × 0C_5T × 0C_10T	2	335,16	3,55e-09	419,03	1,31e-09	651,62	1,83e-10
0,5_C0T × 0,5C_5T × 0,5C_10T	2	342,59	3,22e-09	261,44	1,07e-08	369,32	2,30e-09
1C_0T × 1C_5T × 1C_10T	2	1,024,48	2,42e-09	1,914	1,47e-12	776,68	8,36e-11

Fonte: O autor.

De forma semelhante ao comportamento de absorção de água, o teste post-hoc de Tukey indicou que o aumento do teor de tanino de 5 para 10% em massa nas amostras contendo 0,5% de NCC (0,5C_5T e 0C_10T) não resultou em uma redução estatisticamente significativa na tonalidade amarelada dos filmes. Esse achado apoia a hipótese de que a adição de mais de 5% de tanino pode ser suficiente para induzir mudanças cromáticas máximas no eixo b*, além do qual uma maior incorporação de tanino não afeta significativamente as propriedades de cor devido à má dispersão. Esses resultados paralelos na absorção de água e na cor sugerem um possível ponto de saturação nos efeitos funcionais do tanino em concentrações superiores a 5% em massa. Além disso, a quantidade de NCC incorporada não afetou significativamente a variação de cor antes ou depois da imersão em água.

Após a imersão em água, os filmes formulados sem tanino não apresentaram alterações significativas de cor. Em contraste, todos os filmes contendo tanino apresentaram alterações estatisticamente significativas em pelo menos dois parâmetros de cor após o teste de absorção de água. Pode-se destacar que os filmes com adição de tanino, após imersão em água, se tornaram menos vermelhos, menos amarelos e com maior luminosidade, ilustrado pelos valores de p do teste t pareado apresentados na Tabela 8. Isso corrobora com a hipótese anteriormente apresentada de que houve a lixiviação do tanino, uma vez que os parâmetros de cor característicos a esse aditivo foram significativamente influenciados.

Tabela 8. Valores de p do teste t pareado para os parâmetros de cor (L, a e b) dos filmes antes e após o ensaio de absorção de água

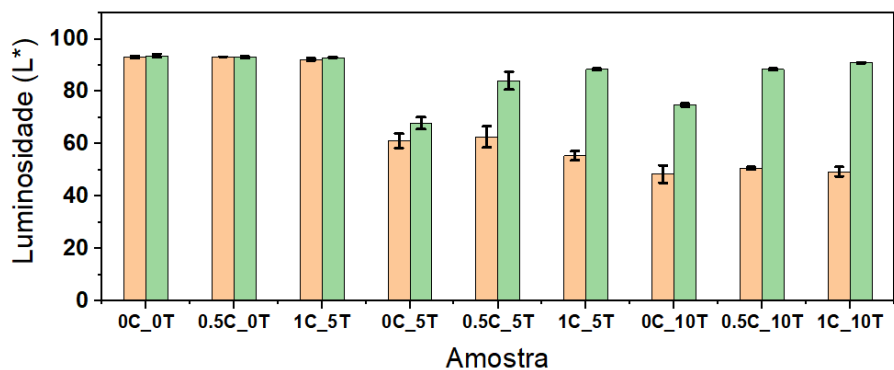
Amostra	Valor p (L*)	Valor p (a*)	Valor p (b*)
0C_0T	2,3540e-01	0,855	0,3597
0,5_C0T	3,7050e-01	0,856	0,4263
1C_0T	2,4300e-01	0,733	0,4260
0C_5T	4,8000e-03	0,011	0,0019
0,5C_5T	5,9000e-03	0,00027	0,0019
1C_5T	0,0000e+00	0,00007	0,0001
0C_10T	3,0000e-04	0,00003	0,0024
0,5C_10T	0,0000e+00	0,00001	0,0004
1C_10T	0,0000e+00	0,00001	0,0003

Fonte: O autor.

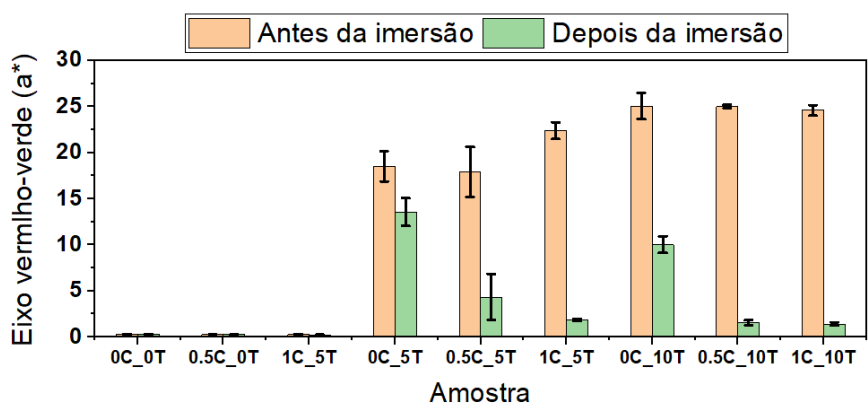
É importante destacar que, assim como observado nos resultados de absorção de água, as análises de cor revelaram que amostras com teores de tanino superiores a 5%, apresentaram comportamentos que reforçam a hipótese anteriormente proposta de que possa ocorrer uma sinergia entre os aditivos a partir desse limite. Por exemplo, a incorporação de zero a 5% de tanino resultou em um aumento expressivo do parâmetro b*, enquanto o posterior aumento para o teor de 10% provocou uma redução da variável b* para todos os filmes.

As alterações visuais observadas neste estudo, nas quais os FACs passaram de transparentes para progressivamente mais amarronzados e opacos com a adição gradual de tanino, especialmente na concentração de 10% em peso, são consistentes com as tendências relatadas na literatura. Efeitos de coloração semelhantes foram observados em outros sistemas poliméricos contendo taninos, nos quais altos teores de tanino resultam em filmes marrom-escuros (Mileti et al., 2024; Missio et al., 2018b; Zhou et al., 2024) e redução da transparência devido à separação de fases ou a interações fortes entre o tanino e a matriz polimérica (Peña et al., 2010). Esses achados confirmam que a incorporação de tanino normalmente resulta em escurecimento visível e diminuição da clareza dos filmes em diferentes sistemas biopoliméricos.

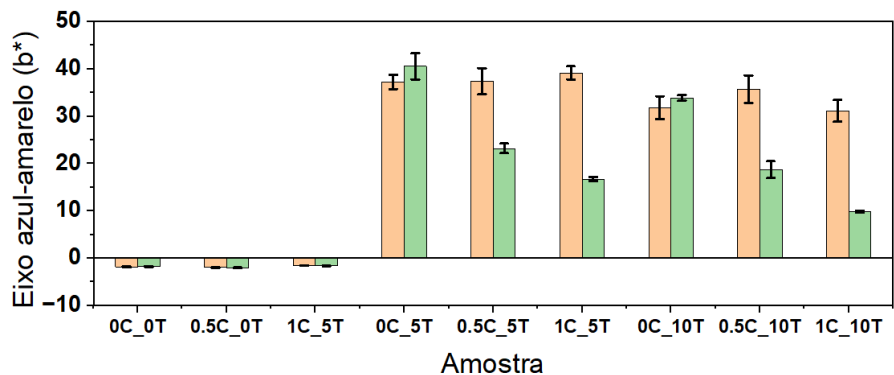
Figura 35. Parâmetros de cor CIELAB L^* (a), a^* (b) e b^* (c) dos filmes produzidos antes e depois do ensaio de absorção de água.



(a)



(b)



(c)

Fonte: O autor.

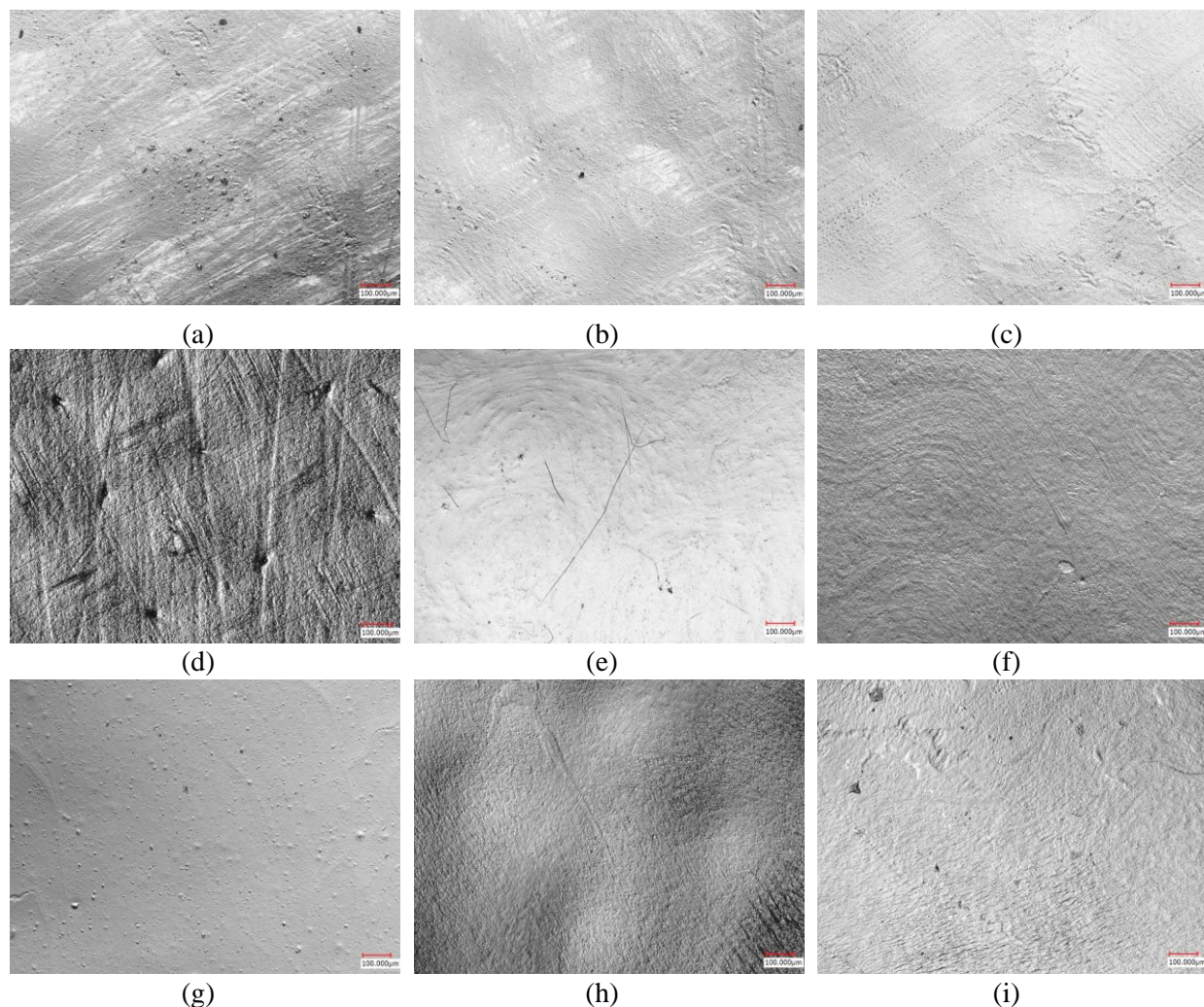
4.5. Análises de rugosidade superficial

Para investigar o impacto da incorporação de tanino e CNC na morfologia superficial dos filmes de acetato de celulose, foram medidos parâmetros de rugosidade da superfície. A Figura 36 apresenta a rugosidade superficial das nove amostras de FACs contendo tanino e CNC. Esses

parâmetros são definidos como a altura média aritmética (S_a), que corresponde ao valor médio absoluto das variações de altura da superfície e que variou de 2,25 (0,5C_0T) a 23,39 (0C_10T); a altura máxima (S_z), que é a soma da maior altura de pico e da maior profundidade de vale em uma área medida, variando de 28,30 (0C_0T) a 198,98 (0C_10T); e a altura quadrática média (S_q), que representa o valor quadrático médio das variações de altura e é mais sensível a picos e vales extremos, variando de 2,85 (0,5C_0T) a 28,14 (0C_10T). De fato, a análise de rugosidade da superfície revelou que a incorporação de tanino teve um efeito de alisamento dominante nos filmes de acetato de celulose. A amostra controle (Figura 36 a) exibiu os maiores valores de rugosidade ($S_a = 17,36 \mu\text{m}$; $S_q = 22,17 \mu\text{m}$), enquanto a superfície mais rugosa foi observada para 0,5C_0T (Figura 36 b), provavelmente devido à aglomeração da nanocelulose. Em contraste, os filmes com 10% em massa de tanino (Figuras 36 g e 36 i) apresentaram os menores valores de rugosidade ($S_a = 2,25$ e $3,48 \mu\text{m}$; $S_q = 2,85$ e $4,45 \mu\text{m}$), destacando a capacidade do tanino de reduzir irregularidades topográficas por meio de ligações de hidrogênio e densificação superficial. O parâmetro S_z seguiu a mesma tendência, reforçando a interpretação baseada em S_a e S_q . A CNC isoladamente levou a efeitos inconsistentes, com 1% em massa de CNC (Figura 36 c) apresentando menor rugosidade do que 0,5% (Figura 36 b), indicando um possível limite para uma dispersão adequada. Entre os parâmetros adicionais, a razão de aspecto da textura (Str), que mede o grau de isotropia da superfície (valores próximos de 1 indicam isotropia elevada), aumentou com o teor de tanino, sugerindo uma transição para superfícies mais isotrópicas. A amostra 1C_10T atingiu o maior Str (0,80), implicando uma topografia bem dispersa e uniforme.

A razão da área de superfície desenvolvida (S_{dr}), que corresponde ao aumento percentual da área real da superfície em relação à sua projeção plana, e a curvatura média dos picos (S_{pc}), que descreve a nitidez dos picos superficiais, também apoiaram essa observação, com baixos valores de S_{dr} (<0,5%) em filmes com alto teor de tanino e altos valores (>12%) nos mais rugosos (Figuras 36 c e 36 f), refletindo diferenças na complexidade superficial. Os outros parâmetros, como S_p (altura máxima de pico), S_v (profundidade máxima de vale), S_{pd} (densidade de picos por unidade de área), S_k (profundidade da rugosidade do núcleo), V_{mp} (volume de material nos picos) e V_{vc} (volume de vazios no núcleo), também contribuíram para a descrição da textura e do comportamento de suporte de carga da superfície, mas suas tendências geralmente refletiram aquelas de S_a e S_q .

Figura 36. Imagens topográficas obtidas por microscopia confocal a laser 3D das nove formulações dos FAC com ampliação de 100x.



Fonte: O autor.

Portanto, S_a e S_{tr} foram suficientes para capturar os efeitos dominantes do tanino e da CNC na morfologia da superfície. O comportamento de rugosidade superficial observado neste estudo é consistente com padrões relatados na literatura envolvendo filmes compósitos de biopolímeros. Por exemplo, Zhou (2024) relatou que a adição de sílica a filmes de quitosana/AC aumentou a rugosidade superficial, de forma semelhante ao efeito observado neste estudo com nanocelulose. Assim como a sílica, a nanocelulose atua como um reforço particulado rígido que, quando não está bem disperso, pode criar irregularidades superficiais devido à agregação, especialmente em baixas concentrações (por exemplo, 0,5C_0T). Em termos de morfologia dos filmes, o processo de secagem utilizado neste estudo, realizado em temperaturas elevadas, pode ter contribuído para a irregularidade e variabilidade da superfície, como também relatado por Kramar (2023), que

observou superfícies enrugadas em filmes moldados sob condições de ar não controladas. Embora a secagem das amostras tenha sido realizada com controle de temperatura, a combinação de evaporação ácida e retração localizada pode ter levado a desvios semelhantes, especialmente no filme controle (0C_0T).

Além disso, o efeito de alisamento observado com maiores concentrações de tanino neste estudo se assemelha aos resultados relatados por De Oliveira (2025). Em seu trabalho com filmes de AC contendo nanopartículas de CeO₂ e polietilenoglicol (PEG), a rugosidade diminuiu com o maior teor de nanopartículas, o que foi atribuído a uma melhor dispersão e ao preenchimento de vazios. De forma semelhante, nossos filmes com 10% em massa de tanino apresentaram uma redução significativa nos valores de Sa e Sq (0C_10T e 1C_10T), provavelmente devido à formação de redes de ligações de hidrogênio que preenchem os vazios da superfície e promovem estruturas de filmes compactas. Isso está em consonância com relatos anteriores [57] que descrevem como nanoestruturas funcionais podem melhorar a compatibilidade polímero–aditivo e levar a superfícies mais homogêneas, reduzindo irregularidades topográficas.

4.6. Ensaio de tração

A Tabela 9 apresenta as propriedades obtidas no ensaio de tração para os FACs contendo nanocristais de celulose (NCC) e tanino, permitindo comparar a influência das diferentes formulações sobre resistência à tração, módulo elástico e deformação na ruptura.

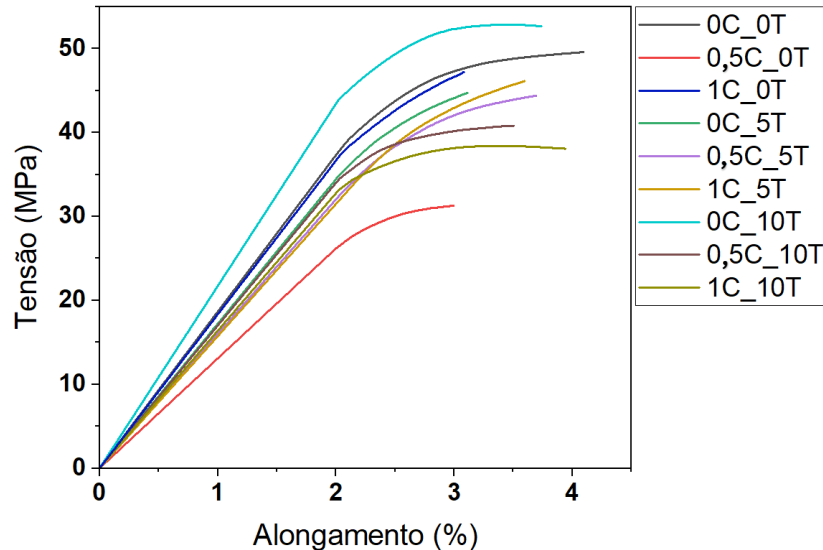
Tabela 9. Propriedades obtidas no ensaio de tração para os FACs com NCC e tanino.

Amostras	Propriedades		
	LRT (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)
0C_0T	50 ± 8	4,0 ± 1,8	140 ± 2
0,5_C0T	33 ± 8	2,9 ± 0,7	110 ± 6
1C_0T	48 ± 2	3,0 ± 1,0	90 ± 2
0C_5T	45 ± 4	3,0 ± 0,4	130 ± 2
0,5C_5T	42 ± 4	3,7 ± 0,7	130 ± 2
1C_5T	45 ± 3	3,7 ± 0,7	150 ± 3
0C_10T	53 ± 2	3,7 ± 0,4	120 ± 4
0,5C_10T	40 ± 3	3,5 ± 1,3	100 ± 1
1C_10T	39 ± 12	3,9 ± 1,5	100 ± 3

Fonte: O autor.

As Figura 37 e 38 mostram as curvas de tensão vs. deformação obtidas para as mesmas amostras, evidenciando diferenças no comportamento mecânico em função da composição.

Figura 37. Curvas de tensão vs deformação obtidas para as amostras de FACs + NCC e tanino.



Fonte: O autor.

Efeito da NCC nas Propriedades Mecânicas

A incorporação de nanocristais de celulose (NCC) isoladamente apresentou um efeito não linear no desempenho mecânico. Em 0,5% em peso (0,5_C0T), foi observada uma redução acentuada na resistência à tração (TS) (33 ± 8 MPa) e no alongamento (ϵ) ($2,9 \pm 0,7\%$), juntamente com uma diminuição moderada no módulo (110 ± 6 MPa). Esse resultado sugere que, em baixas concentrações, a NCC pode se agregar dentro da matriz, gerando pontos de concentração de tensões e prejudicando a mobilidade das cadeias poliméricas. O aumento do teor de NCC para 1% em peso (1C_0T) restaurou a TS para 48 ± 2 MPa, aproximando-se da do filme puro de AC, embora o módulo tenha permanecido baixo (90 ± 2 MPa), indicando uma melhora parcial na dispersão, mas limitações persistentes na transferência de carga na interface. Esses achados refletem a natureza dual da NCC como agente reforçador: enquanto sua alta rigidez e razão de aspecto são benéficas, a dispersão inadequada ou adesão interfacial podem comprometer o desempenho, comportamento semelhante ao observado em sistemas NCC-amido relatados por Missio et al, (2018).

Efeito do Tanino nas Propriedades Mecânicas

A incorporação de tanino teve um impacto mais consistente e positivo, Em 5% em peso (0C_5T), a tensão foi mantida em 45 ± 4 MPa, com ductilidade moderada ($\varepsilon = 3,0 \pm 0,4\%$) e módulo de 130 ± 2 MPa, Notavelmente, em 10% em peso de tanino (0C_10T), o filme apresentou a maior resistência à tração entre todas as amostras (53 ± 2 MPa), com alongamento de $3,7 \pm 0,4\%$ e módulo de $120 \pm 0,4$ MPa. Essa melhoria provavelmente decorre da formação de fortes ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila polifenólicos do tanino e as cadeias de AC, promovendo microestruturas coesas e compactas, Essa tendência está alinhada com estudos de Yuan et al, (2022) e Missio et al, (2018), que demonstraram que concentrações moderadas de tanino ou fenólicos derivados da lignina podem aumentar a resistência dos filmes por meio de interações moleculares favoráveis. Por outro lado, Liao et al, (2022) observaram que excesso de tanino pode reduzir tanto a resistência quanto o alongamento em matrizes de PVA devido à separação de fases ou à ruptura da rede, ressaltando a importância do equilíbrio no teor de aditivo.

Efeito Combinado de NCC e Tanino

A co-incorporação de NCC e tanino produziu efeitos complexos e, em alguns casos, antagônicos, Em 0,5% em peso de NCC e 5% em peso de tanino (0,5C_5T), a resistência foi de 42 ± 4 MPa e a ductilidade aumentou para $3,7 \pm 0,7\%$, com módulo estável (130 ± 2 MPa), indicando uma mistura relativamente compatível. O aumento da NCC para 1% em peso (1C_5T) elevou o módulo para 150 ± 3 MPa, mantendo a resistência (45 ± 3 MPa) e o alongamento ($3,7 \pm 0,7\%$), sugerindo que a NCC pode atuar como domínio reforçador localizado quando bem dispersa na matriz rica em tanino (Missio et al., 2018). Contudo, a 10% em peso de tanino, a adição de NCC deixou de melhorar e, na verdade, reduziu o desempenho mecânico, 0,5C_10T e 1C_10T apresentaram menores valores de resistência (40 ± 3 MPa e 39 ± 12 MPa), redução na rigidez (100 ± 1 MPa e 100 ± 3 MPa) e nenhuma melhora apreciável na ductilidade. Esses efeitos provavelmente estão relacionados à incompatibilidade de fases, saturação excessiva de ligações de hidrogênio ou aglomeração do nanofiller, que prejudicam a transferência efetiva de tensões, Comportamento semelhante foi reportado por Han et al., (2013) em filmes CA-PEG, onde o excesso de plastificante reduziu a integridade mecânica apesar da maior flexibilidade.

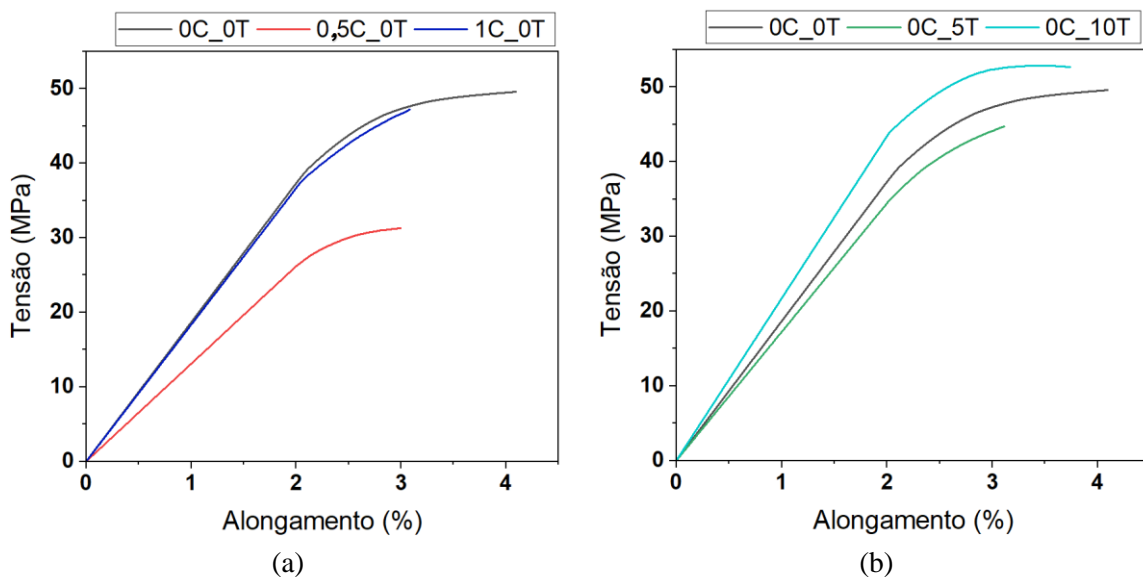
Tendências Gerais e Relações Estrutura-Propriedade

Os resultados sugerem que o tanino é o principal responsável pela melhora da resistência, enquanto a NCC oferece reforço marginal, a menos que sua dispersão e compatibilidade de interface sejam cuidadosamente otimizadas. A Figura 50a confirma que a NCC isolada tende a reduzir tanto a resistência quanto o alongamento, principalmente em baixas concentrações, A Figura 50b demonstra que a adição de tanino melhora consistentemente a resistência, mesmo na ausência de NCC.

Importante destacar que, enquanto a amostra 0C_10T apresentou a melhor combinação entre resistência e ductilidade moderada, o 1C_5T (5% em peso de tanino + 1% em peso de NCC) apresentou o maior módulo, sugerindo potencial para aplicações que exigem maior rigidez, No entanto, a ausência de um efeito sinérgico consistente entre a NCC e o tanino indica uma possível competição por sítios de interação dentro da matriz, levando à heterogeneidade localizada ou à agregação dos aditivos (Jin et al., 2024).

Esses resultados são consistentes com observações de outros sistemas, como o AC reticulado com caprolactona e tanino (CA-CL-T), que só alcançaram propriedades mecânicas equilibradas por meio de estratégias de acoplamento químico (Zhou et al., 2024). Portanto, embora o tanino sozinho tenha se mostrado eficaz como agente de reforço, um refinamento adicional na dispersão da NCC, funcionalização de sua superfície ou uso de compatibilizantes pode ser necessário para explorar plenamente o potencial de sistemas combinados NCC-tanino em matrizes de AC.

Figura 38. Curvas tensão-deformação comparando FACs com diferentes teores de nanocelulose cristalina (NCC) e sem tanino (a) e com diferentes teores de tanino e sem NCC (b).

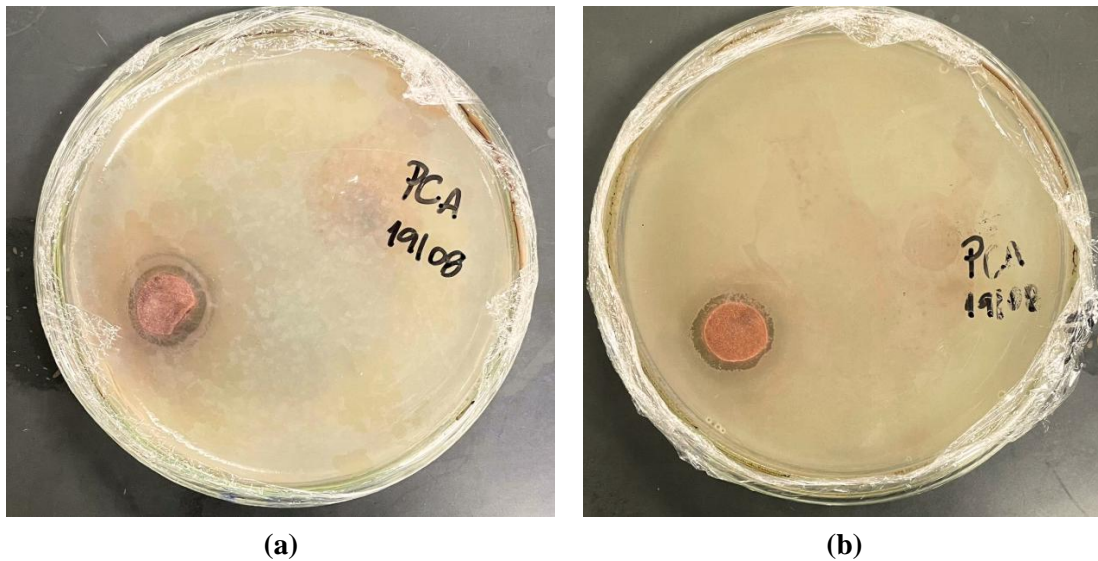


Fonte: O autor.

4.7. Ensaio Antimicrobiano

Para avaliar o potencial dos FACs para aplicações antimicrobianas, sua atividade inibitória foi testada contra duas cepas bacterianas representativas: *Staphylococcus aureus* (Gram-positiva) e *Escherichia coli* (Gram-negativa). Para a avaliação da atividade do tanino puro contra essas bactérias, o método empregado consistiu em impregnar um papel de filtro com uma solução aquosa de tanino a 4% em massa, antes de sua colocação sobre a cultura bacteriana. A Figura 9 apresenta os resultados do tanino puro frente a essas bactérias, sendo a Fig. 39 a referente ao *S. aureus* e a Fig. 9b ao *E. coli*. Como pode ser observado, para ambas as cepas, o tanino comercial puro exibiu clara atividade antimicrobiana, caracterizada pela formação de um halo de inibição ao redor da amostra depositada no ágar.

Figura 39. Atividade antimicrobiana do tanino puro contra (a) *Staphylococcus aureus* e (b) *Escherichia coli*, mostrando a formação de halos de inibição ao redor das amostras.



Fonte: O autor.

Os resultados da Figura 40 mostraram que todos os filmes preparados com ácido acético apresentaram atividade antimicrobiana por contato, evidenciada pela ausência de crescimento bacteriano em suas superfícies. No entanto, nenhuma das amostras produziu zonas de inibição, caracterizadas por halos claros ao redor da amostra, sem crescimento bacteriano, o que indicaria difusão de compostos antimicrobianos no meio de cultura. Esse resultado sugere que o efeito antimicrobiano observado está restrito ao contato direto entre o filme e os microrganismos.

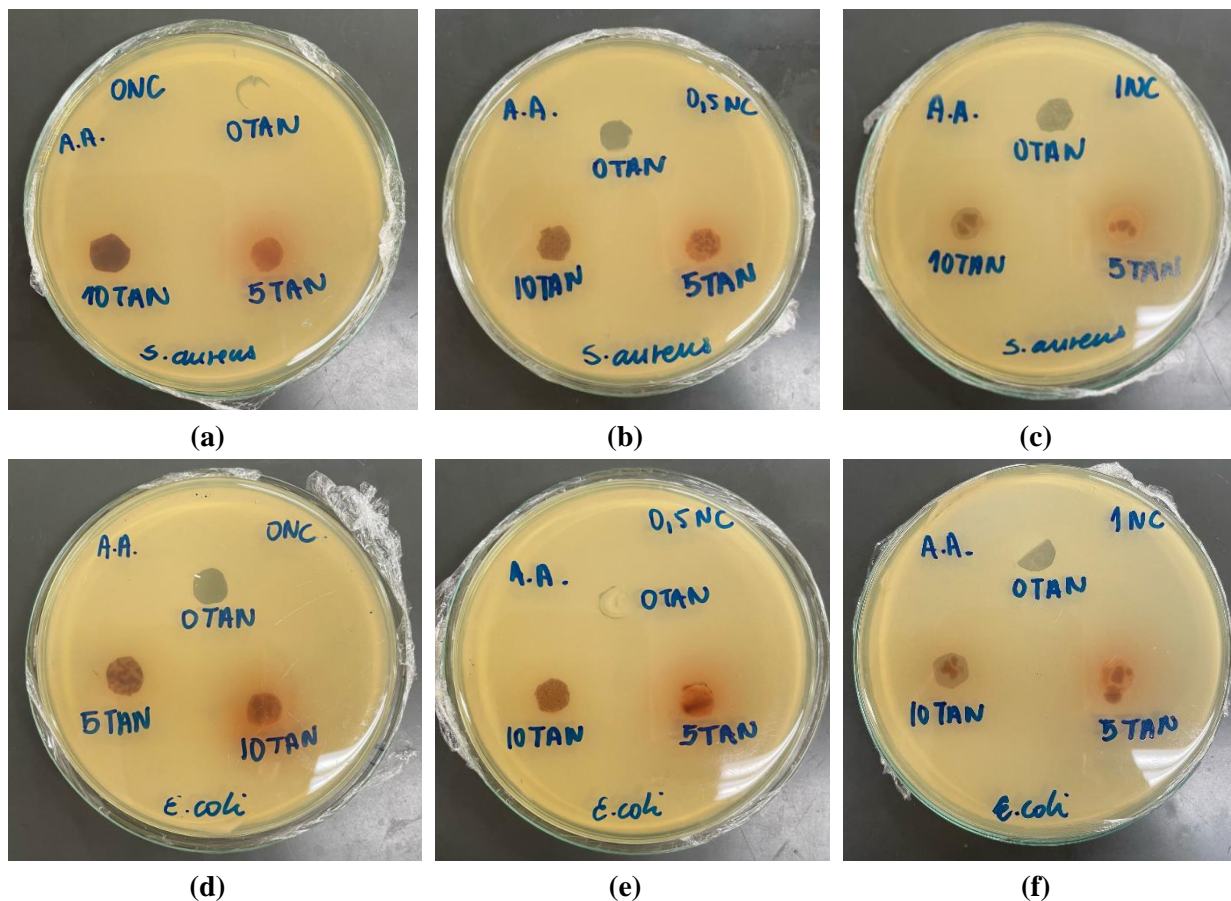
Curiosamente, mesmo os filmes sem tanino e NCC inibiram o crescimento bacteriano em suas superfícies, sugerindo que o efeito antimicrobiano pode ser atribuído, ao menos em parte, à presença de ácido acético residual proveniente do solvente. Essa hipótese é corroborada pelos resultados da Figura 41, na qual filmes contendo tanino e nanocelulose, mas preparados com acetona como solvente, não impediram o crescimento bacteriano em suas superfícies. Nesse conjunto de experimentos, FACs puros obtidos com acetona não apresentaram atividade antimicrobiana, enquanto a adição de tanino mostrou inibição do crescimento bacteriano por contato. Esses achados indicam que tanto o tanino quanto o ácido acético residual contribuem independentemente para as propriedades antimicrobianas dos filmes. Contudo, não foi observado efeito aditivo ou cumulativo quando ambos estavam presentes, sem evidência de sinergia entre eles. Além disso, a observação visual da difusão de cor no ágar, semelhante à do tanino, indica sua migração para o meio; porém, a ausência de halo de inibição sugere que sua atividade antimicrobiana pode ter sido suprimida pela presença do ácido acético, possivelmente devido a interações que comprometeram suas propriedades bioativas.

Os resultados obtidos neste estudo estão em consonância com dados da literatura que ressaltam a relevância do tanino e da nanocelulose como agentes bioativos em matrizes poliméricas sustentáveis para aplicações antimicrobianas. Trabalhos também observaram que a incorporação de taninos em matrizes poliméricas, como a quitosana e a metilcelulose, não apenas promoveu interações estruturais (ex.: ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas), mas também contribuiu para propriedades funcionais, incluindo a atividade antimicrobiana (Cano et al., 2021; Halim; Kamari; Phillip, 2018). De forma semelhante, Missio et al. (2018) relatou o desenvolvimento bem-sucedido de filmes híbridos combinando taninos e nanofibrilas de celulose com propriedades antioxidantes, destacando o potencial sinérgico entre esses aditivos. Ademais, Fleck (2023), explorando o uso do extrato de casca de jabuticaba rico em fenólicos, também comprovou eficácia na inibição de bactérias Gram-positivas e Gram-negativas.

Após os ensaios antimicrobianos, a inspeção visual do ágar revelou alterações de cor ao redor dos filmes, sugerindo que o tanino pode ter migrado dos filmes para o meio circundante. Para avaliar a extensão dessa migração, análises adicionais foram realizadas. Medidas de pH do meio aquoso foram usadas para detectar possível lixiviação de solvente ou aditivos, enquanto a espectroscopia UV-Vis foi empregada para quantificar especificamente a liberação de tanino. Para

ambas as amostras, observou-se uma queda significativa no pH da água de imersão nos primeiros 30 minutos, seguida de uma estabilização gradual (Fig. 42a).

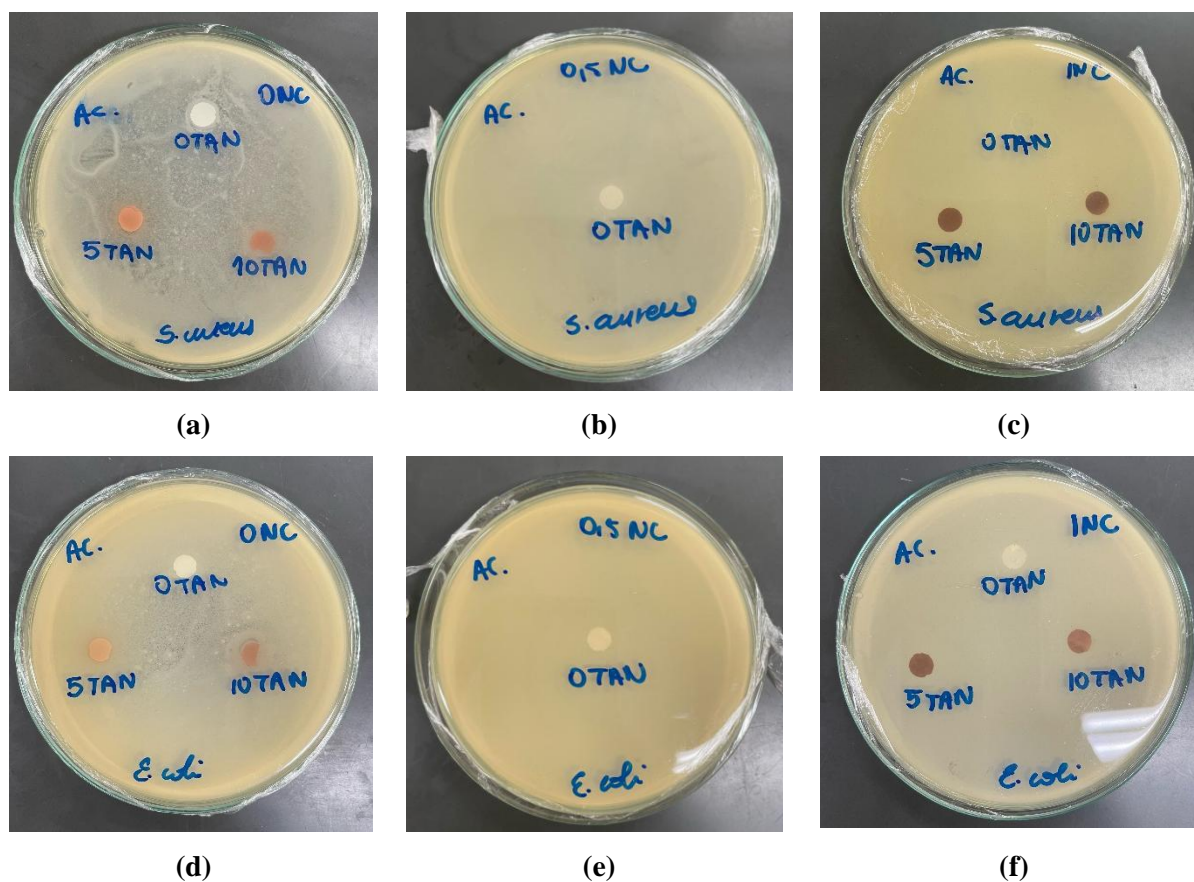
Figura 40. Atividade antimicrobiana de FACs com 0% em massa (a e d), 0,5% em massa (b e e) e 1% em massa (c e f) de NCC, variando o teor de tanino adicionado (5 e 10% em massa), contra *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* (ácido acético como solvente).



Fonte: O autor.

Esse comportamento indica uma liberação rápida inicial de substâncias ácidas no meio aquoso, seguida de um regime de difusão mais lento, sugerindo que a maior parte da migração ocorre logo após a imersão. Como os únicos componentes comuns entre as formulações são o polímero base (AC) e o solvente ácido acético, e considerando que a queda de pH ocorreu independentemente da presença de tanino, pode-se inferir que o ácido acético residual dos filmes se difundiu para a água de imersão. Esse resultado reforça a hipótese de que a atividade antimicrobiana observada nos filmes, mesmo na ausência de tanino, pode ser atribuída à presença de ácido acético residual, cuja acidez é suficiente para inibir o crescimento microbiano por contato.

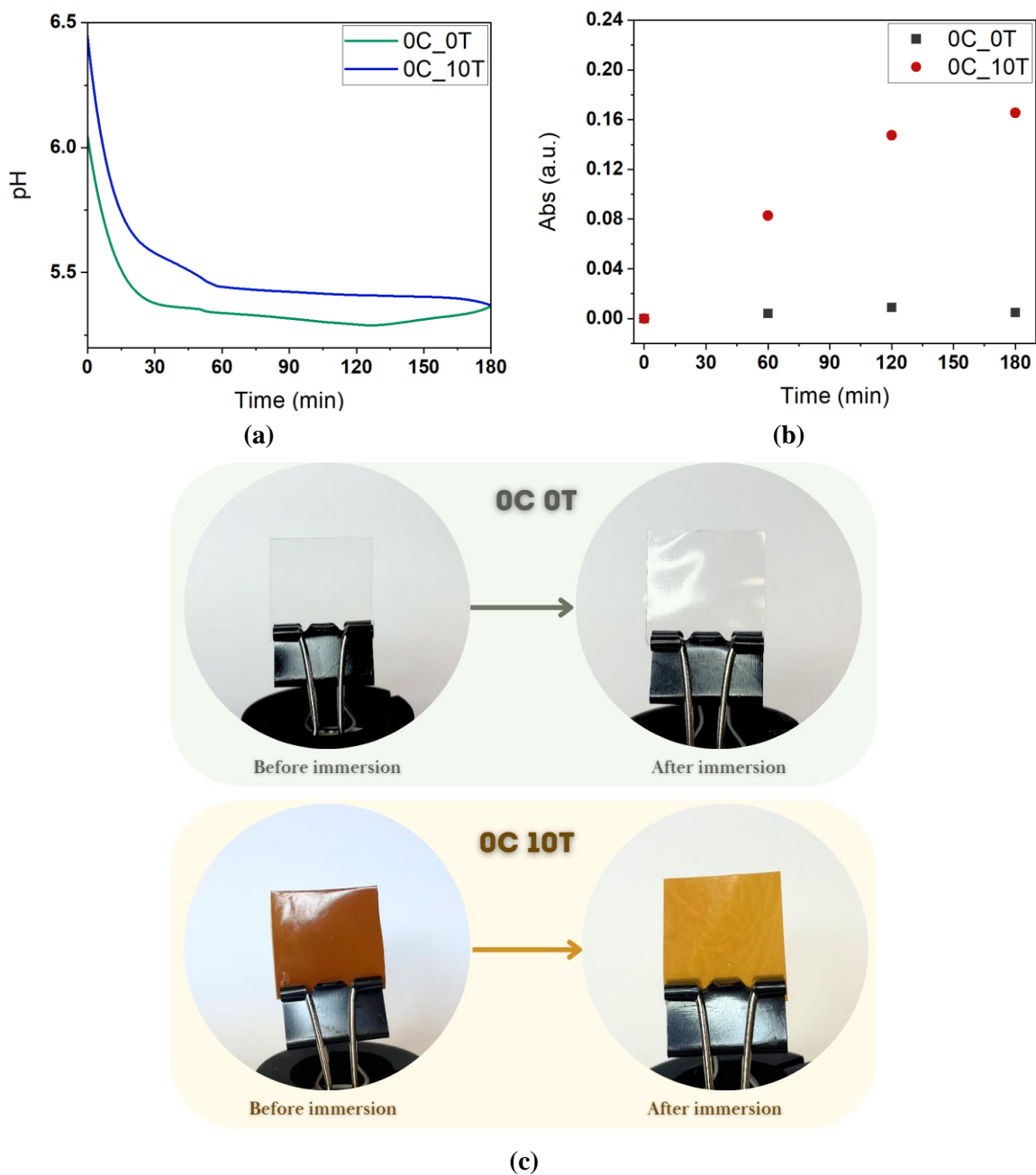
Figura 41. Atividade antimicrobiana de FACs com 0% em massa (a e d), 0,5% em massa (b e e) e 1% em massa (c e f) de NCC, variando o teor de tanino adicionado, contra *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* (acetona como solvente).



Fonte: O autor.

Adicionalmente, análises espectrofotométricas por UV-Vis foram realizadas para investigar a possível migração do tanino dos filmes para a água de imersão (Fig. 42b). No caso das formulações com acetona, esse solvente evapora completamente durante a formação do filme, não deixando espécies residuais capazes de atuar como agentes antimicrobianos. Além disso, a Figura 42c ilustra o efeito da migração dos componentes sobre a coloração dos filmes. Imagens de 0C_0T e 0C_10T, obtidas antes e após a imersão na água, mostram claramente as mudanças visuais de cor associadas à lixiviação do tanino da matriz do filme.

Figura 42. Comportamento de migração dos componentes de FACs para água ultrapura. (a) Variação do pH ao longo do tempo durante a imersão de OC_0T e OC_10T; (b) Espectros de absorvância UV-Vis da água de imersão após 3 h, avaliando a liberação de tanino; (c) Evidência de migração de componentes antes e depois da imersão em água



Fonte: O autor.

Os espectros obtidos para o OC_0T mostraram níveis de absorvância praticamente idênticos à água ultrapura durante todo o experimento, indicando ausência de liberação de compostos detectáveis na faixa do UV-visível. Em contraste, os espectros da solução em que o OC_10T foi imerso mostraram um aumento progressivo da absorvância ao longo do tempo. Isso sugere a

difusão do tanino, devido à presença de grupos hidroxila em sua estrutura, altamente solúvel em água. Além disso, a formulação do filme não incluía agentes de ancoragem química (isto é, reticulantes), o que significa que o tanino não estava quimicamente ligado à matriz de AC, mas apenas fisicamente disperso. A ausência de ligações covalentes ou complexação entre tanino e polímero facilita sua lixiviação para o meio aquoso. Em contraste, trabalhos da literatura demonstraram que o uso de agentes de ligação específicos, como caprolactona ativada por difenilfosfato (DPP), permite a formação de redes estáveis incorporando AC e taninos (Bayat et al., 2023; Karthega et al., 2021; Sadeghi; Razavi; Shahrampour, 2022; Zhou et al., 2024). Essas redes, formadas por mecanismos reativos como abertura de anel e enxertia, melhoram a compatibilidade e estabilidade dos componentes, reduzindo significativamente o risco de lixiviação.

De fato, esse comportamento de migração é particularmente indesejável em aplicações que exigem retenção prolongada ou liberação controlada de compostos ativos, como em embalagens de alimentos com propriedades antioxidantes ou antimicrobianas, ou em sistemas biomédicos de liberação lenta. A rápida perda de tanino compromete tanto a eficácia funcional quanto a estabilidade química dos filmes, podendo ainda levar à contaminação do meio circundante (Pino-Otín et al., 2023). Ademais, a diferença no comportamento de migração dos componentes dos filmes destaca a importância de avaliar a estabilidade química de aditivos naturais em formulações poliméricas.

A Tabela 16 compara a resistência mecânica, o comportamento térmico e os parâmetros de cor de diferentes filmes de origem biológica. O filme 0C_10T desenvolvido neste estudo, composto de AC com 10% em massa de tanino condensado comercial, apresentou resistência à tração ($53,0 \pm 2$ MPa) competitiva com outros filmes reportados, superando FACs-caprolactona-tanino (23 MPa) e se aproximando de filmes reforçados com nanocristais derivados de juta (55,4 MPa). Embora seu módulo elástico (0,12 GPa) seja inferior ao de alguns materiais reforçados, como filmes com nanofibras de arroz (2,50 GPa) e nanocelulose cristalina (2,70 GPa), o filme 0C_10T mantém boa resistência mecânica combinada com uma temperatura de transição vítrea intermediária (T_g) de 203,5 °C, demonstrando um equilíbrio interessante entre resistência térmica e mecânica. Comparado a sistemas com aditivos inorgânicos, como filmes dopados com nanopartículas de óxido de cério, o 0C_10T apresenta propriedades mecânicas superiores, destacando o potencial do tanino como aditivo funcional para melhorar as propriedades de FACs.

Tabela 10. Comparação de filmes de CA relatados na literature com a amostra 0C_0T do atual estudo.

Amostra	Método de produção	Resistência à tração (MPa)	Módulo elástico (GPa)	Alongamento na ruptura (%)	Tg (°C)	L*/ a*/b*
0C_10T	Casting de acetato de celulose (CA) com 10% em peso de tanino condensado comercial, seguido de secagem a 60 °C.	53,0 ± 2	0,12	3,7 ± 0,4	203,5	48,4; 25,1; 31,8
Filmes nanocompósitos de CA/nanofibrilas de celulose acetilada (Yang et al., 2017)	Casting/evaporação de CA com nanofibrilas de celulose acetilada (ACNWs) e plastificantes dispersos em acetona.	44,0	0,14	-	-	-
Filme de CA dopado com nanopartículas de óxido de cério (Aguiar De Oliveira et al., 2025)	Casting de filmes de CA com plastificante PEG e nanopartículas de óxido de cério, utilizando ácido acético/água como solventes.	-	-	24,4	252,8	-
Filme de CA reforçado com nanofibrilas de celulose de palha de arroz (CNF) (Sharma; Mandal; Goswami, 2021)	Casting de CA em dimetilsulfóxido com 5% em peso de CNF, seguido de secagem a 60 °C.	65,0	2,50	-	-	-
Filme de CA reforçado com nanocristais de celulose derivados de juta (JCNC) (Rahman et al., 2025)	Casting de CA em N,N-dimetilformamida com diferentes teores de JCNC, seguido de secagem a 70 °C em molde de resina.	55,4	-	-	-	-
Filme de CA–caprolactona–tanino (Zhou et al., 2024)	Casting em moldes de vidro à temperatura ambiente.	23,0	-	18,0	-	-
Filme de CA reforçado com CNF (Cindradewi et al., 2021)	Casting de CA plastificado em N-metil-2-pirrolidona, seguido de secagem à temperatura ambiente ou a 80 °C.	47,6	2,70	-	-	-
Filme à base de amido de batata carregado com tanino (Mileti et al., 2024)	Casting de soluções de gelatina com 0–30% em peso de tanino a pH 11, seguido de secagem à temperatura ambiente..	-	-	-	-	47,3; 22,3; 39,1

Fonte: O autor.

5. CONCLUSÃO

A incorporação de nanocristais de celulose (NCC) e tanino condensado em filmes de acetato de celulose (FACs) resultou em um amplo espectro de modificações nas propriedades, impulsionadas por uma complexa interação entre o tipo de aditivo, a concentração e o estado de dispersão. Embora não tenha sido observado um efeito sinérgico universal, combinações específicas produziram resultados vantajosos para determinados objetivos de desempenho, reforçando a ideia de que o projeto de formulações deve ser orientado pelas exigências da aplicação pretendida, e não pela busca de uma única composição “ideal”.

Do ponto de vista mecânico, o tanino atuou de forma consistente como agente de reforço, particularmente em 10 m/m, aumentando a resistência à tração e contribuindo para alongamento e módulo moderados. Em contraste, o NCC isoladamente tendeu a reduzir a resistência e a ductilidade, sugerindo que seu potencial de reforço é limitado, a menos que esteja bem integrado à rede polimérica. No entanto, quando pequenas quantidades de NCC (por exemplo, 0,5 m/m) foram combinadas com tanino, o desempenho mecânico às vezes melhorou, indicando que o efeito estabilizador do tanino na matriz pode compensar a fragilidade do NCC quando as concentrações estão balanceadas. Esses resultados sugerem que filmes que exigem maior resistência à tração para embalagens ou usos estruturais podem se beneficiar de maior teor de tanino com adições cuidadosamente ajustadas de NCC, enquanto filmes destinados à flexibilidade ou menor rigidez podem empregar NCC com parcimônia ou evitá-lo.

O comportamento de absorção de água seguiu uma tendência marcadamente diferente. O NCC geralmente reduziu a absorção, provavelmente devido à sua capacidade de promover um empacotamento mais denso e dificultar as vias de difusão, enquanto o tanino aumentou a absorção devido à sua natureza polar e hidrofílica. Ainda assim, a formulação com alto teor de NCC e tanino (1C_10T) contrariou esse padrão, apresentando menor absorção de água em comparação a outros filmes com alto teor de tanino, possivelmente devido à formação de microdomínios densos ou heterogêneos. Para aplicações onde a resistência à umidade é crítica, filmes ricos em NCC ou com proporção balanceada NCC–tanino podem ser mais adequados.

A análise térmica revelou que o NCC tende a melhorar a estabilidade térmica e aumentar as temperaturas de transição vítrea. O efeito do tanino foi mais sutil, às vezes reduzindo a estabilidade devido à autoassociação ou promovendo vias adicionais de degradação, mas em certas proporções (por exemplo, 5 m/m de tanino com 0,5 m/m de NCC) contribuindo para a melhoria

da estabilidade, Essa variabilidade reforça novamente a necessidade de direcionamento específico por aplicação: para resistência térmica em ambientes de alta temperatura, formulações enriquecidas com NCC podem ser mais adequadas, enquanto misturas com teor moderado de tanino podem atender aplicações que exijam processamento térmico ou degradação controlada.

As mudanças morfológicas e ópticas mostraram que o NCC aumentou a rugosidade e a heterogeneidade da superfície, o que pode melhorar a adesão em sistemas de revestimento ou criar propriedades táteis desejáveis, enquanto o tanino suavizou as superfícies e escureceu a coloração.

Os testes antimicrobianos revelaram que filmes preparados com ácido acético apresentaram atividade antimicrobiana por contato, mesmo na ausência de tanino ou NCC, Os resultados indicam que o efeito antimicrobiano está relacionado à acidez superficial, provavelmente decorrente do ácido acético residual. O tanino aumentou a atividade antimicrobiana por contato quando presente, conforme confirmado em filmes à base de acetona — que não apresentaram atividade antimicrobiana, a menos que o tanino estivesse incluído. No entanto, a combinação de tanino e ácido acético não resultou em desempenho superior ao fornecido por cada componente individualmente.

De forma importante, os testes de lixiviação e estabilidade confirmaram que o tanino pode migrar para meios aquosos, potencialmente reduzindo a funcionalidade a longo prazo e aumentando os riscos de contaminação em aplicações sensíveis. Portanto, estratégias de retenção, possivelmente por meio de reticulação ou otimização da compatibilidade polímero–aditivo, serão necessárias para usos que exijam estabilidade funcional prolongada.

Em conjunto, esses resultados deixam claro que os filmes de acetato de celulose com NCC e tanino formam uma plataforma versátil de materiais, na qual as composições podem ser ajustadas seletivamente para atender às demandas de diferentes aplicações, modificando-se as proporções e a dispersão de NCC e tanino. Pesquisas futuras devem, portanto, ir além da simples triagem de porcentagens de aditivos e adotar um projeto de formulação integrado, que considere simultaneamente o tipo, a proporção, a dispersão e o ambiente de solvente para explorar plenamente o potencial multifuncional desses filmes bio-baseados.

6. BIBLIOGRAFIA

ABDOLLAHI, Mehdi *et al.* Comparing physico-mechanical and thermal properties of alginate nanocomposite films reinforced with organic and/or inorganic nanofillers. **Food Hydrocolloids**, v. 32, n. 2, p. 416–424, ago. 2013.

ABITBOL, Tiffany *et al.* Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 39, p. 76–88, jun. 2016.

AGUIAR DE OLIVEIRA, Livia Viana *et al.* Characterization and optimization of cerium oxide nanoparticle-doped cellulose acetate films using the Box-Behnken Design. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 35, p. 2736–2754, mar. 2025.

AL MATROUSHI, Eisa A. *et al.* Application of cellulose acetate fibrous membranes in the removal of micro- and submicron solid particulates in drinking water media. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 33, p. 15676–15686, jul. 2016.

An ATR-FTIR study of water in cellulose acetate membranes prepared by phase inversion. **Journal of Membrane Science**, v. 106, n. 3, p. 245–257, 31 out. 1995.

ARBENZ, Alice; AVÉROUS, Luc. Chemical modification of tannins to elaborate aromatic biobased macromolecular architectures. **Green Chemistry**, v. 17, n. 5, p. 2626–2646, 2015.

ASLAM, Muhammad *et al.* Lead Toxicity in Cereals: Mechanistic Insight Into Toxicity, Mode of Action, and Management. **Frontiers in Plant Science**, v. 11, p. 587785, 4 fev. 2021.

ASTM D882 | Instron. , 2 dez. 2024. Disponível em: <<https://www.instron.com/en/testing-solutions/astm-standards/astm-d882/>>. Acesso em: 19 jun. 2025

ATILA, Deniz; KESKIN, Dilek; TEZCANER, Ayşen. Cellulose acetate based 3-dimensional electrospun scaffolds for skin tissue engineering applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 133, p. 251–261, nov. 2015.

AUAD, Priscila; SPIER, Franciela; GUTTERRES, Mariliz. Vegetable tannin composition and its association with the leather tanning effect. **Chemical Engineering Communications**, v. 207, n. 5, p. 722–732, 3 maio 2020.

BACELO, Hugo; SANTOS, Sílvia C. R.; BOTELHO, Cidália M. S. Removal of arsenic from water by an iron-loaded resin prepared from Pinus pinaster bark tannins. **Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration**, v. 5, n. 3, p. 47, dez. 2020.

BAHMID, Nur Alim *et al.* Cellulose acetate/chitosan composite film loaded with ground cinnamon for active packaging: water vapor sorption kinetic, compounds release, and antimicrobial effect. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 43, p. 101311, jun. 2024.

BAKER, Richard W. **Membrane technology and applications**. Fourth edition ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2024.

BALDWIN, Andrew; BOOTH, Brian W. Biomedical applications of tannic acid. **Journal of Biomaterials Applications**, v. 36, n. 8, p. 1503–1523, mar. 2022.

BARHOUM, Ahmed *et al.* Nanocelluloses as sustainable membrane materials for separation and filtration technologies: Principles, opportunities, and challenges. **Carbohydrate Polymers**, v. 317, p. 121057, out. 2023.

BAYAT, Ghazal *et al.* Kiwi extract-incorporated poly(ϵ -caprolactone)/cellulose acetate blend nanofibers for healing acceleration of burn wounds. **Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition**, v. 34, n. 1, p. 72–88, 2 jan. 2023.

BEN SHALOM, Tal *et al.* Cellulose Nanocrystals and Corn Zein Oxygen and Water Vapor Barrier Biocomposite Films. **Nanomaterials**, v. 11, n. 1, p. 247, 18 jan. 2021.

BHATIA, Saurabh. Natural Polymers vs Synthetic Polymer. *In*: BHATIA, Saurabh (Ed.). **Natural Polymer Drug Delivery Systems**. Cham: Springer International Publishing, 2016. p. 95–118.

BLANCO, Angeles *et al.* Nanocellulose for Industrial Use. *In*: **Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications**. [S.l.]: Elsevier, 2018. p. 74–126.

BORAN, Sevda *et al.* The efficiency of tannin as a formaldehyde scavenger chemical in medium density fiberboard. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 5, p. 2487–2491, jul. 2012.

BRAGHIROLI, Flavia Lega *et al.* Tannin Gels and Their Carbon Derivatives: A Review. **Biomolecules**, v. 9, n. 10, p. 587, 8 out. 2019.

BUSCHOW, Kurt H. J. (ORG.). **Encyclopedia of materials: science and technology**. Amsterdam New York: Elsevier, 2010.

CANDIDO, R. G.; GONÇALVES, A. R. Synthesis of cellulose acetate and carboxymethylcellulose from sugarcane straw. **Carbohydrate Polymers**, v. 152, p. 679–686, nov. 2016.

CANO, A. *et al.* Using tannins as active compounds to develop antioxidant and antimicrobial chitosan and cellulose based films. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 2, p. 100156, dez. 2021.

CARDEA, Stefano; DE MARCO, Iolanda. Cellulose Acetate and Supercritical Carbon Dioxide: Membranes, Nanoparticles, Microparticles and Nanostructured Filaments. **Polymers**, v. 12, n. 1, p. 162, 8 jan. 2020.

CELUPPI, Laura Cassol Mohr *et al.* Microbiological, thermal and mechanical performance of cellulose acetate films with geranyl acetate. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 228, p. 517–527, 15 fev. 2023.

CEREN KAYA, Eda; YUCEL, Umut. Advances in Cellulose-Based Packaging Films for Food Products. *In*: BANU JEYAKUMAR, Rajesh; SANKARAPANDIAN, Kavitha; KANNAH RAVI,

Yukesh (Orgs.). **Cellulose - Fundamentals and Conversion Into Biofuel and Useful Chemicals**. [S.l.]: IntechOpen, 2023.

CHEN, Lei *et al.* Enhancing the performance of starch-based wood adhesive by silane coupling agent(KH570). **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p. 137–144, nov. 2017.

CHEN, Xinyi *et al.* Preparation and properties of a novel type of tannin-based wood adhesive. **The Journal of Adhesion**, v. 98, n. 7, p. 871–888, 19 maio 2022.

CHENG, Qiaoyun *et al.* Facile fabrication of superhydrophilic membranes consisted of fibrous tunicate cellulose nanocrystals for highly efficient oil/water separation. **Journal of Membrane Science**, v. 525, p. 1–8, mar. 2017.

CINDRADEWI, Azelia Wulan *et al.* Preparation and Characterization of Cellulose Acetate Film Reinforced with Cellulose Nanofibril. **Polymers**, v. 13, n. 17, p. 2990, 3 set. 2021.

DA CONCEICAO, Marcos *et al.* Gas Separation Membrane Module Modeling: A Comprehensive Review. **Membranes**, v. 13, n. 7, p. 639, 30 jun. 2023.

DAS, Atanu Kumar *et al.* Review on tannins: Extraction processes, applications and possibilities. **South African Journal of Botany**, v. 135, p. 58–70, dez. 2020.

DE CARVALHO EUFRÁSIO PINTO, Marina *et al.* Film based on magnesium impregnated biochar/cellulose acetate for phosphorus adsorption from aqueous solution. **RSC Advances**, v. 9, n. 10, p. 5620–5627, 2019.

DHAWALE, Pritam V. *et al.* Tannin as a renewable raw material for adhesive applications: a review. **Materials Advances**, v. 3, n. 8, p. 3365–3388, 2022.

DUFRESNE, Alain. CHAPTER 1. Nanocellulose: Potential Reinforcement in Composites. *In*: JOHN, Maya J.; THOMAS, Sabu (Orgs.). **Green Chemistry Series**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2012. v. 2 p. 1–32.

ELAISSAOUI, Ines *et al.* Preparation and characterization of acetate cellulose electrospun nanofibers membrane: Potential application on wastewater treatment. **Heliyon**, v. 10, n. 12, p. e32552, 30 jun. 2024.

ERDMANN, Rafael; KABASCI, Stephan; HEIM, Hans-Peter. Thermal Properties of Plasticized Cellulose Acetate and Its β -Relaxation Phenomenon. **Polymers**, v. 13, n. 9, p. 1356, 21 abr. 2021.

ETALE, Anita *et al.* Cellulose: A Review of Water Interactions, Applications in Composites, and Water Treatment. **Chemical Reviews**, v. 123, n. 5, p. 2016–2048, 8 mar. 2023.

FISCHER, Steffen *et al.* Properties and Applications of Cellulose Acetate. **Macromolecular Symposia**, v. 262, n. 1, p. 89–96, jan. 2008.

FRAGA-CORRAL, Maria *et al.* Technological Application of Tannin-Based Extracts. **Molecules**, v. 25, n. 3, p. 614, 30 jan. 2020.

GAMAGE, Ashoka *et al.* Environmental Properties and Applications of Biodegradable Starch-Based Nanocomposites. **Polymers**, v. 14, n. 21, p. 4578, 28 out. 2022.

GAO, Ying *et al.* An antibacterial composite film based on cellulose acetate/TiO₂ nanoparticles. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 47, p. 20751–20758, 2020.

GAUGLER, Marc; GRIGSBY, Warren J. Thermal Degradation of Condensed Tannins from Radiata Pine Bark. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 29, n. 4, p. 305–321, 30 nov. 2009.

GENCHI, Giuseppe *et al.* The Effects of Cadmium Toxicity. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 11, p. 3782, 26 maio 2020.

GHASEMLOU, Mehran *et al.* Surface modifications of nanocellulose: From synthesis to high-performance nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 119, p. 101418, 1 ago. 2021.

GONÇALVES, Sheyla Moreira *et al.* Structure and functional properties of cellulose acetate films incorporated with glycerol. **Carbohydrate Polymers**, v. 209, p. 190–197, abr. 2019.

GROSS, Richard A.; KALRA, Bhanu. Biodegradable Polymers for the Environment. **Science**, v. 297, n. 5582, p. 803–807, 2 ago. 2002.

HALIM, Al Luqman Abdul; KAMARI, Azlan; PHILLIP, Esther. Chitosan, gelatin and methylcellulose films incorporated with tannic acid for food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 1119–1126, dez. 2018.

HEINRICH, Lydia Alexandra. Future opportunities for bio-based adhesives – advantages beyond renewability. **Green Chemistry**, v. 21, n. 8, p. 1866–1888, 2019.

HEINZE, Thomas. Cellulose: Structure and Properties. *In*: ROJAS, Orlando J. (Org.). **Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials**. Advances in Polymer Science. Cham: Springer International Publishing, 2015. v. 271 p. 1–52.

HUANG, Jianzi *et al.* Tannins as antimicrobial agents: Understanding toxic effects on pathogens. **Toxicon**, v. 247, p. 107812, ago. 2024.

JIANG, Zishuai *et al.* Application of biodegradable cellulose-based biomass materials in wastewater treatment. **Environmental Pollution**, v. 290, p. 118087, dez. 2021a.

JIANG, Zishuai *et al.* Application of biodegradable cellulose-based biomass materials in wastewater treatment. **Environmental Pollution**, v. 290, p. 118087, dez. 2021b.

JIN, Hanxun *et al.* **Domain Structure and Interface Control of Mechanical Stiffness in Sustainable Cellulose Bio-nanocomposites.** arXiv, , 2024. Disponível em: <<https://arxiv.org/abs/2412.13210>>. Acesso em: 1 jul. 2025

JORFI, Mehdi; FOSTER, E. Johan. Recent advances in nanocellulose for biomedical applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 14, p. app.41719, 10 abr. 2015.

KARTHEGA, Mani *et al.* Poly caprolactone/titanium dioxide nanofiber coating on AM50 alloy for biomedical application. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 9, n. 2, p. 532–547, mar. 2021.

KOOPMANN, Ann-Kathrin *et al.* Sustainable Tannin Gels for the Efficient Removal of Metal Ions and Organic Dyes. **Gels**, v. 9, n. 10, p. 822, 17 out. 2023.

KRAMAR, Ana *et al.* Solution casting of cellulose acetate films: influence of surface substrate and humidity on wettability, morphology and optical properties. **Cellulose**, v. 30, n. 4, p. 2037–2052, mar. 2023.

LEE, Chaeyeon; LEE, Sojeong; KANG, Sang Wook. Enhanced porous membrane fabrication using cellulose acetate and citric acid: Improved structural integrity, thermal stability, and gas permeability. **Carbohydrate Polymers**, v. 324, p. 121571, 15 jan. 2024.

LEE, Hoik *et al.* Control of the morphology of cellulose acetate nanofibers via electrospinning. **Cellulose**, v. 25, n. 5, p. 2829–2837, maio 2018.

LI, Shijie *et al.* Molecular Modification of Polysaccharides and Resulting Bioactivities. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, n. 2, p. 237–250, mar. 2016.

LIPPI, Martina *et al.* Cellulose for the Production of Air-Filtering Systems: A Critical Review. **Materials**, v. 15, n. 3, p. 976, 27 jan. 2022.

LUO, Chunhua *et al.* Synthesis, characterization, and thermal behaviors of tannin stearates prepared from quebracho and pine bark extracts. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 117, n. 1, p. 352–360, 5 jul. 2010.

MARTINEZ, Victor D. *et al.* Arsenic Exposure and the Induction of Human Cancers. **Journal of Toxicology**, v. 2011, p. 1–13, 2011.

MILETI, Olga *et al.* Starch films loaded with tannin: the study of rheological and physical properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 254, p. 127973, jan. 2024.

MISSIO, André L. *et al.* Nanocellulose-tannin films: From trees to sustainable active packaging. **Journal of Cleaner Production**, v. 184, p. 143–151, maio 2018a.

MISSIO, André L. *et al.* Nanocellulose-tannin films: From trees to sustainable active packaging. **Journal of Cleaner Production**, v. 184, p. 143–151, maio 2018b.

MUNZ, G. *et al.* The role of tannins in conventional and membrane treatment of tannery wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 733–739, 30 maio 2009.

NECHYPORCHUK, Oleksandr; BELGACEM, Mohamed Naceur; BRAS, Julien. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 2–25, dez. 2016.

OLDANI, M.; SCHOCK, G. Characterization of ultrafiltration membranes by infrared spectroscopy, esca, and contact angle measurements. **Journal of Membrane Science**, v. 43, n. 2–3, p. 243–258, maio 1989.

(PDF) Chromium Toxicity and its Health Hazards. **ResearchGate**, 6 ago. 2025.

PEÑA, Cristina *et al.* Enhancing water repellence and mechanical properties of gelatin films by tannin addition. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 17, p. 6836–6842, set. 2010.

PERESIN, Maria S. *et al.* Nanofiber Composites of Polyvinyl Alcohol and Cellulose Nanocrystals: Manufacture and Characterization. **Biomacromolecules**, v. 11, n. 3, p. 674–681, 8 mar. 2010.

PÉREZ, María Del Mar *et al.* Development of a customized whiteness index for dentistry based on CIELAB color space. **Dental Materials**, v. 32, n. 3, p. 461–467, mar. 2016.

PHANTHONG, Patchiya *et al.* Nanocellulose: Extraction and application. **Carbon Resources Conversion**, v. 1, n. 1, p. 32–43, abr. 2018.

PHUONG, Vu Thanh; LAZZERI, Andrea. “Green” biocomposites based on cellulose diacetate and regenerated cellulose microfibrils: Effect of plasticizer content on morphology and mechanical properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 12, p. 2256–2268, dez. 2012.

PICCHIO, Matías L. *et al.* Casein films crosslinked by tannic acid for food packaging applications. **Food Hydrocolloids**, v. 84, p. 424–434, nov. 2018.

PINO-OTÍN, María Rosa *et al.* Ecotoxicological Study of Tannic Acid on Soil and Water Non-Target Indicators and Its Impact on Fluvial and Edaphic Communities. **Plants**, v. 12, n. 23, p. 4041, 30 nov. 2023.

PIRES, João R. A. *et al.* Micro and nanocellulose extracted from energy crops as reinforcement agents in chitosan films. **Industrial Crops and Products**, v. 186, p. 115247, out. 2022.

PIRRONE, N. *et al.* Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 13, p. 5951–5964, 2 jul. 2010.

PISCOPO, Amalia *et al.* Use of biodegradable materials as alternative packaging of typical Calabrian Provola cheese. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 21, p. 100351, set. 2019.

PIZZI, A.; MEIKLEHAM, N.; STEPHANOU, A. Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins for phenolic polycondensates. II. Cellulose effect and application. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 55, n. 6, p. 929–933, 7 fev. 1995.

PIZZI, Antonio. Tannins: Major Sources, Properties and Applications. *In: Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. [S.l.]: Elsevier, 2008. p. 179–199.

QIU, Yuyu *et al.* Bacterial cellulose and bacterial cellulose-vaccarin membranes for wound healing. **Materials Science and Engineering: C**, v. 59, p. 303–309, fev. 2016.

RAHMAN, Md. Latifur *et al.* Performance of jute cellulose nanocrystal-reinforced cellulose acetate composite: possible application of spectacle frame. **Polymer Bulletin**, v. 82, n. 6, p. 1777–1798, abr. 2025.

RANA, Ashvinder K. *et al.* Cellulose-based materials for air purification: A review. **Industrial Crops and Products**, v. 194, p. 116331, abr. 2023.

REHMAN, Ayesha *et al.* Cellulose acetate based sustainable nanostructured membranes for environmental remediation. **Chemosphere**, v. 307, p. 135736, nov. 2022.

SADEGHI, Azadeh; RAZAVI, Seyed Mohammad Ali; SHAHRAMPOUR, Dina. Fabrication and characterization of biodegradable active films with modified morphology based on polycaprolactone-poly(lactic acid)-green tea extract. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 205, p. 341–356, abr. 2022.

SEBESTYÉN, Z. *et al.* Thermal degradation study of vegetable tannins and vegetable tanned leathers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 138, p. 178–187, mar. 2019.

SHARMA, Amita; MANDAL, Tamal; GOSWAMI, Saswata. Fabrication of cellulose acetate nanocomposite films with lignocellulosic nanofiber filler for superior effect on thermal, mechanical and optical properties. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 25, p. 100642, fev. 2021.

TAIB, Nur-Azzah Afifah Binti *et al.* A review on poly lactic acid (PLA) as a biodegradable polymer. **Polymer Bulletin**, v. 80, n. 2, p. 1179–1213, fev. 2023.

TAO, Qianlan *et al.* Intelligent multi-colorimetric cellulose acetate/cobalt-based metal-organic framework antibacterial film and its application to pork preservation. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 45, p. 101339, set. 2024.

TOPRAK, Chris; AGAR, John N.; FALK, Michael. State of water in cellulose acetate membranes. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 75, n. 0, p. 803, 1979.

TYAGI, Vishal; THAKUR, Archana. Applications of biodegradable carboxymethyl cellulose-based composites. **Results in Materials**, v. 20, p. 100481, 1 dez. 2023.

UEDA, Yoshihiro; KAWABATA, Takeo. Streamlined Synthesis of Ellagitannins: Site-Selective Functionalization of the Glucose Core and Stereodivergent Construction of the Hexahydroxydiphenolic Groups. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 72, n. 44, p. 24191–24197, 6 nov. 2024.

VATANPOUR, Vahid *et al.* Cellulose acetate in fabrication of polymeric membranes: A review. **Chemosphere**, v. 295, p. 133914, maio 2022.

VERA, Myleidi *et al.* Recent advances in tannin-containing food biopackaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 133, p. 28–36, mar. 2023.

WANG, Jinwu *et al.* Cellulose Membranes: Synthesis and Applications for Water and Gas Separation and Purification. **Membranes**, v. 14, n. 7, p. 148, 30 jun. 2024.

WSOO, Mohammed Ahmad *et al.* A review on the properties of electrospun cellulose acetate and its application in drug delivery systems: A new perspective. **Carbohydrate Research**, v. 491, p. 107978, maio 2020.

WÜSTENBERG, Tanja. **Cellulose and cellulose derivatives in the food industry: fundamentals and applications**. Online-Ausg ed. Baden-Württemberg, Germany: Wiley-VCH, 2015.

XU, Xuan *et al.* Graft copolymer of tannin and polyvinyl alcohol with acrylic acid for the preparation of hydrophobic biodegradable film. **Progress in Organic Coatings**, v. 186, p. 108090, jan. 2024.

YADAV, Nisha; HAKKARAINEN, Minna. Degradable or not? Cellulose acetate as a model for complicated interplay between structure, environment and degradation. **Chemosphere**, v. 265, p. 128731, fev. 2021.

YANG, Weiqiao *et al.* Electrospun ultra-fine cellulose acetate fibrous mats containing tannic acid-Fe³⁺ complexes. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1173–1179, fev. 2017.

YUAN, Yongli; CHEN, Hongyan. Preparation and characterization of a biodegradable starch-based antibacterial film containing nanocellulose and polyhexamethylene biguanide. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 30, p. 100718, dez. 2021.

YUEBIN, Lu *et al.* Larix gmelini tannin-based adhesive for plywood. **Journal of Northeast Forestry University**, v. 5, n. 3, p. 65–68, set. 1994.

ZAMEL, Doaa; KHAN, Atta Ullah. Bacterial immobilization on cellulose acetate based nanofibers for methylene blue removal from wastewater: Mini-review. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 131, p. 108766, set. 2021.

ZHOU, Yunxia *et al.* Developing high performance biodegradable film based on crosslinking of cellulose acetate and tannin using caprolactone. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 262, p. 130067, mar. 2024.

7. ANEXO 1

Dados complementares

Tabela A41: Parâmetros funcionais de rugosidade.

Amostras	Parâmetros							
	<i>Sa</i>	<i>Sz</i>	<i>Str</i>	<i>Spc</i>	<i>Sdr</i>	<i>Sq</i>	<i>Ssk</i>	<i>Sku</i>
0C_0T	17,36	198,98	0,38	3001,03	5,86	22,17	1,71	8,92
0,5_C0T	23,39	168,67	0,17	1866,68	3,62	28,14	-0,42	2,63
1C_0T	10,52	103,18	0,42	3236,61	12,92	15,54	-2,87	13,80
0C_5T	3,85	53,41	0,40	4176,29	5,46	5,08	-0,18	5,67
0,5C_5T	4,53	41,04	0,47	1055,20	0,70	5,81	-1,10	4,14
1C_5T	5,73	94,13	0,36	6719,18	12,01	7,87	-1,27	17,00
0C_10T	2,25	28,30	0,48	831,45	0,45	2,85	-0,10	3,92
0,5C_10T	5,98	62,10	0,58	2940,94	3,34	7,54	-0,41	3,23
1C_10T	3,48	34,63	0,80	1011,03	0,46	4,45	-0,84	3,74

Fonte: O autor.

Tabela A42: Parâmetros funcionais de rugosidade.

Amostras	Parâmetros								
	<i>Sp</i>	<i>Sv</i>	<i>Sal</i>	<i>Std</i>	<i>Sdq</i>	<i>Spd</i>	<i>Sk</i>	<i>Spk</i>	<i>Svk</i>
0C_0T	160,25	38,72	118,87	46,93	4,21	13,481	37,21	41,29	4,61
0,5_C0T	76,66	92,02	137,38	28,87	3,68	15,724	71,75	11,59	33,37
1C_0T	39,50	63,68	25,17	27,73	6,19	26,571	13,63	3,24	39,75
0C_5T	24,48	28,93	62,72	93,77	3,64	24,459	10,70	6,30	6,30
0,5C_5T	13,45	27,58	189,00	115,23	1,01	23,520	10,41	2,17	10,52
1C_5T	30,25	63,88	5,86	149,67	6,20	27,735	17,54	7,27	8,86
0C_10T	15,72	12,58	218,72	43,53	0,93	32,414	6,29	2,96	2,93
0,5C_10T	29,79	32,30	240,88	29,73	2,99	25,865	15,85	5,87	10,01
1C_10T	14,11	20,52	188,74	30,10	1,04	26,203	7,99	3,61	7,59

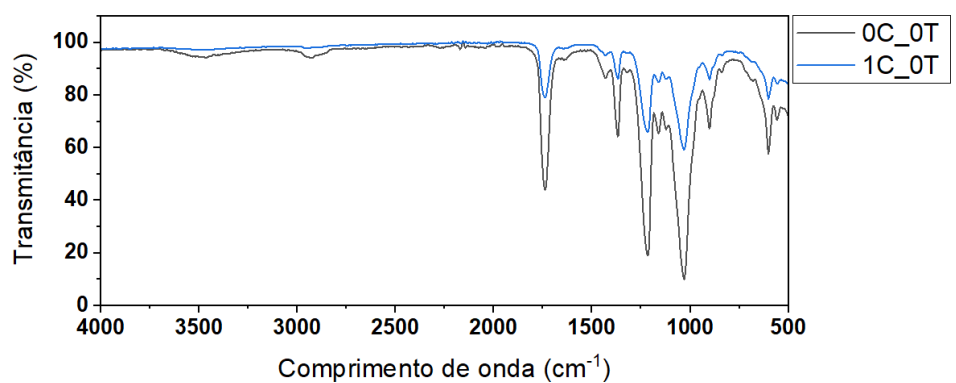
Fonte: O autor.

Tabela A43: Parâmetros funcionais de rugosidade $Smr1$, $Smr2$ e Sxp , e parâmetros volumétricos de rugosidade.

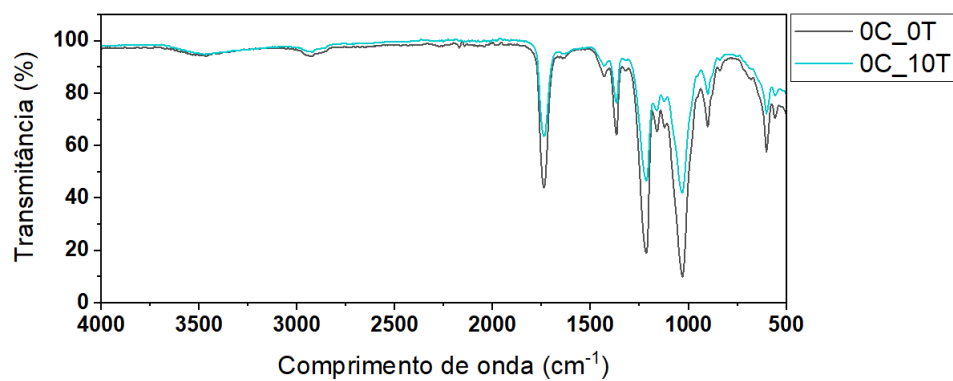
Amostras	Parâmetros						
	$Smr1$	$Smr2$	Sxp	Vvv	Vvc	Vmp	Vmc
0C_0T	22,18	93,44	58,49	0,66	32,83	1,49	18,83
0,5_C0T	9,43	89,38	43,03	3,18	32,86	0,62	27,51
1C_0T	6,04	77,72	8,42	3,38	7,92	0,17	9,81
0C_5T	13,72	88,44	10,67	0,62	5,92	0,30	4,13
0,5C_5T	5,44	77,02	6,38	1,03	5,13	0,12	5,12
1C_5T	11,38	90,26	14,46	0,90	8,77	0,35	6,27
0C_10T	8,93	83,61	5,20	0,31	3,20	0,15	2,55
0,5C_10T	9,21	82,16	11,84	1,03	7,99	0,30	7,10
1C_10T	6,00	77,70	5,63	0,74	3,84	0,16	4,03

Fonte: O autor.

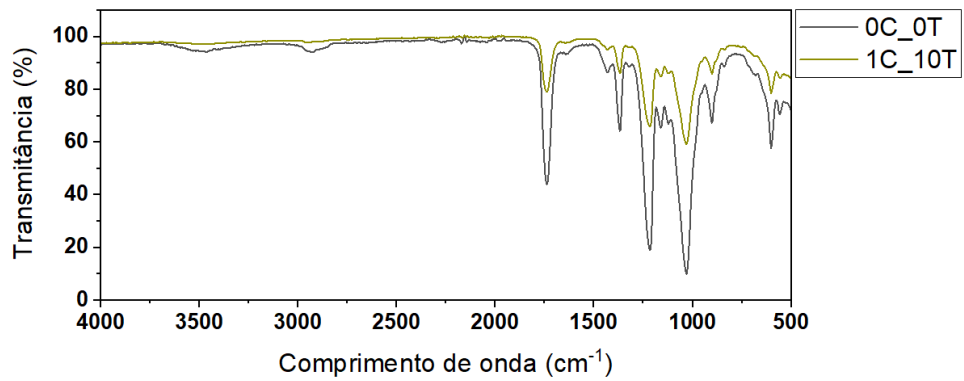
Figura A2: Espectros de FTIR comparando os CAFs: (a) 0C_0T com 1C_0T, (b) 0C_10T, e (c) 1C_10T.



(a)



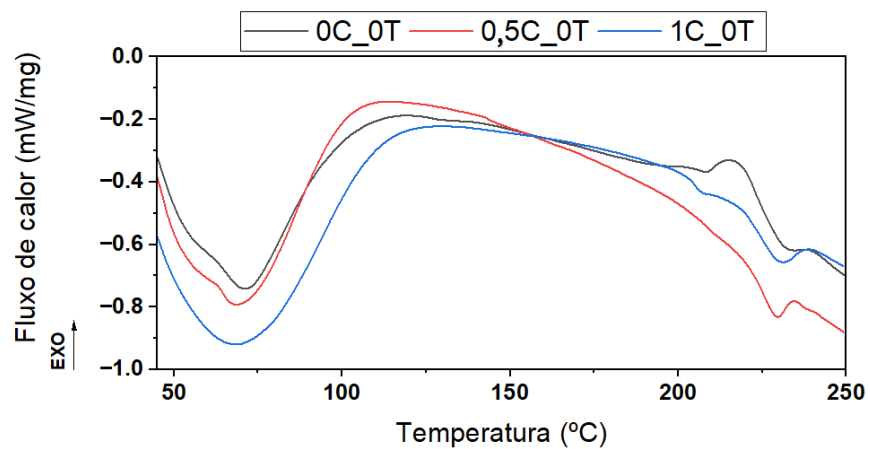
(b)



(c)

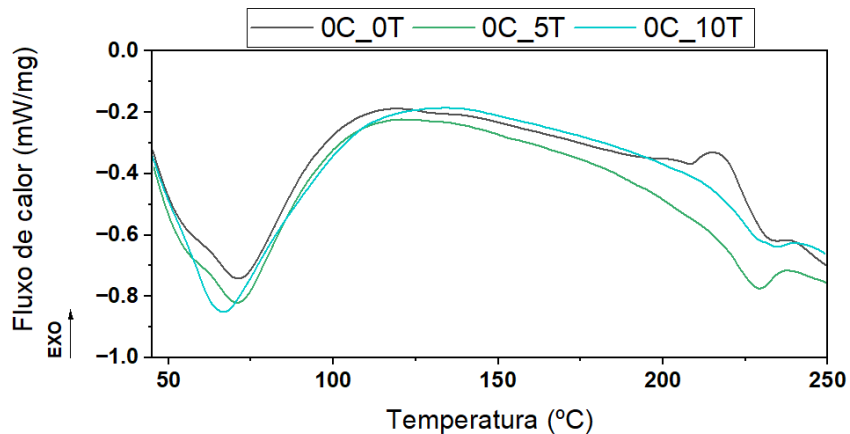
Fonte: O autor.

Figura A3: Influência da concentração de CNC no comportamento térmico de 0C_0T, 0,5C_0T e 1C_0T avaliada por análise DSC.



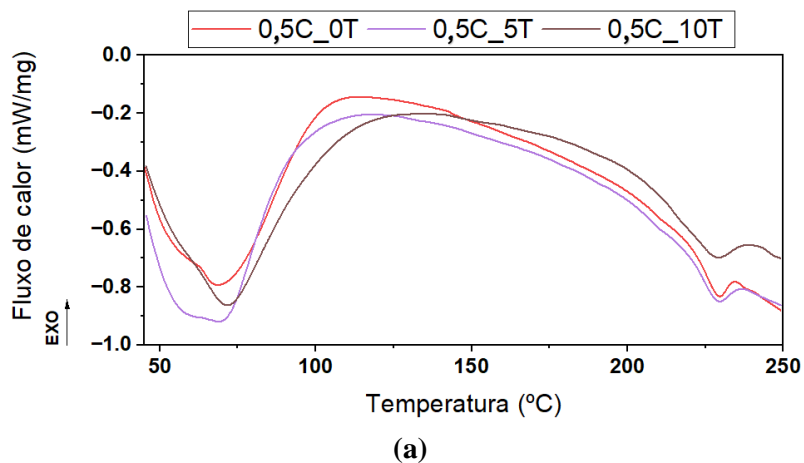
Fonte: O autor.

Figura A4: Influência da concentração de tanino no comportamento térmico de 0C_0T, 0C_5T e 0C_10T sem teor de CNC avaliada por análise DSC.

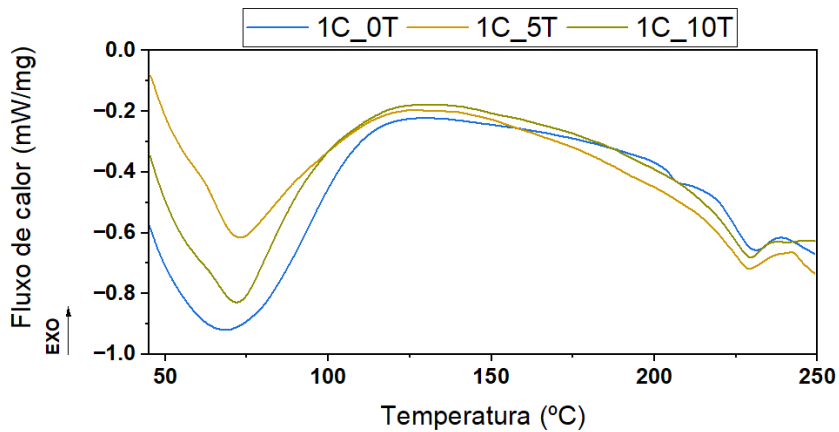


Fonte: O autor.

Figura A5: Influência da concentração de tanino no comportamento térmico de FACs com teor constante de NCC avaliada por análise DSC, (a) 0,5C_0T, 0,5C_5T e 0,5C_10T; (b) 1C_0T, 1C_5T e 1C_10T.



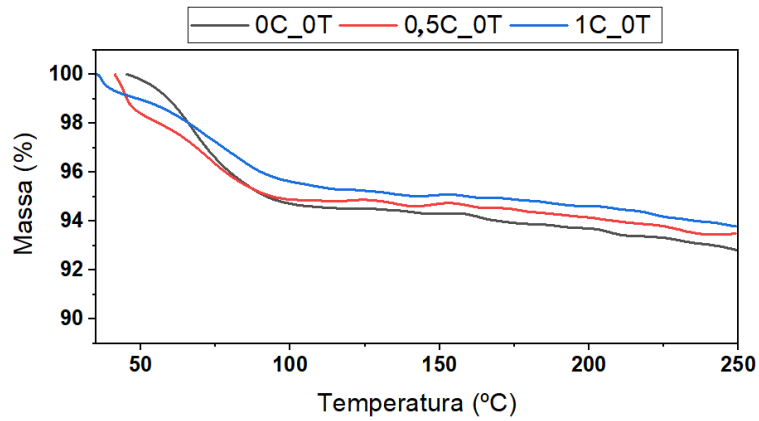
(a)



(b)

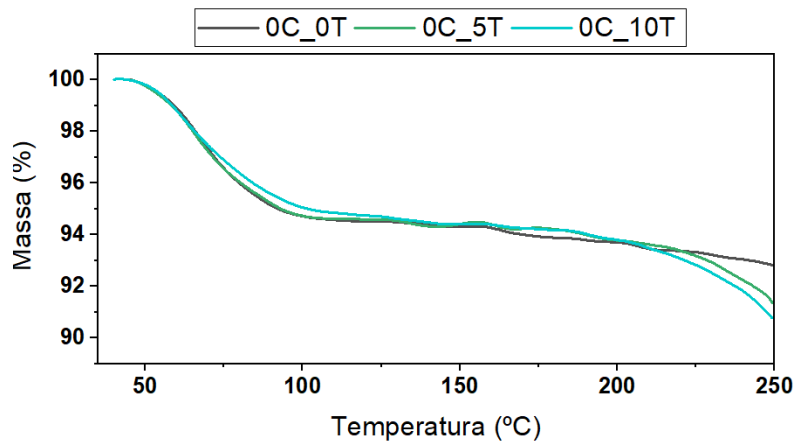
Fonte: O autor.

Figura A6: Influência da concentração de NCC na perda de massa de 0C_0T, 0,5C_0T e 1C_0T avaliada por análise DSC.



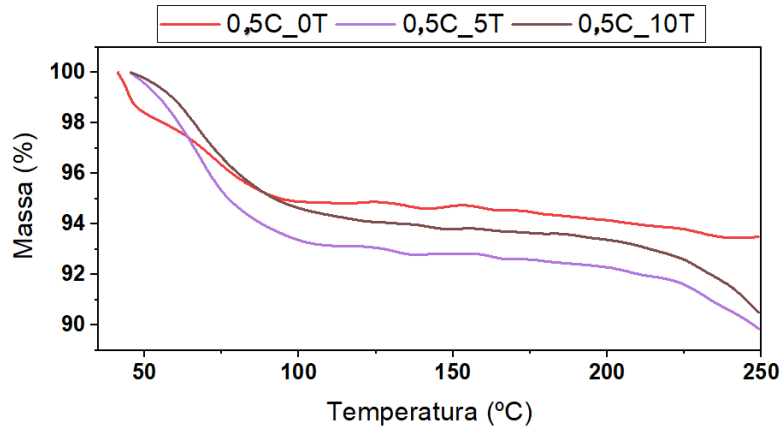
Fonte: O autor.

Figura A7: Influência da concentração de tanino na perda de massa de 0C_0T, 0C_5T e 0C_10T, sem teor de NCC, avaliada por análise TGA.

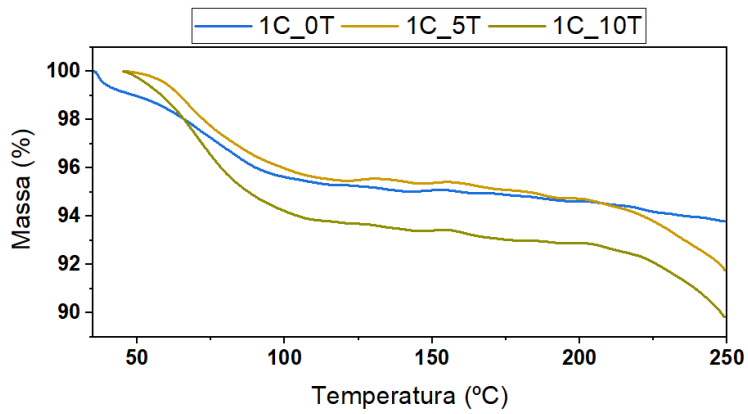


Fonte: O autor.

Figura A8: Influência da concentração de tanino na perda de massa de FACs com teor constante de NCC avaliada por análise TGA, (a) 0,5C_0T, 0,5C_5T e 0,5C_10T; (b) 1C_0T, 1C_5T e 1C_10T.



(a)



(b)

Fonte: O autor.