



Revestimentos baseados em nanopartículas de celulose funcionalizadas para a proteção de pinturas em aquarela, guache e outras obras de arte sensíveis à água

Palavras-Chave: conservação, nanopartículas, microscopia

Autores/as:

Felipe Ferreira Meneses [Unicamp]

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

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

INTRODUÇÃO:

Artefatos culturais baseados em celulose, como pinturas sobre tela, documentos, livros e gravuras, são ostensivamente utilizados e possuem um grande valor artístico e histórico. Haja vista a importância desses bens culturais, medidas de conservação, como o revestimento da superfície e a aplicação de vernizes, são realizadas visando à sua preservação. A conservação de suportes celulósicos é, usualmente, feita por meio da aplicação de camadas de polímeros sintéticos ou resinas terpênicas (vernizes). Porém, 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 Alternativamente aos polímeros convencionalmente utilizados, métodos baseados em dispersões aquosas de nanofibrilas de celulose (CNFs), nanocristais de celulose (CNCs) e nanopartículas de lignina (LNPs) foram recentemente introduzidos por nosso grupo de pesquisa.^{2,3}

No projeto de Iniciação Científica anterior (agosto/2021 – agosto/2022), a utilização dos filmes nanocompósitos de celulose e lignina para o revestimento de substratos celulósicos envelhecidos e pintados com tinta

acrílica (resistente à água) foi investigada. Como resultado, esses nanocompósitos apresentaram capacidade antioxidante, absorção UV e proporcionaram ao material revestido uma proteção frente ao envelhecimento. Todavia, eles são limitados às aplicações permissíveis à presença de água, uma vez que a base aquosa é um empecilho ao uso do revestimento em camadas pictóricas hidrofílicas, que podem ser solubilizadas, lixiviadas e/ou manchadas. Para ampliar a aplicabilidade dos revestimentos em substratos sensíveis, é importante substituir a água nas formulações por solventes não tóxicos e que sejam menos hidrofílicos, como etanol, isopropanol ou até mesmo acetona. Para tanto, as nanopartículas de celulose intrinsecamente hidrofílicas devem ser funcionalizadas, para que se tornem dispersíveis nesses novos solventes.

Diferentes métodos para a funcionalização e hidrofobização de nanopartículas de celulose já foram investigados.^{4,5} Entre os métodos de hidrofobização, a acetilação das nanoceluloses se destaca por propiciar, quando em altos graus de substituição, alta hidrofobicidade, elevada estabilidade térmica e melhoria nas propriedades mecânicas de compósitos.⁶ Portanto, dando continuidade ao projeto anterior, a proposta inicial do presente trabalho seria estudar a

aplicação e o impacto visual de filmes nanocompósitos de CNFs acetiladas, CNCs acetilados e LNPs (nanoestruturas anfifílicas) para o revestimento de artefatos celulósicos (em papel) pintados com tintas hidrofílicas, como o guache e a aquarela.

Contudo, devido à interrupção do projeto pelo discente em decorrência do início do estágio obrigatório, este resumo elucida o progresso realizado durante o período de set/2022 - jan/2023, sendo circunscrito à obtenção de grandes quantidades de CNFs, CNCs e LNPs e sua caracterização morfológica, de tamanho e de estabilidade coloidal.

METODOLOGIA:

2.1 Pré-tratamento da biomassa

2.1.1 Pré-tratamento ácido-base

A biomassa lignocelulósica (bagaço de cana-de-açúcar) 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 a LNPs. O substrato sólido remanescente, rico em celulose, foi submetido a diferentes processos para a obtenção de CNFs e CNCs.

2.1.2 Pré-tratamento organossolve

O bagaço de cana-de-açúcar foi tratado com uma mistura de água/etanol e submetido a altas temperaturas e pressões por 60 min. A lignina separada por esse processo foi descartada e a polpa celulósica obtida foi utilizada para a produção de CNFs.

2.2 Obtenção das nanopartículas

2.2.1 Nanofibrilas de celulose (CNFs)

CNFs foram preparadas por meio de oxidação com TEMPO e subsequente sonicação para a fibrilação mecânica, conforme protocolos consolidados em nosso grupo de pesquisa.^{7,8} A biomassa pré-tratada reagiu com NaClO na presença de TEMPO e NaBr durante 130 min em temperatura ambiente e, ao longo do tempo de reação, o pH foi ajustado para 10 com a adição de

NaOH 1 mol/L. A polpa oxidada foi fibrilada em ultrassom de ponteira com macro ponta de titânio (13 mm) e amplitude de oscilação de 60% (potência de 330 W e 20 kHz de frequência), sendo obtidas dispersões aquosas de CNFs. Para as CNFs ácido-base e organossolve foram necessários 30 e 15 min de sonicação, respectivamente.

2.2.2 Nanocristais de celulose (CNCs)

CNCs foram isolados por meio de hidrólise com ácido sulfúrico 60% (m/m), em um banho de água a 45 ± 5 °C, sob agitação mecânica (400 rpm) ao longo de 40 min.⁷ Após a reação, a amostra foi centrifugada por 10 min a 3500 rpm repetidas vezes até se obtivesse a dispersão de nanocristais de celulose. A fim de atingir uma concentração maior dos nanocristais, a dispersão foi concentrada em estufa a 60 °C. Ao final, o pH da dispersão de CNCs foi ajustado para 6-7 com a adição de NaOH 1 mol/L.

2.2.3 Nanopartículas de lignina (LNPs)

LNPs foram preparadas pelo método de adição de água como anti-solvente, aprimorado em nosso grupo de pesquisa.^{9,10} A lignina seca foi solubilizada em uma solução 9:1 (v/v) de acetona e água à temperatura ambiente e sob agitação magnética (400 rpm). Então, a solução de lignina foi diluída com a súbita adição de uma grande quantidade de água destilada e as LNPs foram formadas por um mecanismo de auto-organização. Posteriormente, concentrou-se a dispersão de LNPs em uma estufa a 60 °C.

2.3 Caracterizações

2.3.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As nanopartículas foram analisadas em um microscópio JEOL JEM 2100 em modo de campo claro. Dispersões de CNCs ou CNFs (10 µg/ml) foram depositadas em telas de cobre de 400 mesh com recobrimento de filme de carbono, depois foram coradas com solução de acetato de uranila 2% (m/v) e secos por pelo menos 4 h em dessecador à temperatura ambiente.

2.3.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Imagens de altura (topografia) foram obtidas para as nanopartículas em um equipamento NanoSurf EasyScan 2 Flex. Dispersões (10 µg/ml) foram depositadas em um substrato de mica e secas à temperatura ambiente antes da análise. As micrografias foram coletadas em modo de não-contato, utilizando-se uma ponteira de silício NCHR PointProbe® com raio de curvatura de 8 nm, cantiléver com frequência de ressonância de 320 kHz e constante de força de 42 N/m.

2.3.3 Potencial zeta e estimativa do diâmetro hidrodinâmico

Avaliou-se a estabilidade coloidal das nanopartículas obtidas por meio de medidas em triplicata do potencial zeta em um equipamento Malvern Zetasizer Nano ZS-Zen 3600. A estimativa do diâmetro hidrodinâmico das LNPs foi obtida por espalhamento dinâmico da luz (DLS), utilizando-se o mesmo equipamento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

As amostras de nanopartículas foram nomeadas neste trabalho de acordo com a sua concentração final (em % m/V) na dispersão. No caso das CNFs, foi incluída no nome da amostra uma menção ao pré-tratamento usado na biomassa inicial. CNCs e LNPs foram preparadas sempre a partir do pré-tratamento ácido-base. Assim, bateladas de 1 L de CNFs ácido-base 1%, 400 mL de CNFs organossolve 1%, 1 L de CNCs 1% e 400 mL de LNPs 0,1% foram produzidas. Por meio de imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e microscopia de força atômica (AFM), confirmou-se a obtenção de cada tipo de material.

Cada uma das nanopartículas obtidas nesse projeto apresenta uma morfologia típica e distinguível entre si. CNFs e CNCs apresentam morfologia filamentosa, com diâmetros menores do que 10 nm, sendo as CNFs mais flexíveis e longas e os CNCs mais rígidos e curtos.⁸ As LNPs, por sua vez, são nanoesferas com diâmetros em dimensões nanométricas. A Figura 1 apresenta uma representação gráfica do perfil morfológico de cada uma das nanopartículas.

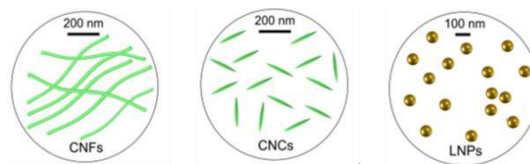


Figura 1: Representação de nanopartículas de celulose e lignina. Fonte: Camargos.³

Iniciando-se pelas nanofibrilas de celulose, analisou-se uma alíquota das amostras de CNFs organossolve e ácido-base. As micrografias obtidas por TEM (Figura 2) ilustram a aparência fina e alongada das fibrilas celulósicas.

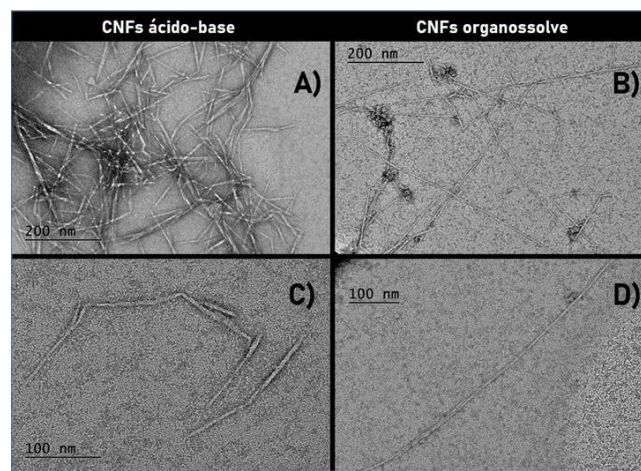


Figura 2: Imagens de TEM das amostras de CNFs ácido-base e organossolve. **A) e C)** CNFs ácido-base. **B) e D)** CNFs organossolve.

Em ambos os tipos de nanofibrilas, a morfologia típica é observada, entretanto, é possível notar diferenças estruturais entre elas. Ainda que os diâmetros das fibrilas sejam similares, o comprimento das CNFs organossolve é superior ao das CNFs ácido-base. Essa diferenciação é fruto das condições da biomassa após o pré-tratamento. Considerando que são métodos diferentes e com severidades distintas, a biomassa pré-tratada apresenta uma composição característica após as etapas ácida e básica e após o tratamento organossolve. Sendo assim, a presença de mais, ou menos, componentes originários remanescentes (lignina, hemicelulose, extrativos) na biomassa pré-tratada influencia a facilidade para a oxidação das fibras na reação com TEMPO e, conseqüentemente, na predisposição do material a ser nanofibrilado. Dessa forma, obtém-se CNFs de tamanhos e

propriedades diferentes de acordo com o pré-tratamento utilizado.

Em concordância, o mesmo padrão pôde ser observado nas imagens de microscopia de força atômica (Figura 3).

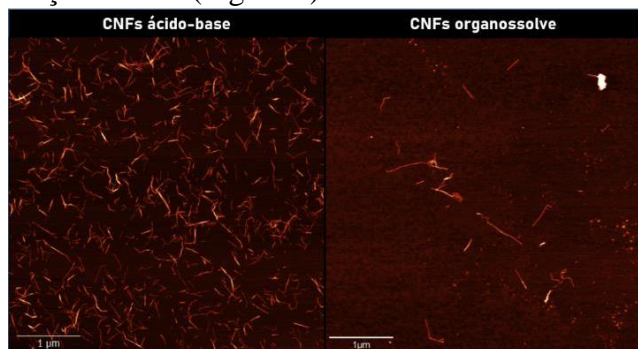


Figura 3: Imagens de AFM das CNFs ácido-base e organossolve.

Assim como foi realizado para as nanofibrilas, as amostras de CNCs também foram analisadas por TEM e AFM (Figura 4).

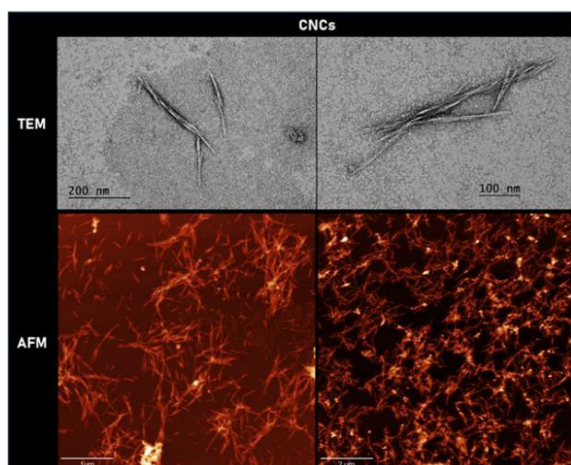


Figura 4: Imagens de TEM e AFM das amostras de CNCs em diferentes magnificações.

Conforme mostrado na Figura 4, atesta-se a obtenção de nanocristais de celulose. Assim como era esperado para esse tipo de nanoestrutura, os CNCs apresentam uma morfologia filamentosa, mas são mais curtos que as CNFs. Outra característica a ser observada é a rigidez dos cristais, uma vez que não há a presença de filamentos arqueados ou visualmente flexíveis nas micrografias. Com efeito, essa característica é intrínseca dos nanocristais e se deve à remoção preferencial da região amorfa da matriz celulósica pelo processo de hidrólise ácida, com a prevalência de domínios cristalinos no material resultante.¹¹

Por fim, a última amostra a ser analisada foi a de LNPs obtidas por adição de anti-solvente. As imagens de TEM e AFM (Figura 5) foram utilizadas, mais uma vez, para a elucidação do sucesso na obtenção das nanopartículas.

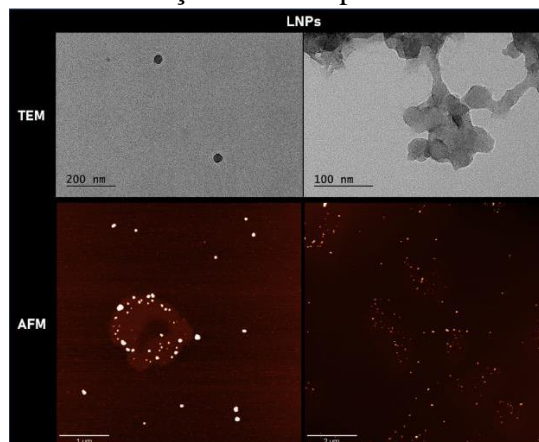


Figura 5: Imagens de TEM e AFM das amostras de LNPs em diferentes magnificações.

As nanopartículas de lignina obtidas apresentaram a configuração esperada: nanoesferas de diâmetros em escala nanométrica (~100 nm). Ademais, nota-se que não há uma formação excessiva de aglomerados de LNPs, apenas poucos grumos, o que indica uma boa estabilidade da dispersão.

Tendo confirmado a obtenção de cada tipo de nanopartícula, avaliou-se a estabilidade coloidal das dispersões pela determinação do potencial zeta. Como as LNPs são as únicas com geometria esférica, o dinâmico hidrodinâmico delas também foi estimado pela técnica de DLS. Os resultados estão organizados na Tabela 1.

Tabela 1: Potencial zeta e diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas determinados por DLS.

Propriedade	CNCs	CNFs ácido-base	CNFs organossolve	LNPs
Potencial zeta (mV)	-42,8	-47,6	-54,7	-31,7
Diâmetro hidrodinâmico médio (nm)	—	—	—	33

Conforme apontado acima, as dispersões apresentaram um alto valor, em módulo, de potencial zeta ($> |\pm 30|$ mV), portanto possuem uma alta estabilidade coloidal devido à suficiente repulsão eletrostática entre as nanopartículas.¹²

CONCLUSÕES:

Durante o período da realização deste projeto, foi possível preparar, com êxito, todas as nanopartículas (CNFs, CNCs e LNPs) desejadas em grande quantidade. Todas as nanoestruturas obtidas apresentaram as morfologias intrínsecas esperadas: CNFs, fibrilas alongadas com diâmetros pequenos; CNCs, estrutura filamentosa rígida de pequeno comprimento e diâmetro; LNPs, esferas de diâmetros nanométricos. Pela análise das micrografias, vislumbrou-se, também, os efeitos de diferentes pré-tratamentos no perfil morfológico das nanofibrilas obtidas após sonicação. Ademais, a estabilidade coloidal foi determinada. Para todos os tipos de nanopartículas obtidas, o potencial zeta foi maior, em módulo, do que 30 mV, indicando uma repulsão eletrostática entre as nanopartículas suficiente para assegurar uma boa estabilidade coloidal às dispersões.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Durrani, T.; Clapp, R.; Harrison, R.; Shusterman, D. Solvent-Based Paint and Varnish Removers: A Focused Toxicologic Review of Existing and Alternative Constituents. *J. Appl. Toxicol.* **2020**, *40* (10), 1325–1341. <https://doi.org/10.1002/jat.3979>.
- (2) Camargos, C. H. M.; Poggi, G.; Baglioni, P.; Rezende, C. A. Protecting Cultural Heritage with Nanocellulose and Nanolignin.; 2020.
- (3) 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. <https://repositorio.unicamp.br/acervo/detalhe/1233192>.
- (4) Thakur, V.; Guleria, A.; Kumar, S.; Sharma, S.; Singh, K. Recent Advances in Nanocellulose Processing, Functionalization and Applications: A Review. *Mater. Adv.* **2021**, *2* (6), 1872–1895. <https://doi.org/10.1039/D1MA00049G>.
- (5) Ghasemlou, M.; Daver, F.; Ivanova, E. P.; Habibi, Y.; Adhikari, B. Surface Modifications of Nanocellulose: From Synthesis to High-Performance Nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.* **2021**, *119*, 101418. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2021.101418>.
- (6) Chin, K.-M.; Sung Ting, S.; Ong, H. L.; Omar, M. Surface Functionalized Nanocellulose as a Veritable Inclusionary Material in Contemporary Bioinspired Applications: A Review. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135* (13), 46065. <https://doi.org/10.1002/app.46065>.
- (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 Appl. Nano Mater.* **2021**, *4* (10), 10505–10518. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c02008>.
- (8) Pinto, L. O.; Bernardes, J. S.; Rezende, C. A. Low-Energy Preparation of Cellulose Nanofibers from Sugarcane Bagasse by Modulating the Surface Charge Density. *Carbohydr. Polym.* **2019**, *218*, 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.04.070>.
- (9) Trevisan, H.; Rezende, C. A. Pure, Stable and Highly Antioxidant Lignin Nanoparticles from Elephant Grass. *Ind. Crops Prod.* **2020**, *145*, 112105. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112105>.
- (10) Camargos, C. H. M.; Rezende, C. A. Antisolvent versus Ultrasonication: Bottom-up and Top-down Approaches to Produce Lignin Nanoparticles (LNPs) with Tailored Properties. *Int. J. Biol. Macromol.* **2021**, *193*, 647–660. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.10.094>.
- (11) Shankaran, D. R. Chapter 14 - Cellulose Nanocrystals for Health Care Applications. In *Applications of Nanomaterials*; Mohan Bhagyaraj, S., Oluwafemi, O. S., Kalarikkal, N., Thomas, S., Eds.; Micro and Nano Technologies; Woodhead Publishing, 2018; pp 415–459. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101971-9.00015-6>.
- (12) Clogston, J. D.; Patri, A. K. Zeta Potential Measurement. *Methods Mol. Biol. Clifton NJ* **2011**, *697*, 63–70. https://doi.org/10.1007/978-1-60327-198-1_6.