

Revestimentos protetivos baseados em nanocelulose e nanolignina para a conservação de bens culturais celulósicos coloridos e envelhecidos

Palavras-chave: conservação, nanopartículas, envelhecimento artificial

Autores/as:

Felipe Ferreira Meneses [Unicamp]

Prof.^a Dr.^a Camila Alves Rezende (orientadora) [Unicamp]

Dr.^a Camilla Henriques Maia de Camargos (coorientadora) [Unicamp]

1. INTRODUÇÃO

Artefatos históricos, culturais e artísticos são ferramentas imprescindíveis para a compreensão do passado, interpretação do presente e antevisão do futuro. Haja vista a notória importância desses objetos, técnicas de conservação vêm sendo amplamente adotadas para a preservação de sua integridade física. A proteção de bens culturais celulósicos, isto é, aqueles baseados em madeira, papel e tecido, pode ser feita através da aplicação de vernizes sintéticos comerciais, como as resinas acrílicas. Ainda que tais revestimentos cumpram funções protetivas, como impermeabilização e ação anti-UV, o seu uso pode ser prejudicial não só ao meio ambiente, como também à saúde do restaurador de obras de arte.^{1,2} Além de pouco biodegradáveis,³ esses polímeros sintéticos demandam, usualmente, solventes tóxicos para a sua solubilização e aplicação. Alternativamente, foram introduzidos recentemente revestimentos protetivos baseados em dispersões aquosas de nanocelulose e nanolignina,^{4,5} reduzindo-se potenciais danos ambientais e à saúde humana associados ao uso de solventes tóxicos. Ademais, o revestimento nanocompósito apresenta uma compatibilidade inata com os substratos celulósicos a serem revestidos. Dessa forma, pleiteia-se estabelecer uma abordagem verde e mais sustentável para a conservação de bens culturais.

Destarte, em continuidade às pesquisas do La-QuiMoBio (Laboratório de Química e Morfologia da Biomassa),⁵ o intuito desse projeto consistiu em aplicar nanocompósitos baseados em nanofibrilas de celulose (CNFs), nanocristais de celulose (CNCs) e nanopartículas de lignina (LNPs) como

revestimentos em protótipos de madeira, papel e tecido envelhecidos artificialmente e coloridos. Em suma, explorou-se a utilização dos nanocompósitos para a conservação de substratos celulósicos pintados ou em condições de envelhecimento simuladas, análogas às de artefatos culturais fragilizados devido à degradação inerente à própria celulose⁶ e ao manejo/acondicionamento inadequado.

2. METODOLOGIA

2.1 Pré-tratamento da biomassa

A biomassa lignocelulósica (folhas e/ou colmos de capim elefante) foi submetida a um pré-tratamento sequencial com ácido e base diluídos para o isolamento de celulose e lignina.⁷ Da fração líquida da etapa básica foi recuperada a lignina, a qual foi convertida em LNPs. O substrato sólido remanescente, rico em celulose, foi submetido a diferentes processos para a obtenção de CNFs e CNCs.

2.2 Preparo das nanopartículas

CNCs foram isolados por meio de hidrólise com ácido sulfúrico 60% (m/m) sob agitação mecânica a 45 °C por 40 min.⁷ Obtiveram-se as CNFs através de oxidação mediada por TEMPO e um pós-tratamento sequencial alcalino-ácido, para aumentar a estabilidade térmica, físico-química e colorimétrica da polpa oxidada.⁴ Por fim, o material foi sonificado em um ultrassom de ponteira para a obtenção de CNFs. Por sua vez, LNPs foram produzidas pela adição de água como anti-solvente a soluções de lignina em acetona.⁸ Para a avaliação

da estabilidade das nanopartículas, medidas de potencial zeta e diâmetro hidrodinâmico foram obtidas em um equipamento Zetasizer Nano.

2.3 Preparo dos filmes nanocompósitos

Os filmes nanocompósitos foram produzidos a partir da mistura de dispersões aquosas das nanopartículas preparadas, seguida de sonicação branda por 2 min em um ultrassom de ponteira, utilizando uma micro ponta de titânio (4 mm) e amplitude de oscilação de 40% (potência de 220 W). A mistura foi vertida em uma placa de Petri e o filme se formou via evaporação de solvente (*casting*).

Os componentes das diferentes formulações em % (m/m) estão apresentados na Tabela 1.

CNF/CNC/LNP	CNFs (%)	CNCs (%)	LNPs (%)
66/34/00	66	34	0
65/34/01	65	34	1
64/34/02	64	34	2
63/34/03	63	34	3
62/34/04	62	34	4
62/33/05	62	33	5
62/32/06	62	32	6
61/32/07	61	32	7
61/31/08	61	31	8
60/31/09	60	31	9
60/30/10	60	30	10

Tabela 1: Formulações dos nanocompósitos.

2.4 Envelhecimento Artificial

Os substratos (madeira, papel e tecido) foram imersos durante 30 min em solução de hipoclorito de sódio, em pH 7, para que fossem oxidados. A seguir, foram levados para a estufa a 150 °C por 40 min. Sequencialmente, as amostras foram imersas em ácido acético 10% (m/m) por 30 minutos e aquecidas na estufa a 150 °C por 1 h. Os efeitos do envelhecimento foram avaliados por espectroscopia no infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS) e Colorimetria

Medidas de DRS, na região de 200 a 800 nm, foram utilizadas para a avaliação da absorção de radiação UV pelos filmes transparentes. Um espectrocolorímetro portátil foi utilizado para a avaliação dos parâmetros colorimétricos no espaço de cor CIEL*a*b* para os filmes e revestimentos.

2.6 Aplicação do revestimento nanocompósito em materiais envelhecidos e coloridos

Com o auxílio de um pincel, as misturas de dispersões em água, com 3% (m/m) de LNPs, foram aplicadas nos substratos previamente coloridos (tinta acrílica) e envelhecidos. A aplicação foi analisada por MEV e medidas de colorimetria.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Obtenção de nanopartículas

As nanopartículas foram efetivamente obtidas em dispersões aquosas, cuja estabilidade coloidal foi confirmada por medidas de potencial zeta. Outrossim, como as LNPs são esféricas, seu diâmetro hidrodinâmico foi estimado pela técnica de espalhamento dinâmico da luz (DLS), conforme Tabela 2.

Propriedade	CNCs de folhas	CNFs de folhas	CNFs de colmos	LNPs de folhas
Potencial zeta (mV)	-34,6	-44,3	-68,6	-36,2
Diâmetro hidrodinâmico (nm)	—	—	—	166

Tabela 2: Potencial zeta e diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas determinado por DLS.

3.2 Preparo dos filmes nanocompósitos

A partir das misturas de nanopartículas, os filmes nanocompósitos (Figura 1) foram obtidos por evaporação do solvente em temperatura ambiente por *ca.* 72h.



Figura 1: Filmes nanocompósitos.

Como esperado, o aumento paulatino da concentração de nanolignina entre 0 e 10% em massa na formulação ocasionou um aumento progressivo da coloração amarela/marrom/escuro dos filmes, que permaneceram transparentes.

3.3 DRS e Colorimetria

A escolha da formulação a ser utilizada para a aplicação do revestimento nos protótipos celulósicos foi norteadada pelas medidas colorimétricas e de DRS dos filmes preparados.

Através do ensaio de DRS (Figura 2), a capacidade do filme nanocompósito em absorver a radiação UV foi avaliada. Essa propriedade foi garantida pela presença de nanolignina na composição.⁹

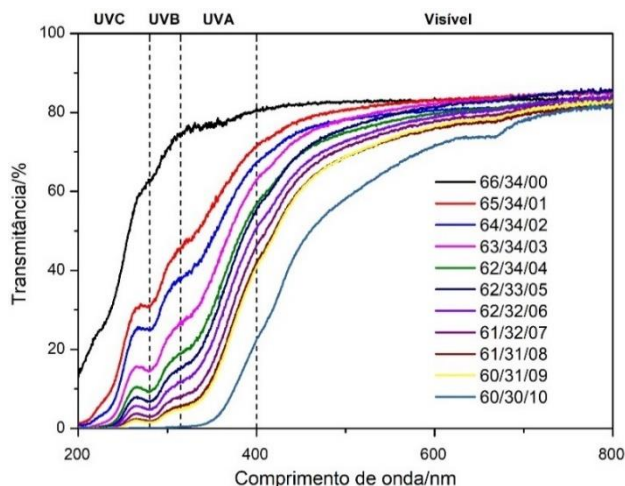


Figura 2: Espectros de DRS dos filmes nanocompósitos.

Como evidenciado na Figura 2, e apontado anteriormente,^{4,9} o aumento da concentração de lignina na formulação promove um aumento na absorção da radiação ultravioleta em toda sua faixa do espectro (UVC, UVB e UVA). Entretanto, o acréscimo de lignina também influenciou o impacto visual do filme nanocompósito, diminuindo a transparência na região do visível e distorcendo a matiz em direção a tons amarelados/amarronzados.

Com um colorímetro, mediram-se, em triplicata, os parâmetros colorimétricos dos filmes no sistema CIEL*a*b*. A Figura 3 apresenta os valores médios para ΔL^* , Δb^* e ΔE (diferença de cor) dos filmes com nanolignina quando comparados com a formulação sem LNPs. Os valores para Δa^* foram omitidos, pois eram ínfimos.

De fato, nota-se que o aumento na concentração de nanolignina promove um significativo aumento no parâmetro b^* (contribuição positiva do amarelo) e um decréscimo no fator L^* (menor luminosidade). Por fim, corroborando com os outros parâmetros, há um aumento na diferença de cor dos filmes em formulações contendo mais nanolignina. Um ΔE maior que 3,5 indica uma mudança de cor

notável de modo evidente.¹⁰ Portanto, apenas a concentração de 1% (m/m) de nanolignina não altera significativamente a percepção do filme de nanocelulose. Em contrapartida, essa concentração não garante uma proteção muito eficaz à radiação UV, como mostram os dados de DRS.

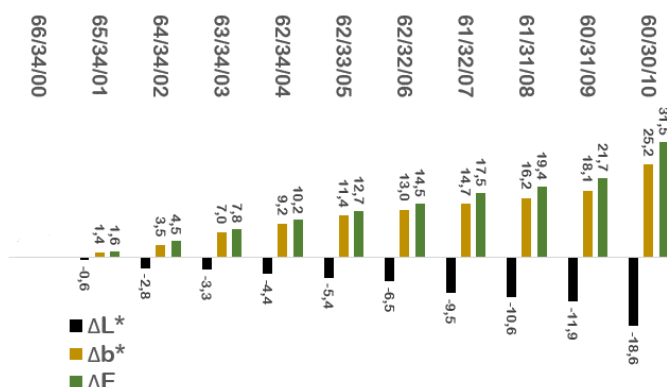


Figura 3: Variação dos parâmetros colorimétricos.

Com base, simultaneamente, nos resultados de colorimetria e DRS, selecionou-se a formulação com 3% (m/m) de nanolignina como aquela que apresentava alta proteção UV ($\approx 90\%$ no UVC, $\approx 80\%$ no UVB e $\approx 60\%$ no UVA), satisfatória transparência (80% de transmitância no visível) e menor alteração visual ($\Delta L^* = -3,3$; $\Delta b^* = 7,0$; $\Delta E = 7,8$). Apesar de indicarem alteração cromática considerável em relação ao filme mais incolor (0% de LNPs), os resultados de colorimetria obtidos para os filmes nanocompósitos não refletem integralmente no impacto visual causado pela aplicação no substrato, pois a cor da superfície a ser revestida também deve ser levada em conta.

3.4 Envelhecimento Artificial

Os ensaios de envelhecimento artificial resultaram em protótipos amarelados e frágeis mecanicamente, conforme o esperado para um substrato degradado. Na Figura 4, as imagens de MEV evidenciam as alterações morfológicas decorrentes do envelhecimento artificial, com o aparecimento de falhas e alteração na topografia superficial dos substratos.

Além da resposta visual, morfológica e háptica, os traços químicos do envelhecimento dos materiais celulósicos foram investigados por FTIR em modo de reflectância total atenuada (ATR). Em materiais celulósicos envelhecidos naturalmente, há a oxidação das hidroxilas presentes na matriz do polímero, gerando carbonilas.¹¹ Portanto, a técnica

de ATR-FTIR foi utilizada para a detecção da presença de bandas da carbonila ($\sim 1700\text{ cm}^{-1}$) no substrato envelhecido artificialmente.

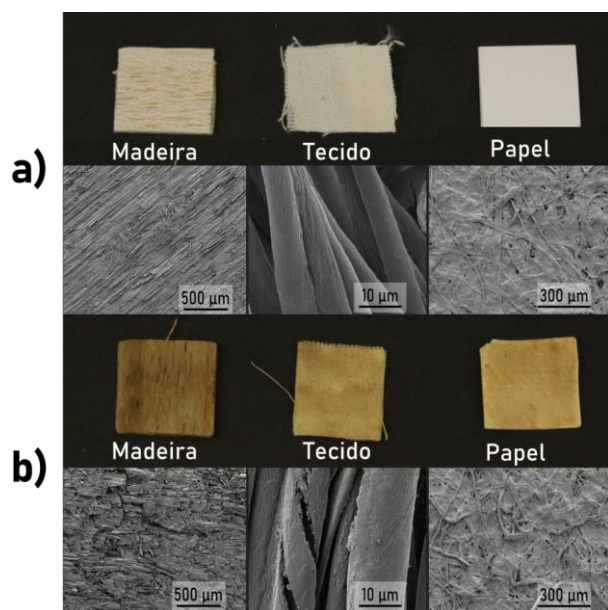


Figura 4: Protótipos celulósicos: **a)** Sem envelhecimento. **b)** Envelhecidos com etapa de oxidação e acidificação.

Na Figura 5, nota-se o aparecimento de um pico na região de $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ no espectro dos protótipos envelhecidos com etapa oxidativa, quando comparados aos substratos sem envelhecimento ou envelhecidos apenas pela ação do ácido e temperatura. Dessa forma, o envelhecimento com etapa oxidativa se mostrou eficaz na produção de protótipos com transformações visuais, mecânicas e químicas.

3.5 Aplicação do revestimento nanocompósito em materiais envelhecidos e coloridos

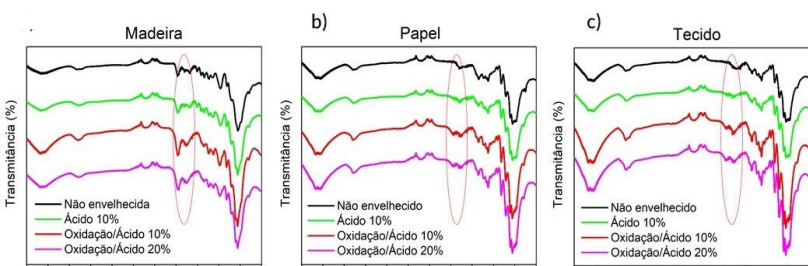


Figura 5: Espectros de ATR-FTIR dos substratos envelhecidos.

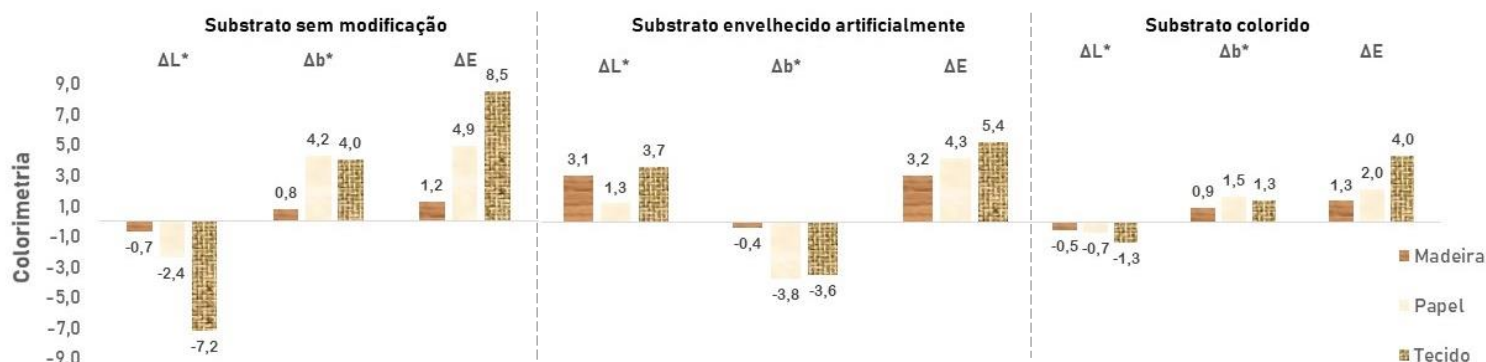


Figura 6: Variação dos parâmetros colorimétricos pela aplicação do revestimento.

Utilizando um pincel, espalhou-se a dispersão aquosa do nanocompósito na superfície do substrato em quantidade suficiente para se obter revestimento com razão massa/área de 1 mg/cm^2 . Os parâmetros colorimétricos L^* , b^* e ΔE dos substratos antes e após a aplicação foram medidos (Figura 6), a fim de se avaliar as alterações causadas pela presença do revestimento nanocompósito.

causou uma variação positiva no fator b^* em quase todos os casos, sendo insignificante para os substratos coloridos. A diminuição do b^* nos substratos envelhecidos artificialmente está provavelmente associada à existência anterior de uma coloração amarela/amarronzada mais intensa do que a dos revestimentos aplicados. Então, os filmes atenuaram o tom amarelado do material, gerando um Δb^* negativo. Em relação ao fator L^* , a aplicação causou pequenas diminuições na luminosidade, exceto para os protótipos envelhecidos, cujo menor L^* inicial aumentou com a presença do revestimento nanocompósito de maior L^* .

No que tange às alterações por substrato, nota-se que a aplicação do nanocompósito causou modificações mais perceptíveis no tecido e no papel. De maneira oposta, a aplicação do revestimento na madeira, em todos os três casos, não provocou uma diferença de cor significativa ($\Delta E < 3,5$). O impacto dos revestimentos sobre a morfologia da superfície dos substratos também foi avaliado por MEV.

3. CONCLUSÃO

Os filmes nanocompósitos, com diferentes concentrações de nanolignina, 0 a 10% (m/m), foram obtidos com sucesso. Análise de DRS evidenciaram que o aumento da concentração de nanolignina nos filmes promoveu um crescimento progressivo da sua absorbância na região do UV. Adicionalmente, em comparação à colorimetria do filme sem

LNPs, os valores de b^* e ΔE se tornaram mais significativos com o aumento do teor de nanolignina, ao passo que há uma diminuição no fator L^* .

No que tange ao envelhecimento artificial, desenvolveu-se aqui um método rápido e efetivo para a produção de protótipos celulósicos com alterações visuais, morfológicas, mecânicas e químicas.

No que se diz respeito aos impactos da aplicação do revestimento, utilizando uma formulação com 3% (m/m) de nanolignina, pode-se constatar que na madeira, no papel e no tecido não modificados e coloridos ocorreu um pequeno amarelecimento ($\Delta b^* > 0$) e uma ligeira diminuição da luminosidade ($\Delta L^* < 0$). Entretanto, o efeito contrário foi observado em protótipos envelhecidos artificialmente, devido à colorimetria inicial desses materiais. Ademais, os impactos visuais da aplicação do revestimento foram mais pronunciados no tecido e no papel, enquanto a madeira apresentou $\Delta E < 3,5$ em todas as aplicações.

Enfim, este projeto elucidou o impacto de uma abordagem verde de proteção de artefatos celulósicos utilizando nanocelulose e nanolignina, lançando-se mão de uma metodologia nova para o envelhecimento artificial de protótipos e considerando-se, também, o revestimento de substratos coloridos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) DURRANI, T. et al. Solvent-based paint and varnish removers: a focused toxicologic review of existing and alternative constituents. **Journal of Applied Toxicology**, v. 40, n. 10, p. 1325–1341, 2020.
- (2) BOELSUMS, M.; JUNIOR, J. C. D. DE F.; SOUZA, L. A. C. Composições de solventes de baixa toxicidade para formulação de vernizes de uso em restauro. **Conservar Patrimônio**, v. 37, p. 69–79, 31 maio 2021.
- (3) MISTRETTA, M. C. et al. Durability of Biodegradable Polymers for the Conservation of Cultural Heritage. **Frontiers in Materials**, v. 6, 2019.
- (4) CAMARGOS, C. H. M. et al. Strategies to mitigate the synergistic effects of moist-heat aging on TEMPO-oxidized nanocellulose. **Polymer Degradation and Stability**, v. 200, p. 109943, 2022.
- (5) CAMARGOS, C. H. M. **Nanocompósitos de nanocelulose e nanolignina aplicados como revestimento protetivo em substratos celulósicos**. Tese (doutorado)—Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP, 2021.
- (6) AREA, M. C.; CHERADAME, H. PAPER AGING AND DEGRADATION: RECENT FINDINGS AND RESEARCH METHODS. **BioResources**, v. 6, n. 4, p. 5307–5337, 2011.
- (7) CAMARGOS, C. H. M.; REZENDE, C. A. Structure–Property Relationships of Cellulose Nanocrystals and Nanofibrils: Implications for the Design and Performance of Nanocomposites and All-Nanocellulose Systems. **ACS Applied Nano Materials**, v. 4, n. 10, p. 10505–10518, 2021a.
- (8) CAMARGOS, C. H. M.; REZENDE, C. A. Antisolvent versus ultrasonication: Bottom-up and top-down approaches to produce lignin nanoparticles (LNPs) with tailored properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 193, p. 647–660, 2021b.
- (9) SADEGHIFAR, H.; RAGAUSKAS, A. Lignin as a UV Light Blocker—A Review. **Polymers**, v. 12, n. 5, p. 1134, 2020.
- (10) MOKRZYCKI, W.; TATOL, M. Color difference ΔE - A survey. **Machine Graphics and Vision**, v. 20, p. 383–411, 2011.
- (11) AHN, K. et al. Yellowing and brightness reversion of celluloses: CO or COOH, who is the culprit? **Cellulose**, v. 26, n. 1, p. 429–444, 2019.