

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Camilla Henriques Maia de Camargos

**Compósitos de Nanocristais e Nanofibrilas de Celulose:
Preparação, Caracterização e Potenciais Aplicações em Processos de
Restauração de Documentos e Obras de Arte sobre Papel**

Belo Horizonte
2016

UFMG/ICEx/DQ 1144^a

D. 632^a

Camilla Henriques Maia de Camargos

Compósitos de Nanocristais e Nanofibrilas de Celulose:
Preparação, Caracterização e Potenciais Aplicações em Processos de Restauração
de Documentos e Obras de Arte sobre Papel

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Química do Departamento de Química da Universidade
Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química - Físico-Química.

Belo Horizonte

2016

C172c Camargos, Camilla Henriques Maia de
2016 Compósitos de nanocristais e nanofibrilas de
D celulose [manuscrito] : preparação, caracterização e
potenciais aplicações em processos de restauração de
documentos e obras de arte sobre papel / Camilla
Henriques Maia de Camargos. 2016.
113 f. : il.

Orientador: Fabiano Vargas Pereira.

Coorientador: João Cura D'Ars de Figueiredo Júnior.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Físico-Química - Teses 2. Cristal whiskers -
Teses 3. Celulose - Química - Teses 4. Eucalipto -
Teses 5. Papel - Conservação e restauração - Teses 6.
Compósitos poliméricos - Teses I. Pereira, Fabiano
Vargas, Orientador II. Figueiredo Júnior, João Cura
D'Ars de, Coorientador III. Título.

CDU 043

**"Compósitos de Nanocristais e Nanofibrilas de Celulose: Preparação,
Caracterização e Potenciais Aplicações em Processos de Restauração de
Documentos e Obras de Arte sobre Papel"**

Camilla Henriques Maia de Camargos

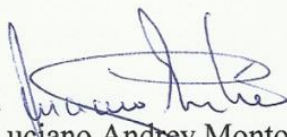
Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



Prof. Fabiano Vargas Pereira - Orientador
UFMG



Prof. João Cura D'Ars Figueiredo Júnior - Coorientador
UFMG



Prof. Luciano Andrey Montoro
UFMG



Prof. Luiz Antônio Cruz Souza
UFMG

Belo Horizonte, 26 de fevereiro de 2016.

Este trabalho foi desenvolvido sob a orientação do Prof. Dr. Fabiano Vargas Pereira e a
coorientação do Prof. Dr. João Cura D'Ars de Figueiredo Junior.

Dedico este trabalho aos meus pais, Geraldo e Aleixa.
Meus maiores exemplos de sabedoria, dedicação e amor.

Agradecimentos

Ofereço minha gratidão a todos aqueles que participaram ou contribuíram direta e indiretamente para a realização de meu trabalho ao longo do mestrado. A confecção desta dissertação só foi possível porque recebi muita ajuda e apoio.

Agradeço a Deus, por todas as conquistas e adversidades, por toda a força, por todo o consolo e por todas as pessoas que me cercam.

Agradeço aos meus pais, Aleixa e Geraldo, por todo o apoio e amor com que me rodearam nos últimos dois anos e em todos os dias de minha vida. Às minhas irmãs, Carol, Juliane e Sandra, por serem minhas amigas e fazerem-me sorrir. Aos meus sobrinhos, Arthur, Clarinha e João Felipe, por existirem e trazerem risos e felicidade, mesmo em meus dias de maior cansaço.

Muito obrigada ao meu orientador, Fabiano, por todas as conversas, todos os esclarecimentos, todo o aprendizado e toda a paciência. Grande professor, sempre esteve disposto a me escutar e ajudar-me.

Muito obrigada ao meu coorientador, João, que desde a graduação foi um de meus maiores exemplos e incentivadores. Admiro-o pela humildade, sabedoria e disponibilidade em ensinar e aconselhar.

Muito obrigada aos demais professores do Departamento de Química da UFMG, por todas as aulas e conversas, ao longo da pós-graduação.

Muito obrigada aos funcionários de serviços gerais e administrativos do departamento, cujas atividades e boa vontade foram sempre fundamentais para que o meu trabalho se tornasse possível.

Obrigada aos meus amigos do Laboratório 209, Larissa, Débora, Lano, Dudu, Camila, Luisa, Lucinéia, Rubens, Marcos e professora Arilza, por toda a ajuda, todos os ensinamentos e toda a diversão em nossas rotinas de trabalho e em nossos cafés e momentos de descontração.

Obrigada ao Luiz Fernando, pela amizade, pelos risos e pelo amor compartilhado pela Química Quântica.

Obrigada às minhas grandes amigas Carolina, Samara, Amanda e Tayane, tanto pelo apoio em meu percurso acadêmico, quanto pelas conversas e por propiciarem tantos momentos de alegria e diversão.

Obrigada à professora Maria Elisa Scarpelli e à técnica Cynthia, do Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros do Departamento de Engenharia Química da UFMG, pela inestimável ajuda com o ensaio de envelhecimento acelerado.

Obrigada ao CT-Nanotubos, especialmente à professora Glaura e ao técnico Felipe, pela disponibilização do equipamento para a realização dos ensaios mecânicos de tração.

Obrigada ao Laboratório de Ciência da Conservação (Lacicor) da Escola de Belas Artes da UFMG, especialmente à técnica Selma, pela disponibilização do equipamento de ATR para a obtenção dos espectros de absorção no infravermelho.

Obrigada ao iLab da Escola de Belas Artes da UFMG, especialmente ao professor Alexandre e ao técnico Cláudio, pela ajuda com a execução da documentação científica por imagem das reintegrações simuladas.

Agradeço à infraestrutura do DQ-UFMG, especialmente à professora Irene e à técnica Luciana, respectivamente pelas análises termogravimétricas e pelas difrações de raios X.

Ao laboratório do grupo de Tecnologias Ambientais do DQ-UFMG, especialmente à Ana, pela disponibilização e ajuda com o espectrofotômetro UV-Vis.

Ao Centro de Microscopia da UFMG, pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

À FAPEMIG, pelo apoio financeiro.

“O valor de um ser humano reside na sua capacidade de ir além de si próprio, de sair de dentro de si, de existir não só dentro de si como para os outros.”

Milan Kundera

Resumo

Nanocristais de celulose (NCCs) e nanofibrilas de celulose (NFCs) obtidos a partir de polpa de eucalipto foram utilizados para a elaboração de nanocompósitos preparados por evaporação de solvente (água) e com potenciais aplicações em procedimentos de restauração, nomeadamente reintegração de lacunas em documentos e obras de arte sobre papel.

Os NCCs e as NFCs foram empregados como reforço de alto conteúdo (66% m/m) em diversas composições elaboradas com um éter de celulose como matriz polimérica e agente de encolagem interna (metilcelulose ou tylose), um plastificante (propilenoglicol ou polietilenoglicol), uma carga (carbonato de cálcio) e um pigmento (dióxido de titânio, sulfato de bário ou óxido de zinco). A fim de realizar comparações com o método tradicional convencionalmente empregado por restauradores, compósitos equivalentes, formulados com fibras de eucalipto branqueadas (EUC), foram também preparados, considerando os mesmos componentes adicionais, exceto o plastificante.

O contingente de 45 amostras, dentre as quais 17 compostas por NCCs, 17 compostas por NFCs, 9 compostas por EUC, 1 amostra de papel sulfite e 1 amostra de papel de polpa de madeira, foi testado considerando postulados pertinentes à elaboração de materiais direcionados à restauração de bens culturais. Desse modo, foram consideradas análises visuais e táteis preliminares, testes para a avaliação da estabilidade química (mensuração de pH, difração de raios X, espectroscopia de absorção no infravermelho, análise termogravimétrica) e física (mensuração da atividade de água, do teor de umidade e delineamento das isotermas de sorção e dessorção de vapor de água) dos compósitos estudados, além de ensaios para o estudo de seu comportamento mecânico (obtenção de curvas de tensão vs. deformação) e óptico (refletância difusa na região do UV-Vis), para a análise de sua superfície (MEV) e para a avaliação prática de sua aplicabilidade (execução de reintegrações simuladas). A maior parte das análises foi realizada antes e após a sujeição do corpus amostral a ensaio de envelhecimento artificial em câmara de intemperismo com controle de temperatura, umidade relativa e irradiância.

As investigações permitiram inferências sobre a maior estabilidade química dos compósitos de NCCs em relação aos demais (pH neutro e pouco variável, índices de cristalinidade superiores e pouco variáveis), bem como sobre a sua adequada estabilidade física (histerese compatível à apresentada pelo papel tradicional), suas satisfatórias resistência à tração e elasticidade, além de sua estabilidade cromática, sua homogeneidade superficial (os nanocristais apresentaram-se uniformemente distribuídos em toda a fase contínua dos compósitos) e, principalmente, a sua elevada aplicabilidade como nanomaterial de reintegração de lacunas (interfaces íntegras e pouco invasivas).

Os compósitos de NFCs, por sua vez, apresentaram excepcionais resultados quanto ao comportamento de tensão-deformação (resistência mecânica até três vezes superior à apresentada pelo papel tradicional, composto por fibras celulósicas, altos índices de deformação e elevadas resiliência e tenacidade) e também se mostraram promissores para aplicações interdisciplinares em restauração. No entanto, a aplicabilidade em processo de reintegração de lacunas foi questionada, devido à grande deformação física (ondulações) sofrida por esses nanocompósitos após a efetivação do *casting* (elevada razão de aspecto e intensidade de ligações de hidrogênio).

Assim, ambos os nanocompósitos de NCCs e NFCs apresentaram características e propriedades aperfeiçoadas e correspondem a inovações materiais favoráveis para a execução de eficientes tratamentos necessários à preservação do patrimônio cultural.

Palavras-chave: Nanocristais de celulose, nanofibrilas de celulose, nanocompósitos, restauração de bens culturais, papel.

Abstract

Composites Based on Cellulose Nanocrystals and Nanofibrils: Preparation, Characterization and Potential Application in Paper Documents and Artworks Restoration Processes

Cellulose nanocrystals (CNCs) and cellulose nanofibrils (CNFs) extracted from Eucalyptus pulp were used for developing nanocomposites (casting method) with promising applications as an innovative restoration method, especially as a material for filling paper losses in documents and artworks.

CNCs and CNFs were used as high content reinforcing material (66% wt) in several compositions which were elaborated with cellulose ether as polymeric matrix and sizing agent (methylcellulose or tylose), a plasticizer (propylene glycol or polyethylene glycol), inorganic filler (CaCO_3), and a pigment (TiO_2 , BaSO_4 or ZnO). Aiming at comparing the traditional method applied by restorers, equally made paper composites were formulated with cellulose fibers from bleached eucalyptus pulp. Same materials were applied, except for the plasticizer.

45 samples were prepared (17 CNCs-based composite samples, 17 CNFs-based samples, 9 EUC-based samples, 1 commercial paper and 1 wood paper sample). Therefore, preliminary visual and tactile analyses were developed, as well as tests to measure chemical stability (pH, XRD, FT-IR, TGA), physical stability (water activity, water content and water vapor isotherms), and analyses of mechanical (stress-strain curves) and optical behavior (UV-Vis Spectroscopy), and surface morphology (MEV). Moreover, simulated reintegration procedures were carried out. Most of the testing was executed before and after accelerated artificial aging test.

CNCs-based composites were more chemically stable (neutral pH and not variable, higher crystallinity index), as well as they were physically stable (compatible hysteresis with traditional paper samples) and presented good tensile strength and yielding limit. They were more chromatically stable and had a uniform surface (there were CNCs along the entire nanocomposite surface). Thus, they presented an excellent applicability as reintegration material.

CNFs-based composites, on the other hand, presented great results in stress-strain behavior field (tensile strength was up to 3 times bigger than that of traditional paper, and they have higher strain, resilience and toughness). Therefore, they had been considered promising materials in the cultural heritage field. However, the applicability in reintegration procedures was not verified due to the high physical deformation it suffers after casting.

Both CNCs and CNFs nanocomposites presented enhanced properties. Therefore, they are favorable innovative techniques which are able to improve the cultural heritage preservation.

Keywords: Cellulose nanocrystals, cellulose nanofibrils, nanocomposites, restoration of cultural heritage, paper.

Lista de Ilustrações

Gráfico 1 Número de publicações (por ano) referentes às entradas “cultural heritage chemistry”	6
Gráfico 2 Número de publicações (por ano) referentes às entradas “cultural heritage nanoscience”	9
Gráfico 3 Número de publicações (por ano) referentes às entradas “cultural heritage nanotechnology”	9
Gráfico 4 Número de publicações (por ano) referentes às entradas “cultural heritage nanomaterials”	10
Gráfico 5 Parâmetros de Integridade para as amostras: antes e após o envelhecimento artificial	44
Gráfico 6 Parâmetros de opacidade aparente para as amostras	46
Gráfico 7 Parâmetros de textura para as amostras	48
Gráfico 8 Parâmetros de dobrabilidade para as amostras: antes e após o envelhecimento artificial	49
Gráfico 9 Valores de pH para as amostras com NCCs: antes e após o envelhecimento artificial	53
Gráfico 10 Valores de pH para as amostras com NFCs: antes e após o envelhecimento artificial	54
Gráfico 11 Valores de pH para as amostras com EUC: antes e após o envelhecimento artificial	54
Gráfico 12 Variação do pH para todas as amostras	55
Gráfico 13 Difrátogramas de raios X para as amostras NCC, NFC e EUC: antes e após o envelhecimento	58
Gráfico 14 DRX para as amostras NCC/MC/PG, NFC/MC/PG e EUC/MC: antes e após o envelhecimento	59
Gráfico 15 D RX para NCC/MC/PEG/Ti, NFC/MC/PEG/Ti e EUC/MC/Ti: antes e após o envelhecimento	59
Gráfico 16 Difrátogramas de raios X para as amostras NCC/TY/PG/Ba, NFC/TY/PG/Ba e EUC/TY/Ba: antes e após o envelhecimento	60
Gráfico 17 Difrátogramas de raios X para as amostras NCC/TY/PEG/Zn, NFC/TY/PEG/Zn e EUC/TY/Zn: antes e após o envelhecimento	60
Gráfico 18 Xc (%) para as amostras: antes e após o envelhecimento artificial	61
Gráfico 19 Espectros FT-IR para as amostras NCC, NFC e EUC: antes e após o envelhecimento artificial	65
Gráfico 20 Espectros FT-IR para o compósito NCC/MC/PEG/Ti: antes e após o envelhecimento artificial	66
Gráfico 21 Espectros FT-IR para as amostras SULFITE e MADEIRA: antes e após o envelhecimento artificial	66
Gráfico 22 ICT (%) para as amostras: antes e após o envelhecimento artificial	67
Gráfico 23 ICE (%) para as amostras: antes e após o envelhecimento artificial	69
Gráfico 24 ILH para as amostras: antes e após o envelhecimento artificial	71
Gráfico 25 Curvas de TG e DTG para as amostras NCC, NFC e EUC	73
Gráfico 26 Curvas de TG e DTG para a amostra NCC/TY/PEG	74
Gráfico 27 Curvas de TG e DTG para as amostras NCC/MC/PEG/Ti, NFC/MC/PEG/Ti e EUC/MC/Ti	75
Gráfico 28 Curvas de TG e DTG para as amostras NCC/MC/PG/Zn, NFC/MC/PG/Zn e EUC/MC/Zn	75
Gráfico 29 Histograma das temperaturas verificadas na velocidade máxima de degradação	76
Gráfico 30 Probabilidade normal dos valores de a_w	79
Gráfico 31 Probabilidade para o teor de umidade	79
Gráfico 32 Isotermas de sorção e dessorção para as amostras NCC, NFC e EUC	82
Gráfico 33 Isotermas de sorção e dessorção para as amostras SULFITE e MADEIRA	82
Gráfico 34 Isotermas para as amostras NCC/MC/PEG/Ti, NFC/MC/PEG/Ti e EUC/MC/Ti	83
Gráfico 35 Curva tensão vs deformação para a amostra NFC/TY/PEG	85
Gráfico 36 Curvas de tensão vs. deformação para as amostras NCC/MC/PEG/Ti, NFC/MC/PEG/Ti e EUC/MC/Ti	86
Gráfico 37 Curvas de tensão vs. deformação para as amostras SULFITE e MADEIRA	86
Gráfico 38 Espectros de refletância na região do UV-Vis para as amostras NCC, NFC, EUC, NCC/MC/PG, NFC/MC/PG e EUC/MC: antes e após o envelhecimento acelerado	90
Gráfico 39 Espectros de refletância na região do UV-Vis para as amostras NCC/MC/PEG/Ti, NFC/MC/PEG/Ti e EUC/MC/Ti: antes e após o envelhecimento acelerado	90
Gráfico 40 Espectros de refletância na região do UV-Vis para as amostras NCC/TY/PG/Ba, NFC/TY/PG/Ba, EUC/TY/Ba, NCC/TY/PEG/Zn, NFC/TY/PEG/Zn e EUC/TY/Zn: antes e após o envelhecimento acelerado	90
Gráfico 41 Espectros UV-Vis para as amostras SULFITE e MADEIRA: antes e após o envelhecimento	91
Figura 1 Estrutura molecular da celulose.	13
Figura 2 Rede de ligações de hidrogênio nas cadeias de celulose.	13
Figura 3 Estrutura de fibras de polpa de madeira: macrofibras e microfibrilas	14
Figura 4 Regiões cristalinas e amorfas nas cadeias da celulose	15

Figura 5 Domínio cristalino da celulose	15
Figura 6 Imagem obtida por MET de NCCs	16
Figura 7 Imagem obtida por MET de NFCs	17
Figura 8 Representação esquemática de um compósito	19
Figura 9 Estrutura molecular de éteres de celulose	21
Figura 10 Representação esquemática de compósitos: tipos de reforço	22
Figura 11 Estrutura molecular do PG	23
Figura 12 Estrutura molecular do PEG 200	23
Figura 13 Estrutura da calcita	24
Figura 14 Estrutura do rutilo	25
Figura 15 Estrutura do ZnO	25
Figura 16 Estrutura do BaSO ₄	25
Figura 17 Esquema resumido do método de preparação dos compósitos com EUC	30
Figura 18 Esquema resumido do método de preparação dos nanocompósitos	30
Figura 19 Escalas qualitativas para os parâmetros de análise do aspecto visual das amostras	34
Figura 20 Escalas qualitativas para os parâmetros de análise do aspecto tátil das amostras	34
Figura 21 Representação esquemática da relação entre índice de refração e opacidade	44
Figura 22 Estrutura dos polimorfos da celulose I	57
Figura 23 Principais planos cristalográficos da celulose I	57
Figura 24 Imagem de MEV da superfície da amostra NCC/MC/PEG/Ti: antes e após o envelhecimento	92
Figura 25 Imagem de MEV da superfície da amostra NCC/MC/PEG/Ti: após o envelhecimento	92
Figura 26 Imagens de MEV da superfície da amostra NFC/MC/PEG/Ti: antes e após o envelhecimento	92
Figura 27 Imagens de MEV da superfície da amostra EUC/MC/Ti: antes e após o envelhecimento	93
Figura 28 Imagens de MEV da superfície da amostra SULFITE: antes e após o envelhecimento	93
Diagrama 1 Análise estatística do pH para as amostras: antes e após o envelhecimento artificial	52
Diagrama 2 Análise estatística dos resultados de Xc: antes e após o envelhecimento acelerado	62
Diagrama 3 Análise estatística dos resultados de ICT: antes e após o envelhecimento acelerado	68
Diagrama 4 Análise estatística dos resultados de ICE: antes e após o envelhecimento acelerado	69
Diagrama 5 Análise estatística dos resultados de ILH: antes e após o envelhecimento acelerado	72
Diagrama 6 Temperatura no evento de degradação	76
Diagrama 7 Massa residual	76
Diagrama 8 Distribuições dos valores encontrados para resistência máxima e limite de elasticidade	87
Diagrama 9 Análises estatísticas para os valores de deformação elástica máxima e deformação máxima	88
Diagrama 10 Análises estatísticas dos valores mensurados para resiliência e tenacidade	88
Fotografia 1 Sistema para ensaio de sorção de vapor de água	36
Fotografia 2 Aplicação de dispersão de NCC utilizando conta-gotas	38
Fotografia 3 Documentação das amostras antes do envelhecimento	40
Fotografia 4 Documentação das reintegrações com luz direta: frente e verso	96
Fotografia 5 Documentação das reintegrações com luz reversa	97
Fotografia 6 Documentação das reintegrações com estímulo no UV	98
Fotografia 7 Registro fotográfico das amostras após o envelhecimento	111

Lista de Tabelas

Tabela 1 Identificação das amostras de compósitos e nanocompósitos	32
Tabela 2 Umidades de equilíbrio para as soluções salinas utilizadas	37
Tabela 3 Parâmetros de integridade para as amostras antes do envelhecimento artificial	42
Tabela 4 Parâmetros de integridade para as amostras antes do envelhecimento artificial	43
Tabela 5 Parâmetros de opacidade aparente para as amostras	45
Tabela 6 Parâmetros de textura para as amostras	47
Tabela 7 Parâmetros de dobrabilidade para as amostras antes do envelhecimento artificial	50
Tabela 8 Parâmetros de dobrabilidade para as amostras após o envelhecimento artificial	50
Tabela 9 Parâmetro cristalográfico: índice de cristalinidade (Xc) para as amostras	61
Tabela 10 Índices de cristalinidade total (ICT), empírico (ICE) e intensidade das ligações de hidrogênio (ILH)	70
Tabela 11 Parâmetros de estabilidade térmica para as amostras estudadas	73
Tabela 12 Atividade de água e teor de umidade para as amostras	79
Tabela 13 Propriedades mecânicas para as amostras estudadas	84
Tabela 14 Volume das dispersões aplicadas nas reintegrações simuladas	94
Tabela 15 Gramatura para as amostras	112

Lista de Abreviaturas e Siglas

NCC	Nanocristais de Celulose
NFC	Nanofibrilas de Celulose
EUC	Fibras de Eucalipto
MC	Metilcelulose
TY	Tylose
PG	Propilenoglicol
PEG	Polietilenoglicol
EA	Envelhecimento Artificial
UR	Umidade Relativa
DRX	Difração de raios X
FT-IR	Espectroscopia de absorção no infravermelho
Xc	Índice de Cristalinidade relativo (DRX)
ICT	Índice de Cristalinidade Total (FT-IR)
ICE	Índice de Cristalinidade Empírico (FT-IR)
ILH	Intensidade de Ligações de Hidrogênio (FT-IR)
UV	Ultravioleta
Vis	Visível
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1	PROCEDIMENTOS CONVENCIONAIS DE CONSERVAÇÃO E RESTAURAÇÃO	4
2.1.1	<i>Restauração de Papel</i>	6
2.2	NANOTECNOLOGIAS APLICADAS À CONSERVAÇÃO E RESTAURAÇÃO	8
2.2.1	<i>Nanotecnologias para a Restauração de Papel</i>	11
2.3	NANOCRISTAIS DE CELULOSE	12
2.4	NANOFIBRILAS DE CELULOSE	17
2.5	COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS	19
2.5.1	<i>Matrizes</i>	21
2.5.2	<i>Fibras e nanopartículas de reforço</i>	22
2.5.3	<i>Plastificantes</i>	23
2.5.4	<i>Cargas</i>	23
2.5.5	<i>Pigmentos</i>	24
3	OBJETIVOS	26
3.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
4	METODOLOGIA	27
4.1	MATERIAIS	27
4.1.1	<i>Preparação de Carbonato de Cálcio Precipitado</i>	27
4.1.2	<i>Preparação de Fibras de Celulose Branqueadas</i>	28
4.1.3	<i>Preparação de Nanocristais de Celulose</i>	28
4.1.4	<i>Nanofibrilas de Celulose</i>	29
4.1.5	<i>Preparação de Compósitos de Fibras de Celulose</i>	29
4.1.6	<i>Preparação de Compósitos de Nanocristais de Celulose</i>	30
4.1.7	<i>Preparação de Compósitos de Nanofibrilas de Celulose</i>	31
4.1.8	<i>Identificação das Amostras</i>	32
4.2	MÉTODOS	32
4.2.1	<i>Ensaio de Envelhecimento Acelerado</i>	33
4.2.2	<i>Análises Preliminares</i>	33
4.2.3	<i>Mensuração de pH superficial</i>	34
4.2.4	<i>Difração de Raios X</i>	35
4.2.5	<i>Espectroscopia no Infravermelho por ATR</i>	35
4.2.6	<i>Análise Termogravimétrica</i>	36
4.2.7	<i>Isotermas de Sorção de Vapor de Água</i>	36
4.2.8	<i>Ensaio Mecânicos de Tração</i>	37
4.2.9	<i>Espectrofotometria na Região do Ultravioleta-Visível</i>	37

4.2.10	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	37
4.2.11	<i>Reintegração Simulada de Lacunas em Folhas de Papel Comercial</i>	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1	ANÁLISES PRELIMINARES	39
5.1.1	<i>Aspectos Visuais</i>	40
5.1.2	<i>Aspectos táteis</i>	46
5.2	PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DE ESTABILIDADE QUÍMICA	51
5.2.1	<i>pH</i>	51
5.2.2	<i>Índices de Cristalinidade</i>	55
5.2.3	<i>Estabilidade Térmica</i>	72
5.3	PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DE ESTABILIDADE FÍSICA	76
5.3.1	<i>Atividade de Água e Teor de Umidade</i>	77
5.3.2	<i>Isotermas de Sorção e Dessorção de Vapor de Água</i>	80
5.4	PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS	83
5.4.1	<i>Comportamento de Tensão versus Deformação</i>	83
5.5	PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES ÓPTICAS	88
5.5.1	<i>Refletância Difusa na Região do UV-Vis</i>	88
5.6	PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DA SUPERFÍCIE DOS COMPÓSITOS	91
5.6.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	91
5.7	PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DA APLICABILIDADE DOS COMPÓSITOS	94
6	CONCLUSÃO	99
7	REFERÊNCIAS	101
	APÊNDICE 1: MATERIAL SUPLEMENTAR	111
	APÊNDICE 2: PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	113

1 INTRODUÇÃO

A interdisciplinaridade, como ampla proposta metodológica, fundamenta-se em questões pertinentes às interfaces existentes entre teoria e prática, conhecimentos científicos e empíricos. Em consonância, a interdisciplinaridade deriva da concomitante apuração de ideias, abordagens, teorias, conceitos, métodos e comparações relevantes para o delineamento de interações entre diferentes campos ou disciplinas (Graff, 2015).

A conservação e restauração de bens culturais, compreendendo a sistematização de atividades práticas pautadas em métodos científicos apropriados, configura-se como um âmbito de investigações inexoravelmente interdisciplinar. De fato, no que tange à preservação e estudo do patrimônio artístico, histórico e cultural, existe uma forte inter-relação entre ciências e tecnologias, não apenas vinculadas às ferramentas de análise de obras de arte e monumentos, como também à implementação de inovações metodológicas associadas à conservação desses bens (P. Baglioni, Chelazzi, & Giorgi, 2015; Rogerio-Candalera, 2014). Dessa maneira, estabelecem-se interfaces entre múltiplas disciplinas como Química, Física, Microbiologia, Climatologia, História, História da Arte, Biblioteconomia, Arquivologia, Arqueologia, Ciência de Materiais, dentre outras.

Circunscrevendo as discussões à dimensão material e à integridade física dos objetos que constituem o patrimônio cultural, deve-se conferir notável importância às ciências naturais, especialmente à Química (Figueiredo Junior, 2012). Afinal, considerando-se a vasta gama de objetos imbuídos de valor cultural, artístico e histórico¹ que está armazenada em instituições relacionadas à salvaguarda patrimonial, consideram-se também os diversos tipos de materiais que os constituem, sendo os mesmos orgânicos ou inorgânicos, naturais ou sintéticos (Stuart, 2007). A Química pode ser vislumbrada, portanto, como uma ferramenta científica cujo auxílio é fundamental para a execução de intervenções efetivas no complexo âmbito interdisciplinar da preservação de bens culturais.

Essas interfaces existentes entre Química e Conservação-Restauração se relacionam a variadas propostas e atividades, tais quais: a autenticação, datação ou valoração de obras de arte; a identificação de constituintes e técnicas construtivas; a avaliação do estado de conservação e dos mecanismos através dos quais reações de deterioração se processam; o monitoramento sistemático do estado de conservação dos bens considerados; o monitoramento do estado de conservação de acervos ou coleções ao longo de períodos de armazenamento e exposição; a

¹ Dentre esses objetos podem ser elencados artefatos como: pinturas em tela, papel ou madeira, cerâmicas, têxteis, esculturas em madeira ou metal, livros raros, documentos, peças arqueológicas, obras em plástico, e inúmeros outros.

verificação da compatibilidade existente entre materiais de restauração e artefatos restaurados; o monitoramento de intervenções convencionais de restauro; e, finalmente, o desenvolvimento de novos materiais e tecnologias aplicáveis em processos de conservação e restauração, bem como o estudo extensivo do comportamento e da compatibilidade dessas inovações frente aos materiais e técnicas tradicionalmente empregados em bens culturais (Herrera Quintero, 2009; Sandu & Sandu, 2013).

Em síntese, a abordagem interdisciplinar supracitada é primordial, pois permite a execução de um efetivo diagnóstico acerca dos materiais que constituem os artefatos artísticos e históricos, especialmente através de ferramentas advindas da Química Analítica. É possível identificar as composições e propriedades físico-químicas, assim como os processos de deterioração aos quais as obras estão suscetíveis e a eficácia das intervenções de restauro que podem ser executadas. Acerca desses procedimentos de restauração, por conseguinte, a Química de Materiais e a Físico-Química, especialmente quando vinculadas ao campo das Nanociências, proporcionam contribuições relevantes no que concerne à obtenção de novos materiais e tecnologias que sejam efetivos, compatíveis, duráveis e garantam a permanência dos bens culturais tratados (P. Baglioni et al., 2015; P. Baglioni, Giorgi, & Chelazzi, 2012; P. Baglioni & Giorgi, 2006; Barone & Lattanzi, 2015).

Nas últimas décadas, o desenvolvimento de nanotecnologias viavelmente aplicáveis no âmbito da Conservação-Restauração tem se apresentado como um proeminente campo de investigações (P. Baglioni et al., 2015). Em virtude de suas vantagens econômicas, sua disponibilidade e suas singulares propriedades funcionais e estruturais (Barone & Lattanzi, 2015), tais quais aprimoradas propriedades químicas e elevada área superficial, inúmeros nanomateriais têm sido estudados e utilizados para diversas aplicações. Dentre suas diversas funcionalidades são destacáveis o emprego de surfactantes e emulsões nanoestruturados utilizáveis em rotinas de limpeza de camadas pictóricas de pinturas e esculturas (P. Baglioni et al., 2012; Giorgi et al., 2002) e a introdução de nanopartículas de hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 , em rotinas de desacidificação de papel (Giorgi, Dei, Ceccato, Schettino, & Baglioni, 2002).

Em uma circunscrição mais delimitada, pode-se afirmar que bens culturais cujo suporte é o papel são usualmente apontados como aqueles numérica e proporcionalmente mais preponderantes dentre os objetos do patrimônio. Incluem-se, nessa categoria, inumeráveis artefatos como obras de arte (pinturas, desenhos, gravuras, impressões, e aquarelas), livros raros, documentos, manuscritos, fotografias e mapas. Estima-se que, apenas em instituições de salvaguarda como bibliotecas e arquivos, estejam armazenados aproximadamente 2,5 milhões de quilômetros de obras em papel (Vohrer, Trick, Bernhardt, Oehr, & Brunner, 2001). Dessa forma,

a preservação desse ubíquo suporte é exacerbadamente necessária e o desenvolvimento de novos nanomateriais aplicáveis em tratamentos de conservação e restauração de papel tem angariado um crescente número de estudos.

Considerando-se que uma das patologias mais recorrentemente encontradas em obras de arte e documentos em papel é o aparecimento de lacunas, áreas de perda de suporte, reconhece-se que a restauração desses danos é fundamental, não apenas para a proteção da apresentação estética, mas também para evitar a fragmentação estrutural do artefato cultural e, assim, garantir a sua integridade física. A motivação na qual o desenrolar do presente trabalho está fundado é, assim, a demanda por um novo material dotado de elevada estabilidade química e física, adequadas propriedades mecânicas e ópticas, cuja efetividade seja superior àquela verificada em materiais convencionalmente aplicados durante rotinas de reintegração de lacunas e faltantes em papel. Dessa maneira, o trabalho apresentado nesta dissertação de mestrado versa acerca da preparação, avaliação e aplicação, em procedimentos de restauração, de compósitos elaborados com diferentes formulações contendo nanocristais de celulose (NCCs) e, analogamente, nanofibrilas de celulose (NFCs).

2 REVISÃO DE LITERATURA

Serão considerados os estados da arte dos seguintes assuntos centrais, os quais serão pertinentes ao presente estudo e mostrar-se-ão intercorrelacionados durante a execução do trabalho:

- A fundamentação técnico-científica dos procedimentos tradicionais de conservação e restauração de bens culturais, nomeadamente documentos e obras de arte sobre papel;
- As pesquisas, desenvolvimentos e aplicações de nanotecnologias em procedimentos de restauração;
- Os nanocristais de celulose (NCCs), sua estrutura, obtenção, propriedades, potencialidades e algumas aplicações;
- As nanofibrilas de celulose (NFCs), sua estrutura, obtenção, propriedades, potencialidades e algumas aplicações;
- Os compósitos e nanocompósitos, conceitos pertinentes e especificidades.

2.1 PROCEDIMENTOS CONVENCIONAIS DE CONSERVAÇÃO E RESTAURAÇÃO

Obras de arte, monumentos históricos e, em uma circunscrição mais geral, artefatos patrimoniais usualmente são classificados como relevantes para a humanidade e angariam a atenção coletiva devido, especialmente, ao valor sociocultural do qual são dotados (M. Mendes & Baptista, 2005). A preservação de tais bens culturais, no entanto, apenas recentemente começou a ser tratada de maneira sistemática.

Cunha (2005) afirma que a necessidade de preservar bens culturais emergiu no século XVIII, no contexto do Iluminismo, enquanto também despontava o anseio por proteger os documentos materiais que versavam sobre o desenvolvimento da produção e do pensamento humanos. Neste sentido, pode-se apontar que essa preocupação atingiu ainda maior protagonismo no século XIX, quando se tornou premente a imprescindibilidade de estabelecer uma compensação para o desenvolvimento industrial desordenado então vigente. Principalmente haja vista o fato de que, em muitas ocasiões, o progresso econômico era obtido à guisa da destruição do legado cultural de regiões e populações inteiras. O teórico da arquitetura francesa Eugène Emmanuel Viollet-le-Duc (1814-1879), inserido nessa conjuntura, estabeleceu algumas diretrizes basilares para a preservação (Cunha, 2005). Conceitualmente, Viollet-le-Duc define a restauração como a atividade por meio da qual um monumento é restabelecido em um estado completo, mesmo que esse estado de integridade total nunca tenha de fato existido. Ou seja, em sua concepção, restaurar é mais do que manter, reparar ou refazer uma obra ou edifício (Viollet-

le-Duc, 2006). O italiano Camillo Boito (1836-1914), por sua vez, evidenciou a importância da execução de restaurações conscienciosas, que não levassem à falsificação e à mentira, considerando a justificativa histórica e o valor documental de que estão imbuídas inclusive as intervenções de restauro (Boito, 2008).

Tomando-se noções mais recentes, como a de Cesare Brandi (1906-1988), renomado teórico da restauração, pode-se definir a restauração como a operação técnica cujos objetivos basilares são prolongar a durabilidade de um bem cultural e, concomitantemente, retardar e minimizar os processos de deterioração aos quais estão suscetíveis os materiais que o constituem (Brandi, 2004). Em uma abordagem ainda mais elucidativa, pode-se descrever o restauro como a intervenção crítica através da qual o texto autêntico do patrimônio é reconstituído em suas instâncias histórica e estética (Carbonara, 2004). Ou seja, essa atividade deve ser criteriosamente executada sobre a consistência material da obra de arte, privilegiando a autenticidade e salvaguardando a fruição do objeto artístico/histórico em sua totalidade.

Contemporaneamente, a preservação - pautada em procedimentos de conservação e restauração - tem se configurado mais como uma atividade científica do que como uma ação intuitiva (M. Mendes & Baptista, 2005).

Além dos procedimentos de conservação, associados aos âmbitos químico, físico, biológico, ambiental, etc., cujo intuito primordial é manter o objeto em seu estado atual, impedindo que o mesmo continue a deteriorar-se, a restauração integra os aspectos e valores históricos, artísticos e estéticos do bem cultural, prezando pelo respeito à sua autenticidade. Para tanto, lança-se mão de aparato técnico-científico adequado (Brandi, 2004).

Os principais procedimentos de conservação-restauração, correntemente empregados, podem ser elencados através dos seguintes conceitos fundamentais:

- Diagnóstico, que compreende o conhecimento preliminar dos materiais constitutivos do bem cultural a ser salvaguardado, a avaliação de seu grau de deterioração e estado de conservação e a definição da proposta de tratamentos a serem executados (Barone & Lattanzi, 2015; Figueiredo Junior, 2012; Froner & Souza, 2008);

- Higienização, ou limpeza, que envolve a remoção mecânica de particulados e sujidades e, também, a remoção mecânica e/ou química de camadas de vernizes inapropriados ou repinturas imprudentemente executadas (Bomford & Leonard, 2004);

- Reintegração, que compreende a adição de informações às zonas lacunares² de uma obra (Figueiredo Junior, 2012), restabelecendo a sua integridade e assegurando a sua fruição estética;

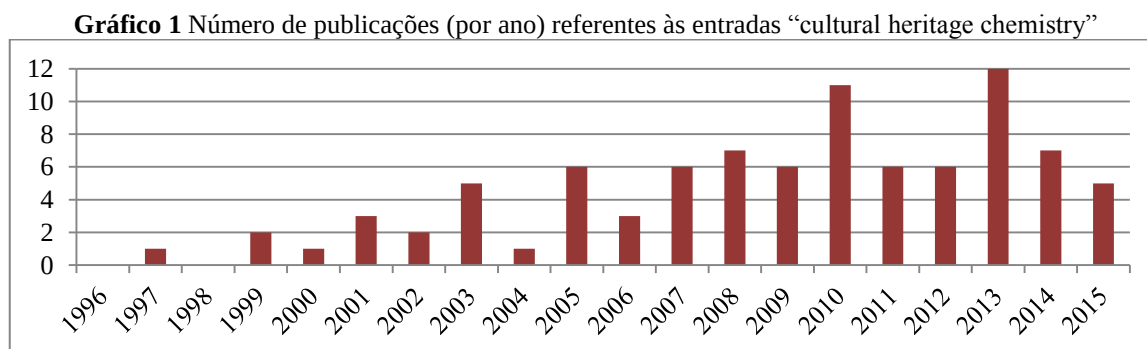
² Brandi (2004) aponta a lacuna como uma interrupção formal indevida à percepção da essência de uma obra de arte.

- Consolidação, que é definida como a aplicação ou regeneração de materiais consolidantes em um artefato, a fim de aperfeiçoar a coesão de sua consistência física (Rodgers, 1988);

- Proteção, que consiste na utilização de materiais que garantam a conservação e durabilidade do bem cultural restaurado, bem como a implementação de políticas de conservação preventiva, que assegurem adequados manuseio e armazenagem (Froner & Souza, 2008; Teixeira & Ghizoni, 2012).

Ademais, Froner et al. (2008) ressaltam a relevância da distinguibilidade da intervenção frente aos materiais originalmente presentes em uma obra, bem como versam acerca da importância da reversibilidade, estabilidade e compatibilidade dos tratamentos e materiais de restauração empregados.

Inerentemente interdisciplinares, essas metodologias se embasam muito na Química e nos recursos científicos por ela disponibilizados. Por meio de pesquisas estatísticas realizadas através de ferramenta de busca disponibilizada pela base de dados Web of Science³, foi possível distinguir a existência de uma relativa continuidade numérica, ao longo dos últimos vinte anos, no contingente de produções científicas nas quais são exploradas as interfaces entre a Química e o patrimônio cultural, como evidenciado no Gráfico 1, representativo do cruzamento das palavras-chave “cultural heritage” e “chemistry”.



Fonte: Elaborado pela autora com dados extraídos da base Web of ScienceTM.

2.1.1 Restauração de Papel

Salvador Muñoz Viñas (2010) afirma que a conservação e restauração de obras gráficas, livros e documentos é uma das especialidades mais extensivamente exploradas no âmbito da preservação de bens culturais, especialmente devido ao gigantesco e valioso contingente de obras

³ Web of Science: <https://www.webofknowledge.com> Acesso realizado em 12 de novembro de 2016. Ferramenta utilizada: Citation Report.

em papel pertencentes ao Patrimônio Cultural. Dentro da classe dos bens culturais cujo suporte é o papel, diversos e distintos materiais são abarcados: textos impressos, manuscritos, plantas arquitetônicas, mapas, aquarelas, pinturas em guache ou têmperas, gravuras, selos postais, cartazes, desenhos em grafite, tinta, carvão, pastel, ceras, giz, lápis de cor, entre outros (Viñas, 2010).

O papel pode ser definido como o ubíquo produto obtido através da justaposição aleatória de fibras vegetais. Os fundamentos para a obtenção desse suporte compreendem dois processos essenciais: a preparação da polpa de papel, quando as fibras celulósicas maceradas são dispersas em meio aquoso, junto a aditivos como cargas e pigmentos, e a formação do papel, quando a suspensão de fibras é filtrada através de um molde ou tela e então seca em forma laminar (Dard, 1978; Viñas, 2010).

As deteriorações que acometem acervos em papel, por conseguinte, podem estar correlacionadas a aspectos intrínsecos, especialmente associados ao decaimento da celulose (o principal componente do papel), ou a causas extrínsecas (Teixeira & Ghizoni, 2012).

Figueiredo Junior (2012) aponta que, nas regiões amorfas da celulose, em virtude do empacotamento desigual e espaçado das cadeias poliméricas, são armazenados diversos reagentes químicos instáveis, advindos de colas, tintas, corantes, resíduos de tratamentos químicos de branqueamento e polpamento, bem como materiais residuais oriundos da própria matéria-prima vegetal (lignina, por exemplo). Haja vista a sua deterioração prioritária, a presença de áreas amorfas pode ser vislumbrada como uma causa de deterioração inerente à celulose e, por consequência, ao papel.

Dentre os fatores externos que acarretam danos ao papel, por sua vez, é possível elencar agentes ambientais (como poluentes, umidade relativa (UR) e temperatura de armazenamento incorretas e incidência excessiva de radiação ultravioleta e visível), agentes biológicos (como roedores, micro-organismos e insetos xilófagos) e ação antrópica (manuseio ou acondicionamento inadequados).

Como consequências da ação de tais agentes de deterioração, podem ser verificadas alterações químicas, físicas e estéticas no papel, macroscopicamente observadas através das seguintes patologias: aparecimento de manchas (devido a particulados, poeiras ou sujidades, bem como à umidade excessiva ou à contaminação por micro-organismos), amarelecimento (devido à formação de grupos cromóforos na estrutura da celulose, em decorrência de sua foto-oxidação), deformação (inchamento das fibras em virtude de sua sujeição a elevados índices de UR), perda de flexibilidade (devido a baixos índices de UR), rupturas (decorrentes de ação mecânica e manuseio inadequado) ou surgimento de áreas de perda de suporte (acarretado por inúmeros

motivos, como ação antrópica, desgaste natural, ataque de animais bibliógrafos ou presença de tintas ferrogálicas, as quais alteram substancialmente a estrutura química do papel).

Crespo et al. (1985) e Viñas (2010) propõem uma sistematização das operações de restauração de papel em alguns procedimentos recorrentes: limpeza ou higienização (a remoção mecânica de sujidades ou a solubilização de camadas, com o uso de solventes), desacidificação (adição de compostos alcalinos, para neutralizar as espécies ácidas presentes no papel), reintegração de suporte (adição ou formação de papel em áreas de perda), reforço ou consolidação (utilização de adesivos para incrementar a coesão de suportes fragilizados e/ou fragmentados), planificação do suporte, reintegração cromática de elementos sustentados e pictóricos (restauração de lacunas de informação, visando à apresentação estética), e conservação preventiva (utilização de materiais de restauração estáveis e compatíveis, confecção de embalagens adequadas e proposição de projetos de armazenamento e salvaguarda).

Circunscrevendo as discussões às operações de reintegração, usualmente empregadas quando o papel apresenta perdas, pode-se afirmar que a integridade do objeto é restaurada através do preenchimento de áreas faltantes com remendos de papel ajustados ao perímetro das lacunas. Além de sua relevância estética, esse procedimento é fundamental, pois propicia a interrupção do crescimento da fragmentação nas regiões lacunares, minimizando futuros danos e assegurando a conservação do bem cultural tratado (Blunn & Petherbridge, 1976; Crespo & Viñas, 1985; Futernick & Evans, 1987; ICOM-CC Graphic Document Working Group, 2013; Kihara, 1999; Montanari & Pinzari, 2009; Viñas, 2010).

O método tradicional de reintegração manual pode ser pautado na adição de papel à região lacunar ou na formação de papel na área de perda (Crespo & Viñas, 1985; Viñas, 2010). A formação de papel se efetiva mediante a inserção, auxiliada por conta-gotas, espátula ou seringa, de polpa de papel à lacuna. A pasta celulósica é aplicada e, após a evaporação do solvente (água), obtém-se o preenchimento da zona faltante através da constituição do novo compósito (papel). Aproximações cromáticas entre o papel reintegrado e o papel da reintegração são alcançadas por meio da utilização de pigmentos.

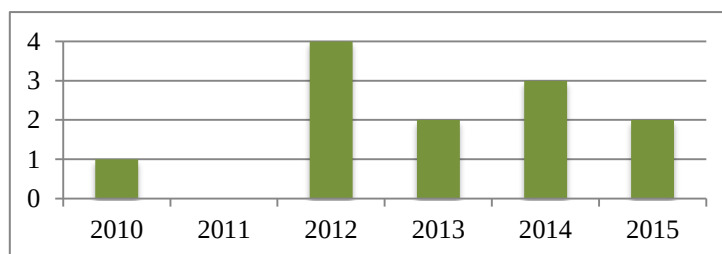
2.2 NANOTECNOLOGIAS APLICADAS À CONSERVAÇÃO E RESTAURAÇÃO

Conservadores e cientistas da conservação se empenham para alcançar soluções efetivas para minimizar danos decorrentes da ação da luz, temperatura, umidade relativa e contaminação por micro-organismos, além da deterioração química e física e da ação antrópica, devido ao inadequado armazenamento e manuseio de artefatos. Baglioni et al. (2015) ressalta a importância

da compatibilidade entre os produtos de restauração empregados e os bens culturais tratados, de maneira a garantir a durabilidade das intervenções e evitar que as mesmas apresentem desvantagens e sejam prejudiciais à integridade do patrimônio. Nesse sentido, a ciência dos materiais, especialmente nas circunscrições da nanociência e da ciência de coloides, proporciona contribuições fundamentais para o aperfeiçoamento de procedimentos de conservação e restauração, corroborando para o aumento de sua eficácia, confiabilidade e durabilidade (P. Baglioni, Chelazzi, Giorgi, & Poggi, 2013; P. Baglioni & Giorgi, 2006).

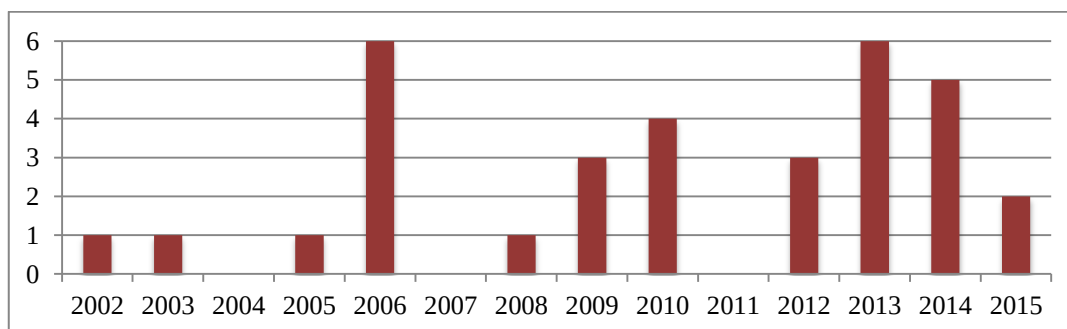
Estatisticamente, o contingente de publicações científicas pertinentes ao âmbito em interface com a conservação-restauração ainda é incipiente. Não obstante, contribuições relevantes têm sido veiculadas, como explicitado através dos resultados obtidos por meio da pesquisa realizada na plataforma Web of Science™ utilizando o cruzamento das palavras-chaves “cultural heritage” e “nanoscience”, “nanotechnology” ou “nanomaterials”. Dentre as produções bibliográficas cujo tema associa o patrimônio cultural à nanociência (Gráfico 2), nos últimos cinco anos foram publicados 12 artigos, os quais foram citados por outras fontes 120 vezes. As publicações nas quais o patrimônio cultural está correlacionado à nanotecnologia (Gráfico 3) e a nanomateriais (Gráfico 4), por sua vez, somam 33 artigos cada, tendo sido citadas 320 e 391 vezes, respectivamente.

Gráfico 2 Número de publicações (por ano) referentes às entradas “cultural heritage nanoscience”

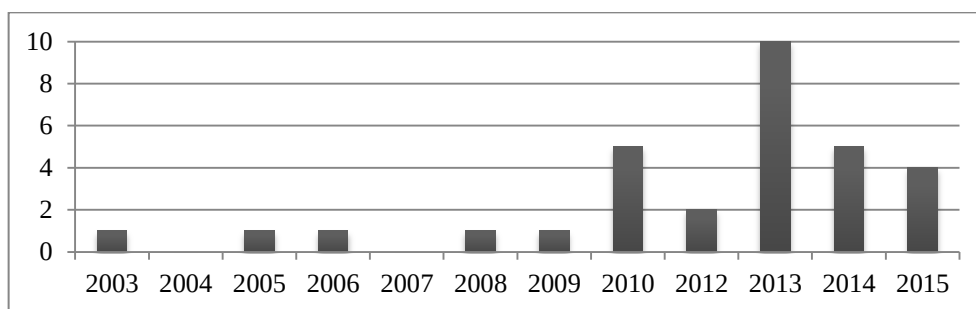


Fonte: Elaborado pela autora com dados extraídos da base Web of Science™.

Gráfico 3 Número de publicações (por ano) referentes às entradas “cultural heritage nanotechnology”



Fonte: Elaborado pela autora com dados extraídos da base Web of Science™.

Gráfico 4 Número de publicações (por ano) referentes às entradas “cultural heritage nanomaterials”

Fonte: Elaborado pela autora com dados extraídos da base Web of Science™.

No que tange aos principais objetivos atrelados à obtenção de nanomateriais para aplicações em bens culturais, pode-se indicar a preparação de produtos mais cristalinos do que amorfos, com menor heterogeneidade de dimensões e formatos, além de superior pureza e estabilidade. Visando a adoção de soluções alternativas para a realização de intervenções de conservação e restauração, essas nanotecnologias têm sido extensivamente estudadas (M. Baglioni, Giorgi, Berti, & Baglioni, 2012; P. Baglioni et al., 2015, 2012; P. Baglioni & Giorgi, 2006; GÓMEZ-VILLALBA, LÓPEZ-ARCE, FORT, & ÁLVAREZ, 2010; Ion, Doncea, & Ion, 2011). Uma ampla gama de novos nanomateriais, assim, tem sido desenvolvida para aperfeiçoar tratamentos e incrementar a sua qualidade. Dentre as principais inovações, é possível destacar as nanopartículas e os fluidos e géis nanoestruturados.

Baglioni e Giorgi (2006) também afirmam que nanodispersões, soluções micelares, géis e nanoemulsões são eficientes artifícios para restaurar e preservar obras através da associação das principais características e propriedades de sistemas duros e macios, permitindo a elaboração de sistemas materiais especificamente talhados para evitar os processos de deterioração aos quais o objeto restaurado pode estar sujeito.

Nanopartículas são recorrentemente aplicadas para a consolidação de pinturas murais, mármore e argamassas (P. Baglioni et al., 2013; GÓMEZ-VILLALBA et al., 2010), e para a desacidificação de telas de pinturas, papel e objetos em madeira (P. Baglioni et al., 2013, 2012; Giorgi et al., 2002). Alguns exemplos incluem o emprego de nanosistemas baseados em Ca(OH)_2 e ZnO para a consolidação e proteção antifúngica de pedras calcárias de baixa porosidade (Gómez-Ortíz et al., 2013); o uso de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) dispersas em matrizes poliméricas para o revestimento hidrofóbico e consolidação de monumentos em mármore e calcário (La Russa et al., 2012); a utilização de nanopartículas de Ca(OH)_2 e hidróxido de magnésio (Mg(OH)_2) para a desacidificação de madeira, papel e têxteis;

e, finalmente, a aplicação de nanocristais de celulose e plastificantes para a consolidação de objetos arqueológicos em madeira (Christensen, Kutzke, & Hansen, 2012).

Dois processos fundamentais são usualmente empregados para a preparação das supracitadas nanopartículas: a decomposição de estruturas sólidas em estruturas menores e a síntese controlada das nanopartículas (processo *bottom-up*) (P. Baglioni & Giorgi, 2006).

Quanto aos nanofluidos e emulsões, a investigação pertinente a agentes de limpeza inovadores e inteligentes figura entre as mais relevantes problemáticas da ciência da conservação contemporânea (M. Baglioni et al., 2012). Para tanto, são preparados micelas, nanoemulsões, fluidos complexos e géis responsivos, capazes de interagir com camadas de vernizes, revestimentos e repinturas, limpando-as ou removendo-as (M. Baglioni et al., 2010, 2012).

2.2.1 Nanotecnologias para a Restauração de Papel

O envelhecimento da celulose, o principal constituinte do papel, deve-se essencialmente à despolimerização das cadeias celulósicas (P. Baglioni et al., 2012). Os hidróxidos ou carbonatos, assim, são amplamente utilizados em processos de desacidificação. Partículas alcalinas em nanoescala, aplicadas por meio de dispersões não-aquosas, são muito eficientes para a preservação de materiais celulósicos, cuja deterioração por despolimerização é catalisada pela presença de espécies ácidas. Nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ são compatíveis com esses suportes, possuem superior penetrabilidade e, devido a sua elevada área superficial específica, neutralizam amplamente a acidez do papel (P. Baglioni et al., 2013; P. Baglioni & Giorgi, 2006; Giorgi et al., 2002).

Nanopartículas ainda figuram como importantes artifícios para a conservação e o restauro de papel em outras distintas circunstâncias. O emprego de materiais nanoestruturados associados a extratos naturais pode ser efetivado para a remediação da biodeterioração (Fierascu, Dima, Ion, & Fierascu, 2013). Mistura contendo nanopartículas de óxido de zinco (2% m/m) é usada para o revestimento de pinturas a óleo sobre papel, propiciando proteção contra ataque microbiológico, acumulação de sujidades e envelhecimento por foto-oxidação (El-Feky, Hassan, Fadel, & Hassan, 2014). Suspensões de nanopartículas de hidroxiapatita são aplicadas para a consolidação do suporte celulósico. As nanoestruturas penetram no emaranhado de fibras e aderem-se a elas, de maneira a recobrir as áreas danificadas e consolidá-las sem, contudo, atrapalhar a leitura das informações presentes na obra (Ion et al., 2011).

Em referência ao procedimento de higienização e à utilização de nanoemulsões, por sua vez, Mazzuca et al. (2014) afirmam que a remoção de resíduos de adesivos oxidados na superfície de obras sobre papel é de suma importância para a manutenção da integridade desses

objetos ao longo dos demais processos de restauração. Limpezas aquosas configuram as mais tradicionalmente empregadas, no entanto, podem acarretar danos ao bem tratado. Dessa maneira, é bastante profícua a utilização de apropriados hidrogéis imbuídos de enzimas específicas para a degradação dos adesivos a serem removidos, de modo a propiciar uma limpeza química controlada (Mazzuca, Micheli, Cervelli, et al., 2014; Mazzuca, Micheli, Marini, et al., 2014).

Finalmente, no que concerne à reintegração de lacunas em papel, pode-se afirmar que o método convencional, com a utilização de polpa de celulose com conteúdo cristalino e amorfo, não apresenta expressiva durabilidade ou estabilidade. Dessa forma, o uso de nanoestruturas para reintegrar perdas de papel, ainda em estágio de introdução, é promissor para otimizar essa imprescindível operação de restauro, incrementando as suas propriedades mecânicas e tornando a intervenção mais durável. As primeiras aplicações se referem ao uso de celulose bacteriana (BC), proveniente da *Acetobacter xylinum*, como reforço para o material de enxerto tradicional (Smirnova, Lotsmanova, Khripunov, & Tkachenko, 2011), assim como ao emprego de extratos de celulose bacteriana, oriundos da *Gluconacetobacter sucrofermentans*, aplicados diretamente sobre a superfície do papel tratado (Santos et al., 2015; Santos, Carbajo, & Villar, 2013).

2.3 NANOCRISTAIS DE CELULOSE

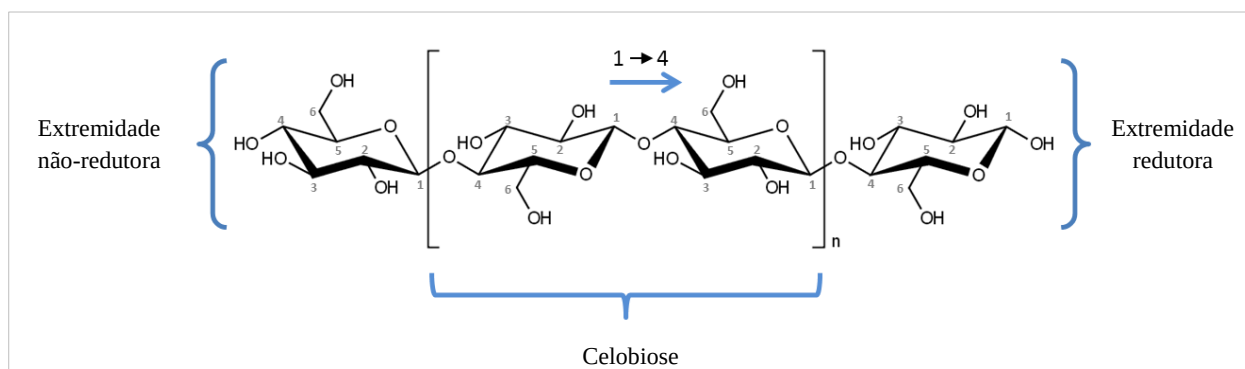
A celulose foi inicialmente identificada por Anselme Payen, em 1838. O químico francês a descreveu como o material sólido, resistente e fibroso, o qual remanesce após a sujeição de tecidos vegetais a sucessivos tratamentos ácidos e básicos (Brown & Saxena, 2007). Esse homopolissacarídeo linear é considerado a fonte de biomassa mais abundantemente encontrada na biosfera (Habibi, Lucia, & Rojas, 2010). Como apontado pela Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO), a produção global de fibras de celulose é estimada em aproximadamente 75 bilhões de toneladas por ano (French et al., 2003).

Constituída por anéis β -1,4-anidro-D-glicopirranose (Lavoine, Desloges, Dufresne, & Bras, 2012), a celulose possui estrutura polimérica característica. Cada monômero adota conformação em cadeira ${}^4C_1$, de menor energia livre, e possui três grupos hidroxila em posição equatorial, no plano dos quatro átomos de carbono centrais, enquanto os átomos de hidrogênio estão em posição axial (Habibi et al., 2010), como demonstrado na Figura 1. Através de reações de polimerização por condensação, ligações glicosídicas são estabelecidas entre cada monômero. A ligação glicosídica 1 $\rightarrow$ 4 é formada por meio de um átomo de oxigênio covalentemente ligado, de maneira alternada, ao carbono 1 e ao carbono 4 de anéis consecutivos (Moon, Martini, Nairn, Simonsen, & Youngblood, 2011). A celobiose, a estrutura química mínima da celulose, é o dímero relativo à unidade repetitiva desse polímero, como explicitado na Figura 1, na qual n se

refere à expressão $(GP/2)-2$. O grau de polimerização (GP), o número de unidades de glicose na celulose, pode alcançar valores na ordem de 15000. As extremidades desse polissacarídeo são assimétricas: a extremidade redutora (*reducing end*) contém funcionalidade redutora, o produto de um álcool e um aldeído (ou seja, um hemiacetal), e a extremidade não redutora contém dois grupos hidroxila pendentes.

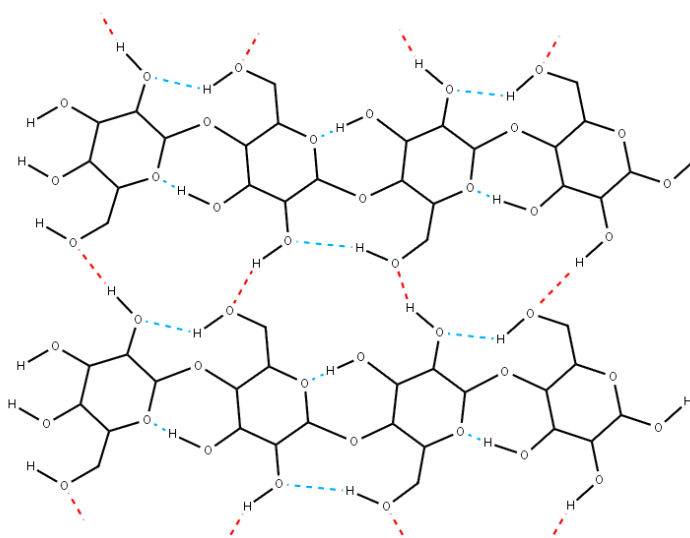
A estabilização da estrutura polimérica supramolecular da celulose em cadeias lineares é alcançada essencialmente devido às efetivas interações intra e intermoleculares existentes entre hidroxilas e átomos de oxigênio (Habibi et al., 2010; Moon et al., 2011). A abundância de grupos hidroxilas, assim como o intenso sistema de ligações de hidrogênio (intra e intermoleculares), como mostrado na Figura 2, corroboram para as mais relevantes propriedades da celulose, como seu caráter hidrofílico, sua estrutura microfibrilar multi-escalar, sua enorme natureza coesiva (a qual assegura a unicidade das fibras, sua insolubilidade em água e a verificação de temperatura de transição vítrea superior à temperatura de degradação) e sua organização hierárquica em regiões cristalinas e amorfas (Habibi et al., 2010; Lavoine et al., 2012; Moon et al., 2011).

Figura 1 Estrutura molecular da celulose.



A seta indica a direcionalidade da ligação glicosídica 1-4 entre os anéis glicopiranosose.
Fonte: Elaborado pela autora.

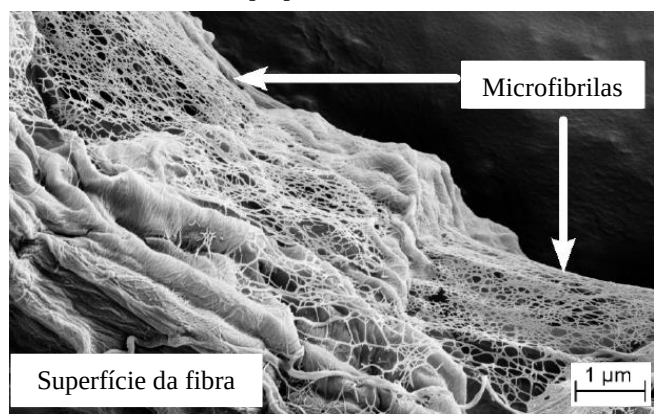
Figura 2 Rede de ligações de hidrogênio nas cadeias de celulose.



Legenda: linhas pontilhadas vermelhas representam as ligações de hidrogênio intermoleculares, enquanto as linhas azuis se referem às interações intramoleculares.
Fonte: Elaborado pela autora.

Chinga-Carrasco (2011) estudou extensivamente a hierarquia multi-escalar da celulose, principalmente por meio de microscopias eletrônicas. A partir da análise de imagens computadorizadas, o pesquisador pode identificar e mostrar os aspectos morfológicos da fibra celulósica, os quais já haviam sido previamente reportados por Meyer (1962). De acordo com ambos os autores, os componentes da fibra são, sucessivamente, a molécula de celulose, a fibrila elementar, a microfibrila e, finalmente, a macrofibra (Figura 3).

Figura 3 Estrutura de fibras de polpa de madeira: macrofibra e microfibrilas



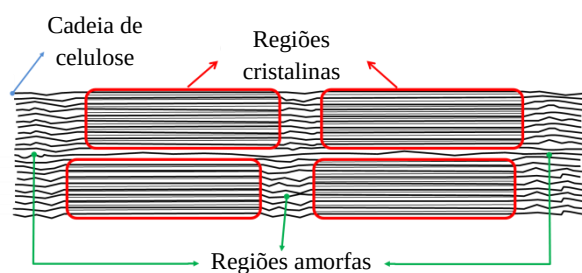
Fonte: Adaptado de (Gary Chinga-Carrasco, 2011).

A microfibrila de celulose é o componente estrutural básico da celulose, formado durante a biossíntese desse polímero. Cada microfibrila pode ser vislumbrada como uma associação de cristais de celulose, ligadas ao longo do eixo das microfibrilas por domínios amorfs desordenados (Siqueira, Bras, & Dufresne, 2010). Dessa maneira, é possível afirmar que tal estrutura apresenta duas diferentes zonas: os domínios cristalinos e as regiões amorfas. De fato, estudos por espectroscopia no infravermelho e difração de raios-X acerca da organização da celulose em plantas demonstraram que a maior parte da estrutura da celulose é constituída por cristalitos intercalados por regiões amorfas de baixo grau de ordem (Daniel, 1985). A celulose nativa, nomeadamente *celulose I*, é a celulose cristalina. A partir de dados cristalográficos, pode-se inferir que esse polimorfo provavelmente é composto por cadeias paralelas (Sugiyama, Persson, & Chanzy, 1991). A *celulose II*, ou celulose regenerada, obtida através da precipitação desse polímero em soluções (geralmente alcalinas) (Daniel, 1985), por sua vez, é descrita como antiparalela (Sugiyama et al., 1991). A celulose II possui uma ligação de hidrogênio adicional por anel glicopiranosose, o que torna esse polimorfo mais termodinamicamente estável do que a celulose I (Saxena & Brown, 2005). Não obstante, a celulose nativa, extraída através de tratamentos tradicionais de branqueamento de fibras lignocelulósicas, é a responsável pelas

aprimoradas propriedades mecânicas associadas a este material, em virtude do seu elevado módulo de elasticidade e cristalinidade (Siqueira et al., 2010).

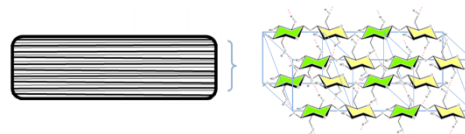
No que concerne à obtenção de nanocristais de celulose (NCCs), Habibi et al. (2010) e Moon et al. (2011) apontam que tal processo pode ser explicado em virtude da existência de regiões cristalinas, nas quais as cadeias de celulose estão altamente organizadas, e de regiões amorfas, as quais apresentam desarranjos e falhas no alinhamento das cadeias (Figura 4). Os domínios cristalinos, mais regulares e ordenados (Figura 5), mantêm-se intactos e podem ser eficientemente extraídos através da hidrólise ácida de fibras celulósicas. As zonas amorfas, nas quais existem defeitos e espaços intersticiais, por outro lado, são mais suscetíveis e acessíveis ao ataque ácido e, por isso, são cineticamente favoráveis à hidrólise, sendo, por conseguinte, facilmente degradadas e eliminadas (Habibi et al., 2010; Moon et al., 2011).

Figura 4 Regiões cristalinas e amorfas nas cadeias da celulose



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 5 Domínio cristalino da celulose



Fonte: Elaborado pela autora.

Os NCCs foram reportados pela primeira vez na década de 1950, por Rånby (1949, 1950, 1951), que descreveu o processo de obtenção de suspensões coloidais de celulose através da degradação controlada de fibras por meio da sua catálise ácida com ácido sulfúrico (Habibi et al., 2010). Mukherjee et al. (1952), através de imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), como exemplificado na Figura 6, puderam observar pela primeira vez essas nanopartículas, após a retirada do dispersante das supracitadas suspensões coloidais. Nanocristais de celulose, *nanowhiskers* ou *whiskers* de celulose, assim, consistem essencialmente em domínios cristalinos de celulose, agregados em formato de bastões ou agulhas rígidas, em escala nanométrica, obtidos por intermédio de mecanismos hidrolíticos processados sobre fibras celulósicas.

Inúmeros métodos são correntemente empregados para a obtenção de NCCs (Pereira, Paula, Mesquita, Lucas, & Mano, 2014), dentre os quais se destacam a hidrólise enzimática (Filson, Dawson-Andoh, & Schwegler-Berry, 2009), a hidrólise assistida por ultrassom (Filson & Dawson-Andoh, 2009), a dissolução em N,N-dimetilacetamida (DMAc)/LiCl (Oksman, Mathew, Bondeson, & Kvien, 2006) e em líquidos iônicos (Isik, Sardon, & Mecerreyes, 2014).

A metodologia mais recorrentemente usada, no entanto, é a hidrólise ácida, como mencionado previamente.

Figura 6 Imagem obtida por MET de NCCs



Fonte: (Mukherjee, Sikorski, & Woods, 1952).

Siqueira et al. (2010) mencionam, como um procedimento representativo para a extração de NCCs, a sujeição de fibras celulósicas previamente branqueadas à hidrólise ácida (H_2SO_4 64% (m/v) ou HCl 4 molL^{-1}). A posteriori, a suspensão é diluída e sucessivamente centrifugada e lavada. Ao final, realiza-se diálise para a remoção das moléculas residuais do ácido. A morfologia, as dimensões e as propriedades dos NCCs são bastante influenciadas pelas condições do meio reacional, tempo, temperatura, concentração e tipo de ácido, além da fonte de extração da biomassa (Siqueira et al., 2010). Quando o ácido sulfúrico é empregado na hidrólise, além da reação catalítica há a formação de grupos éster-sulfatos, em decorrência da reação direta entre o ácido e os grupos hidroxila. A presença de cargas negativas nas nanopartículas gera repulsão e favorece dispersão das mesmas em água.

Diversas propriedades da celulose são otimizadas nos NCCs. Comportamentos mecânicos, como resistência à tração, a rasgos e ao estouro, por exemplo, são extremamente proporcionais ao elevado índice de cristalinidade da nanoestrutura (Mazeau & Heux, 2003). Além disso, Habibi et al. (2010) também enfatizam a relevância de outras propriedades intrínsecas dos NCCs, como sua elevada área superficial, distinta morfologia (formato de bastões ou agulhas), baixa densidade ($1,6 \text{ gm}^{-3}$), comportamentos ópticos diferenciados (birrefringência de fluxo) e biocompatibilidade (Habibi et al., 2010). Siqueira et al. (2010), por sua vez, confere maior atenção à influência das condições de hidrólise sobre as propriedades dos nanocristais. Por exemplo, há estudos que indicam que hidrólises com durações mais prolongadas resultam em nanoestruturas com menores dimensões e cargas superficiais aprimoradas. Em síntese, é possível ressaltar que a superior estabilidade química, as refinadas propriedades mecânicas e o distinto aspecto físico são características gerais dos NCCs. Consequentemente, esse material pode ser usado em inúmeras promissoras aplicações.

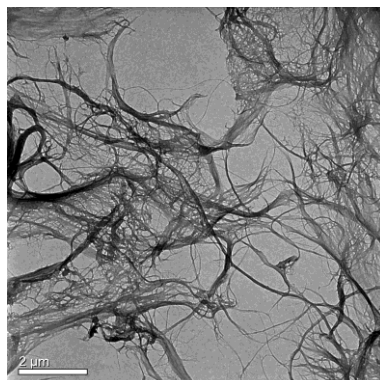
Dentre a ampla gama de possíveis aplicações, Siqueira et al. (2010) indicam o uso de NCCs nas indústrias alimentícia, farmacêutica, papelreira, de pinturas e cosméticos. Contemporaneamente, diversos grupos de pesquisa têm angariado esforços para desenvolver nanocompósitos reforçados com nanocristais de celulose. Além disso, Moon et al. (2011) argumentam que novas, alternativas e incomuns aplicações para NCCs são também recomendadas. Os autores também ressaltam a relevância de se utilizar nanotecnologias renováveis como uma resposta sustentável a problemáticas atuais, como o uso de polímeros baseados em derivados do petróleo.

Finalmente, pode-se pontuar que os NCCs estão inclusos em um amplo e interdisciplinar âmbito de investigações, o qual tem crescido rapidamente. Pesquisas concernentes às propriedades e aplicações de NCCs usualmente envolvem interfaces entre a Química, a Biologia, a Física e as Engenharias. Por esse motivo, Habibi et al. (2010) sugerem que os nanocristais de celulose propiciam, para as comunidades científicas interessadas, uma “cornucópia” de oportunidades para novos avanços e inovações.

2.4 NANOFIBRILAS DE CELULOSE

As nanofibrilas de celulose (NFCs), ou microfibrilas de celulose, em oposição aos NCCs, são definidas como partículas extensas e flexíveis, emaranhados de fibrilas, cujos comprimento e largura médios são, respectivamente, de 5 a 20 μm e de 10 a 100 nm (Pereira et al., 2014; Xu et al., 2014), como é possível divisar na Figura 7. Obtidas através da desintegração ou fibrilação de macrofibras de celulose (Gary Chinga-Carrasco, 2011), as NFCs são moderadamente degradadas, possuem elevada razão de aspecto e área superficial específica, além de grande resistência mecânica à tração, flexibilidade e plasticidade (Ahola, Myllytie, Österberg, Teerinen, & Laine, 2008). Ao contrário dos NCCs, prioritariamente cristalinos, as NFCs são constituídas tanto por domínios cristalinos quanto regiões amorfas (Kumode, 2013; Pereira et al., 2014).

Figura 7 Imagem obtida por MET de NFCs



Fonte: Imagem disponibilizada pelo pesquisador Washington Magalhães.

A celulose nanofibrilada isolada a partir de suspensões de fibras branqueadas por intermédio de vigoroso cisalhamento mecânico foi inicialmente introduzida por Herrick et al. (1983) e Turbak et al. (1983). Os autores descreveram tal estrutura, então denominada celulose microfibrilada (*microfibrillated cellulose*), como um material celulósico de elevado volume, extraído por processos de homogeneização nos quais as fibras eram abertas e desemaranhadas (Herrick, Casebier, Hamilton, & Sandberg, 1983; Turbak, Snyder, & Sandberg, 1983).

A manufatura de NFCs é efetivada através de tratamentos mecânicos. Desde a primeira obtenção na década de 1980, inúmeras sistematizações têm sido desenvolvidas, de maneira a otimizar o rendimento e a qualidade das NFCs extraídas. Após a homogeneização preliminar da polpa celulósica branqueada, a mesma é submetida à moagem controlada. Esse procedimento é principalmente executado com o auxílio de equipamentos como os homogeneizadores Gaulin® e GEA®, ou os moinhos Microfluidizer® e Masuko® (Missoum, Belgacem, & Bras, 2013). O princípio do método consiste na desagregação das estruturas nanofibrilares da parede celular das fibras vegetais, em virtude do cisalhamento empreendido pelos discos de moagem (Kumode, 2013). Nesse momento, a polpa celulósica 2% (m/m) é deslocada entre um disco de moagem estático e outro disco móvel (Nakagaito & Yano, 2004).

Quando em suspensão aquosa, as NFCs estabelecem um sistema de emaranhamento com alto conteúdo de água, de modo a apresentar elevada viscosidade e comportamento de um gel pseudoplástico, mesmo a baixas concentrações (Ahola et al., 2008; Missoum et al., 2013). Tais características, relacionadas à capacidade de retenção de água, podem ser relacionadas à elevada área específica superficial e à superior razão de aspecto das nanoestruturas, como mencionado previamente. Dessa maneira, pode-se apontar que, comparativamente a um mesmo volume de fibras de celulose nativa, há um superior número de ligações de hidrogênio, devido ao aumento do contingente de grupos hidroxilas na superfície do nanomaterial (Missoum et al., 2013).

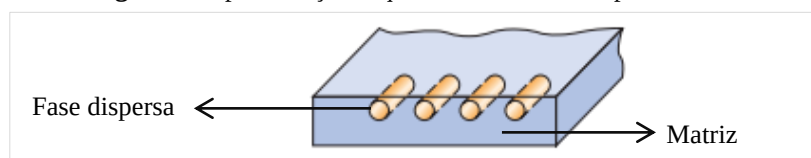
Missoum et al. (2013) pontuam, ainda, que as nanofibrilas de celulose possuem duas principais desvantagens: a exacerbada intensidade das ligações de hidrogênio entre nanofibrilas, que propicia uma elevada estabilidade ao gel aquoso produzido e, concomitantemente, a sua alta hidrofiliabilidade podem limitar a utilização desse nanomaterial em revestimentos de papel ou em compósitos (NFCs tendem a se agregar, quando em matriz de polímeros petroquímicos).

Mesmo com os desafios representados pelo alcance a uma efetiva dispersão das nanofibrilas em matrizes poliméricas, esse nanomaterial tem sido extensivamente empregado para a obtenção de compósitos, especialmente devido a sua elevada resistência mecânica à tração, plasticidade e, por conseguinte, potencialidade como material de reforço (Panthapulakkal & Sain, 2012).

2.5 COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS

Callister & Rethwisch (2007) apontam que, em uma definição geral, compósitos são materiais multifásicos que exibem uma significativa proporção das melhores características de seus constituintes. A elaboração de compósitos é, assim, precipuamente pautada no desenvolvimento de materiais cujas propriedades aperfeiçoadas não podem ser vislumbradas em seus componentes individuais. A maioria dos compósitos é constituída por duas fases: a matriz, ou fase contínua, e a fase dispersa, como ilustrado na Figura 8. A concentração, o tamanho, a distribuição e a organização das partículas ou fibras que constituem a fase dispersa são determinantes para as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos (W. Callister & Rethwisch, 2007).

Figura 8 Representação esquemática de um compósito



Fonte: Adaptado de (W. Callister & Rethwisch, 2007).

Os compósitos são uma tendência no âmbito da Ciência dos Materiais, especialmente desde 1967 quando L. Y. Broutman e R. Krock estabeleceram problemáticas e definições mais acuradas acerca do termo “material compósito” (Shalin, 2012).

Há uma ampla gama de compósitos sintéticos, constituídos por combinações de metais, cerâmicas, fibras e polímeros, dentre os quais é possível destacar o concreto e os polímeros reforçados com fibra de carbono ou fibras celulósicas. Esses materiais, por sua vez, são providos de funcionalidades e aplicações diversas (Bledzki & Gassan, 1999; G. Chinga-Carrasco, Miettinen, Hendriks, Gamstedt, & Kataja, 2011; John & Thomas, 2008). Um exemplo é a utilização, como camadas de proteção em obras de arte, de compósitos termoplásticos baseados em matriz acrílica (Paraloid B72) e reforçados com celulose microcristalina (Cataldi, Dorigato, Deflorian, & Pegoretti, 2014a, 2014b).

O papel também é um material compósito, o qual é principalmente constituído por fibras celulósicas atreladas entre si por interações intermoleculares (Schmied et al., 2013). Testes físicos fornecem informações acerca do papel como um todo e não sobre a contribuição de cada componente isoladamente. Isso é relevante, pois, além da composição química da folha, as características do papel são dependentes da matriz, das interações dentro dessa matriz e das propriedades das fibras e aditivos, os multicomponentes responsáveis por essas interações. Dessa

forma, é difícil estabelecer correlações entre componentes individuais e a estrutura integrada e sinérgica do compósito (Ellis, 2015).

Quanto aos nanocompósitos, por sua vez, os mesmos podem ser definidos como materiais sólidos multifásicos, nos quais pelo menos uma fase possui dimensões em escala nanométrica, ou ainda estruturas contendo distâncias nanoescalares repetitivas entre as diferentes fases que constituem esses materiais (Basu & Malakar, 2013). Existe, por conseguinte, um extenso cabedal de tópicos investigativos pertinentes aos nanocompósitos, especialmente incluindo aprimoramentos quanto às propriedades de nanopartículas utilizadas como reforço, às propriedades de barreira, à inflamabilidade, às propriedades eletro-ópticas, às propriedades bactericidas, entre outras (Paul & Robeson, 2008; Zheng et al., 2013).

Elevadíssima área de interface interna é um dos principais atributos característicos de nanocompósitos (Darder, Aranda, & Ruiz-hitzky, 2007). Tal aspecto propicia mudanças na mobilidade molecular do material, assim como no seu comportamento de relaxação, incrementando suas propriedades térmicas e mecânicas. O significativo impacto prático associado aos nanocompósitos se relaciona à possibilidade de desenvolver novas estruturas com flexibilidade e propriedades físicas sem precedentes. Além disso, as partículas em dimensão nanométrica são praticamente livres de defeitos associados à estrutura hierárquica dos organismos ou compostos macro e micrométricos dos quais procedem e, por isso, sua aplicação no âmbito dos compósitos consiste em uma eficiente oportunidade para minimizar as falhas e limitações materiais inerentes aos compósitos tradicionais (Darder et al., 2007).

Em virtude dessas singulares propriedades funcionais e estruturais, especialmente o seu comportamento mecânico aprimorado e a sua elevada estabilidade físico-química, nanocompósitos têm sido extensivamente estudados e utilizados de maneira promissora em inúmeras instâncias, dentre as quais pode ser destacado o seu emprego em catalisadores heterogêneos e em diversos dispositivos ópticos, magnéticos e eletroquímicos (Darder et al., 2007), além de sua incorporação a materiais cerâmicos, a polímeros sintéticos e naturais usados em intervenções odontológicas e farmacológicas.

Para a elaboração de compósitos eficientes, particularmente compósitos baseados em polímeros-partículas-fibras, inúmeros aspectos e fatores devem ser considerados, tais quais: as propriedades físicas dependentes do tamanho das partículas utilizadas; a aglomeração dessas partículas; as técnicas empregadas para a obtenção dos compósitos; e a influência de aditivos como surfactantes, plastificantes e cargas (Hanemann & Szabó, 2010).

2.5.1 Matrizes

A unidade entre os componentes de um compósito é alcançada pela existência da matriz. A fase contínua pode ser constituída por matrizes cerâmica, metálicas ou poliméricas (Matthews & Rawlings, 1999).

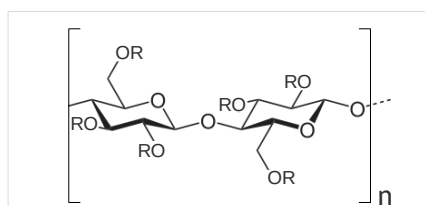
A matriz de compósitos fibrosos geralmente é polimérica, já que ductilidade e flexibilidade são requeridas. Nesses materiais reforçados com fibras, a fase contínua é responsável por conectar as fibras entre si e atua como um meio através do qual forças externas se propagam entre as fibras (W. Callister & Rethwisch, 2007).

As matrizes devem fornecer estabilidade de forma e tamanho aos compósitos, propiciar uma adequada distribuição às fibras e demais aditivos na estrutura do material, prover o compósito de estabilidade de deformação e resistência quando submetido ao estresse térmico ou mecânico e distribuir qualquer impacto externo para todas as fibras presentes no compósito (Shalin, 2012).

Dois exemplos de polímeros solúveis em água, comumente empregados como matrizes para a obtenção de papel artesanal, são a metilcelulose (MC) e a metilhidroxietilcelulose, ou tylose MH (TY). Esses éteres de celulose também são recorrentemente utilizados em procedimentos de conservação e restauração de bens culturais móveis (Feller & Wilt, 1990).

A metilcelulose, um polissacarídeo semiflexível de cadeia linear, apresenta a composição química mais simples dentre os derivados da celulose, com a substituição parcial de átomos de hidrogênio dos grupos hidroxila por grupos metila, como ilustrado na Figura 9. A metilcelulose é um dos éteres de celulose mais termicamente estáveis, no que diz respeito a mudanças de coloração e perda no grau de polimerização (Feller & Wilt, 1990). O equilíbrio entre grupos hidroxilas (hidrofílicas) e metoxílicos (hidrofóbicos), na estrutura do polímero, determinam a sua solubilidade em água (Lott, McAllister, Arvidson, Bates, & Lodge, 2013) e também o seu comportamento como gel, quando em meio aquoso. A ocorrência de interações hidrofóbicas, desfavoráveis ao contato com a água, propicia a associação dos blocos hidrofóbicos via ligações cruzadas, o que paulatinamente aumenta a viscosidade da emulsão e favorece a posterior formação de uma rede tridimensional (Vieira, 2009).

Figura 9 Estrutura molecular de éteres de celulose



Legenda: $n = (GP/2) - 2$
 Metilcelulose: $R = H$ ou CH_3 .
 Tylose: $R = H$ ou CH_3 ou CH_2CH_2OH

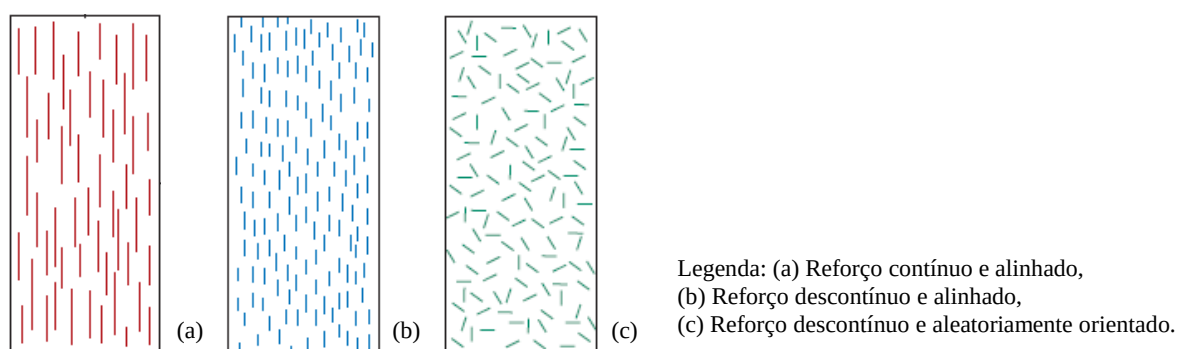
Fonte: Elaborado pela autora.

A tylose, por sua vez, apresenta também algumas substituições com grupos hidroxietila, como mostrado na Figura 9. Esse éter também é reportado por Feller & Wilt (1990) como um polímero provido de elevada estabilidade térmica e cromática. Em procedimentos de preservação de obras de arte, é especialmente utilizado na forma de gel aquoso para aumentar a viscosidade de solventes empregados em processos de limpeza de vernizes e camadas pictóricas, de modo a garantir o controle da penetrabilidade do material de restauração (P. Baglioni et al., 2015).

2.5.2 Fibras e nanopartículas de reforço

Os materiais de reforço, como fibras e nanopartículas dispersas, devem possuir módulo de elasticidade superior àquele apresentado pela matriz polimérica empregada. Individualmente protegidos pela matriz contra a abrasão mecânica ou as reações químicas com o ambiente externo. É essencial que a adesão entre as fibras e a matriz seja elevada, para minimizar a possibilidade de desagregação do reforço. De fato, a resistência mecânica dos compósitos depende muito da magnitude dessa interface, bem como da orientação e tamanho das partículas e fibras, como esquematizado na Figura 10 (W. Callister & Rethwisch, 2007).

Figura 10 Representação esquemática de compósitos: tipos de reforço



Fonte: Adaptado de (W. Callister & Rethwisch, 2007).

Callister & Rethwisch (2007) afirmam ainda que as nanopartículas de reforço tendem a restringir a mobilidade da fase contínua na vizinhança de cada partícula dispersa no meio, fato que não propicia incrementos exacerbados na deformação plástica e nas resistências à tração e ao escoamento do compósito, como verificado quando nanocristais de celulose são utilizados. Antagonicamente, os reforços com fibras cuja razão de aspecto é superior, como as nanofibrilas, tendem a propiciar a elaboração de compósitos com maior elasticidade e resistência específica à tração. De maneira geral, finalmente, materiais celulósicos de baixa densidade são excepcionalmente favoráveis à obtenção de nanocompósitos reforçados com propriedades mecânicas aperfeiçoadas, já que os reforços nanoestruturados funcionam como “pontes moleculares” na matriz polimérica (Basu & Malakar, 2013).

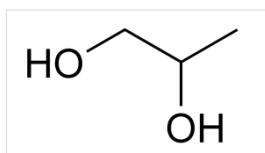
2.5.3 Plastificantes

A flexibilidade, ductilidade e tenacidade de polímeros podem ser incrementadas através do uso de plastificantes, os quais também reduzem a rigidez e fragilidade dos compósitos produzidos (W. Callister & Rethwisch, 2007).

Plastificantes usualmente são líquidos com baixa pressão de vapor e baixo peso molecular. As reduzidas moléculas dos plastificantes ocupam posições intermediárias entre as extensas cadeias poliméricas, efetivamente aumentando a distância entre as cadeias e reduzindo as interações intermoleculares secundárias. A presença de plastificantes reduz a temperatura de transição vítrea do polímero, tornando-o aplicável em folhas ou filmes finos, por exemplo, quando são requisitadas flexibilidade e ductilidade (W. Callister & Rethwisch, 2007). A maior parte dos plastificantes se organiza nas zonas de contato com a superfície das fibras e partículas, diminuindo a resistência coesiva, e também nas zonas de interface das extremidades e limites externos dos compósitos (Shalin, 2012).

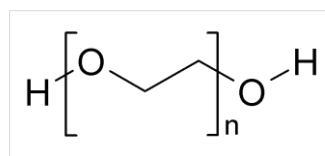
O propilenoglicol (PG), ou propano-1,2-diol (Figura 11), e o polietilenoglicol (PEG) de baixo peso molecular (PEG 200, Figura 12, por exemplo), quando utilizados em baixas concentrações, são plastificantes eficiente para aperfeiçoar propriedades mecânicas e termomecânicas de compósitos (Honary & Orafai, 2002; Roy et al., 2009).

Figura 11 Estrutura molecular do PG



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 12 Estrutura molecular do PEG 200



Legenda: n=200

Fonte: Elaborado pela autora.

2.5.4 Cargas

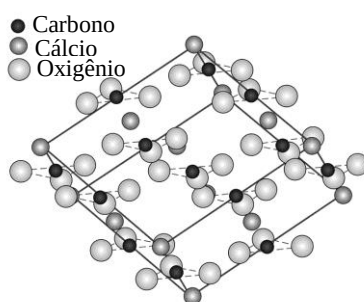
As cargas podem ser adicionadas a compósitos para incrementar um grande número de propriedades como resistência à tração, compressão e abrasão, tenacidade, estabilidade dimensional e térmica, além de aspectos como lisura superficial e propriedades ópticas. Aditivos particulados apresentam tamanhos variáveis, geralmente de 10 nm a dimensões macroscópicas. Esses materiais são usualmente baratos e, por isso, também podem ser empregados com o intuito de preencher volumes ocupados por outros componentes mais dispendiosos, reduzindo o custo final do compósito produzido (W. Callister & Rethwisch, 2007).

Pesquisa concernente ao mercado de aditivos na indústria de polímeros aponta que o carbonato de cálcio (CaCO₃) é a carga com maior contingente de utilização, correspondendo a

55% de todas as vendas de cargas realizadas nesse nicho. Isso se deve, principalmente, à grande disponibilidade desse composto inorgânico, seu baixo custo e seu adequado formato, o qual não aumenta excessivamente a viscosidade da matriz polimérica e atua favoravelmente na resistência do compósito (Pritchard, 2005).

Largamente empregado na indústria papelreira, o CaCO_3 pode ser obtido naturalmente (carbonato de cálcio mineral) ou sinteticamente (carbonato de cálcio precipitado). A homogeneidade de formato e tamanho do CaCO_3 precipitado corrobora para que compósitos que o contenham apresentem melhores propriedades ópticas e maior uniformidade superficial. A calcita é o polimorfo cristalino mais termodinamicamente estável e pode exibir morfologia escalenoédrica, romboédrica ou prismática (Kuusisto & Maloney, 2015). Na Figura 13, a estrutura cristalográfica da calcita está representada com os íons Ca^{2+} ordenados de acordo com um romboedro de face-centrada (Klein & Hurlbut Jr, 1993).

Figura 13 Estrutura da calcita

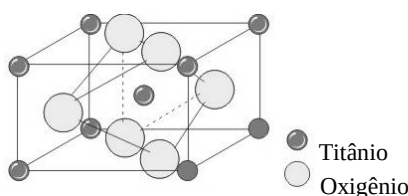


Fonte: Adaptado de (Klein & Hurlbut Jr, 1993).

2.5.5 Pigmentos

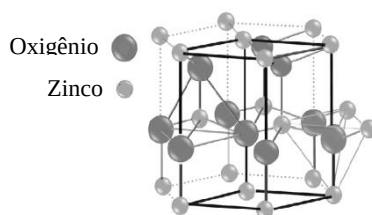
Para a preparação de compósitos, especialmente o papel, pigmentos podem também ser empregados, objetivando-se conferir cores e matizações específicas ao material, além de opacidade, quando requerido. Esses pigmentos, assim, são materiais de preenchimento que não se dissolvem na matriz polimérica, mas permanecem como uma fase separada, composta por partículas de pequena dimensão e índices de refração variados (W. Callister & Rethwisch, 2007).

O dióxido de titânio (TiO_2), também chamado “branco de titânio”, é um composto inorgânico com múltiplas aplicações, tanto como um pigmento branco quanto como um bom catalisador em reações fotocatalíticas, e um componente de sensores de oxigênio e de materiais antimicrobianos (Chen & Mao, 2006; Frazer, 2001). Possui elevado índice de refração e alvura. O rutilo é o polimorfo mais termodinamicamente estável do TiO_2 (Luttrell et al., 2014), cuja estrutura cristalina apresenta célula unitária tetragonal e elevada simetria (Figura 14).

Figura 14 Estrutura do rutilo

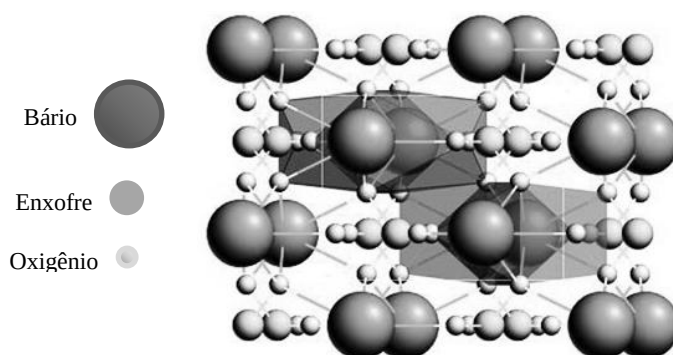
Fonte: Adaptado de (Klein & Hurlbut Jr, 1993).

O óxido de zinco (ZnO), ou zincita, também é considerado um material multifuncional, devido a sua elevada estabilidade química e térmica, seu alto coeficiente de acoplamento eletroquímico, sua alta faixa de absorção de radiação e sua grande foto-estabilidade (Kołodziejczak-Radzimska & Jesionowski, 2014; Wang, 2004). A geometria preponderante para a estrutura cristalina desse pigmento branco é a wurtzita, hexagonal (Figura 15), na qual os tetraedros estão ligeiramente distorcidos, em planos alternados, em virtude do pronunciado caráter polar da ligação entre Zn^{2+} e O^{2-} (Coutts et al., 2006).

Figura 15 Estrutura do ZnO

Fonte: Adaptado de (Klein & Hurlbut Jr, 1993).

O sulfato de bário (BaSO_4), ou barita, outro pigmento branco, é quimicamente inerte, insolúvel em água, possui elevada densidade e, ainda que contenha bário, não é considerado um reagente químico tóxico devido a sua grande insolubilidade (Hanor, 2000). Esse composto inorgânico é usualmente utilizado para a produção de hidróxido de bário empregado no refinamento de açúcar e, como pigmento, é recorrentemente usado nas indústrias têxtil, papelreira e de tintas (Klein & Hurlbut Jr, 1993). O BaSO_4 se apresenta como cristais ortorrômbicos, geralmente tabulares e losangulares. Usualmente são cristais muito complexos (Klein & Hurlbut Jr, 1993).

Figura 16 Estrutura do BaSO_4 

Fonte: Adaptado de mirofoss.com.

3 OBJETIVOS

O objetivo basilar do projeto desenvolvido compreende a obtenção e avaliação de formulações para compósitos contendo nanocristais de celulose e nanofibrilas de celulose aplicáveis em processos de restauração de documentos e obras de arte sobre papel, nomeadamente em procedimentos de reintegração de perdas de suporte.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Constituem objetivos específicos da pesquisa executada:

- a) Caracterização dos nanocompósitos através de microscopias, isothermas, difratogramas, técnicas espectroscópicas, espectrofotométricas, termogravimétricas e mecânicas;
- b) Contraposição de resultados e comparação das propriedades dos materiais obtidos em relação a amostras de papel de fibra celulósica obtidas através do procedimento convencional de preparação de papel artesanal;
- c) Avaliação da estabilidade e propriedades dos nanocompósitos de nanocristais de celulose em contraponto ao papel de celulose, através de testes de envelhecimento acelerado;
- d) Mensuração da efetividade desses nanocompósitos, em contraponto ao papel tradicional, através da análise, pautada em métodos estatísticos, dos resultados obtidos.

4 METODOLOGIA

O delineamento metodológico do trabalho apresentado se dará através da inicial descrição dos reagentes utilizados, dos procedimentos adotados para a preparação dos nanocristais, nanofibrilas e fibras de celulose, seguida pela obtenção dos compósitos e nanocompósitos estudados, e do ulterior detalhamento dos métodos e técnicas empregados para a caracterização e avaliação dos supracitados materiais.

4.1 MATERIAIS

Matrizes/agentes de encolagem interna. Éteres de celulose: Metilcelulose (MC) (*Sigma-Aldrich Brasil Ltda.*, São Paulo – SP); Tylose® MH 300 (TY), ou Metil 2-hidroxietilcelulose (*Sigma-Aldrich Brasil Ltda.*, São Paulo – SP). Emulsões 1% (m/v) em água.

Reforços celulósicos. Fibras de celulose I oriundas de eucalipto híbrido (*Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla*); Nanocristais de celulose extraídos da polpa de eucalipto híbrido; Nanofibrilas de celulose preparadas a partir de polpa de eucalipto.

Plastificantes. Reagente para análise com especificação conforme American Chemical Society (PA-ACS): Propilenoglicol (PG), ou 1,2-Propanodiol (*Synth®*, Diadema – SP); Polietilenoglicol 200 (PEG 200) (*Dinâmica®*, Diadema – SP).

Carga. Carbonato de cálcio precipitado (CaCO_3), calcita.

Pigmentos brancos. Dióxido de titânio rutilo (TiO_2) (*Mix das Essências*, Belo Horizonte – MG); Óxido de zinco (ZnO) (Ômega, Belo Horizonte – MG); Sulfato de bário (BaSO_4) (Ômega, Belo Horizonte – MG).

Exemplos de diferentes tipos de papel. Amostra de papel sulfite de polpa de eucalipto, 75 g/m², alcalino, linha *Office* (Chamex – *International Paper*, Rio Branco – SP). Amostra de papel de polpa de madeira, retirado dos fólios de um livro do século XX (utilizado para fins didáticos e adquirido em uma loja de livros usados em Belo Horizonte - MG).

4.1.1 Preparação de Carbonato de Cálcio Precipitado

O carbonato de cálcio (CaCO_3) precipitado foi preparado via reação aquosa entre cloreto de cálcio (CaCl_2) e carbonato de sódio (Na_2CO_3). Os reagentes foram utilizados em solução saturada, na proporção de 1:1, tendo sido obtidos o CaCO_3 e o cloreto de sódio (NaCl), na proporção de 1:2, como expresso na Equação 4.1. O NaCl encontrava-se totalmente solubilizado no meio. A reação foi realizada sob agitação constante e, após a formação do precipitado, o

sistema passou por filtração em filtro de 20 μm e sucessivas lavagens com água destilada, tendo sido o NaCl totalmente removido. Dessa maneira, após a secagem, o CaCO_3 precipitado, insolúvel, foi obtido.



4.1.2 *Preparação de Fibras de Celulose Branqueadas*

Após a moagem das placas de fibras de eucalipto (EUC) através de desagregação mecânica em liquidificador, a polpa foi submetida a tratamentos alcalinos, de tamponamento e de alvejamento. A princípio, as fibras (4% em massa) em solução de hidróxido de sódio (NaOH) 2% (m/V) foram submetidas a agitação e aquecimento (temperatura aproximada de 90°C), por 4 horas. Ao menos duas lavagens sucessivas foram requisitadas para a total eliminação da lignina. Posteriormente, foram utilizadas solução tampão acetato, preparada com ácido acético (CH_3COOH) 7,5% (v/v) e NaOH 2,7% (m/v), e solução de clorito de sódio (NaClO_2) 1,7% (m/v). A mistura entre as soluções foi feita observando-se a proporção 1:1 e o sistema foi submetido a aquecimento (80°C) e agitação por 3 horas. Manteve-se a quantidade de fibras em 4% (m/v). Finalmente, a polpa foi lavada com água destilada e procedeu-se à secagem das fibras branqueadas em estufa a 50°C.

4.1.3 *Preparação de Nanocristais de Celulose*

Após as etapas iniciais de purificação e branqueamento das fibras de eucalipto, os NCCs foram extraídos mediante hidrólise controlada com ácido sulfúrico (H_2SO_4) 64% (m/v). A polpa seca foi adicionada à solução ácida na proporção de 6,25% (m/v) e o sistema foi exposto a aquecimento (50°C) e vigorosa agitação durante 50 minutos. Consecutivamente, a mistura foi diluída por 10 vezes em água Milli-Q e as alíquotas de suspensão foram centrifugadas (8200 rpm), lavadas com água destilada e recentrifugadas. A posteriori, foi executada diálise da suspensão coloidal até a estabilização de seu pH. Finalmente, o material obtido foi sonificado em ultrassom de ponta (750 Watts, 20 kHz) durante 5 minutos e, então, filtrado através de papel de filtro com poros de 20 μm . A dispersão aquosa de NCCs foi obtida com concentração aproximada de 1% (m/v).

4.1.4 Nanofibrilas de Celulose

As NFCs foram gentilmente fornecidas pelo pesquisador Washington Guimarães da Embrapa Florestas, Colombo – PR. Após as etapas iniciais de purificação e branqueamento das fibras de eucalipto, a polpa celulósica em suspensão 2% (m/v) em água destilada foi homogeneizada em liquidificador laboratorial. A pasta obtida foi inserida em moinho *Super Masscoloider* (Masuko Sangyo®) e submetida à moagem até a obtenção do gel de NFCs.

4.1.5 Preparação de Compósitos de Fibras de Celulose

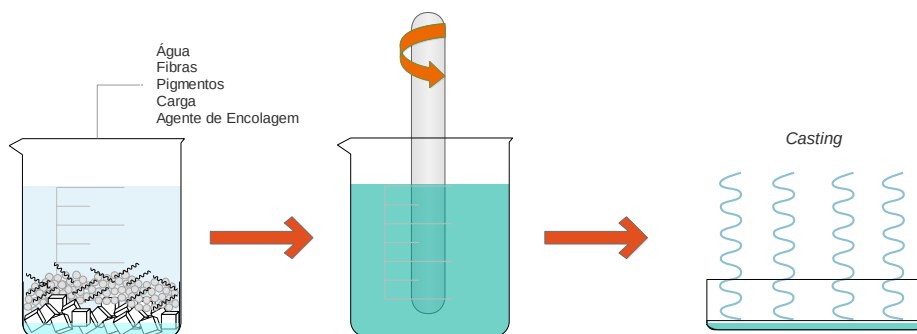
Os compósitos de fibras de celulose branqueadas, elaborados com a adição de agente de encolagem (MC ou TY), CaCO_3 e pigmentos (TiO_2 ou ZnO ou BaSO_4), foram preparados através do método de evaporação de solvente (*casting*).

Os compósitos sem a presença de pigmentos, cuja massa total foi fixada em 300 mg, foram compostos por 78% (m/m) de fibras de EUC branqueadas, 10% (m/m) de CaCO_3 e 12% (m/m) de agente de encolagem. À mistura foram adicionados 30 mL de água destilada, o sistema passou por sonicação em ultrassom de ponta (20 kHz, 3 minutos) e, então, o *casting* foi levado a cabo em placas de Petri plásticas (4 cm de diâmetro). A evaporação total da água, à temperatura ambiente ($25\pm 5^\circ\text{C}$) e em UR média de 50%, demandou cerca de 72 horas. Com as combinações possíveis para a formulação supracitada, foram preparadas duas amostras (EUC/MC e EUC/TY).

Por sua vez, na preparação dos compósitos com a presença de pigmentos, cuja massa total foi fixada em 330 mg, foram misturados 78% (m/m) de fibras de EUC branqueadas, 10% (m/m) de CaCO_3 e 12% (m/m) de agente de encolagem, totalizando 300 mg, acrescidos de 30 mg do pigmento (massa igual àquela correspondente à da carga, CaCO_3). Como descrito na Figura 17, à mistura foram adicionados 30 mL de água destilada, o sistema passou por sonicação em ultrassom de ponta (20 kHz, 3 minutos) e, então, o *casting* ocorreu em placas de Petri plásticas. A evaporação total da água, à temperatura ambiente ($25\pm 5^\circ\text{C}$) e em umidade relativa média de 50%, demandou aproximadamente 72 horas. Com as combinações possíveis para a formulação mencionada, foram preparadas seis amostras (EUC/MC/Ti, EUC/MC/Zn, EUC/MC/Ba, EUC/TY/Ti, EUC/TY/Zn e EUC/TY/Ba).

Para análises referentes ao material celulósico que compõe os compósitos, foi também preparada uma amostra cujo único componente foi a fibra de eucalipto (EUC). A preparação compreendeu a sonicação de 300 mg de fibras em 30 mL de água destilada durante 3 minutos e posterior *casting*. O material obtido foi uma folha de fibras celulósicas emaranhadas.

Figura 17 Esquema resumido do método de preparação dos compósitos com EUC



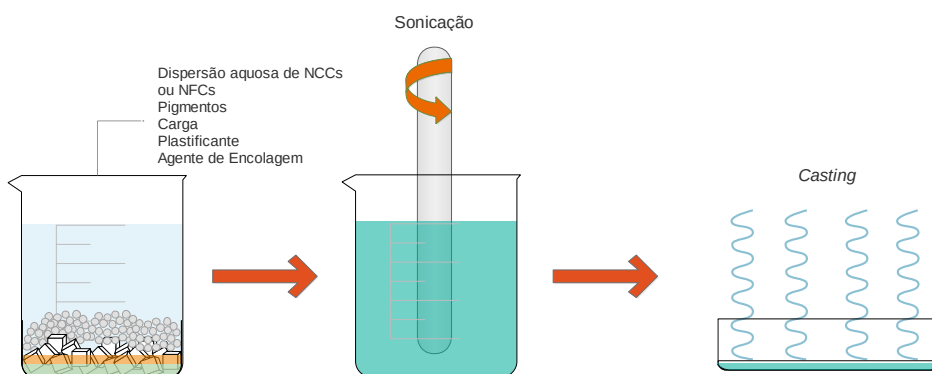
Fonte: Elaborado pela autora.

4.1.6 Preparação de Compósitos de Nanocristais de Celulose

Os compósitos de NCCs, elaborados com a adição de agente de encolagem (MC ou TY), plastificante (PG ou PEG), CaCO_3 e pigmentos (TiO_2 ou ZnO ou BaSO_4), foram preparados através do método de evaporação de solvente (*casting*).

Para a preparação dos compósitos sem a presença de pigmentos, cuja massa total foi fixada em 300 mg, foram misturados os componentes de modo que o material final possuísse a seguinte composição: 66% (m/m) de NCCs em dispersão aquosa, 12% (m/m) de plastificante, 10% (m/m) de CaCO_3 e 12% (m/m) de agente de encolagem. A concentração média da dispersão de NCCs utilizada era de 1% (m/v). A mistura supracitada foi sonicada em ultrassom de ponta (20 kHz, 3 minutos) e, então, o *casting* foi realizado em placas de Petri plásticas. A evaporação total da água, à temperatura ambiente ($25 \pm 5^\circ\text{C}$) e em umidade relativa média de 50%, demandou aproximadamente 72 horas. Com as combinações possíveis para essa formulação, foram preparadas quatro amostras (NCC/MC/PG, NCC/MC/PEG, NCC/TY/PG e NCC/TY/PEG).

Figura 18 Esquema resumido do método de preparação dos nanocompósitos



Fonte: Elaborado pela autora.

Para a preparação dos compósitos com a presença de pigmentos, cuja massa total foi fixada em 330 mg, foram misturados 66% (m/m) de NCCs em água, 12% (m/m) de plastificante,

10% (m/m) de CaCO_3 e 12% (m/m) agente de encolagem, totalizando 300 mg, acrescidos de 30 mg do pigmento (massa igual àquela correspondente à carga). Como evidenciado na Figura 18, o sistema foi sonicado em ultrassom de ponta (20 kHz, 3 minutos) e, então, o *casting* ocorreu em placas de Petri plásticas. A evaporação total da água, à temperatura ambiente ($25 \pm 5^\circ\text{C}$) e em umidade relativa média de 50%, demandou aproximadamente 72 horas. Com as combinações possíveis para a formulação supracitada, foram preparadas doze amostras (NCC/MC/PG/Ti, NCC/MC/PEG/Ti, NCC/MC/PG/Zn, NCC/MC/PEG/Zn, NCC/MC/PG/Ba, NCC/MC/PEG/Ba, NCC/TY/PG/Ti, NCC/TY/PEG/Ti, NCC/TY/PG/Zn, NCC/TY/PEG/Zn, NCC/TY/PG/Ba e NCC/TY/PEG/Ba).

Para análises referentes ao material celulósico que compõe os nanocompósitos, foi também preparada uma amostra cujo único componente foram os nanocristais de celulose (NCC). A preparação compreendeu a sonicação de 300 mg de NCCs em dispersão aquosa 1% (m/v) durante 3 minutos e posterior *casting*. O material obtido foi uma folha de NCCs.

4.1.7 Preparação de Compósitos de Nanofibrilas de Celulose

Analogamente aos compósitos de NCCs, os compósitos de NFCs foram preparados com a adição de agente de encolagem (MC ou TY), plastificante (PG ou PEG), CaCO_3 e pigmentos (TiO_2 ou ZnO ou BaSO_4) e método *casting*.

A massa total foi fixada em 300 mg para os compósitos sem pigmentos e 330 mg para aqueles com pigmentos, observando-se a mesma proporcionalidade entre os constituintes supracitados. O gel aquoso de NFCs utilizado possuía concentração de 1,5% (m/v). Submetidos às mesmas condições de preparação que os compósitos de NCCs, os sistemas baseados em NFCs passaram por sonicação e *casting*, como descrito na Figura 18. Seguindo as combinações possíveis para a formulação destituída de pigmentos, foram preparadas quatro amostras (NFC/MC/PG, NFC/MC/PEG, NFC/TY/PG e NFC/TY/PEG). Com as combinações possíveis para a formulação contendo pigmentos, por sua vez, foram preparadas doze amostras (NFC/MC/PG/Ti, NFC/MC/PEG/Ti, NFC/MC/PG/Zn, NFC/MC/PEG/Zn, NFC/MC/PG/Ba, NFC/MC/PEG/Ba, NFC/TY/PG/Ti, NFC/TY/PEG/Ti, NFC/TY/PG/Zn, NFC/TY/PEG/Zn, NFC/TY/PG/Ba e NFC/TY/PEG/Ba).

Para análises referentes à matriz celulósica que compõe os nanocompósitos, foi também preparada uma amostra cujo único componente foram as nanofibrilas de celulose (NFCs). A

preparação compreendeu a sonicação de 300 mg de NFCs em dispersão aquosa 1,5% (m/v) durante 3 minutos e posterior *casting*. O material obtido foi uma folha de NFCs.

4.1.8 Identificação das Amostras

A nomenclatura das 45 amostras preparadas, dessa maneira, foi confeccionada tendo-se em conta as três diferentes variáveis principais (NCC ou NFC ou EUC) e, sequencialmente, os subníveis de cada uma das outras três variáveis a serem consideradas: agente de encolagem (MC ou TY), plastificante (PG ou PEG) e pigmentos (TiO₂ ou ZnO ou BaSO₄, respectivamente, Ti ou Zn ou Ba). A relação das 43 amostras preparadas está listada na Tabela 1.

As amostras de papel sulfite e papel de madeira (século XX) foram designadas, respectivamente, como SULFITE (44) e MADEIRA (45).

Tabela 1 Identificação das amostras de compósitos e nanocompósitos

NCC		NFC		EUC	
1	NCC	18	NFC	35	EUC
2	/MC/PG	19	/MC/PG	36	/MC
3	/MC/PEG	20	/MC/PEG	37	/TY
4	/TY/PG	21	/TY/PG	38	/MC/Ti
5	/TY/PEG	22	/TY/PEG	39	/TY/Ti
6	/MC/PG/Ti	23	/MC/PG/Ti	40	/MC/Zn
7	/MC/PEG/Ti	24	/MC/PEG/Ti	41	/TY/Zn
8	/TY/PG/Ti	25	/TY/PG/Ti	42	/MC/Ba
9	/TY/PEG/Ti	26	/TY/PEG/Ti	43	/TY/Ba
10	/MC/PG/Zn	27	/MC/PG/Zn		
11	/MC/PEG/Zn	28	/MC/PEG/Zn		
12	/TY/PG/Zn	29	/TY/PG/Zn		
13	/TY/PEG/Zn	30	/TY/PEG/Zn		
14	/MC/PG/Ba	31	/MC/PG/Ba		
15	/MC/PEG/Ba	32	/MC/PEG/Ba		
16	/TY/PG/Ba	33	/TY/PG/Ba		
17	/TY/PEG/Ba	34	/TY/PEG/Ba		

4.2 MÉTODOS

Para a caracterização, o estudo e a avaliação de todas as amostras supracitadas foram desenvolvidas análises preliminares de natureza visual e tátil, ensaio de envelhecimento acelerado, mensuração de pH superficial, difração de raios X, espectroscopia no infravermelho, análises térmicas, delineamento de isothermas de sorção de vapor d'água, espectroscopia na

região do UV-Vis, ensaio mecânico de tração e microscopia eletrônica de varredura. Também foram realizadas documentação fotográfica das amostras e simulações de aplicação dos compósitos em processos de restauração.

4.2.1 *Ensaio de Envelhecimento Acelerado*

Foi empregada uma câmara climática de intemperismo artificial e simulação do espectro global solar (Zundar, modelo ZTSO061L), equipada com lâmpada de haleto metálico (modelo Osram HMI DXS) com 2500 W de potência, espectro de radiação de 230 a 3000 nm, e filtro de borosilicato. O equipamento pertence ao Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros do Departamento de Engenharia Química da UFMG.

O ensaio de envelhecimento artificial considerou as variáveis: temperatura, umidade relativa e irradiação. Houve controle de temperatura (programável na faixa de -10 a 85°C) e irradiância (ajustável entre 1200 e 600 W.m⁻²). A umidade relativa foi mantida em valor próximo a 0%. Foram considerados dois ciclos de programação das variáveis, que se alternaram sucessivamente durante o intervalo de tempo em que o ensaio foi executado. No ciclo 1, cuja duração foi de 133 horas, a temperatura programada para o interior da câmara foi de 45°C, a umidade relativa foi de aproximadamente 0% e a irradiância foi de 748 W.m⁻². No ciclo 2, cuja duração foi de 67 horas, a temperatura de *set point* foi de 0°C, a umidade relativa também foi de cerca de 0% e a irradiância constante foi de 748 W.m⁻². O tempo total do ensaio foi de 800 horas, correspondendo a 4 alternâncias de ciclos completos. Durante esse intervalo de tempo, a temperatura máxima registrada foi de 50,3°C e a mínima foi de -1,3°C. As 45 amostras, individualmente posicionadas em placas de Petri de vidro, foram submetidas ao ensaio.

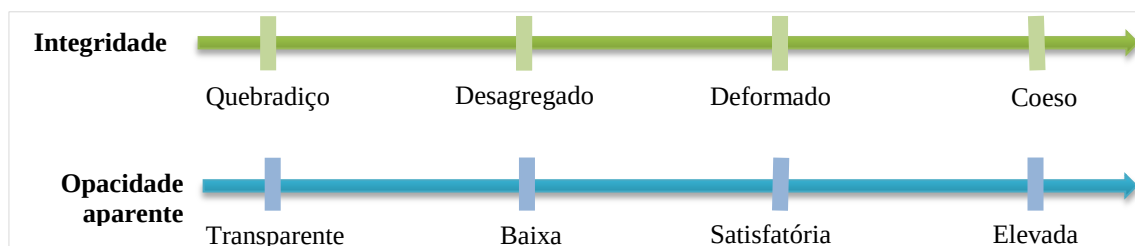
As condições de ensaio utilizadas tiveram a sua justificativa pautada, implementando-se as devidas adaptações ao envelhecimento a seco, em normas como ISO 5630-1, ISO 5630-2, ISO 5630-3 e TAPPI T 453, além de publicações referentes ao envelhecimento acelerado de papel por fatores de deterioração sinérgicos (Batterham & Rai, 2008; Frimpong, Oommen, & Asano, 2011; Gates & Grayson, 1999; Karlovits & Gregor-Svetec, 2012; Luxford & Thickett, 2011; Manso, Pessanha, & Carvalho, 2006; Porck, 2000).

4.2.2 *Análises Preliminares*

Para a execução de uma avaliação prévia das amostras, foram realizadas análises visuais e organolépticas. Dentre os aspectos visuais, foram tomados os seguintes parâmetros e as respectivas escalas qualitativas (Figura 19):

- a) Integridade: quebradiço, desagregado, deformado e coeso;
- b) Opacidade aparente: transparente, baixa, satisfatória e elevada.

Figura 19 Escalas qualitativas para os parâmetros de análise do aspecto visual das amostras

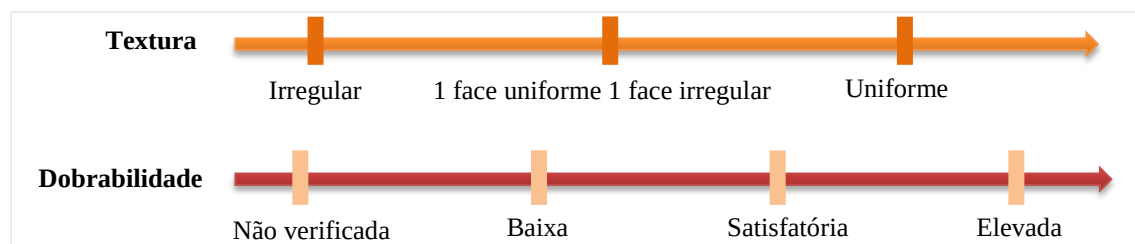


Fonte: Elaborado pela autora.

Através de análise tátil básica, por sua vez, foram avaliadas a textura e a dobrabilidade dos compósitos estudados, isto é, a capacidade de os mesmos serem dobrados sem a verificação de rupturas. Nesse sentido, a escala qualitativa arbitrariamente estabelecida foi (Figura 20):

- a) Textura: irregular, 1 face uniforme – 1 face irregular e uniforme;
- b) Dobrabilidade: não verificada, baixa, mediana e elevada.

Figura 20 Escalas qualitativas para os parâmetros de análise do aspecto tátil das amostras



Fonte: Elaborado pela autora.

4.2.3 Mensuração de pH superficial

A indicação do pH superficial das amostras de compósitos foi feita através de fitas indicadoras de pH (Merck Millipore, *colorfast*). A priori, um filme de poliéster foi posicionado sob a amostra a ser testada. A seguir, uma área delimitada (perímetro de aproximadamente 3 cm x 1 cm) da superfície da amostra foi umedecida com uma pequena quantidade de água destilada condicionada em pH neutro (aplicada com um conta-gotas) e a fita indicadora foi pressionada sobre essa superfície. Outro filme de poliéster foi colocado sobre o sistema, isolando-o de possíveis interferências atmosféricas. Após cerca de 30 segundos, a fita foi removida e determinou-se o valor do pH pontual, como previsto na norma TAPPI T529 om-99 (“Surface pH measurement of paper”) e em diversas publicações concernentes ao estudo e conservação de objetos em papel (Meredith, 1995; Reyden, 1990; Tse, 2007). As mensurações de pH superficial foram feitas para as 45 amostras estudadas, antes e após o ensaio de envelhecimento artificial.

4.2.4 Difração de Raios X

Foi utilizado um difratômetro de raios X da marca SHIMADZU, modelo XRD-7000, pertencente ao Laboratório de Fluorescência e Difração de Raios X do Departamento de Química da UFMG. Foi utilizado tubo cobre e as análises foram realizadas com tensão de 40,0 kV e corrente de 30 mA. O ângulo de incidência variou de 10 a 50° 2θ, com velocidade de 4°/min e resolução de 0,01°. Foi utilizado porta-amostras de vidro.

O índice de cristalinidade das amostras foi calculado por meio da Equação 4.2, na qual I_{002} se refere à intensidade do pico localizado em aproximadamente 22,5° 2θ, relacionado à contribuição cristalina da estrutura (plano 002 da celulose), e I_{am} se refere à intensidade em 18° 2θ, relativo à “reflexão amorfa” do material (Oh et al., 2005; Park, Baker, Himmel, Parilla, & Johnson, 2010).

$$X_c = \frac{(I_{002} - I_{am})}{I_{002}} \times 100 \quad (4.2)$$

A cristalinidade foi calculada para as 45 amostras, antes e após o ensaio de envelhecimento acelerado. Para o tratamento dos dados e geração dos difratogramas, utilizou-se o software Origin 9 (OriginLab®).

4.2.5 Espectroscopia no Infravermelho por ATR

Foi usado um espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) da marca BRUKER, modelo ALPHA, pertencente ao Laboratório de Ciência da Conservação da Escola de Belas Artes da UFMG. Foi empregado o acessório Platinum ATR, módulo ATR (Refletância Total Atenuada) em diamante para reflexão simples, favorável à análise da amostragem composta por compósitos laminares. Foram realizados 16 scans por leitura.

Através dos espectros coletados foi possível mensurar o índice de cristalinidade empírico, pela razão das absorbâncias $A_{1420} \text{ cm}^{-1}/A_{893} \text{ cm}^{-1}$ (Fan, Dai, & Huang, 2012; O'Connor, DuPre, & McCall, 1958). Também foi possível estimar o índice de cristalinidade total pela razão $A_{1372} \text{ cm}^{-1}/A_{2900} \text{ cm}^{-1}$. Além disso, mensurou-se a intensidade das ligações de hidrogênio na celulose, por meio da razão $A_{3400} \text{ cm}^{-1}/A_{1320} \text{ cm}^{-1}$ (Fan et al., 2012).

Os índices de cristalinidade e intensidade das ligações de hidrogênio nos compósitos foram medidos para as 45 amostras, antes e após o ensaio de envelhecimento artificial.

O tratamento dos dados obtidos foi feito com o auxílio dos softwares Origin 9 (OriginLab®) e EssentialFTIR (Operant LCC®).

4.2.6 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TG) foi realizada em equipamento da marca SHIMADZU, modelo DTG60, pertencente ao Laboratório de Análise Térmica do DQ-UFMG. As curvas de TG foram obtidas a uma taxa de aquecimento de 15°C/min, utilizando-se fluxo de N₂.

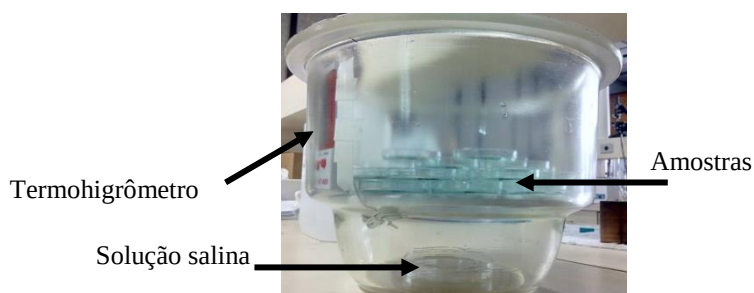
4.2.7 Isotermas de Sorção de Vapor de Água

Para a mensuração da atividade de água foi utilizado um analisador de atividade de água AQUALAB (Braseq®), pertencente ao Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros do Departamento de Engenharia Química da UFMG. As medidas foram feitas a 25°C.

Para estimar o teor de umidade, as amostras, posicionadas em placas de Petri de vidro previamente secas em estufa, tiveram a sua massa mensurada em balança de precisão e, a seguir, foram colocadas em estufa à temperatura de 100°C por 24 horas. Ao final, as amostras foram novamente submetidas à gravimetria e a diferença percentual verificada entre a massa final e a massa inicial é o teor de umidade relativo para as amostras.

O ensaio para delineamento das isotermas de sorção de vapor de água, por sua vez, foram utilizadas diversas soluções salinas saturadas com diferentes umidades relativas de equilíbrio (Tabela 2). As amostras, em placas de Petri de vidro, tiveram a sua massa previamente aferida. Então, foram colocadas em um sistema (Fotografia 1) formado por um dessecador no qual estavam também incluídos a solução saturada de brometo de sódio (NaBr), cuja UR de equilíbrio era a mais próxima à UR do ambiente externo, e um termohigrômetro (para o monitoramento dos índices de temperatura e umidade relativa). O dessecador foi vedado e foi feito vácuo no interior do mesmo, utilizando-se uma bomba de vácuo, para propiciar um melhor alcance ao equilíbrio da UR (Cataldi et al., 2014a; Shivhare, Arora, Ahmed, & Raghavan, 2004). Após uma semana, as amostras novamente passaram por gravimetria. Em seguida, repetiu-se o mesmo procedimento, incrementando a UR de equilíbrio, até a umidade máxima de 84,3%, então, a umidade decresceu até a umidade mínima de 5,5% e, de novo, aumentou até a umidade intermediária do NaBr (57,6%).

Fotografia 1 Sistema para ensaio de sorção de vapor de água



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Tabela 2 Umidades de equilíbrio para as soluções salinas utilizadas (25°C)

Solução salina saturada	Umidade relativa de equilíbrio (%)
ZnCl ₂	5,5
MgCl ₂	32,8
NaI	38,2
NaBr	57,6
NaCl	75,3
KCl	84,3

Fonte: Adaptado de (Wexler & Hasegawa, 1954).

4.2.8 Ensaios Mecânicos de Tração

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados em uma máquina de ensaio universal EMIC, linha DL, pertencente ao Centro de Tecnologia em Nanotubos de Carbono (CT-Nanotubos). Utilizou-se uma célula de carga de 10kN. Os corpos de prova de seção retangular (comprimento útil de 2 cm, largura de 0,5 cm e espessuras variáveis) foram tracionados com velocidade de 3 mm/min. As 45 amostras (de 2 a 5 corpos de prova para cada compósito) foram submetidas ao ensaio, apenas anteriormente ao envelhecimento acelerado. As mesmas foram mantidas em ambiente com umidade relativa controlada em 50±5% por 48 horas antes de os testes serem desenvolvidos.

4.2.9 Espectrofotometria na Região do Ultravioleta-Visível

Utilizou-se espectrofotômetro UV-Vis da marca SHIMADZU, modelo UV 2600, lotado no Laboratório do Grupo de Tecnologias Ambientais do DQ-UFG. Os espectros foram obtidos na região espectral do ultravioleta e visível compreendida entre 200 e 800 nm.

A espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível foi desenvolvida com o intuito de avaliar as alterações das propriedades ópticas dos compósitos após a sujeição dos mesmos ao envelhecimento artificial. Logo, as 45 amostras foram testadas antes e após o decaimento artificial.

4.2.10 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas através de um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM – 6360LV, pertencente ao Centro de Microscopia da UFG. Foram selecionadas 4 amostras para a execução da microscopia, a fim

de possibilitar o estudo da morfologia e topografia da superfície dos compósitos antes e após o ensaio de envelhecimento artificial. As amostras escolhidas foram: SULFITE, NCC/MC/PEG/Ti, NFC/MC/PEG/Ti e EUC/MC/Ti. As mesmas foram preparadas com um revestimento de ouro, obtido através de um pulverizador catódico BAL-TEC MC5010. Foram empregadas magnificações de 500 a 20000 vezes.

4.2.11 *Reintegração Simulada de Lacunas em Folhas de Papel Comercial*

Para avaliar e comparar a aplicabilidade dos compósitos estudados, foram simuladas intervenções de reintegração de lacunas em folhas de papel. Para tanto, folhas de papel sulfite coloridas, com dimensões de 21,2 cm x 14,9 cm e gramatura média de 75 g/m² foram preparadas com o recorte de três lacunas circulares, com diâmetros de 1 cm, 1,5 cm e 2,5 cm. Três folhas foram posicionadas sobre uma superfície lisa de material acrílico recoberto com filme PVC e, em cada uma delas, foi aplicada uma dispersão diferente: NCC/MC/PEG/Ti, NFC/MC/PEG/Ti e EUC/MC/Ti. A aplicação foi feita com o auxílio de conta-gotas de vidro (Fotografia 2).

A posteriori, as restaurações simuladas foram fotografadas utilizando-se diferentes técnicas fotográficas: luz visível direta, luz visível reversa e fotografia no visível por estímulo no ultravioleta. Utilizou-se câmera reflex Nikon D60, lâmpadas fluorescentes, mesa de iluminação e lâmpadas com emissão no ultravioleta. O tratamento das imagens foi feito com o auxílio do software Adobe Photoshop.

Fotografia 2 Aplicação de dispersão de NCC utilizando conta-gotas



Fonte: Desenvolvido pela autora.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Optou-se por apresentar os resultados e suas respectivas digressões observando-se as diferentes propriedades e parâmetros considerados para a análise e avaliação comparativa entre os nanocompósitos introduzidos e os compósitos tradicionais aos mesmos referentes. Dessa maneira, após os apontamentos acerca das análises preliminarmente feitas para avaliar qualitativamente os compósitos obtidos, serão explorados os resultados concernentes aos seguintes postulados paramétricos: estabilidade química, estabilidade física, propriedades ópticas, propriedades mecânicas, superfície e aplicabilidade.

5.1 ANÁLISES PRELIMINARES

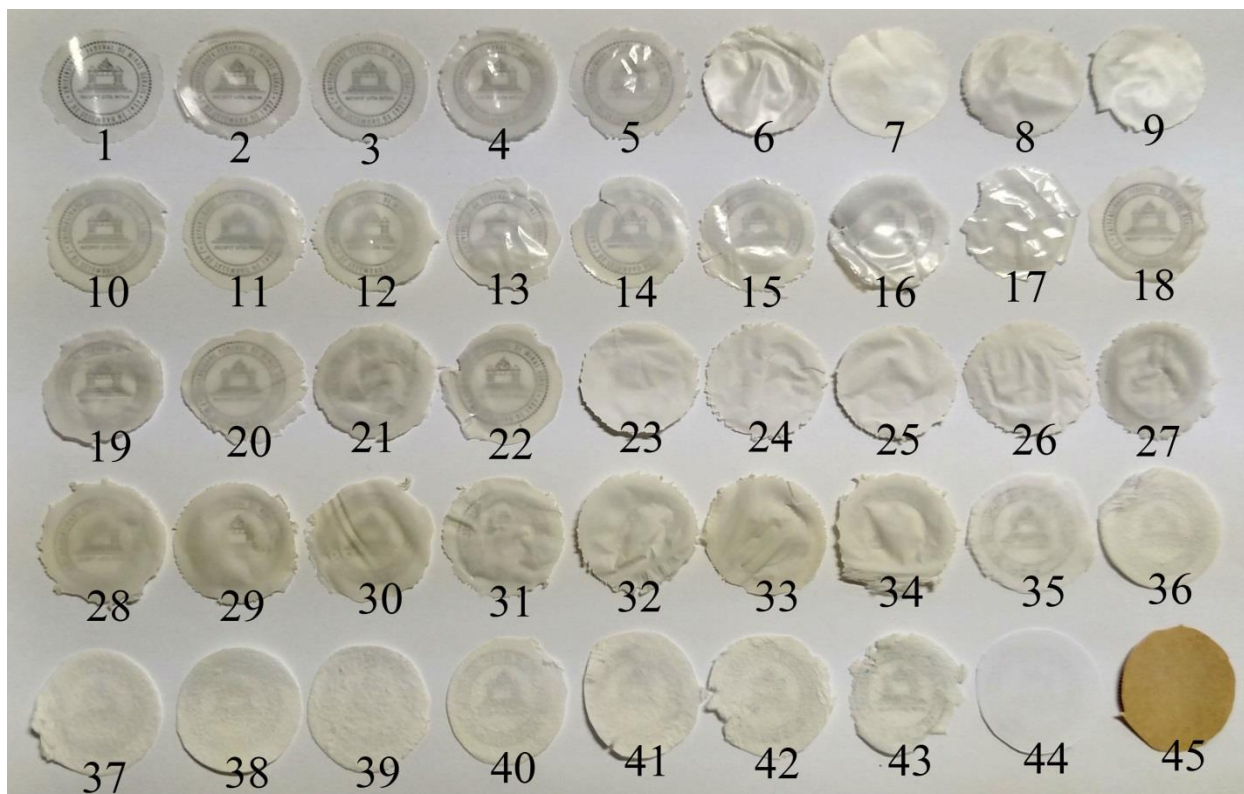
As análises organolépticas (visuais e táteis) preliminares, anteriores aos exames mais sofisticados, permitiram que se apontassem claras distinções entre as amostras, especialmente entre os diferentes blocos amostrais de compósitos com NCC, NFC e EUC, e também entre as características físicas dessas mesmas amostras antes e após o ensaio de envelhecimento artificial.

Visualmente, foi possível perceber heterogeneidades quanto à apresentação cromática das amostras, bem como quanto à opacidade relativa e ao aspecto superficial das mesmas (lisura, rugosidade, uniformidade, presença de deformações, entre outras).

Como mostrado na Fotografia 3, as amostras com alvura mais marcada foram aquelas nas quais há presença do pigmento TiO_2 . Mesmo com as marcantes diferenças cromáticas, as amostras de cada grupo amostral (NCCs, NFCs e EUC) apresentaram algumas características visuais comuns, como o maior brilho superficial dos compósitos com NCCs, as deformações recorrentes nos compósitos com NFC e a pulverulência superficial dos compósitos de EUC.

A amostra SULFITE apresentou alvura convencional e a amostra MADEIRA apresentou coloração característica devido à deterioração prévia sofrida pelo papel do qual foi extraída, o amarelecimento decorrente da foto-oxidação, acidificação e possível presença de grupos cromóforos (Karlovičs & Gregor-Svetec, 2012).

Após o envelhecimento, como indicado no APÊNDICE 1 – Material Suplementar (Fotografia 7), não ocorreu mudanças cromáticas aparentes significativas entre as amostras com NCC, NFC e EUC. As amostras SULFITE e MADEIRA, não obstante, apresentaram certa alteração de cor. A primeira apresentou um visível, mas suave, amarelecimento, enquanto a cor da segunda tornou-se levemente mais saturada. As mudanças mais significativas observadas foram quanto à integridade e dobrabilidade.

Fotografia 3 Documentação das amostras antes do envelhecimento

Legenda: correspondência às identificações numéricas vide Tabela 1.

Fonte: Desenvolvido pela autora.

5.1.1 Aspectos Visuais

As informações obtidas pelo exame visual permitiram que se indicasse, acerca da integridade ou unicidade das amostras avaliada previamente ao ensaio de envelhecimento (Tabela 3), que as amostras que se apresentaram de maneira mais coesa, íntegra e sem deformações, foram, em sua maior parte, aquelas que continham NCCs em sua formulação, exceto a amostra NCC/MC/PG, que se apresentou quebradiça. Todas as amostras que continham NFCs apresentaram-se íntegras, porém deformadas (onduladas). Enquanto a maioria das amostras de EUC se exibiu com aspecto coeso, aquelas nas quais estava presente o pigmento ZnO se mostraram mais desagregadas, sem unidade.

Quanto às amostras unicamente compostas pelos materiais celulósicos, a única que não se apresentou de forma consonante ao aspecto apresentado pela maioria de cada grupo amostral foi a amostra NCC, a qual se mostrou quebradiça.

Os resultados preliminares supracitados podem ser respaldados em critérios como tamanho e razão de aspecto das nanoestruturas e, conseqüentemente, na intensidade das interações intermoleculares estabelecidas entre os componentes de cada um dos compósitos.

O aspecto quebradiço e rígido da amostra contendo 100% de NCCs pode ser descrito como uma implicação da rigidez inerente à morfologia dos próprios nanocristais (bastões rígidos), bem como do tamanho reduzido dos mesmos, por seu comprimento médio de 145 ± 25 nm e diâmetro de $6 \pm 1,5$ nm (Mesquita, 2012) e da satisfatória razão de aspecto (L/D , *length/diameter*), de aproximadamente 24. Dessa forma, a intensa rede de ligações de hidrogênio estabelecidas entre os nanocristais e a sua morfologia corroboram para a organização planar e contígua, além de seu aspecto frágil e quebradiço.

Quando associado a matrizes (MC e TY) e plastificantes (PG e PEG), a fragilidade dos compósitos de NCCs se reduz. A aparente fragilidade da amostra na qual estão combinados a metilcelulose e o propilenoglicol, provavelmente, deve-se à ausência de preenchimentos e à maior eficiência das interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio entre esses componentes e as nanoestruturas, enquanto há perda de água estrutural, importante para a flexibilidade do material. Nas demais amostras, a maior coesão foi ainda mais verificada quando há o preenchimento propiciado pela carga (CaCO_3) e pelos pigmentos (TiO_2 , ZnO e BaSO_4).

As amostras de compósitos que continham NFCs, incluindo-se aquela composta unicamente por essa nanoestrutura, apresentaram-se bastante deformadas. Tal característica é provavelmente decorrente da elevada dimensão longitudinal das nanofibrilas, cuja grande razão de aspecto média é de 200 a 500. A abundância de ligações de hidrogênio e o extenso comprimento fazem com que a aderência entre as NFCs seja muito significativa e o emaranhamento das mesmas, não coordenado. Dessa forma, macroscopicamente, os sistemas compósitos apresentam deformações, mas não são frágeis.

Os compósitos com EUC, por sua vez, apresentam-se principalmente de maneira coesa, devido à extensão das fibras (maior diâmetro) e à sua menor razão de aspecto. As fibras, assim como nas amostras SULFITE e MADEIRA, organizam-se no plano e, ainda que elas estabeleçam uma representativa rede de ligações de hidrogênio, a distribuição das interações é homogênea no comprimento das estruturas celulósicas, garantindo que os compósitos não se deformem espontaneamente. O motivo mais provável para que as amostras EUC/MC/Zn e EUC/TY/Zn se apresentassem desagregadas foi a granulometria do ZnO , reduzida demais para preencher os espaços intersticiais entre as fibras adequadamente.

Após o envelhecimento artificial, as características visuais de integridade das amostras apresentaram modificações pontuais, como esmiuçadamente descrito na Tabela 4. Essas alterações visuais podem ser apropriadamente observadas no Gráfico 5, o qual sumariza as distinções encontradas antes e após o ensaio de envelhecimento artificial para cada grupo amostral.

Tabela 3 Parâmetros de integridade para as amostras antes do envelhecimento artificial

Quebradiço	Desagregado	Deformado	Coeso
NCC	EUC/MC/Zn	NFC	NCC/MC/PEG
NCC/MC/PG	EUC/TY/Zn	NFC/MC/PG	NCC/TY/PG
		NFC/MC/PEG	NCC/TY/PEG
		NFC/TY/PG	NCC/MC/PG/Ti
		NFC/TY/PEG	NCC/MC/PEG/Ti
		NFC/MC/PG/Ti	NCC/TY/PG/Ti
		NFC/MC/PEG/Ti	NCC/TY/PEG/Ti
		NFC/TY/PG/Ti	NCC/MC/PG/Ba
		NFC/TY/PEG/Ti	NCC/MC/PEG/Ba
		NFC/MC/PG/Ba	NCC/TY/PG/Ba
		NFC/MC/PEG/Ba	NCC/TY/PEG/Ba
		NFC/TY/PG/Ba	NCC/MC/PG/Zn
		NFC/TY/PEG/Ba	NCC/MC/PEG/Zn
		NFC/MC/PG/Zn	NCC/TY/PG/Zn
		NFC/MC/PEG/Zn	NCC/TY/PEG/Zn
		NFC/TY/PG/Zn	EUC
		NFC/TY/PEG/Zn	EUC/MC
			EUC/TY
			EUC/MC/Ti
			EUC/TY/Ti
			EUC/MC/Ba
			EUC/TY/Ba
			SULFITE
			MADEIRA

Percebe-se que as amostras que continham NFCs se mantiveram deformadas, sem contrastes visíveis quanto à integridade.

A amostra SULFITE, anteriormente coesa e plana, adquiriu irregularidades superficiais e deformações. A amostra MADEIRA, antes coesa, tornou-se mais quebradiça, provavelmente em virtude da perda de moléculas de água que contribuíam para a estrutura e flexibilidade do papel.

Nas amostras com EUC não figuraram grandes alterações, exceto pela amostra EUC/TY/Ba, que se tornou levemente deformada após a sujeição às condições adversas de temperatura (0°C, 45°C e flutuações em temperaturas intermediárias), umidade relativa (0%) e irradiância (748 W.m⁻²).

O grupo de compósitos compostos por NCCs foi aquele que apresentou o maior contingente de amostras com transformações. Ainda que tenham se mantido íntegras, as amostras NCC/MC/PG/Ti e NCC/TY/PG/Ti adquiriram deformações, enquanto as amostras NCC/TY/PG, NCC/MC/PEG/Ba, NCC/TY/PG/Ba, NCC/TY/PEG/Ba, NCC/PG/Zn e

NCC/MC/PEG/Zn se tornaram menos maleáveis e mais quebradiças, provavelmente em decorrência da perda de umidade estrutural.

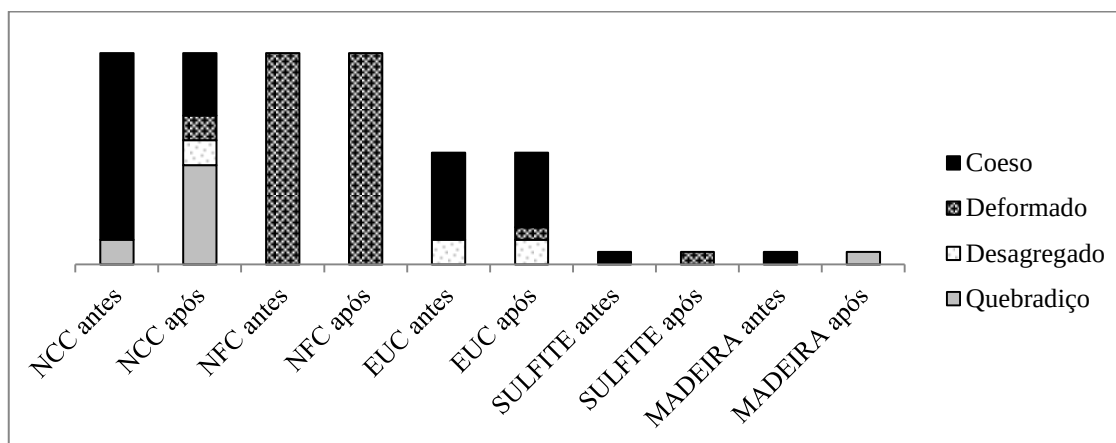
De maneira geral, as amostras que se mantiveram íntegras antes e após o envelhecimento acelerado foram aquelas, formuladas com NCCs e EUC, cujos pigmentos utilizados foram o TiO_2 e o BaSO_4 .

No caso das amostras constituídas por NCCs, o plastificante que apresentou os melhores resultados visuais foi o PEG 200, não sendo possível estabelecer uma distinção muito clara quanto às contribuições da tylose ou da metilcelulose para a integridade das amostras, exceto que ambas são provavelmente adequadas.

No que tange às amostras reforçadas com EUC, por conseguinte, a possibilidade de ambos os éteres de celulose, TY e MC, corroborarem favoravelmente para a coesão e integridade dos compósitos é reiterada.

Tabela 4 Parâmetros de integridade para as amostras após o envelhecimento artificial

Quebradiço	Desagregado	Deformado	Coeso
NCC	EUC/MC/Zn	NCC/MC/PG/Ti	NCC/MC/PEG
NCC/MC/PG	EUC/TY/Zn	NCC/TY/PG/Ti	NCC/TY/PEG
NCC/TY/PG	NCC/TY/PG/Zn	NFC	NCC/MC/PEG/Ti
NCC/MC/PEG/Ba	NCC/TY/PEG/Zn	NFC/MC/PG	NCC/TY/PEG/Ti
NCC/TY/PG/Ba		NFC/MC/PEG	NCC/MC/PG/Ba
NCC/TY/PEG/Ba		NFC/TY/PG	EUC
NCC/MC/PG/Zn		NFC/TY/PEG	EUC/MC
NCC/MC/PEG/Zn		NFC/MC/PG/Ti	EUC/TY
MADEIRA		NFC/MC/PEG/Ti	EUC/MC/Ti
		NFC/TY/PG/Ti	EUC/TY/Ti
		NFC/TY/PEG/Ti	EUC/MC/Ba
		NFC/MC/PG/Ba	
		NFC/MC/PEG/Ba	
		NFC/TY/PG/Ba	
		NFC/TY/PEG/Ba	
		NFC/MC/PG/Zn	
		NFC/MC/PEG/Zn	
		NFC/TY/PG/Zn	
		NFC/TY/PEG/Zn	
		EUC/TY/Ba	
		SULFITE	

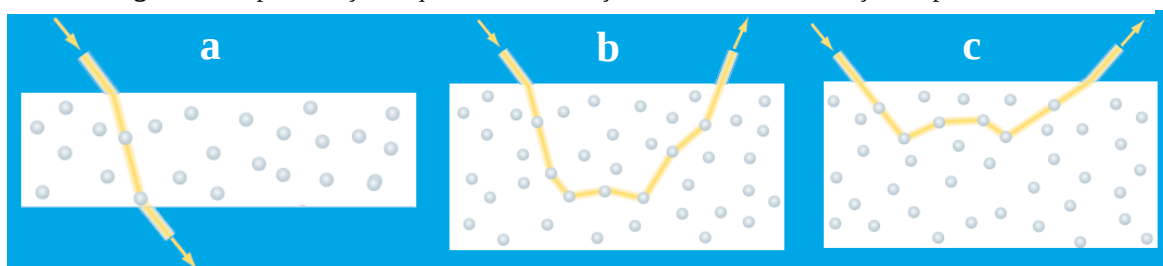
Gráfico 5 Parâmetros de Integridade para as amostras: antes e após o envelhecimento artificial

Acerca da opacidade aparente relativa das amostras (Tabela 5), parâmetro estimado qualitativamente apenas por análises visuais, não foram observadas distinções após a sujeição do corpus amostral ao envelhecimento artificial. Uma compilação dos resultados, segregando-se as observações por grupos amostrais, está representada no Gráfico 6.

A amostra composta unicamente por NCCs é transparente, o que compreende uma das propriedades de interesse apresentadas por materiais compostos por essa nanoestrutura (Zheng et al., 2013). Não obstante o índice de refração dos NCCs seja estimado em $1,51 \pm 0,01$ (Karabiyik et al., 2009), o tamanho reduzido das nanopartículas e a grande proximidade entre as mesmas não corroboram para a dispersão da luz. O comportamento óptico do filme de nanocristais está ilustrado na Figura 22a.

As discussões pertinentes às observações feitas podem ser conduzidas ao considerar-se que os índices de refração das matrizes são 1,49 e 1,34, respectivamente para a metilcelulose e a tylose, e também que, em geral, quanto maior a diferença entre o índice de refração da carga ou do pigmento e o da matriz polimérica na qual o material está disperso, maior é a dispersão da luz e, por conseguinte, a opacidade do compósito.

Com a adição da carga (CaCO_3), as amostras com NCCs adquiriam uma baixa opacidade, resultado deveras coerente com o baixo índice de refração desse composto inorgânico (1,63) e, por consequência, o seu baixo poder de cobertura e dispersão da luz (ver Figura 21b).

Figura 21 Representação esquemática da relação entre índice de refração e opacidade

Legenda: a. Filme não opaco, através do qual a luz penetra totalmente.

b. Compósito com pigmentos/carga com baixo índice de refração. A luz sofre menor desvio e penetra mais.

c. Compósito com pigmento/carga com alto índice de refração. A luz sofre maior desvio e penetra menos.

Fonte: Adaptado de ("Ti-Pure® da DuPont™", n.d.).

Com a acréscimo do BaSO₄, cujo índice de refração (1,64) é muito próximo ao do CaCO₃, há apenas um pequeno aumento na opacidade, que se torna satisfatória, pois não há de fato um aumento na dispersão da luz, se não um maior recobrimento físico da matriz e da estrutura do compósito.

Tabela 5 Parâmetros de opacidade aparente para as amostras

Transparente	Baixa	Satisfatória	Elevada
NCC	NCC/MC/PG	NCC/MC/PG/Ba	NCC/MC/PG/Ti
	NCC/MC/PEG	NCC/MC/PEG/Ba	NCC/MC/PEG/Ti
	NCC/TY/PG	NCC/TY/PG/Ba	NCC/TY/PG/Ti
	NCC/TY/PEG	NCC/TY/PEG/Ba	NCC/TY/PEG/Ti
	NFC	NCC/MC/PG/Zn	NCC/TY/PG/Zn
	NFC/MC/PG	NCC/MC/PEG/Zn	NCC/TY/PEG/Zn
	NFC/MC/PEG	NFC/MC/PG/Ba	NFC/MC/PG/Ti
	NFC/TY/PG	NFC/MC/PEG/Ba	NFC/MC/PEG/Ti
	NFC/TY/PEG	NFC/TY/PG/Ba	NFC/TY/PG/Ti
		NFC/TY/PEG/Ba	NFC/TY/PEG/Ti
		NFC/MC/PG/Zn	NFC/MC/PEG/Zn
		EUC	NFC/TY/PG/Zn
		EUC/MC	NFC/TY/PEG/Zn
		EUC/TY	EUC/MC/Ti
		EUC/MC/Ba	EUC/TY/Ti
		EUC/TY/Ba	EUC/MC/Zn
			EUC/TY/Zn
			SULFITE
			MADEIRA

A presença do ZnO, por sua vez, exerce uma maior interferência na opacidade do compósito, haja vista o índice de refração de 2,02. O maior poder de dispersão da luz, contudo, é observado principalmente nas amostras NCC/TY/PG/Zn e NCC/TY/PEG/Zn, pois há uma maior diferença entre o índice de refração do ZnO e o da Tylose, quando comparada com a discrepância entre os índices do ZnO e da metilcelulose.

O elevado índice de refração do TiO₂ rutilo (2,73), inclusive superior ao do anatase (2,55), garante que as amostras com NCCs que contêm esse pigmento apresentem elevada opacidade aparente e grande poder de dispersão da luz (Figura 22c). Esse resultado é verificado não apenas em virtude da aprimorada característica óptica do pigmento em si, como também do significativo contraste entre o superior índice de refração do pigmento e o inferior índice de refração das matrizes.

Comportamento óptico semelhante é observado entre as demais amostras e a gramatura mensurada para as mesmas estão no APÊNDICE 1 – Material Suplementar (Tabela 15).

As NFCs possuem índice de refração 1,54 e a existência de espaçamentos micrométricos entre as nanofibrilas interconectadas corroboram para o espalhamento da luz, devido á diferença do índice de refração do material e do ar (1,0) (Qing, Sabo, Wu, Zhu, & Cai, 2015), resultando em um filme com baixa opacidade.

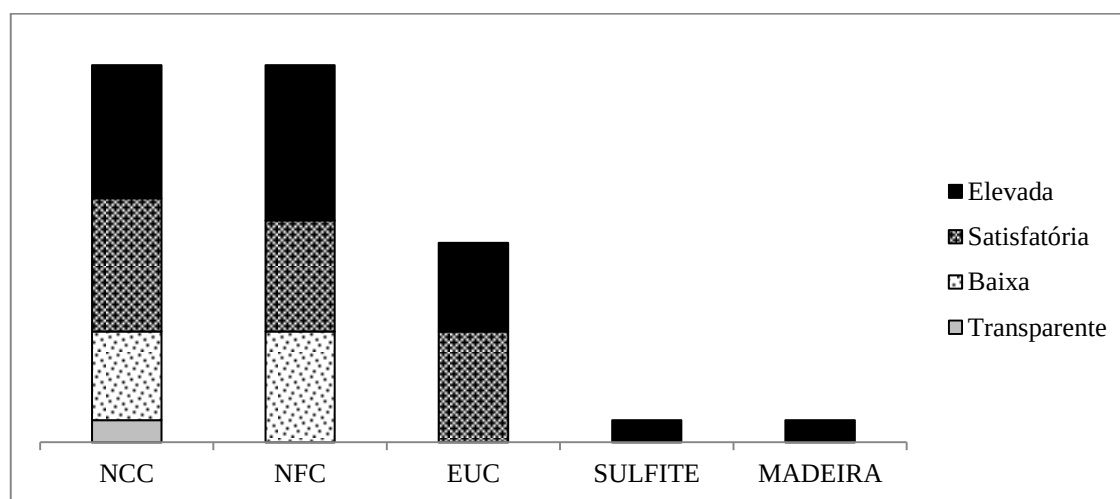
As amostras de NFCs nas quais apenas houve a adição de calcita, assim como nas amostras de NCCs, continuaram com a opacidade baixa.

Todas as amostras de compósitos de NFCs com a presença de barita apresentaram opacidade satisfatória, provavelmente devido ao mesmo fator apontado anteriormente para os compósitos de NCC.

Quanto às amostras com ZnO, apenas a amostra NFC/MC/PG/Zn não apresentou opacidade elevada. Finalmente, todas as amostras de NFCs contendo TiO₂ mostraram opacidade elevada.

A amostra contendo apenas EUC apresentou opacidade satisfatória. O índice de refração das fibras celulósicas é de 1,62, o que contribui para a opacidade, juntamente à grande extensão das fibras e organização microscópica das mesmas. Com a adição da carga apenas e do BaSO₄, não há incremento aparente na opacidade. Com a adição do rutilo, por sua vez, como observado nos demais grupos amostrais, a opacidade aumenta de maneira notável, tornando-se elevada. Comportamento similar é observado entre as amostras SULFITE e MADEIRA, bastante opacas.

Gráfico 6 Parâmetros de opacidade aparente para as amostras



5.1.2 Aspectos táteis

A textura das amostras foi um dos aspectos organolépticos com maior homogeneidade dentro de cada uma das diferentes categorias amostrais, como explicitado na Tabela 6.

Tabela 6 Parâmetros de textura para as amostras

Irregular	1 face uniforme 1 face irregular	Uniforme
EUC/MC/Zn	EUC	NCC
EUC/TY/Zn	EUC/MC	NCC/MC/PG
	EUC/TY	NCC/MC/PEG
	EUC/MC/Ti	NCC/TY/PG
	EUC/TY/Ti	NCC/TY/PEG
	EUC/MC/Ba	NCC/MC/PG/Ti
	EUC/TY/Ba	NCC/MC/PEG/Ti
		NCC/TY/PG/Ti
		NCC/TY/PEG/Ti
		NCC/MC/PG/Ba
		NCC/MC/PEG/Ba
		NCC/TY/PG/Ba
		NCC/TY/PEG/Ba
		NCC/MC/PG/Zn
		NCC/MC/PEG/Zn
		NCC/TY/PG/Zn
		NCC/TY/PEG/Zn
		NFC
		NFC/MC/PG
		NFC/MC/PEG
		NFC/TY/PG
		NFC/TY/PEG
		NFC/MC/PG/Ti
		NFC/MC/PEG/Ti
		NFC/TY/PG/Ti
		NFC/TY/PEG/Ti
		NFC/MC/PG/Ba
		NFC/MC/PEG/Ba
		NFC/TY/PG/Ba
		NFC/TY/PEG/Ba
		NFC/MC/PG/Zn
		NFC/MC/PEG/Zn
		NFC/TY/PG/Zn
		NFC/TY/PEG/Zn
		SULFITE
		MADEIRA

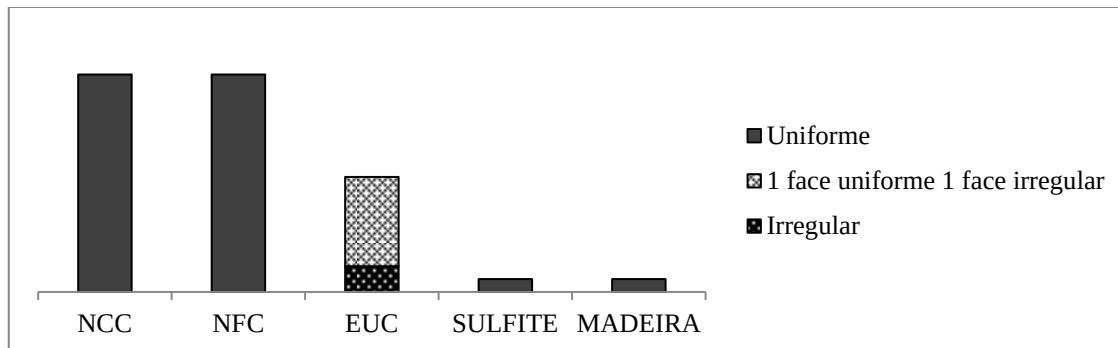
Como sumarizado no Gráfico 7, as superfícies de todas as amostras com NCCs se mostraram uniformes, destituídas de irregularidades ou rugosidade. Como mencionado anteriormente, essa característica é provavelmente decorrente da organização em planos apresentada pelos nanocristais. Ainda que ambas as faces das amostras apresentem uniformidade superficial, contudo, é possível apontar algumas distinções entre o verso, que durante o *casting*

esteve em contato com a superfície de vidro da placa de Petri e, por isso, mostra maior lisura (passível de associação com a deposição da matriz polimérica), e o anverso, que durante o *casting* esteve em contato com a atmosfera e, dessa maneira, possui discreta granulação (em alguns casos, associável à presença das cargas e pigmentos).

Resultado semelhante ao observado para os NCCs foram observados para as amostras constituídas por NFCs e para as amostras SULFITE e MADEIRA, exceto que a distinção entre as duas faces das folhas, também uniformes e lisas, não se mostrou tão notável.

As amostras constituídas por EUC, por sua vez, comportaram-se de maneira discrepante. As amostras EUC/MC/Zn e EUC/TY/Zn, previamente apontadas como não íntegras e desagregadas, apresentaram irregularidades na superfície de seu verso e anverso. As demais amostras compostas por fibras celulósicas, no entanto, apresentaram uma face uniforme (o verso, que esteve em contato com o vidro das placas de Petri, no decorrer do *casting* e, por isso, possuem uma lisura característica da deposição regular das matrizes) e uma face irregular, com a nítida demarcação macroscópica da rugosidade das fibras (o anverso, que esteve em contato com a atmosfera enquanto as amostras eram preparadas).

Gráfico 7 Parâmetros de textura para as amostras



Quanto à dobrabilidade das amostras, rudimentarmente avaliada através de análises táteis, foi possível estabelecer a ampla recorrência de alterações quanto à capacidade dos materiais serem dobrados sem a ocorrência de fraturas, quando as observações prévias ao envelhecimento artificial (Tabela 7) foram comparadas com os apontamentos posteriores (Tabela 8), como compendiado no Gráfico 8.

Para a amostra composta apenas por NCCs, muito rígida e quebradiça, não foi verificada dobrabilidade. Isso pode ser justificado pelo fato de que, devido à pequena flexibilidade, as tensões relacionadas à flexão e à dobradura do filme acarretam a sua fragmentação.

As amostras NCC/MC/PG, NCC/MC/PEG, NCC/TY/PG e NCC/TY/PEG apresentaram dobrabilidade satisfatória, já que, provavelmente em virtude da ausência do preenchimento

propiciado pelos pigmentos, os danos da histerese inerente ao processo de dobragem desses compósitos são mais visíveis.

Em EUC/MC/Zn e EUC/TY/Zn, ainda que haja flexibilidade e maleabilidade, a fragmentação da superfície dos compósitos também coopera com a manifestação dos efeitos da histerese quando as amostras são dobradas.

A amostra MADEIRA também apresenta dobrabilidade satisfatória, provavelmente em virtude da existência de ligações cruzadas entre as cadeias celulósicas e consequente perda de flexibilidade da estrutura macroscópica do papel.

As demais amostras apresentaram elevada dobrabilidade, incluindo todas as amostras compostas por NCCs e contendo pigmentos, assim como todas as amostras com NFCs, as amostras com EUC (excetuando-se as exceções mencionadas anteriormente), e a amostra SULFITE. Dessa maneira, tais materiais apresentam elevada capacidade de serem dobrados e resistem adequadamente á flexão, sem a verificação de fragilizações visíveis nas regiões de dobras.

Após o ensaio de envelhecimento acelerado, apenas as amostras compostas por NFCs mantiveram a elevada dobrabilidade, provavelmente devido à superior razão de aspecto das nanofibrilas, que mantêm a flexibilidade dos nanocompósitos, mesmo após a perda de umidade estrutural.

Das amostras com NCCs, aquelas que anteriormente apresentavam dobrabilidade satisfatória perderam um pouco de sua maleabilidade, adquirindo dobrabilidade baixa, enquanto as amostras que antes possuíam dobrabilidade elevada passaram a ter dobrabilidade satisfatória. Isso provavelmente se deve à perda de moléculas de água responsáveis pela estruturação dos compósitos. O mesmo ocorreu com as amostras de papel de EUC, SULFITE e MADEIRA, nas quais os efeitos visuais da histerese se tornaram mais nítidos, quando comparados ao comportamento previamente apresentado pelo mesmo corpus amostral.

Gráfico 8 Parâmetros de dobrabilidade para as amostras: antes e após o envelhecimento artificial

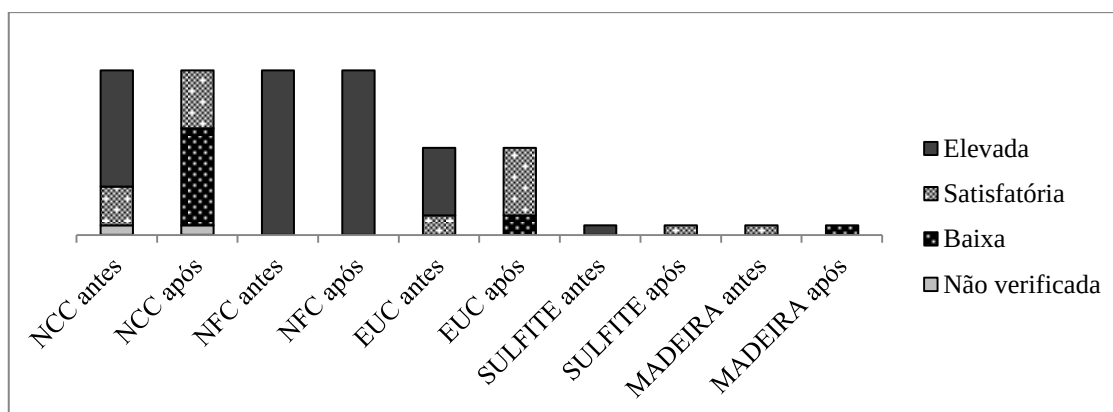


Tabela 7 Parâmetros de dobrabilidade para as amostras antes do envelhecimento artificial

Não verificada	Baixa	Satisfatória	Elevada
NCC		NCC/MC/PG	NCC/MC/PG/Ti
		NCC/MC/PEG	NCC/MC/PEG/Ti
		NCC/TY/PG	NCC/TY/PG/Ti
		NCC/TY/PEG	NCC/TY/PEG/Ti
		EUC/MC/Zn	NCC/MC/PG/Ba
		EUC/TY/Zn	NCC/MC/PEG/Ba
		MADEIRA	NCC/TY/PG/Ba
			NCC/TY/PEG/Ba
			NCC/MC/PG/Zn
			NCC/MC/PEG/Zn
			NCC/TY/PG/Zn
			NCC/TY/PEG/Zn
			NFC
			NFC/MC/PG
			NFC/MC/PEG
			NFC/TY/PG
			NFC/TY/PEG
			NFC/MC/PG/Ti
			NFC/MC/PEG/Ti
			NFC/TY/PG/Ti
			NFC/TY/PEG/Ti
			NFC/MC/PG/Ba
			NFC/MC/PEG/Ba
			NFC/TY/PG/Ba
			NFC/TY/PEG/Ba
			NFC/MC/PG/Zn
			NFC/MC/PEG/Zn
			NFC/TY/PG/Zn
			NFC/TY/PEG/Zn
			EUC
			EUC/MC
			EUC/TY
			EUC/MC/Ti
			EUC/TY/Ti
			EUC/MC/Ba
			EUC/TY/Ba
			SULFITE

Tabela 8 Parâmetros de dobrabilidade para as amostras após o envelhecimento artificial

Não verificada	Baixa	Satisfatória	Elevada
NCC	NCC/MC/PG	NCC/MC/PEG	NFC
	NCC/TY/PG	NCC/MC/PEG/Ti	NFC/MC/PG
	NCC/TY/PEG	NCC/MC/PG/Ba	NFC/MC/PEG

NCC/MC/PG/Ti	NCC/MC/PEG/Ba	NFC/TY/PG
NCC/TY/PG/Ti	NCC/TY/PG/Ba	NFC/TY/PEG
NCC/TY/PEG/Ti	NCC/TY/PEG/Ba	NFC/MC/PG/Ti
NCC/MC/PG/Zn	EUC	NFC/MC/PEG/Ti
NCC/MC/PEG/Zn	EUC/MC	NFC/TY/PG/Ti
NCC/TY/PG/Zn	EUC/TY	NFC/TY/PEG/Ti
NCC/TY/PEG/Zn	EUC/MC/Ti	NFC/MC/PG/Ba
EUC/MC/Zn	EUC/TY/Ti	NFC/MC/PEG/Ba
EUC/TY/Zn	EUC/MC/Ba	NFC/TY/PG/Ba
MADEIRA	EUC/TY/Ba	NFC/TY/PEG/Ba
	SULFITE	NFC/MC/PG/Zn
		NFC/MC/PEG/Zn
		NFC/TY/PG/Zn
		NFC/TY/PEG/Zn

5.2 PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DE ESTABILIDADE QUÍMICA

A estabilidade química pode ser apreendida como a tendência de um material resistir a mudanças ou processos de deterioração devido a reações relacionadas a fatores intrínsecos ou extrínsecos (ação da temperatura, umidade relativa, irradiância, pressão, entre outros). As mensurações de pH, índices de cristalinidade e estabilidade térmica propiciaram que se verificassem claras distinções entre as amostras, especialmente entre os diferentes blocos amostrais de compósitos com NCC, NFC e EUC, e também entre as características químicas dessas mesmas amostras antes e após o ensaio de envelhecimento artificial, através do qual foi possível estabelecer discussões concernentes a fatores intrínsecos e extrínsecos.

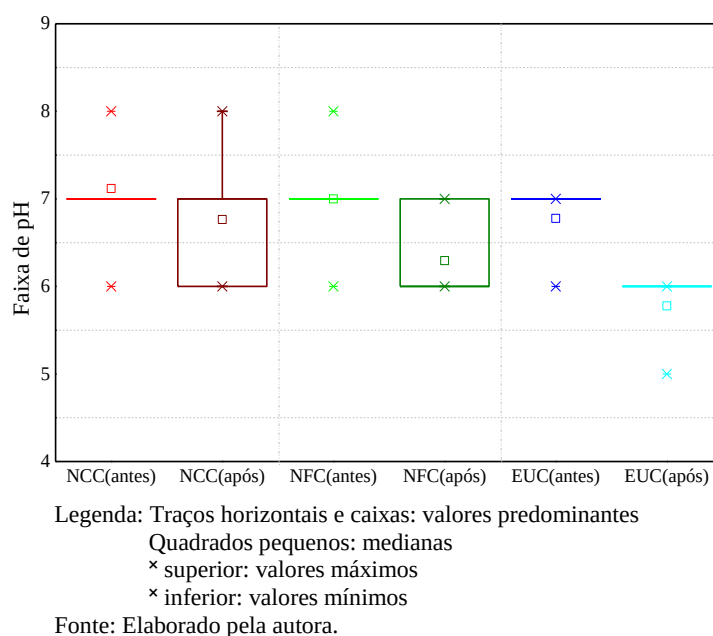
5.2.1 *pH*

Quando comparado com o método de mensuração de pH por meio da utilização de sistemas de pHmetros e eletrodos, a metodologia que compreende o uso de fitas indicadoras apresenta menor precisão, mas maior conveniência e facilidade de execução (Tse, 2007) sobre os substratos considerados – as superfícies dos compósitos. Dessa maneira, o procedimento empregado para a obtenção do pH superficial das amostras forneceu dados qualitativos quanto ao comportamento dos materiais. Essas informações foram comparadas entre si, evidenciando distinções entre as características dos diferentes grupos amostrais e, após o desenvolvimento do ensaio de envelhecimento artificial, também possibilitaram a observação de variações nas propriedades de cada amostra.

No que tange à conservação e restauração de bens culturais, as medidas de pH fornecem informações acerca do histórico e das condições do objeto histórico/artístico, além de configurarem indicadores da estabilidade desses materiais (Berndt & Love, 1994; Meredith, 1995; Tse, 2007).

Previamente ao ensaio de envelhecimento acelerado, o pH recorrentemente mensurado para as amostras compostas por NCCs, NFCs e EUC (as amostras SULFITE e MADEIRA foram incluídas nesse último grupo) foi 7, como evidenciado no Diagrama 1. Nesse diagrama de caixas, as linhas horizontais contínuas e as caixas com hachuras coloridas indicam a preponderância da quantidade de amostras dentro das faixas de pH a que se referem.

Diagrama 1 Análise estatística do pH para as amostras: antes e após o envelhecimento artificial



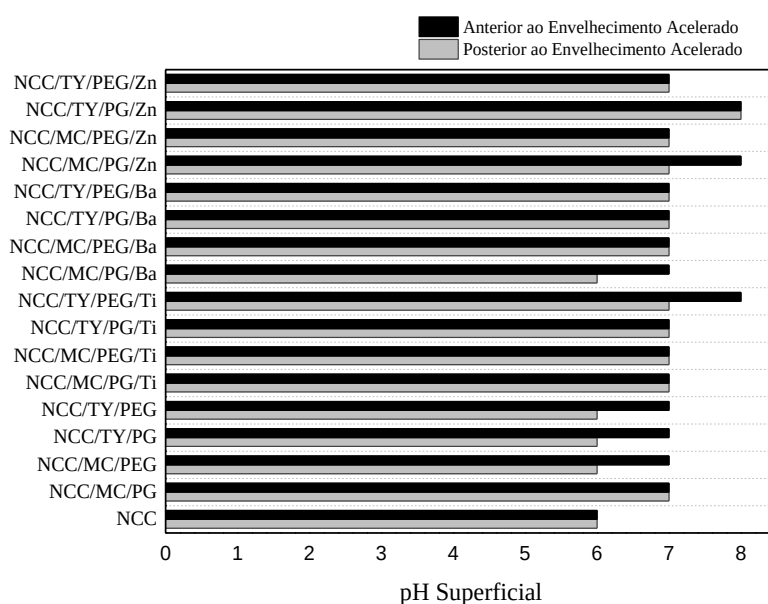
A parte das misturas, o pH estimado para os constituintes dos compósitos foi 6 para as dispersões aquosas de NCCs e NFCs, 6 para a suspensão de EUC, 5 para os éteres de celulose, 5 para o PEG e 6 para o PG.

Em concordância, as amostras constituídas unicamente pelos materiais celulósicos exibiram, antes do envelhecimento, valores de pH equivalentes aos valores apresentados quando em meio aquoso, como é possível observar através dos gráficos 9, 10 e 11. Apenas a amostra EUC apresentou decréscimo de uma unidade no valor de pH, enquanto as amostras NCC e NFC mantiveram o mesmo pH, mesmo após a efetivação do ensaio de envelhecimento acelerado.

Dentre as amostras com NCCs (Gráfico 9), as exceções quanto ao pH neutro foram as amostras NCC/TY/PEG/Ti, NCC/MC/PG/Zn e NCC/TY/PG/Zn, as quais apresentaram pH 8, um efeito notável da alcalinidade propiciada pelo CaCO_3 . Após o envelhecimento, contudo, as

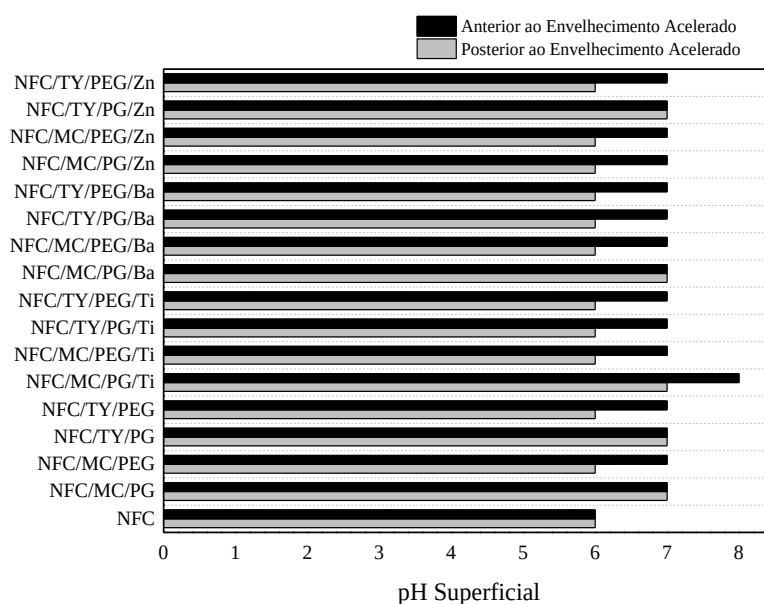
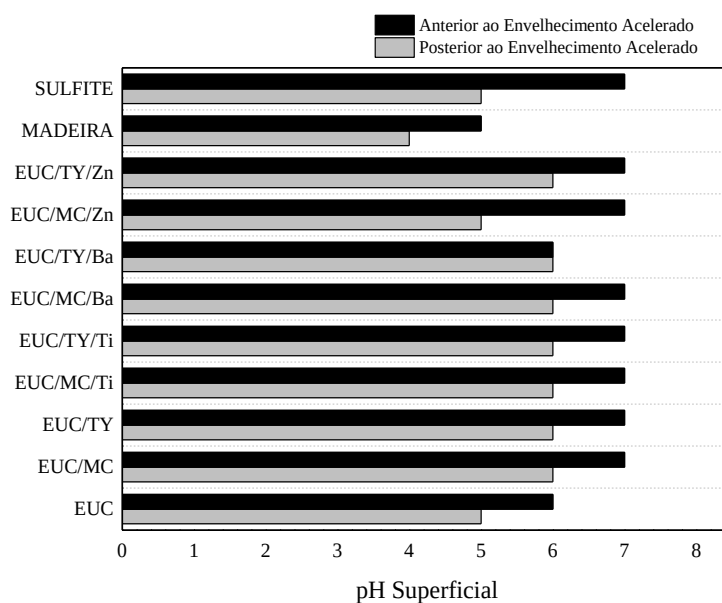
amostras NCC/MC/PEG, NCC/TY/PG, NCC/TY/PEG, NCC/TY/PEG/Ti, NCC/MC/PG/Ba e NCC/MC/PG/Zn mostraram uma diminuição de uma unidade nos seus valores de pH, de modo que o menor valor verificado foi 6. Dentre os compósitos com NCCs, mais de 60% do corpus amostral não apresentou qualquer alteração nos índices mensurados para o pH, o que pode ser interpretado como um indicador da estabilidade química desses materiais e também pode explicar a ausência de alterações visuais e cromáticas drásticas.

Gráfico 9 Valores de pH para as amostras com NCCs: antes e após o envelhecimento artificial



Dentre as mensurações para as amostras com NFCs (Gráfico 10), analogamente, a única exceção ao pH inicialmente neutro foi a amostra NFC/MC/PG/Ti, cujo pH inicial foi mensurado em 8. Dentre os compósitos, apenas as amostras NFC/MC/PG, NFC/TY/PG, NFC/MC/PG/Ba e NFC/TY/PG/Zn mantiveram os mesmos valores mesmo após o ensaio de envelhecimento artificial. Por conseguinte, mais de 70% das amostras constituintes desse grupo apresentaram decréscimo de uma unidade em seus valores de pH.

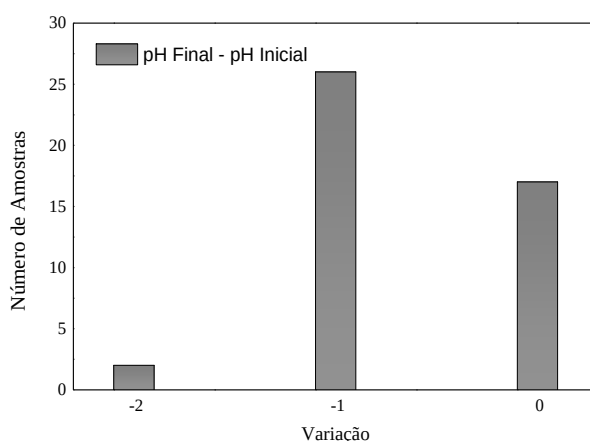
Os valores de pH medidos para as amostras com EUC, especialmente após o envelhecimento acelerado, por sua vez, foram mais variáveis (Gráfico 11). Inicialmente, apenas a amostra EUC/TY/Ba apresentou pH 6, enquanto os demais compósitos com EUC apresentaram pH 7. Após o decaimento proporcionado pelo envelhecimento artificial, apenas a amostra cujo pH inicial era 6 não apresentou variação no índice estimado, enquanto a amostra EUC/MC/Zn apresentou decréscimo de duas unidades de pH e todas as demais amostras apresentaram decréscimo de uma unidade. Dessa maneira, quase 90% dos sistemas amostrais apresentou aumento de seu caráter ácido, resultado coerente com a verificação preliminar de alterações visuais e cromáticas de alguns dos compósitos estudados.

Gráfico 10 Valores de pH para as amostras com NFCs: antes e após o envelhecimento artificial**Gráfico 11** Valores de pH para as amostras com EUC: antes e após o envelhecimento artificial

Finalmente, a amostra SULFITE, cujo pH inicial era 7, apresentou pH final estimado em 5, ou seja, mostrou decréscimo de duas unidades de pH, caracterizando uma significativa acidificação desse papel, o qual inclusive apresentou alterações cromáticas (provavelmente decorrentes da associação entre a mudança de pH e a foto-oxidação favorecida pelo aumento sinérgico da temperatura). E a amostra MADEIRA, cujo aspecto visual amarelado e cujo pH superficial a princípio mensurado em 5 já indicavam a acidez do meio, ficou com pH 4 após o envelhecimento, ou seja, apresentou aumento em seu conteúdo de espécies ácidas.

As mensurações de pH superficial, assim, forneceram informações importantes para a averiguação qualitativa da estabilidade dos compósitos através de análises comparativas. Em um apanhado geral, pode-se afirmar que as variações de pH verificadas foram de até duas unidades negativas, como ilustrado no Gráfico 12. A maior parte das amostras, mais de 50% do total, apresentou variação de pH equivalente a -1. Dentre as amostras nas quais não foram verificadas alterações entre o pH inicial e final (variação igual a 0), a maior parte delas era composta por NCCs.

Gráfico 12 Variação do pH para todas as amostras



A celulose, os éteres de celulose e os plastificantes que constituem os compósitos e nanocompósitos estudados são bastante suscetíveis aos efeitos hidrolíticos acarretados pela presença de espécies ácidas e básicas na estrutura dos compósitos, como o papel (Feller & Wilt, 1990; Figueiredo Junior, 2012; Rychlý et al., 2006). Íons hidroxila (OH^-) e hidrônio (H_3O^+) catalisam as reações de hidrólise básica e ácida, respectivamente. Existindo a quebra de ligações glicosídicas, há a formação de moléculas de hidrocélulose e, por conseguinte, a redução do grau de polimerização das cadeias celulósicas (Calvini, 2012). Dessa maneira, a fragilidade do compósito aumenta.

Os supracitados apontamentos permitem que se indique que as amostras cujos valores de pH, precipuamente neutros, mantiveram-se constantes mesmo após o ensaio de envelhecimento em câmara de intemperismo são, comparativamente, aquelas com a maior estabilidade química quando o parâmetro pH é considerado.

5.2.2 Índices de Cristalinidade

A cristalinidade é um fator importante para a conservação da celulose, seus derivados e os materiais que a contêm. O parâmetro usado para descrever a quantidade relativa de material cristalino na celulose é designado índice de cristalinidade (Park et al., 2010).

Altos índices de cristalinidade tendem a restringir a deterioração da celulose, por inibirem a penetração de agentes químicos nocivos (como espécies ácidas ou umidade excessiva), particularmente nas regiões de empacotamento cristalino (Figueiredo Junior, 2012; Jasiukaityte-Grojzdek, Kunaver, & Poljanšek, 2012). A durabilidade de materiais baseados em celulose, como compósitos, por conseguinte, está fortemente atrelada ao conteúdo cristalino da celulose e derivados (Mohr, 2005).

Por, isso, uma das principais premissas do presente trabalho foi o desenvolvimento de compósitos celulósicos imbuídos de alto índice de cristalinidade, com potencial aplicação em processos de restauração de obras de arte, especialmente em reintegrações de lacunas. Espera-se que esses materiais, eventualmente, possam garantir a execução de intervenções de restauro mais resistentes e duradouras do que aquelas tradicional e convencionalmente executadas com papel comum.

Reações de hidrólise ocorrem prioritariamente nas regiões amorfas da estrutura da celulose e a ocorrência de moléculas de hidrocélulose nessas zonas corrobora com o estabelecimento uma organização cristalina através das ligações de hidrogênio adicionais formadas entre as hidroxilas pendentes restauradas nas cadeias sacarídeas menores (Figueiredo Junior, 2012). Nesse caso, o acréscimo dessa cristalinidade induzida reduz as propriedades de escoamento do compósito, como o papel, e torna-o mais rígido e quebradiço.

Os índices de cristalinidade para as amostras foram calculados através de métodos espectroscópicos e de difração, a fim de propiciar a obtenção de resultados validados por duas metodologias diferentes, já que os compósitos são multicomponentes e diversas interações são consideradas em cada mensuração. Além de permitir uma comparação inicial entre a possível permanência e durabilidade dos compósitos, foi possível observar como o índice de cristalinidade de cada amostra se apresentou após a sujeição ao ensaio de envelhecimento acelerado, averiguando-se mais profundamente a estabilidade química dos materiais estudados.

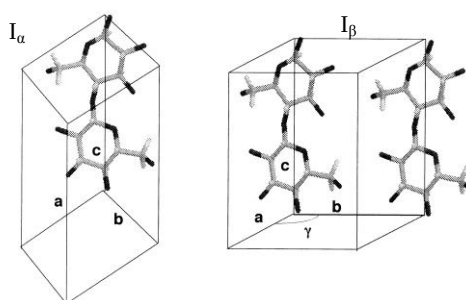
Através das análises de difração de raios X (DRX), o índice de cristalinidade relativo (X_C) das amostras foi mensurado por meio da razão entre a subtração da contribuição amorfa da celulose (I_{am} , intensidade relativa em $18^\circ 2\theta$) de sua contribuição cristalina (I_{002} , referente à intensidade do pico localizado em $22,5^\circ 2\theta$) pela contribuição cristalina, novamente. O índice encontrado foi então multiplicado por 100, para a obtenção da porcentagem relativa à cristalinidade da celulose do compósito (Oh et al., 2005; Park et al., 2010). Salienta-se que os resultados obtidos através das medidas de X_C correspondem a valores relativos.

A celulose nativa pode se apresentar em duas formas cristalinas distintas, como ilustrado na Figura 23: o polimorfo I_α , cuja estrutura cristalina é triclinica e possui uma cadeia celulósica

por célula unitária (parâmetros: $a = 6,717 \text{ \AA}$, $b = 5,962 \text{ \AA}$, $c = 10,400 \text{ \AA}$, $\alpha = 118,08^\circ$, $\beta = 114,80^\circ$ e $\gamma = 87,37^\circ$), e o alomorfo I_β , o qual possui estrutura cristalina monoclinica com duas cadeias por célula unitária (parâmetros: $a = 7,784 \text{ \AA}$, $b = 8,201 \text{ \AA}$, $c = 10,38 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 96,5^\circ$) (Nishiyama, Sugiyama, Chanzy, & Langan, 2003; O'sullivan, 1997). A primeira forma é principalmente produzida por algas e bactérias, enquanto a segunda é dominante em plantas superiores (Poletto, Pistor, & Zattera, 2013).

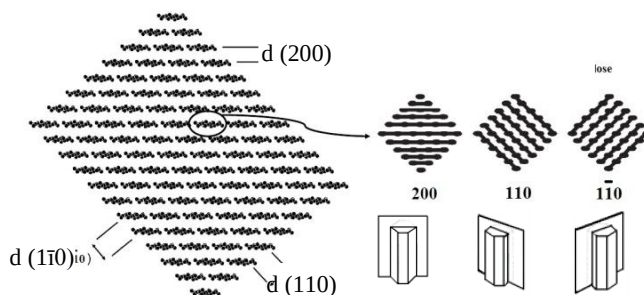
Os planos cristalográficos principais da celulose nativa, representados na Figura 24, por sua vez, são o (200), o (110) e o ($1\bar{1}0$).

Figura 22 Estrutura dos polimorfos da celulose I



Fonte: Adaptado de www.pnas.org

Figura 23 Principais planos cristalográficos da celulose I



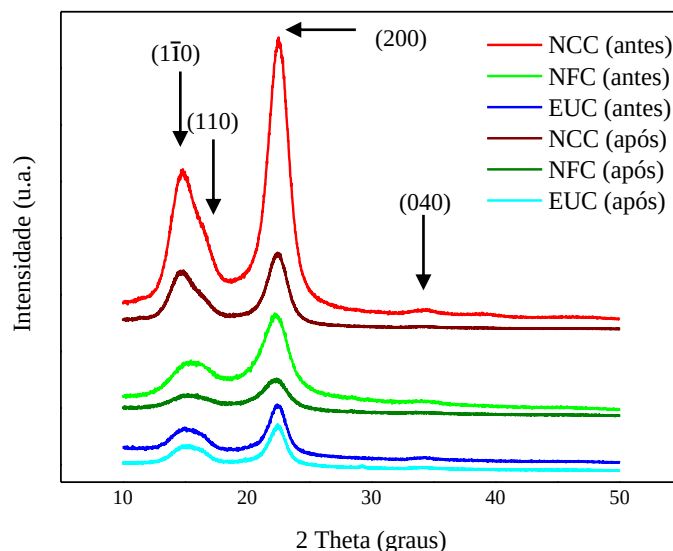
À esquerda, as cadeias celulósicas com os espaçamentos da rede (d). À direita, os planos cristalográficos.

Fonte: Adaptado de (Poletto et al., 2013)

Os difratogramas de raios X obtidos para as amostras (Gráficos 13-16), de uma maneira geral, evidenciaram o padrão de difração característico para a celulose I (Elazzouzi-Hafraoui et al., 2008), no qual os picos em $22,5^\circ$ (200) e $34,5^\circ$ (040) 2θ são bem definidos. Observou-se, contudo, uma distinção entre o padrão obtido para os NCCs e para as NFCs e EUC, pois, ao passo em que nos difratogramas das fibras de eucalipto e das nanofibrilas de celulose apresentaram sobreposição entre os picos localizados em aproximadamente $14,8^\circ$ ($1\bar{1}0$) e $16,7^\circ$ (110) 2θ , no difratograma dos nanocristais de celulose esses dois picos são relativamente mais discerníveis, existindo um ombro em $16,7^\circ$ (110) 2θ , como mostrado no Gráfico 13. Não foram

verificadas alterações significativas entre os difratogramas obtidos para as amostras antes e após o ensaio de envelhecimento artificial.

Gráfico 13 Difratogramas de raios X para as amostras NCC, NFC e EUC: antes e após o envelhecimento

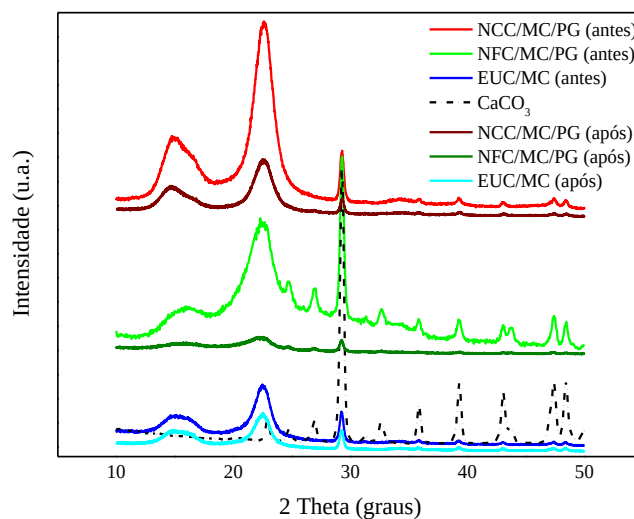


A similaridade verificada entre os perfis de difração de NFCs e EUC pode ser justificada pela técnica de preparação das nanofibrilas, as quais são estruturas mecanicamente desemaranhadas das fibras macroscópicas. Ademais, no difratograma das NFCs é possível divisar o alargamento do pico de Bragg em $22,5^\circ 2\theta$, relativo ao plano (200), provavelmente relacionado à dimensão reduzida dessas nanoestruturas e ao fato de que o número finito de planos cristalinos acarreta esse alargamento dos picos de difração. Afirma-se que quanto menor a quantidade de planos atômicos no espaço real, maior será o truncamento no espaço recíproco e, por conseguinte, mais largo será o pico que corresponde à direção do plano de átomos que espalham a radiação incidente (Mamani, 2009). Essa característica, no entanto, não foi observada nos padrões encontrados para os materiais com NCCs.

Alguns padrões de difração característicos para os compósitos foram selecionados, a fim de permitir a análise de amostras com diferentes conteúdos inorgânicos (pigmentos) e orgânicos (éteres de celulose e plastificantes).

No difratograma para as amostras NCC/MC/PG, NFC/MC/PG e EUC/MC, há a presença de picos característicos da calcita, como, por exemplo, em aproximadamente $29^\circ (104) 2\theta$. No Gráfico 14, ainda é possível observar os picos característicos à celulose I e o alargamento dos picos na amostra contendo NFCs.

Gráfico 14 DRX para as amostras NCC/MC/PG, NFC/MC/PG e EUC/MC: antes e após o envelhecimento



No perfil de difração para as amostras NCC/MC/PEG/Ti, NFC/MC/PEG/Ti e EUC/MC/Ti (Gráfico 15), além de picos característicos do CaCO_3 , há picos referentes ao rutilo, como em cerca de 27° (110) e 36° (101) 2θ . O alargamento dos picos na amostra contendo NFCs se tornou ainda mais notável.

No gráfico 16, por sua vez, inúmeros picos característicos da barita são distinguíveis, como em 32° (112) e 33° (112) 2θ , uma vez que os difratogramas se referem às amostras NCC/TY/PG/Ba, NFC/TY/PG/Ba e NFC/TY/Ba.

Finalmente, os perfis de difração para as amostras NCC/TY/PEG/Zn, NFC/TY/PG/Zn e EUC/TY/Zn (Gráfico 17) apresentam picos característicos para o ZnO , como em 32° (100), 35° (002) e 37° (101). Além disso, verificou-se um alargamento geral dos picos característicos para a celulose I nas três amostras.

Gráfico 15 DRX para NCC/MC/PEG/Ti, NFC/MC/PEG/Ti e EUC/MC/Ti: antes e após o envelhecimento

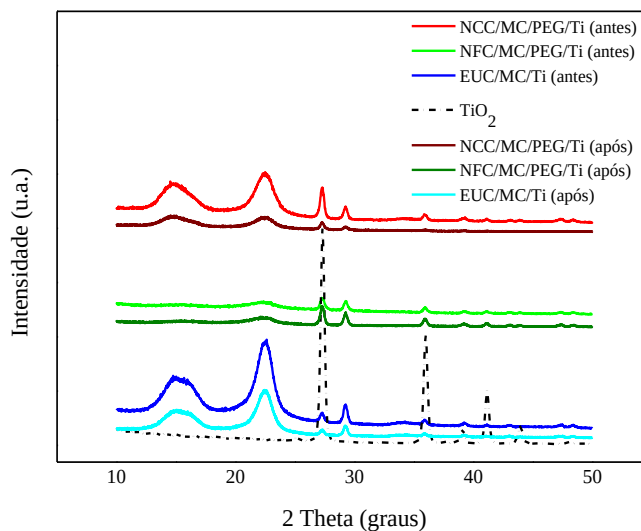


Gráfico 16 Difratomogramas de raios X para as amostras NCC/TY/PG/Ba, NFC/TY/PG/Ba e EUC/TY/Ba: antes e após o envelhecimento

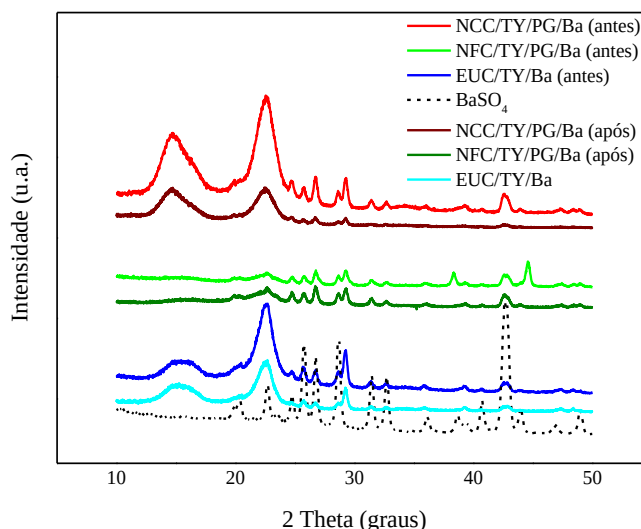
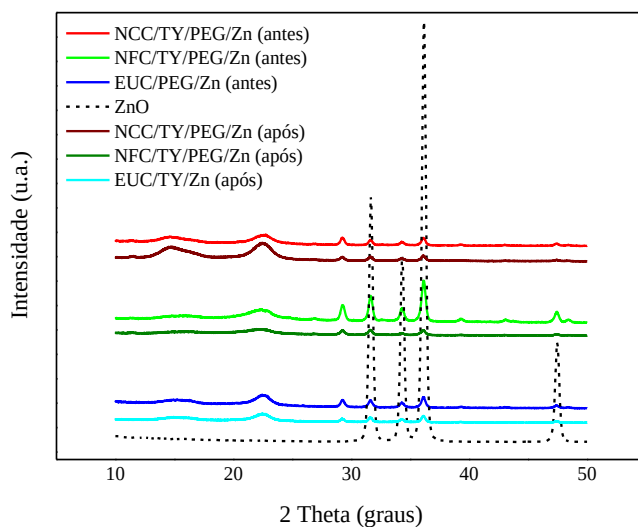


Gráfico 17 Difratomogramas de raios X para as amostras NCC/TY/PEG/Zn, NFC/TY/PEG/Zn e EUC/TY/Zn: antes e após o envelhecimento



Através dos difratogramas obtidos foi possível mensurar o X_c para as 45 amostras estudadas, antes e após a sujeição das mesmas ao ensaio de envelhecimento artificial. O supracitado método cristalográfico empregado proporciona a obtenção de valores de cristalinidade superestimados, que não podem ser apreendidos como absolutos (Park et al., 2010). As comparações entre os índices, não obstante, são efetivas e evidenciam tanto a diferença na cristalinidade das amostras entre si, quanto a diferença observada entre essa propriedade antes e após o decaimento acarretado pelo envelhecimento acelerado.

Na Tabela 9 estão registrados os X_c calculados para as amostras, bem como a variação entre o índice final e o índice inicial. Os dados referentes aos X_c também estão compilados no

Gráfico 18, no qual é possível observar o comportamento e progressão dos índices calculados para os distintos grupos amostrais.

Gráfico 18 Xc (%) para as amostras: antes e após o envelhecimento artificial

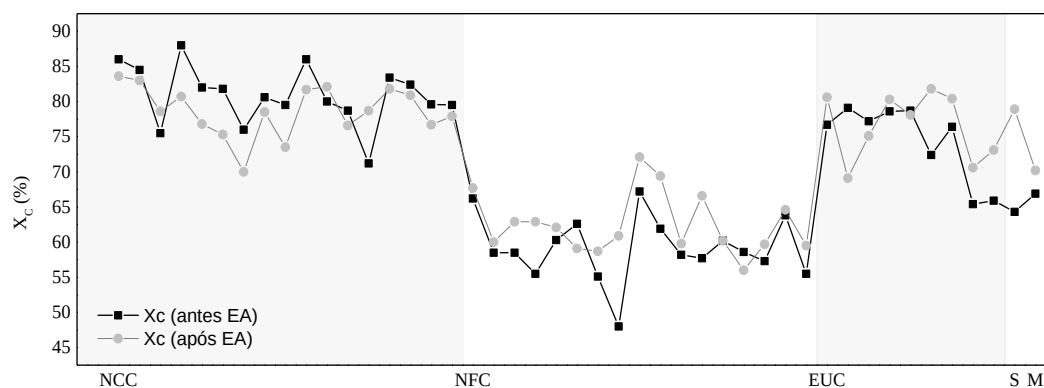


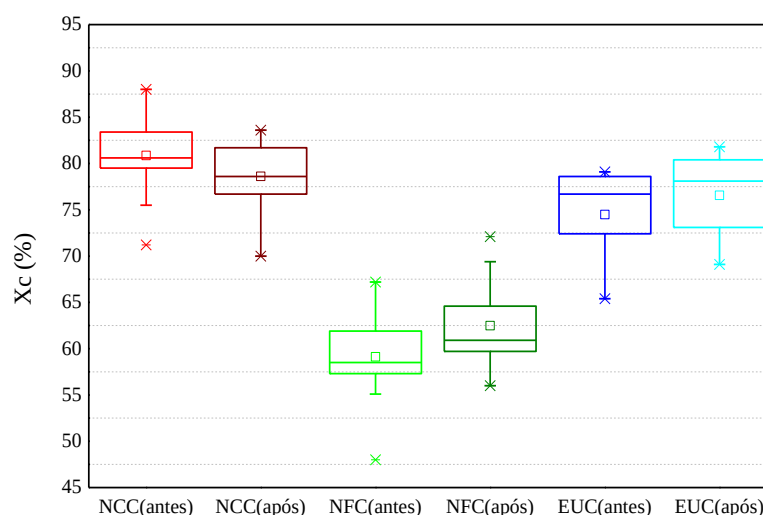
Tabela 9 Parâmetro cristalográfico: índice de cristalinidade (Xc) para as amostras

Amostras	Índice de Cristalinidade (Xc) (%)		Variação (%) (Xc após – Xc antes)
	Antes do EA	Após o EA	
NCC	86,0	83,6	-2,4
NCC/MC/PG	84,5	83,0	-1,5
NCC/MC/PEG	75,5	78,6	3,1
NCC/TY/PG	88,0	80,7	-7,3
NCC/TY/PEG	82,0	76,8	-5,2
NCC/MC/PG/Ti	81,8	75,3	-6,5
NCC/MC/PEG/Ti	76,0	70,0	-6
NCC/TY/PG/Ti	80,6	78,5	-2,1
NCC/TY/PEG/Ti	79,5	73,5	-6
NCC/MC/PG/Ba	86,0	81,7	-4,3
NCC/MC/PEG/Ba	80,0	82,1	2,1
NCC/TY/PG/Ba	78,7	76,6	-2,1
NCC/TY/PEG/Ba	71,2	78,7	7,5
NCC/MC/PG/Zn	83,4	81,8	-1,6
NCC/MC/PEG/Zn	82,4	80,9	-1,5
NCC/TY/PG/Zn	79,6	76,7	-2,9
NCC/TY/PEG/Zn	79,5	77,9	-1,6
NFC	66,2	67,7	1,5
NFC/MC/PG	58,5	60,0	1,5
NFC/MC/PEG	58,5	62,9	4,4
NFC/TY/PG	55,5	62,9	7,4
NFC/TY/PEG	60,3	62,1	1,8
NFC/MC/PG/Ti	62,6	59,1	-3,5
NFC/MC/PEG/Ti	55,1	58,7	3,6
NFC/TY/PG/Ti	48,0	60,9	12,9
NFC/TY/PEG/Ti	67,2	72,1	4,9
NFC/MC/PG/Ba	61,9	69,4	7,5
NFC/MC/PEG/Ba	58,2	59,8	1,6
NFC/TY/PG/Ba	57,7	66,6	8,9
NFC/TY/PEG/Ba	60,2	60,2	0
NFC/MC/PG/Zn	58,6	56,0	-2,6
NFC/MC/PEG/Zn	57,3	59,7	2,4
NFC/TY/PG/Zn	63,8	64,6	0,8

NFC/TY/PEG/Zn	55,5	59,5	4
EUC	76,7	80,6	3,9
EUC/MC	79,1	69,1	-10
EUC/TY	77,2	75,1	-2,1
EUC/MC/Ti	78,6	80,3	1,7
EUC/TY/Ti	78,7	78,1	-0,6
EUC/MC/Ba	72,4	81,8	9,4
EUC/TY/Ba	76,4	80,4	4
EUC/MC/Zn	65,4	70,6	5,2
EUC/TY/Zn	65,9	73,1	7,2
SULFITE	64,3	78,9	14,6
MADEIRA	66,9	70,2	3,3

De modo geral, como ilustrado no Diagrama 2, pode-se afirmar que os maiores índices mensurados correspondem às amostras que contêm NCCs. Os Xc máximos medidos, antes e após o envelhecimento, respectivamente, foram 88% e 83,6%. Os mínimos, por sua vez, foram 71,2% e 70%. As variações na cristalinidade, preponderantemente negativas (indicando uma perda de cristalinidade provavelmente associada ao surgimento de falhas ou defeitos de alinhamento na estrutura das cadeias dos derivados da celulose que constituem as amostras), foram sempre inferiores a 10%.

Diagrama 2 Análise estatística dos resultados de Xc: antes e após o envelhecimento acelerado



Legenda: Caixas: valores predominantes, Linhas horizontais: medianas
 * superior: valores máximos, * inferior: valores mínimos

Fonte: Elaborado pela autora.

Apresentando porcentagens de Xc intermediárias, as amostras com EUC se caracterizaram por apresentarem algumas alterações visuais, provavelmente decorrentes da foto-oxidação catalisada pela presença de espécies ácidas nas regiões amorfas da estrutura celulósica dos compósitos. Os Xc máximos, antes e após o envelhecimento artificial, foram respectivamente 79,1% e 81,8%, ao passo em que os mínimos mensurados foram 65,4% e

69,1%. Ocorreu, portanto, um aumento na cristalinidade de grande parte das amostras, provavelmente devido à despolimerização da celulose e formação de moléculas de hidrocélulose, o qual pode ser descrito como o responsável pela fragilização observada para esses materiais. O mesmo foi observado para as amostras SULFITE e MADEIRA, cujos X_c iniciais eram 64,3% e 66,9%, respectivamente, e sofreram aumentos de cristalinidade na ordem de 14,6% e 3,3%. Essas últimas amostras apresentaram perda da dobrabilidade e, especialmente a amostra MADEIRA, após o envelhecimento, tornou-se ainda mais quebradiça e amarelecida (resultado da relação sinérgica entre a foto-oxidação e a hidrólise ácida nas regiões amorfas da celulose).

Os menores X_c , por sua vez, foram encontrados para as amostras com NFCs, em ambos os momentos antes e após a execução do envelhecimento acelerado. Os índices inferiores aos apresentados pelas amostras com EUC não pode ser justificado pela técnica de obtenção das nanofibrilas, uma vez que não se processou qualquer alteração físico-química significativa nas macrofibras através do processo de fibrilação. Pode-se, assim, apontar o alargamento dos picos nos difratogramas das amostras com NFCs como um possível fator que corroborou para a subestimação dos índices calculados para esses materiais, quando comparados aos índices mensurados para as amostras de fibra de eucalipto. Ainda assim, é factível estabelecer comparações entre as porcentagens de cristalinidade computadas antes e após o envelhecimento, uma vez que uma mesma metodologia foi observada para todas as análises e a sua aceção é mais qualitativa do que quantitativa. Dessa maneira, o X_c máximo calculado para as amostras, previamente ao ensaio de intemperismo, foi 67,2%, enquanto o mínimo foi 48%. Posteriormente ao envelhecimento, os índices máximo e mínimo foram, respectivamente, 72,1% e 56%, indicando um aumento generalizado na cristalinidade de praticamente todas as amostras constituídas por NFCs.

Os métodos espectroscópicos utilizados para avaliar a cristalinidade das amostras também validaram as correlações e séries entre os índices previamente aferidos por DRX. Os valores calculados são também relativos, já que os espectros contêm contribuições das fases cristalinas e amorfas das celulosas e derivados contidos nos compósitos.

Através dos espectros coletados durante o ensaio de Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho por Refletância Total Atenuada (Attenuated Total Reflectance – Fourier Transform Infrared Spectroscopy), foi possível mensurar o índice de cristalinidade empírico (ICE), ou índice de ordem lateral, proposto por O'Connor et. al (1958). Tal índice, associado ao grau de ordenação geral apresentado pela celulose (Poletto, Ornaghi Júnior, & Zattera, 2014), foi calculado através da razão entre as absorbâncias em $1420\text{--}1430\text{ cm}^{-1}$ e 897 cm^{-1} (Fan et al., 2012; O'Connor et al., 1958). Essas bandas estão relacionadas, respectivamente, à deformação de

grupos $-\text{CH}_2$ e ao estiramento C-O-C na celulose. A intensidade da absorção na primeira banda decresce quando há diminuições na cristalinidade do material analisado, enquanto a intensidade na segunda banda aumenta em mesmas condições (Herrera Quintero, 2009).

Também foi possível estimar o índice de cristalinidade total (ICT), ou razão de cristalinidade por infravermelho, proporcional ao grau de cristalinidade da celulose e calculado através da razão entre as absorbâncias em 1372 cm^{-1} (deformação C-H no plano) e 2900 cm^{-1} (estiramento simétrico C-H). Os valores encontrados foram multiplicados por 100, a fim de propiciar uma maior comparabilidade com as porcentagens dos Xc previamente mensurados. Além disso, mensurou-se a intensidade das ligações de hidrogênio (ILH) na celulose, por meio da razão entre as absorbâncias das bandas em 3400 e 1320 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento de grupos O-H e à deformação de grupos $-\text{CH}_2$ (Fan et al., 2012).

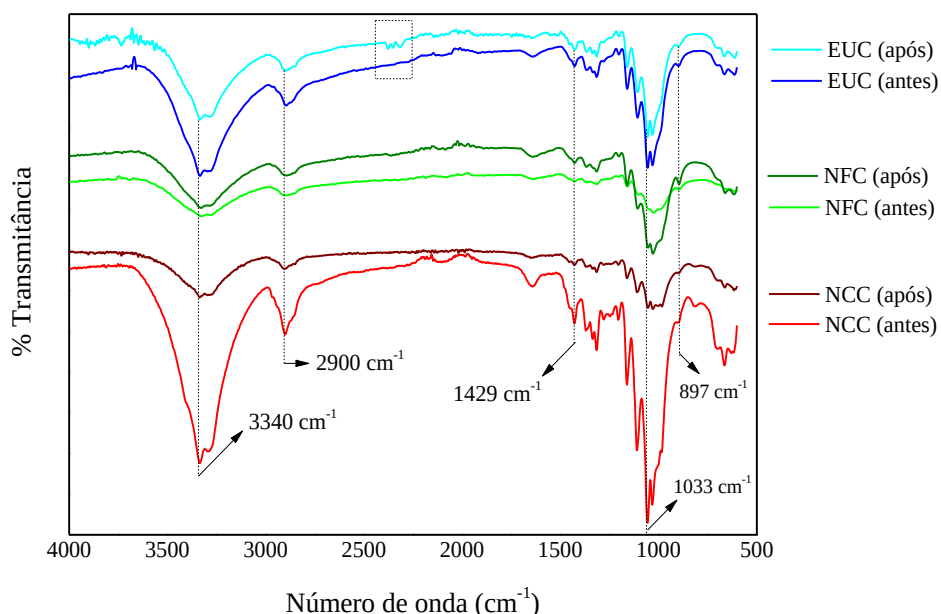
Através da análise dos espectros de absorção na região do infravermelho obtidos para as amostras NCC, NFC e EUC foi possível determinar algumas das bandas de absorção características para a celulose, como apontado no Gráfico 19. A absorção em 3340 cm^{-1} se refere ao modo de estiramento da ligação O-H (ligações de hidrogênio), enquanto a banda localizada em 1033 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-O no carbono C6 (Oh et al., 2005). Após a execução do envelhecimento acelerado, não se verificou o surgimento de novas bandas de absorção nos espectros coletados.

Dentre os inúmeros mecanismos através dos quais compósitos baseados em celulose, como o papel, podem se deteriorar, a oxidação da celulose é um dos mais relevantes. Essa reação se processa nos grupos hidroxila de carbonos primários e secundários dos anéis glicopirano, acarretando a formação de grupos carbonila ($\text{C}=\text{O}$) e carboxila ($-\text{COOH}$). Cromóforos, esses grupos corroboram para o amarelecimento dos compósitos de celulose, à medida que os mesmos envelhecem. A formação de grupos carboxila também está atrelada ao aumento da acidez que, por sua vez, pode induzir a despolimerização das cadeias de celulose, consequentemente diminuindo as resistências mecânica e física dos materiais (Batterham & Rai, 2008).

A intensa absorção na região entre 1200 e 950 cm^{-1} é característica da celulose. Essas absorções são principalmente referentes aos estiramentos C-O e C-C e à deformação CH_2 . Prediz-se, dessa maneira, que diminuições na intensidade relativa e na área dessas bandas pode sugerir que ocorreram reações de despolimerização, com a quebra de moléculas de celulose e a formação de moléculas de hidrocélulose (Batterham & Rai, 2008). Mesmo anteriormente à execução da correção avançada de ATR, mudanças significativas na intensidade de absorção dessas bandas não foram verificadas nas análises dos compósitos estudados, não existindo nos espectros, portanto, evidências experimentais discerníveis o suficiente para determinar a

existência de hidrocélulose nas amostras. Esse apontamento pode ser reiterado pelas informações contidas nos Gráficos 20 e 21, referentes, respectivamente, às amostras NCC/MC/PEG, SULFITE e MADEIRA. Para essas últimas amostras (Gráfico 21) foram verificadas mudanças mais significativas quanto às intensidades relativas das bandas características da celulose, postulados os quais serão discutidos sob o viés dos parâmetros cristalinidade e ILH, em breve.

Gráfico 19 Espectros FT-IR para as amostras NCC, NFC e EUC: antes e após o envelhecimento artificial



A celulose, ademais, é altamente higroscópica. Assim, quanto maior o número de grupos hidroxila, maiores são as chances de o material estabelecer ligações de hidrogênio com moléculas de água presentes na atmosfera. Caso a celulose esteja oxidada, a capacidade de hidratação pode ser prejudicada devido à redução da quantidade de grupos -OH disponíveis para formar interações intermoleculares. Nos espectros da celulose, as vibrações dos grupos hidroxila são identificadas nas regiões localizadas em aproximadamente 3300 cm^{-1} e, conseqüentemente, a diminuição na intensidade relativa e na área das bandas pode indicar que uma porção da celulose se deteriorou por oxidação ou foto-oxidação (Batterham & Rai, 2008). Aferições, nesse sentido, puderam ser efetivadas através dos valores mensurados para a intensidade de ligações de hidrogênio. Antagonicamente, contudo, foi preciso considerar que, quando há a formação de moléculas de hidrocélulose devido à hidrólise da celulose, pode ocorrer o concomitante incremento do número de hidroxilas disponíveis para o estabelecimento de ligações de hidrogênio. Em ambos os casos, há a fragilização dos compósitos baseados em celulose, que se tornam suscetíveis à fragmentação e à perda de resistência mecânica. Logo, acréscimos ou

decréscimos na ILH de materiais podem ser indícios fenomenológicos de efeitos acarretados por processos de deterioração.

Gráfico 20 Espectros FT-IR para o compósito NCC/MC/PEG/Ti: antes e após o envelhecimento artificial

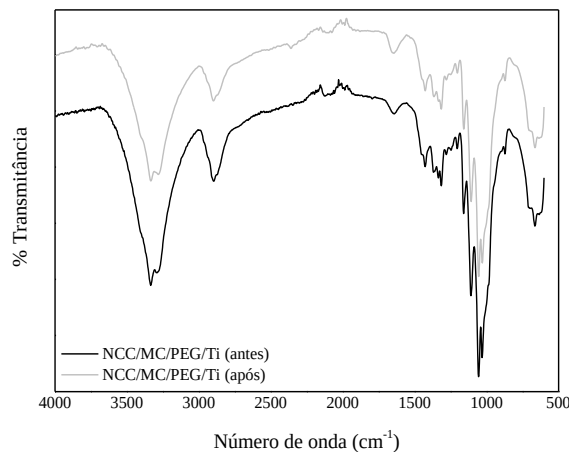
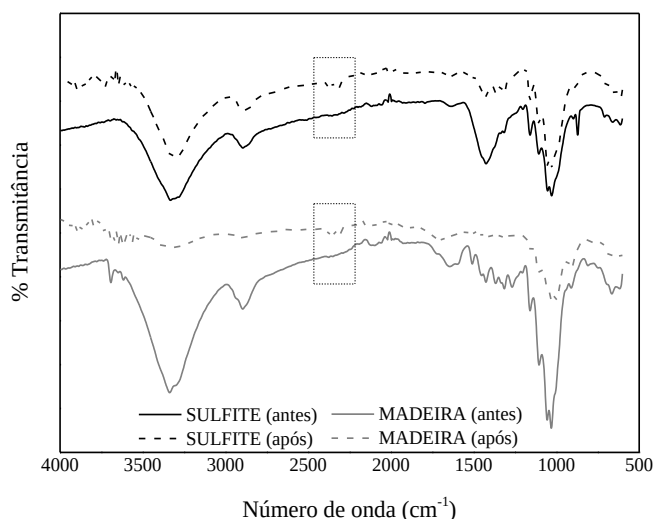


Gráfico 21 Espectros FT-IR para as amostras SULFITE e MADEIRA: antes e após o envelhecimento artificial



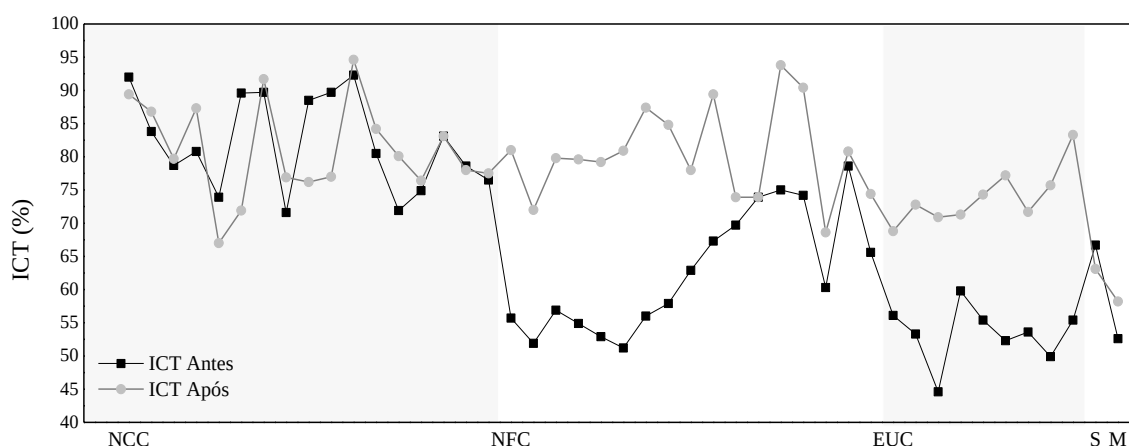
Os valores dos ICT, ICE e ILH mensurados para as amostras, antes e após o envelhecimento acelerado, foram compilados na Tabela 10.

Os ICT (Gráfico 22) para os NCCs, NFCs e EUC (antes do envelhecimento) foram, respectivamente, 92%, 55,7% e 56,1%. A maior cristalinidade verificada para os nanocristais de celulose foi um resultado coerente, uma vez que essa nanoestrutura é precipuamente constituída por domínios cristalinos. Há concordância, também, com o valor mensurado para o X_c da mesma amostra. Quanto às nanofibrilas e fibras de eucalipto, por sua vez, os índices equiparados e inferiores ao calculado para os NCCs são também congruentes, uma vez que essas estruturas não deveriam apresentar significativa distinção quanto às contribuições cristalinas e amorfas em sua estrutura (novamente, os baixos X_c para as NFCs podem ser refutados, ainda que comparações dentro dos diferentes métodos de mensuração dos índices sejam válidas). Após o intemperismo,

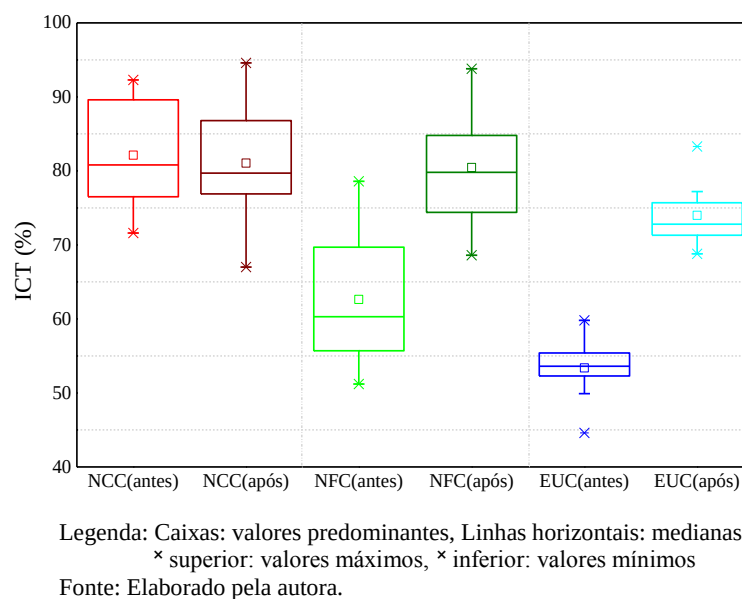
por sua vez, os ICT para as mesmas amostras foram 89,4%, 81% e 68,8%. O aumento do ICT da amostra NFCs (25,3%), assim como o acréscimo de 12,7% ao índice medido para as fibras de celulose pode ser um indicativo da ocorrência de mudanças no empacotamento das cadeias celulósicas, por exemplo, devido à despolimerização e consequente formação de hidrocélulose nessas estruturas. A menor variação no ICT para os NCCs é um indicador de sua possível maior estabilidade química.

A amostra SULFITE apresentou ICT inicial igual a 66,7% e decréscimo de 3,6%, após o ensaio de envelhecimento artificial. A amostra MADEIRA, por sua vez, apresentou índice total igual a 52,6% e, então, variação positiva de 5,6%. O aumento de cristalinidade foi fenomenologicamente observado através do incremento na rigidez da amostra.

Gráfico 22 ICT (%) para as amostras: antes e após o envelhecimento artificial



Para os grupos amostrais, de uma maneira geral, as médias dos ICT mensurados para os compósitos de NCCs, NFCs e EUC, em pares referentes aos índices medidos antes e após o envelhecimento acelerado, foram: 82,12% e 81,05%, 62,64% e 80,46%, 53,38% e 74%. Os dados estão sumarizados no Diagrama 3. Neste diagrama de caixas é possível discernir que as amostras com NCCs apresentaram os maiores índices de cristalinidade e a menor variação entre os mesmos, antes e após o envelhecimento acelerado. As amostras com EUC, por sua vez, apresentaram os menores índices antes do envelhecimento e a maior distância numérica entre os ICT mensurados antes e após a execução do ensaio de intemperismo climático.

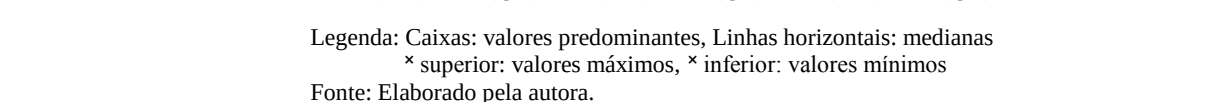
Diagrama 3 Análise estatística dos resultados de ICT: antes e após o envelhecimento acelerado

Os ICE mensurados para os NCCs, NFCs e EUC (Gráfico 23) apresentaram progressão de valores similar à apresentada pelos ICT, não obstante as variações entre as aferições anteriores e posteriores ao envelhecimento tenham sido menos significativas. Relacionados à ordenação estrutural das amostras, os ICE médios para as amostras com NCCs foram 87,42% (antes) e 83,14% (após), com NFCs foram 74,29% (antes) e 72,63% (após) e com EUC foram 70,31% (antes) e 81,37% (após).

Estatisticamente, mais de 60% das amostras constituídas por NCCs apresentou decréscimos nos ICE após o envelhecimento, enquanto 24% delas mantiveram uma continuidade nos índices mensurados (Diagrama 4). Considerando que o ICE calculado para a amostra composta unicamente por NCCs foi de 100%, a redução na ordenação estrutural dos materiais pode estar relacionada à deterioração e perda de cristalinidade dos demais derivados da celulose (metilcelulose e tylose) presentes nos nanocompósitos. Quanto aos ICE medidos para as NFCs, por sua vez, esses valores intermediários (Diagrama 4) apresentaram as maiores flutuações (após o envelhecimento). Ocorreram decréscimos nos ICE de aproximadamente 60% das amostras e as variações (positivas ou negativas) chegaram a 16%. O grupo amostral EUC, finalmente, apresentou os menores ICE iniciais e todas as amostras mostraram incrementos nos índices mensurados após o envelhecimento, os quais se encaixaram nas mesmas faixas numéricas dos valores calculados para as amostras com NCCs (Diagrama 4). O grande aumento da cristalinidade das amostras novamente pode ser apontado como um indício experimental da formação de hidrocélulose, devido à deterioração da celulose.

The graph displays the percentage of Incomplete Corrected Elements (ICE) for four conditions: NCC, NFC, EUC, and S M. Two data series are plotted: 'ICE Antes' (black squares) and 'ICE Após' (gray circles). The y-axis represents ICE (%) from 40 to 100. Shaded gray vertical bars highlight the NFC, EUC, and S M conditions. In the NCC condition, 'ICE Antes' starts at 100% and drops to around 80%, while 'ICE Após' starts at ~92% and drops to ~72%. In the NFC condition, 'ICE Antes' drops to ~60% and 'ICE Após' to ~58%. In the EUC condition, 'ICE Antes' drops to ~62% and 'ICE Após' to ~60%. In the S M condition, 'ICE Antes' drops to ~45% and 'ICE Após' to ~42%.

Condition	ICE Antes (%)	ICE Após (%)
NCC	100, 89, 83, 81, 88, 91, 95, 85, 89, 95, 87, 83, 84, 82, 82, 82, 65	92, 84, 75, 78, 72, 78, 91, 86, 84, 88, 88, 78, 84, 83, 83, 58
NFC	70, 68, 67, 68, 67, 70, 80, 76, 79, 81, 86, 80, 86, 91, 87, 82, 65	60, 56, 58, 55, 58, 64, 64, 76, 77, 80, 81, 88, 89, 86, 82, 77
EUC	69, 74, 79, 74, 67, 67, 62, 75, 74, 79, 82, 91, 91, 70, 74, 79, 67	85, 84, 84, 85, 86, 79, 80, 83, 82, 82, 88, 91, 85, 82, 79, 67
S M	84, 79, 72, 45	87, 78, 78, 42



Por fim, quanto à intensidade das ligações de hidrogênio (Gráfico 24), as estimativas indicaram que as amostras com NCCs apresentam os menores valores, enquanto as amostras com EUC possuem os maiores valores. Sabendo-se que esse parâmetro se relaciona à quantidade de grupos –OH disponíveis na celulose, os resultados obtidos para os compósitos com NCCs são compatíveis com a sua estrutura, haja vista a substituição de hidroxilas por grupos sulfatos, durante a preparação das nanoestruturas com ácido sulfúrico. Novamente, em uma análise estatística dos valores obtidos para os NCCs (Diagrama 5), aponta-se que para 40% das amostras não foram vislumbradas variações entre as ILH estimadas antes e após o envelhecimento acelerado. Para as amostras com NFCs, por outro lado, foram verificados decréscimos em todos os valores de ILH, exceto para a amostra NFC/TY/PG/Ti, cujo ILH apresentou aumento. Isso pode ser um indicador, portanto, de que não ocorreu a formação de hidrocélulose nas demais amostras e sim o aumento do grau de regularidade intermolecular devido a outras reações de

deterioração. Considerando que as amostras foram exaustivamente expostas a fatores extrínsecos danosos durante o ensaio de envelhecimento acelerado, a deterioração pode estar especialmente relacionada à ação sinérgica entre temperatura elevada (até 45°C), umidade relativa incorreta (aproximadamente 0%) e irradiância excessiva (748 W.m⁻²), que provocam a foto-oxidação, a desidratação e a desidroxilação que, por sua vez, corrobora para a formação de ligações cruzadas na estrutura da celulose (Figueiredo Junior, 2012). Finalmente, acerca das amostras com EUC, as superiores ILH podem ser explicadas pela extensão das fibras e, conseqüentemente, a abundância de hidroxilas disponíveis para a formação de ligações de hidrogênio. Mesmo após o envelhecimento artificial, os índices se mantiveram altos. A preponderância de decréscimos nos valores de ILH e acréscimos nos ICT e ICE, assim como verificado para as amostras com NFCs, pode indicar a ocorrência de reajustes no empacotamento cristalino das amostras, com o aumento da rigidez das amostras e diminuição de sua resistência mecânica.

A amostra SULFITE não apresentou variação significativa entre a ILH inicial e final, enquanto a amostra MADEIRA apresentou diminuição de mais de 60% na ILH estimada após o envelhecimento artificial. Em síntese, esse papel manufaturado através do polpamento químico da madeira, cuja deterioração e instabilidade foram previamente verificadas a partir dos aspectos visuais e táteis (amarelecimento generalizado, fragilidade e baixa dobrabilidade) e dos baixos índices de cristalinidade iniciais (alta contribuição amorfa), apresentou recorrente aumento dos Xc, ICT e ICE, atrelado à redução da ILH.

Tabela 10 Índices de cristalinidade total (ICT), empírico (ICE) e intensidade das ligações de hidrogênio (ILH)

Amostras	Índices de Cristalinidade (%)				Intensidade das Ligações de H	
	Total (A1372/A2900)		Empírico (A1430/A898)		(A3400/A1320)	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
NCC	92,0	89,4	100	91,5	1,598	1,512
NCC/MC/PG	83,8	86,8	89,5	84,2	1,301	1,262
NCC/MC/PEG	78,7	79,7	83,2	75,0	1,314	1,204
NCC/TY/PG	80,8	87,3	80,9	77,6	1,452	1,475
NCC/TY/PEG	73,9	67,0	88,2	71,9	1,427	1,254
NCC/MC/PG/Ti	89,6	71,9	91,2	77,4	1,374	1,456
NCC/MC/PEG/Ti	89,7	91,7	95,1	91,2	1,370	1,320
NCC/TY/PG/Ti	71,6	76,9	84,9	85,8	2,015	1,690
NCC/TY/PEG/Ti	88,5	76,2	89,7	83,7	1,349	1,550
NCC/MC/PG/Ba	89,7	77,0	87,7	89,0	1,415	1,681
NCC/MC/PEG/Ba	92,3	94,6	95,1	88,6	1,222	1,392
NCC/TY/PG/Ba	80,5	84,2	86,8	77,4	1,523	1,518
NCC/TY/PEG/Ba	71,9	80,1	83,7	84,3	1,361	1,423
NCC/MC/PG/Zn	74,9	76,4	82,5	89,2	1,328	1,441
NCC/MC/PEG/Zn	83,1	83,1	83,5	87,0	1,214	1,253
NCC/TY/PG/Zn	78,6	78,0	82,8	83,2	1,271	2,304
NCC/TY/PEG/Zn	76,5	77,5	82,0	76,4	1,173	1,250

NFC	55,7	81,0	64,4	58,1	2,317	1,791
NFC/MC/PG	51,9	72,0	69,9	59,9	1,797	1,670
NFC/MC/PEG	56,9	79,8	67,9	56,1	2,103	1,412
NFC/TY/PG	54,9	79,6	67,0	58,2	2,006	1,863
NFC/TY/PEG	52,9	79,2	68,6	55,6	2,098	1,569
NFC/MC/PG/Ti	51,2	80,9	67,3	64,2	1,408	1,353
NFC/MC/PEG/Ti	56,0	87,4	69,8	64,3	1,420	1,280
NFC/TY/PG/Ti	57,9	84,8	79,7	76,3	1,181	1,379
NFC/TY/PEG/Ti	62,9	78,0	76,5	78,8	1,934	1,160
NFC/MC/PG/Ba	67,3	89,4	74,5	80,8	1,831	1,442
NFC/MC/PEG/Ba	69,7	73,9	86,1	78,7	2,070	1,547
NFC/TY/PG/Ba	73,9	73,9	90,5	87,3	2,159	1,842
NFC/TY/PEG/Ba	75,0	93,8	91,1	89,9	1,959	1,556
NFC/MC/PG/Zn	74,2	90,4	69,3	85,4	2,132	1,298
NFC/MC/PEG/Zn	60,3	68,6	74,2	81,9	2,409	1,714
NFC/TY/PG/Zn	78,6	80,8	79,1	80,1	1,662	1,437
NFC/TY/PEG/Zn	65,6	74,4	67,1	79,1	2,281	1,552
EUC	56,1	68,8	67,0	83,0	2,211	1,869
EUC/MC	53,3	72,8	61,4	84,3	2,631	2,308
EUC/TY	44,6	70,9	74,9	84,2	2,818	3,245
EUC/MC/Ti	59,8	71,3	73,8	85,6	2,747	2,258
EUC/TY/Ti	55,4	74,3	63,5	67,0	2,521	2,240
EUC/MC/Ba	52,3	77,2	66,3	78,0	3,077	2,686
EUC/TY/Ba	53,6	71,7	63,6	78,2	2,223	2,056
EUC/MC/Zn	49,9	75,7	78,5	84,4	3,191	2,861
EUC/TY/Zn	55,4	83,3	83,8	87,7	2,758	2,256
SULFITE	66,7	63,1	72,0	70,4	1,795	1,819
MADEIRA	52,6	58,2	44,8	41,7	2,082	1,318

Gráfico 24 ILH para as amostras: antes e após o envelhecimento artificial

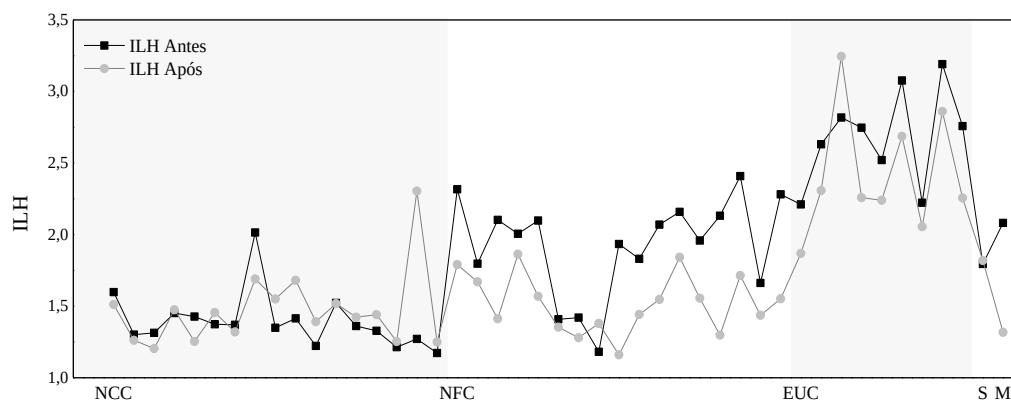
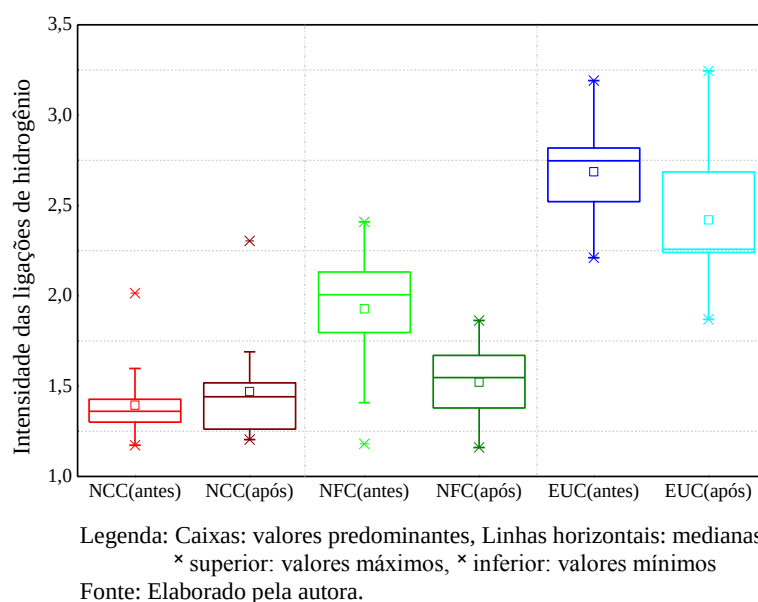
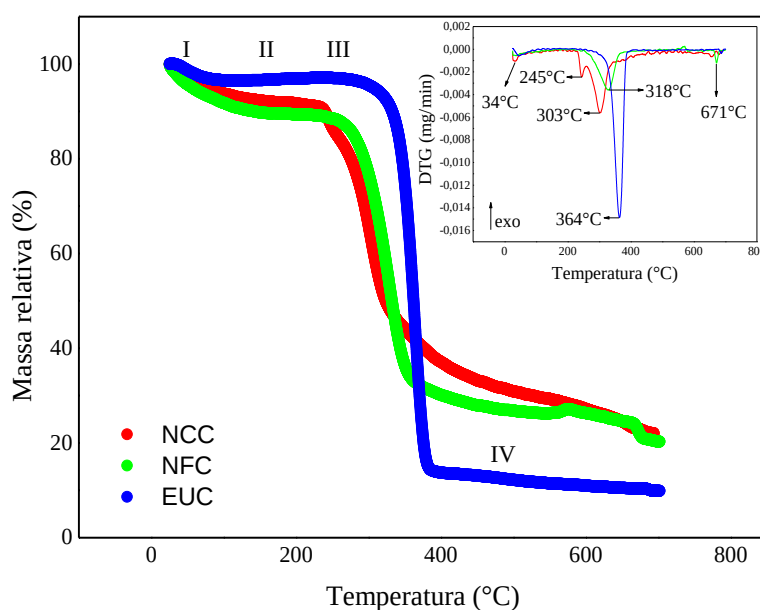


Diagrama 5 Análise estatística dos resultados de ILH: antes e após o envelhecimento acelerado

5.2.3 Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica da celulose depende significativamente de fatores como índice de cristalinidade e grau de polimerização (Poletto et al., 2013). É factível inferir, consequentemente, que de modo usual amostras as quais apresentem elevados X_c , ICT, ICE e ILH também exibem alta estabilidade térmica.

As curvas de TG e DTG representativas para as amostras NCC, NFC e EUC (Gráfico 25) ilustram o comportamento típico apresentado pela celulose frente à sua degradação térmica, com quatro regiões recorrentemente discerníveis, especialmente na amostra de fibras de eucalipto (Moise, Stanculescu, & Meltzer, 2014): I se refere à pequena redução da massa relativa em virtude da perda de água pela amostra (40°C a aproximadamente 100°C), II corresponde a uma região em que praticamente não há perdas de massa (até as temperaturas médias: NCC = 238°C, NFC = 247°C e EUC = 262°C), III alude à região de decomposição térmica da celulose (temperaturas médias: NCC = 309°C, NFC = 336°C e EUC = 358°C) e, finalmente, IV corresponde aos processos de carbonização (temperaturas médias: NCC = 654°C, NFC = 631°C e EUC = 649°C). Os parâmetros referentes às principais temperaturas de degradação e à massa remanescente ao final das análises termogravimétrica, para as 45 amostras, foram elencados na Tabela 11.

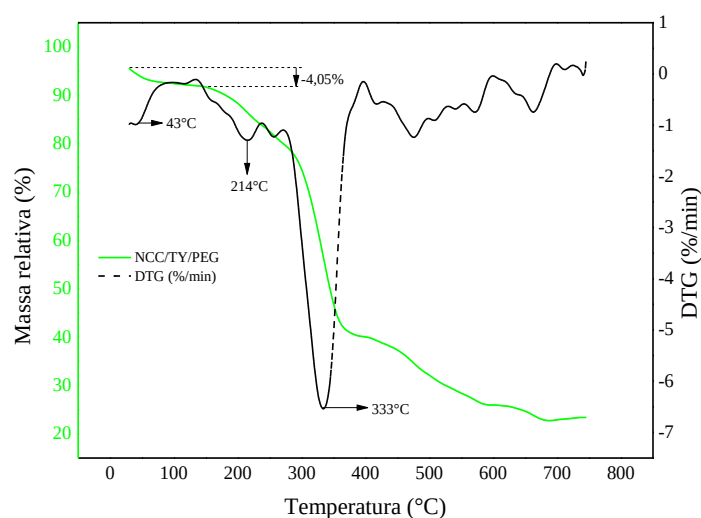
Gráfico 25 Curvas de TG e DTG para as amostras NCC, NFC e EUC**Tabela 11** Parâmetros de estabilidade térmica para as amostras estudadas

Amostras	Temperatura de degradação (°C)			Massa remanescente (%) (745°C)
	Início	Velocidade de degradação máxima	Último(s) evento(s)	
NCC	232-262	303	649	22,05
NCC/MC/PG	260-276	327	424 e 604	17,49
NCC/MC/PEG	240	308	429 e 640	21,06
NCC/TY/PG	229	325	440 e 643	16,00
NCC/TY/PEG	242-273	334	439 e 602	22,74
NCC/MC/PG/Ti	203	275	617 e 677	30,47
NCC/MC/PEG/Ti	234	257	637 e 680	30,63
NCC/TY/PG/Ti	195-226-250	287	620	35,53
NCC/TY/PEG/Ti	248-275	346	625 e 673	26,09
NCC/MC/PG/Ba	237	268, 295 e 310	602 e 670	32,65
NCC/MC/PEG/Ba	239	255	631 e 667	25,04
NCC/TY/PG/Ba	228-277	264 e 287	628 e 668	31,79
NCC/TY/PEG/Ba	251	328	593 e 670	26,46
NCC/MC/PG/Zn	240	326	398 e 643	38,83
NCC/MC/PEG/Zn	256	328	612 e 669	21,22
NCC/TY/PG/Zn	240-293	324	612 e 668	23,80
NCC/TY/PEG/Zn	278	340	611 e 668	29,79
NFC	250	318	667	20,28
NFC/MC/PG	246	308	582 e 669	6,50
NFC/MC/PEG	257	343	670	12,15
NFC/TY/PG	243	331	621 e 658	23,04
NFC/TY/PEG	256	339	578 e 667	15,6
NFC/MC/PG/Ti	230	343	585 e 634	27,09
NFC/MC/PEG/Ti	266	338	615	19,45
NFC/TY/PG/Ti	248	344	645	25,02
NFC/TY/PEG/Ti	276	342	601	16,87
NFC/MC/PG/Ba	237	342	527	19,03
NFC/MC/PEG/Ba	240	342	530	19,00
NFC/TY/PG/Ba	228	341	593 e 647	22,38
NFC/TY/PEG/Ba	253	342	603 e 661	15,95

NFC/MC/PG/Zn	242	337	636	25,53
NFC/MC/PEG/Zn	263	338	578 e 663	21,67
NFC/TY/PG/Zn	218	334	597 e 669	26,98
NFC/TY/PEG/Zn	257	336	583	16,12
EUC	299	364	679	9,87
EUC/MC	257	355	647	14,70
EUC/TY	269	328	662	14,55
EUC/MC/Ti	267	357	601 e 671	7,87
EUC/TY/Ti	243	344	567	10,92
EUC/MC/Ba	270	356	688	10,54
EUC/TY/Ba	253	382	699	16,52
EUC/MC/Zn	254	352	576	14,74
EUC/TY/Zn	247	387	658	12,22
SULFITE	250	385	685	16,91
MADEIRA	231	376	698	15,87

No gráfico 26, referente à amostra NCC/TY/PEG, é possível discernir com clareza a remoção da água presente no nanocompósito (a partir de 43°C), assim como diversos eventos térmicos não característicos da celulose e correntemente atribuídos a diferentes graus de sulfonação dos NCCs (Corrêa, de Teixeira, Pessan, & Mattoso, 2010).

Gráfico 26 Curvas de TG e DTG para a amostra NCC/TY/PEG



Comparativamente, os nanocompósitos constituídos por NCCs apresentam estabilidade inferior à apresentada pelos compósitos com NFCs e EUC, nesta ordem, como demonstrado nos Gráficos 27 (amostras compostas por reforços celulósicos, metilcelulose, PEG, CaCO_3 e TiO_2) e 28 (amostras compostas por reforços celulósicos, metilcelulose, PG, CaCO_3 e ZnO). Esse apontamento encontra respaldo quando são analisadas as temperaturas mensuradas quando a velocidade máxima de degradação da celulose é verificada. Correspondente ao principal evento de decomposição (Gráfico 29), nessas faixas de temperatura ocorre a quebra de ligações glicosídicas com a redução do grau de polimerização da celulose e a formação de CO_2 , H_2O e

outros derivados hidrocarbônicos (Poletto et al., 2013). Em uma consideração global, compreendendo todas as amostras, essa faixa abarca temperaturas entre 250°C e 390°C. Não obstante, pode-se afirmar que todas as amostras que apresentaram temperatura inferior a 300°C durante a etapa de decomposição continham NCCs. As distinções observadas para esse parâmetro, confrontando os três grupos amostrais estudados, podem ser analisadas através do Diagrama 6, no qual estão representadas a progressão dos valores observados ($T_{NCC} < T_{NFC} < T_{EUC}$) e a maior homogeneidade de valores verificada para as amostras de NFCs e de EUC.

A diminuição da estabilidade térmica dos NCCs pode ser relacionada, justamente, à existência de grupos sulfatos introduzidos na superfície dessas nanoestruturas no momento da hidrólise com H_2SO_4 . Acredita-se que esses grupos corroboram com as reações de desidratação desse material e, conseqüentemente, restringe o seu comportamento térmico (Roman & Winter, 2004).

Gráfico 27 Curvas de TG e DTG para as amostras NCC/MC/PEG/Ti, NFC/MC/PEG/Ti e EUC/MC/Ti

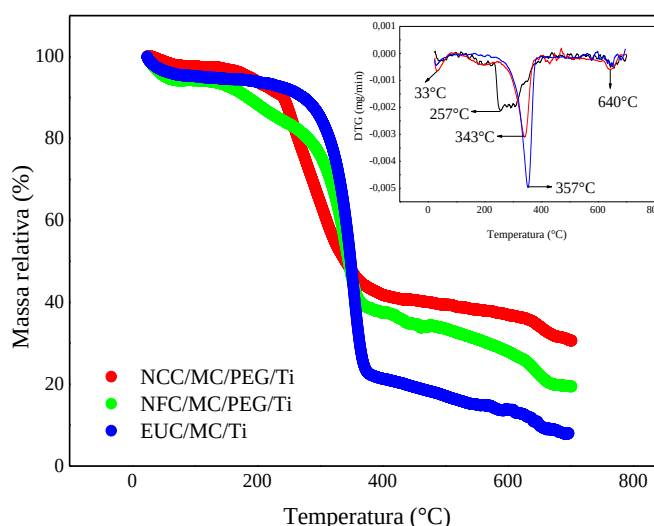


Gráfico 28 Curvas de TG e DTG para as amostras NCC/MC/PG/Zn, NFC/MC/PG/Zn e EUC/MC/Zn

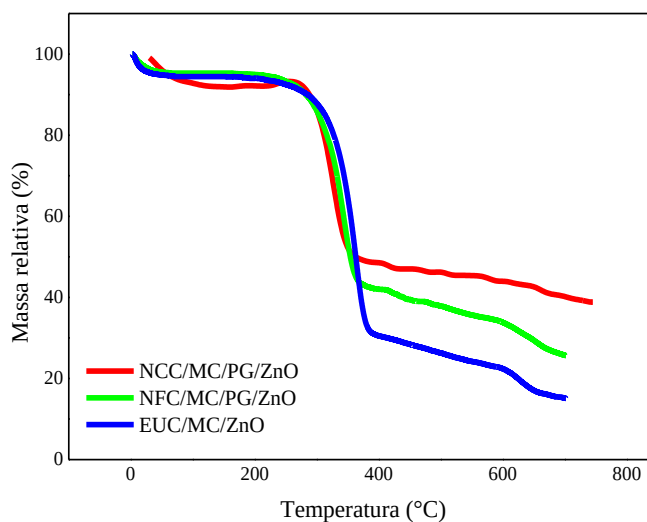
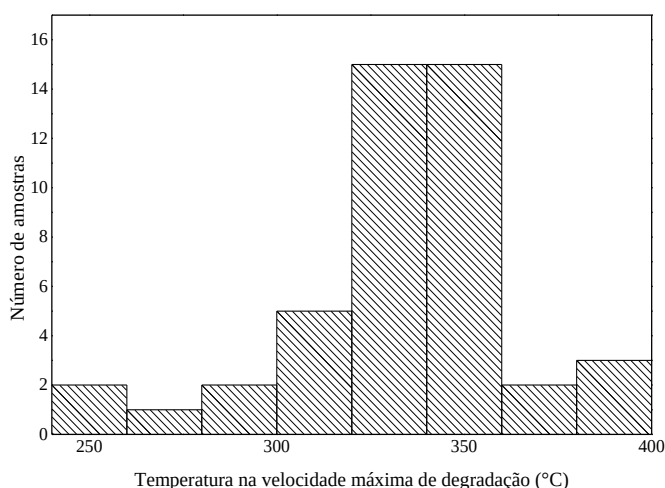
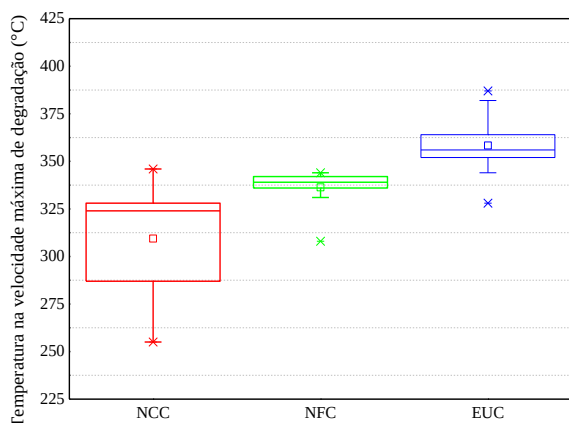
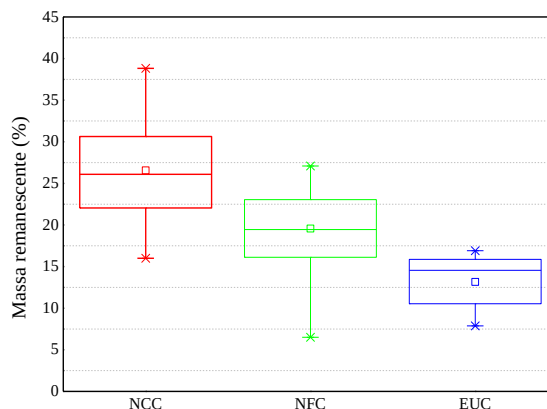


Gráfico 29 Histograma das temperaturas verificadas na velocidade máxima de degradação**Diagrama 6** Temperatura no evento de degradação**Diagrama 7** Massa residual

Legenda: Caixas: valores predominantes, Linhas horizontais: medianas,
 * superior: valores máximos, * inferior: valores mínimos.

Fonte: Elaborado pela autora.

Quanto à massa remanescente, mensurada ao final das análises termogravimétricas (temperaturas acima de 600°C), as maiores porcentagens foram observadas para os nanomateriais baseados em NCCs (Diagrama 7). A média dos valores encontrados para as amostras com NCCs foi 26,57%, enquanto para as amostras com NFCs e com EUC foram, respectivamente, 19,57% e 13,15%. Dessa maneira, pode-se concluir que os NCCs apresentam uma maior massa residual de carbono fixo, quando comparados às fibras de celulose e às NFCs (valores intermediários).

5.3 PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DE ESTABILIDADE FÍSICA

A estabilidade física pode ser definida como a capacidade de um material conservar suas dimensões, características e propriedades físicas invariantes, quando submetido a alterações de

temperatura ou conteúdo de umidade, principalmente. No caso do papel e dos compósitos estudados, as flutuações de umidade relativa do ar atmosférico corresponderam ao principal fator extrínseco considerado. As mensurações de atividade de água, teor de umidade e o delineamento das isotermas de sorção e dessorção de vapor de água tornaram possível, através da gravimetria e avaliação qualitativa da histerese, a verificação da estabilidade física e dimensional dos compósitos pertencentes aos grupos amostrais NCC, NFC e EUC.

5.3.1 *Atividade de Água e Teor de Umidade*

Termodinamicamente, na celulose existe a água estrutural, retida nos espaços intersticiais existentes nas regiões amorfas das cadeias (monocamada fortemente ligada e incapaz de sofrer congelamento), a água de hidratação, presente nos capilares e entre as fibras (camadas de água menos fortemente ligadas e água adsorvida por capilaridade), e a água excedente (solvente ou livre) (Figueiredo Junior, 2012; Princi, Vicini, Pedemonte, Arrighi, & McEwen, 2005).

No que tange aos compósitos baseados em celulose, pode-se definir a estabilidade dimensional como a habilidade do material manter suas dimensões invariantes, mesmo após a sujeição a mudanças significativas no seu conteúdo de umidade. De fato, correlaciona-se a estabilidade dimensional à higroexpansibilidade, isto é, a característica de expansão ou de contração das fibras celulósicas e, por conseguinte dos compósitos por elas constituído, em virtude de variações no teor interno de umidade. Essas variações podem acarretar fenômenos de variação de espessura, enrugamento e surgimento de bordas esticadas, granulosas ou onduladas nos materiais (Green & Green, 1981; A. H. T. Mendes, 2006).

Produtos destinados à restauração de bens culturais, nomeadamente à reintegração de lacunas, devem apresentar elevada estabilidade dimensional ou controlada higroexpansibilidade, compatível à apresentada pelo papel a ser reintegrado, a fim de evitar o aparecimento de deformações (expansão) ou a ruptura das interfaces (contração) nas regiões entre o material de reintegração e as bordas da área de perda preenchida.

A atividade de água (a_w) e o teor de umidade são dois parâmetros importantes características para a avaliação da estabilidade física de materiais hidrofílicos (Akın, Özbalt, & Güngör, 2009). A a_w pode ser definida como a medida da umidade relativa no equilíbrio entre a água em fase líquida presente em uma amostra e o vapor em espaço livre, relacionado à mesma amostra (Verediano, 2012). Sistemáticamente, a atividade de água é um fator crítico, através do qual se estima a quantidade de água disponível para interações com materiais. Diretamente relacionado com o conteúdo de umidade relativa, valores de a_w iguais a zero indicam a ausência de moléculas de água livres (Koch, Tenbohlen, & Stirl, 2006). Dessa maneira, os índices

calculados podem ser atrelados ao conteúdo de água excedente presente nos compósitos estudados. O teor de umidade de qualquer material, por sua vez, pode ser convencionalmente correlacionado à massa do material seco ou ao seu nível de saturação de umidade (Koch et al., 2006). O teor de umidade livre em massa, calculado para as amostras, pode ser também relacionado à água excedente presente nos compósitos (Princi et al., 2005).

Afirma-se, ainda, que para a celulose deteriorada e para a hidrocélulose os valores de teor de umidade e a_w podem aumentar, com diferentes efeitos sobre o grau de cristalinidade.

Os valores de ambos os parâmetros, para todas as amostras, estão elencados na Tabela 12.

A média dos valores de a_w mensurados para as amostras com NCCs foi de 0,605. Os valores máximo e mínimo foram, respectivamente, 0,628 e 0,585. Para as amostras com NFCs, por sua vez, a média e valores máximo e mínimo foram, sucessivamente, 0,508, 0,556 e 0,468. Para os compósitos com EUC, finalmente, os índices calculados foram 0,545, 0,578 e 0,515, respectivamente para a média, o máximo e o mínimo. No Gráfico 30, referente à probabilidade normal percentual estimada para os valores calculados, é evidenciada a preponderante distribuição regular dos dados obtidos. Os valores divergentes, com módulos superiores e, na plotagem, localizados fora da linha de referência teórica, provavelmente são referentes às amostras com NCCs. A maior a_w nessas amostras pode ser explicada pelo baixo conteúdo de água estrutural nesses compósitos, devido à baixa quantidade de zonas amorfas disponíveis, e consequente preponderância de água livre em sua estrutura macroscópica. Outra explicação factível é que, uma vez que essas amostras apresentam menores valores de intensidade de ligação de hidrogênio, a água excedente presente nesses compósitos é facilmente eliminada para o ambiente interno do equipamento de mensuração da a_w , o que não é tão notavelmente observado para os demais grupos amostrais.

Quanto ao teor de umidade, a média foi 9,4%, 10,2% e 9,73%, respectivamente para os compósitos com NCCs, NFCs e EUC. Na mesma ordem, os pares de valores máximos e mínimos foram 15,9% e 6,2%, 18% e 4,6%, 19% e 4,4%. De modo geral, a maior uniformidade na distribuição normal dos resultados foi verificada na faixa de aproximadamente 9% a 15% (Gráfico 31).

Como calculado previamente, a elevada ILH e a baixa cristalinidade inicial para as fibras e nanofibrilas de celulose podem explicar o elevado conteúdo de umidade das amostras com NFCs e EUC (interações intermoleculares e existência de zonas amorfas que favorecem o acúmulo de água estrutural, de hidratação e excedente). Durante o aquecimento executado para a avaliação gravimétrica do teor de água, parte do conteúdo da massa livre é finalmente evaporado. Quanto ao igualmente elevado teor de umidade para as amostras com NCCs, o

mesmo pode ser explicado em termos de interações superficiais e presença de hidroxilas e regiões amorfas disponíveis nos éteres de celulose (o teor de umidade dos NCCs puros foi estimado em 6,7%).

A amostra SULFITE apresentou A_w mensurado em 0,523 e teor de umidade de 4,9%, enquanto a amostra MADEIRA apresentou A_w de 0,549 e teor de umidade de 3,91% (o baixo teor de umidade pode ser associado à oxidação prévia da celulose, com a perda de grupos hidroxila disponíveis para ligações de hidrogênio intermoleculares com moléculas de água).

Gráfico 30 Probabilidade normal dos valores de a_w

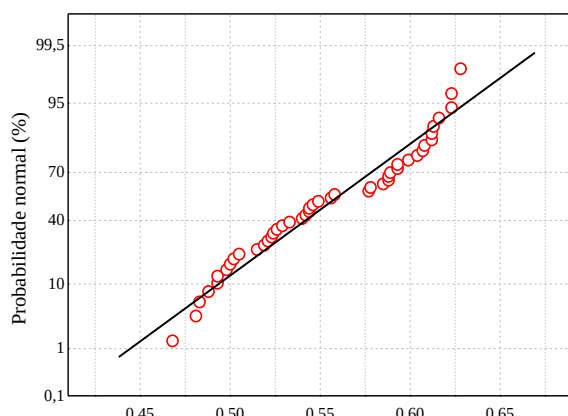
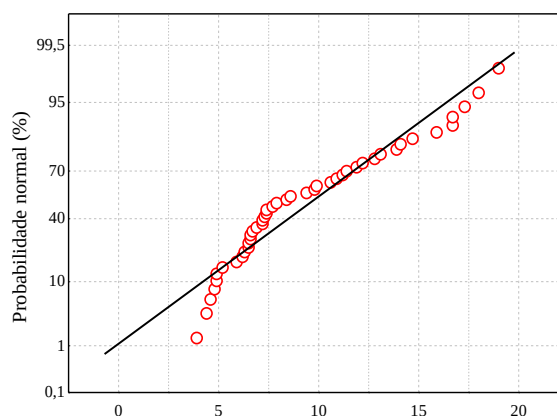


Gráfico 31 Probabilidade para o teor de umidade



Legenda: Quanto mais aproximados na distribuição normal, mais os dados se aproximam da reta arbitrária definida para a normalidade.

Tabela 12 Atividade de água e teor de umidade para as amostras

Amostras	Atividade de Água (a_w)	Teor de Umidade (%)
NCC	0,588	6,7
NCC/MC/PG	0,593	10,9
NCC/MC/PEG	0,589	6,9
NCC/TY/PG	0,616	6,2
NCC/TY/PEG	0,599	6,5
NCC/MC/PG/Ti	0,608	7,4
NCC/MC/PEG/Ti	0,593	7,7
NCC/TY/PG/Ti	0,628	7,2
NCC/TY/PEG/Ti	0,588	7,3
NCC/MC/PG/Ba	0,612	15,9
NCC/MC/PEG/Ba	0,613	12,2
NCC/TY/PG/Ba	0,623	13,1
NCC/TY/PEG/Ba	0,623	12,8
NCC/MC/PG/Zn	0,604	13,9
NCC/MC/PEG/Zn	0,607	6,6
NCC/TY/PG/Zn	0,612	8,4
NCC/TY/PEG/Zn	0,585	10,6
NFC	0,521	11,9
NFC/MC/PG	0,526	14,7
NFC/MC/PEG	0,498	6,5
NFC/TY/PG	0,505	4,9
NFC/TY/PEG	0,468	7,4
NFC/MC/PG/Ti	0,529	8,6
NFC/MC/PEG/Ti	0,502	5,2

NFC/TY/PG/Ti	0,540	4,6
NFC/TY/PEG/Ti	0,481	11,4
NFC/MC/PG/Ba	0,556	9,8
NFC/MC/PEG/Ba	0,483	6,6
NFC/TY/PG/Ba	0,500	7,2
NFC/TY/PEG/Ba	0,488	14,1
NFC/MC/PG/Zn	0,544	7,9
NFC/MC/PEG/Zn	0,493	16,7
NFC/TY/PG/Zn	0,524	17,3
NFC/TY/PEG/Zn	0,493	18,0
EUC	0,544	6,3
EUC/MC	0,577	9,9
EUC/TY	0,578	5,9
EUC/MC/Ti	0,546	4,4
EUC/TY/Ti	0,558	9,4
EUC/MC/Ba	0,519	19,0
EUC/TY/Ba	0,533	11,2
EUC/MC/Zn	0,542	4,8
EUC/TY/Zn	0,515	16,7
SULFITE	0,523	4,9
MADEIRA	0,549	3,91

5.3.2 *Isotermas de Sorção e Dessorção de Vapor de Água*

Ainda que a intensa rede de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares seja responsável pela grande coesão das fibras e materiais celulósicos (Gary Chinga-Carrasco, 2011; Moon et al., 2011), a abundância de grupos hidroxila também favorece, em compósitos baseados em celulose (como o papel), a absorção e adsorção de moléculas de água oriundas do ar atmosférico ou do contato direto com meios aquosos (incrementando a quantidade de umidade excedente no material). Analogamente, o decréscimo nos índices de umidade relativa do ar pode acarretar perdas significativas de umidade estrutural e de hidratação do mesmo material, através de processos de dessorção (Figueiredo Junior, 2012). Essas interações provocam, por sua vez, alterações físicas (aumento de dimensões, mudança de aspecto superficial) e mecânicas (aumento ou diminuição da resistência mecânica à tração ou às dobras).

A dinâmica de sorção e dessorção de umidade pode ser avaliada através de isotermas de sorção de vapor de água (Akın et al., 2009), como representado nos Gráficos 32, 34 e 34. Nesses diagramas são considerados, no eixo x, os diversos índices de umidade relativa do ambiente (atingidos através da utilização de soluções salinas saturadas com umidade de equilíbrio equivalente às umidades relativas pretendidas) e, no eixo y, a variação da massa do papel verificada ao longo dos processos de sorção e dessorção.

Através das isotermas foi possível investigar a estabilidade física dos compósitos estudados. Essa propriedade é relevante, ao considerarem-se materiais destinados à restauração de bens culturais móveis, uma vez que a inserção de uma reintegração cuja suscetibilidade às

alterações morfológicas e dimensionais, quando sujeita a flutuações de umidade relativa, é muito alta ou distinta do comportamento do papel da obra que receberá a intervenção poderá acarretar o surgimento de deformações no bem cultural tratado, bem como a perda de interface entre o preenchimento da lacuna e as bordas da mesma, tornando a restauração um processo recorrente.

Em todas as curvas de isotermas obtidas para as amostras, foi possível divisar uma propriedade característica do papel: a distância entre a isoterma de sorção e de dessorção indica que a histerese inerente a esse processo. Quando há diminuição da umidade relativa, o consequente decréscimo na massa das amostras é menor do que o aumento previamente verificado devido ao incremento da umidade relativa, havendo maior variação da massa no primeiro processo. A histerese, assim, indica que quando o compósito é submetido à absorção ou adsorção de grande percentual de umidade, o material sofrerá transformações permanentes como a supracitada perda de resistência mecânica à tração e o surgimento de regiões retorcidas, por exemplo (Figueiredo Junior, 2012).

Comparando-se o comportamento de sorção e dessorção das amostras constituídas unicamente por NCCs, NFCs e EUC (Gráfico 32), percebe-se que as maiores variações percentuais de massa foram verificadas para a amostra NFC, não obstante a histerese aparente da mesma amostra tenha sido a menos representativa. Esse dado pode ser respaldado pela abundância de hidroxilas nessas nanoestruturas, sua razão de aspecto e grande área superficial, além da abundância de regiões amorfas em suas cadeias celulósicas. Comparativamente, o comportamento dos NCCs de celulose pode ser provavelmente explicado pela redução do número de grupos $-OH$ disponíveis em cada nanoestrutura, não obstante a predominância dessas estruturas permita que, comparativamente, os NCCs tenham uma alteração de massa relativa à água livre similar à apresentada pela amostra EUC.

Contrapondo as curvas de isotermas apresentadas nos Gráficos 33 e 34, por sua vez, é possível apontar que, com a inserção do éter de celulose (MC), do plastificante (PEG), da carga ($CaCO_3$) e do pigmento (TiO_2), o comportamento de sorção e dessorção de vapor de água dos compósitos com NCCs e EUC foi bastante similar ao apresentado pela amostra SULFITE (papel comercial destinado a processos de impressão e, por isso, imbuído de grande encolagem superficial e impermeabilização), no que diz respeito à histerese. Especialmente em relação à variação máxima da massa para as amostras, SULFITE e NCCs apresentaram valores inferiores a 12%, enquanto a amostra EUC apresentou variação inferior a 18%. A amostra com NFCs, por sua vez, apresentou variação de massa menor do que 15% e, acerca das isotermas obtidas, é possível apontar que o menor impacto da histerese é verificado em umidades relativas inferiores a 40% (grande distinção entre as curvas de sorção e dessorção é verificada em umidades maiores

do que 50%). Tais resultados são um indicativo da compatibilidade física existente entre os materiais testados, sendo possível sugerir a existência de adequada aplicabilidade dos mesmos em rotinas de restauração de bens culturais em papel.

Através das isotermas referentes à amostra MADEIRA, ainda que se vislumbre que a variação máxima da massa também foi inferior a 12%, constata-se que o papel apresenta elevada histerese, não característica aos demais objetos de estudo, quando submetido a umidades superiores a 30%, corroborando com os apontamentos anteriormente feitos acerca do avançado estado de deterioração das fibras de celulose que compõem esse material.

Gráfico 32 Isotermas de sorção e dessorção para as amostras NCC, NFC e EUC

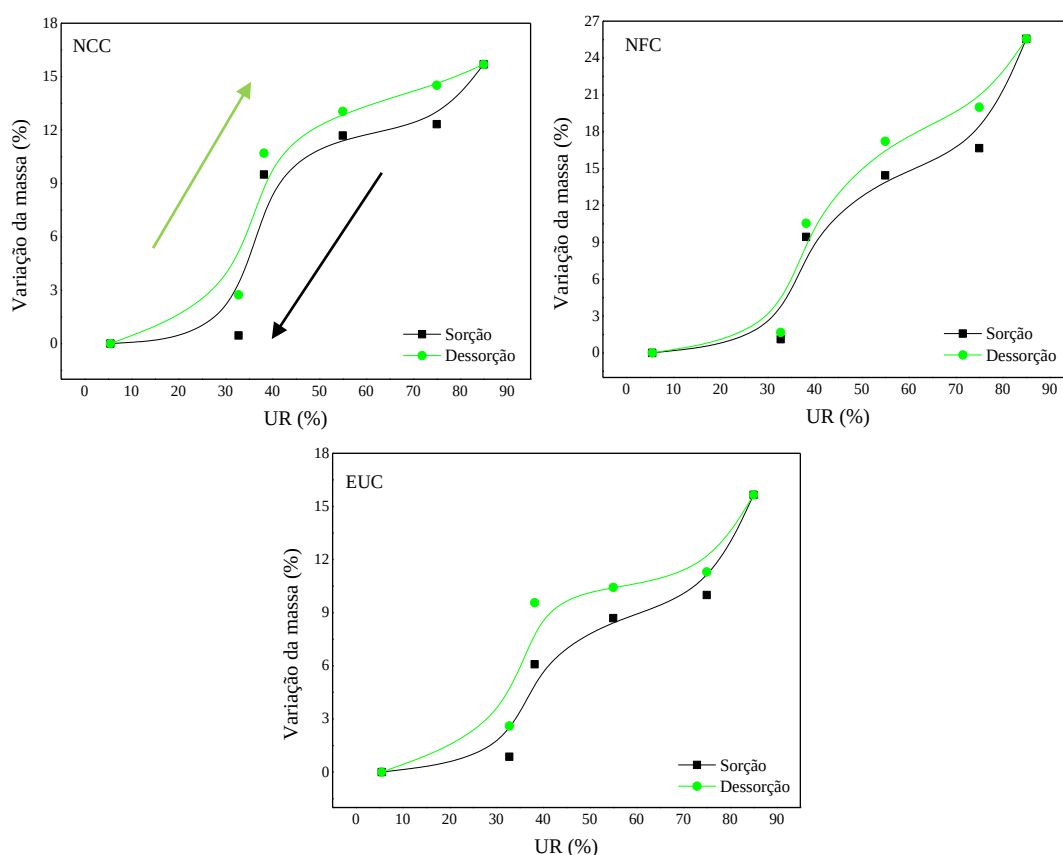


Gráfico 33 Isotermas de sorção e dessorção para as amostras SULFITE e MADEIRA

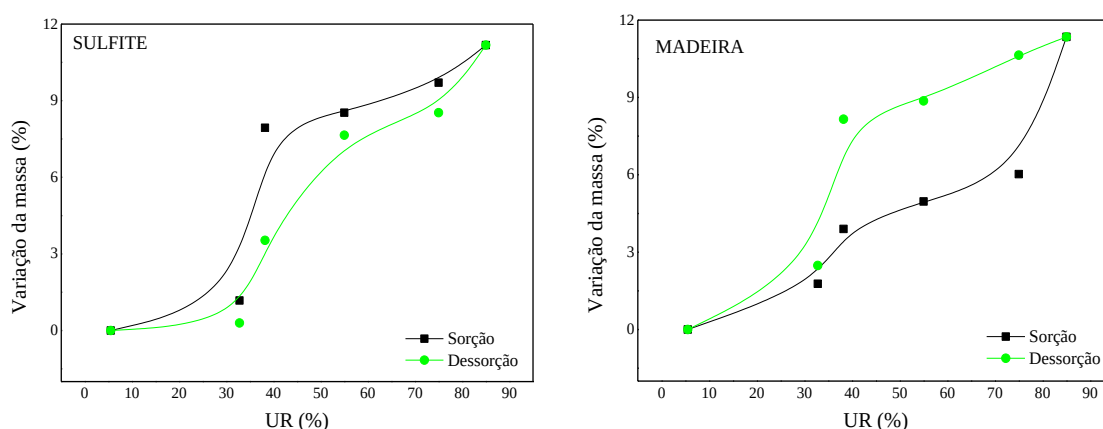
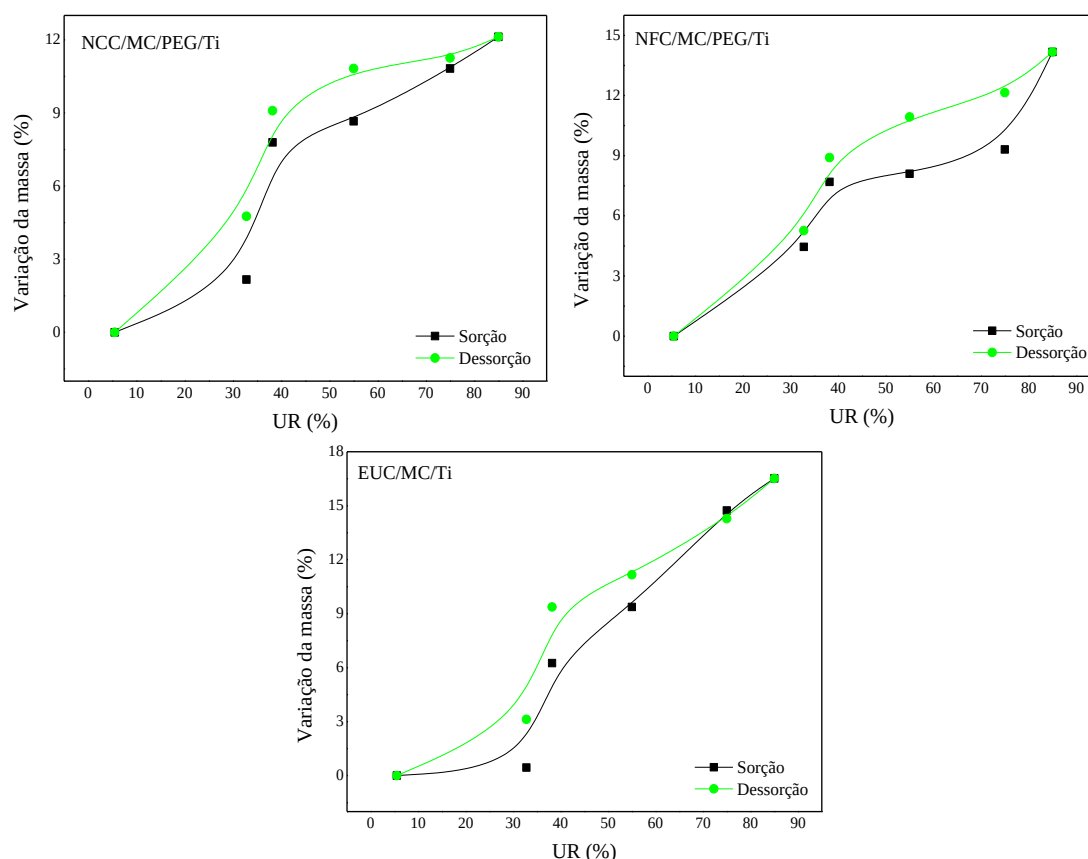


Gráfico 34 Isotermas para as amostras NCC/MC/PEG/Ti, NFC/MC/PEG/Ti e EUC/MC/Ti

5.4 PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos introduzidos (NCCs e NFCs), em contraponto ao método de restauração tradicional (EUC), correspondem a parâmetros importantes para a determinação da eficácia e para a predição da aplicabilidade desses nanomateriais. As análises foram efetivadas através do comportamento de tensão versus deformação, obtido para as amostras através de ensaios mecânicos de tração. Os parâmetros considerados foram a resistência máxima à tração, o limite de elasticidade, a deformação elástica máxima e a deformação total máxima, além das propriedades resiliência e tenacidade.

5.4.1 Comportamento de Tensão versus Deformação

Os resultados numéricos obtidos para a análise do comportamento mecânico das amostras estudadas estão compilados na Tabela 13. Não foi possível desenvolver o ensaio mecânico de tração para NCC (quebradiça), EUC (coesa, mas pouco resistente), EUC/MC/Zn (desagregada) e EUC/TY/Zn (desagregada), devido à inviabilidade prática de se recortar corpos de prova íntegros a partir dessas amostras.

Tabela 13 Propriedades mecânicas para as amostras estudadas

Amostras	Resistência máxima à tração (MPa)	Limite de elasticidade (MPa)	Deformação elástica máxima (%)	Deformação máxima (%)	Resiliência (KJ/m³)	Tenacidade (KJ/m³)
NCC	-	-	-	-	-	-
NCC/MC/PG	62,07	57,91	2,69	3,02	0,075	0,094
NCC/MC/PEG	54,16	44,33	2,83	8,28	0,058	0,361
NCC/TY/PG	95,42	80,86	2,67	4,05	0,112	0,234
NCC/TY/PEG	57,49	48,59	2,31	10,14	0,066	0,483
NCC/MC/PG/Ti	76,44	73,78	3,77	4,19	0,119	0,155
NCC/MC/PEG/Ti	61,43	50,54	3,17	9,85	0,073	0,476
NCC/TY/PG/Ti	66,42	47,76	2,57	4,62	0,048	0,215
NCC/TY/PEG/Ti	67,89	47,15	2,07	5,59	0,050	0,259
NCC/MC/PG/Ba	82,04	79,41	3,26	3,82	0,119	0,141
NCC/MC/PEG/Ba	66,04	58,93	4,81	10,24	0,097	0,439
NCC/TY/PG/Ba	67,32	55,95	3,08	4,33	0,071	0,153
NCC/TY/PEG/Ba	62,39	53,84	4,32	12,90	0,103	0,623
NCC/MC/PG/Zn	5,47	4,93	0,63	0,72	0,001	0,002
NCC/MC/PEG/Zn	76,28	68,37	2,83	7,32	0,114	0,442
NCC/TY/PG/Zn	88,51	82,27	2,34	2,85	0,108	0,154
NCC/TY/PEG/Zn	48,30	33,29	3,18	10,65	0,060	0,383
NFC	255,30	163,60	7,67	25,39	0,660	4,348
NFC/MC/PG	192,41	122,37	8,99	29,79	0,549	3,805
NFC/MC/PEG	191,00	91,64	7,67	29,57	0,359	3,400
NFC/TY/PG	153,55	109,57	8,93	17,14	0,457	1,543
NFC/TY/PEG	154,22	48,14	5,18	27,96	0,131	2,487
NFC/MC/PG/Ti	117,03	103,87	7,75	13,53	0,444	1,084
NFC/MC/PEG/Ti	191,16	52,59	3,36	32,53	0,112	3,676
NFC/TY/PG/Ti	109,60	87,20	6,99	15,83	0,343	1,275
NFC/TY/PEG/Ti	119,75	37,93	4,88	51,93	0,147	3,621
NFC/MC/PG/Ba	131,08	91,52	2,97	17,01	0,212	1,797
NFC/MC/PEG/Ba	197,31	70,81	5,48	29,87	0,243	3,533
NFC/TY/PG/Ba	197,60	123,72	5,42	19,63	0,476	2,780
NFC/TY/PEG/Ba	162,42	61,14	3,23	26,63	0,165	2,751
NFC/MC/PG/Zn	151,76	107,74	4,82	16,12	0,323	1,825
NFC/MC/PEG/Zn	166,93	59,12	3,69	28,63	0,153	2,950
NFC/TY/PG/Zn	189,53	150,54	7,59	15,26	0,665	1,998
NFC/TY/PEG/Zn	142,54	64,63	5,98	31,20	0,269	2,871
EUC	-	-	-	-	-	-
EUC/MC	36,83	26,36	5,52	9,61	0,071	0,203
EUC/TY	46,40	42,71	8,46	10,92	0,247	0,357
EUC/MC/Ti	27,40	26,46	4,57	5,74	0,076	0,109
EUC/TY/Ti	42,14	31,15	8,13	14,40	0,135	0,383
EUC/MC/Ba	24,64	21,58	6,92	9,46	0,078	0,136
EUC/TY/Ba	25,56	19,58	6,21	10,40	0,063	0,161
EUC/MC/Zn	-	-	-	-	-	-
EUC/TY/Zn	-	-	-	-	-	-
SULFITE	89,9	57,19	5,08	12,04	0,660	0,670
MADEIRA	58,10	58,10	3,41	3,54	0,086	0,093

A resistência máxima à tração, para compósitos, é usualmente tomada como a tensão máxima verificada na curva de tensão vs. deformação (W. D. Callister, 2007), como mostrado no Gráfico 35, ilustrativo para as curvas características para a maior parte dos nanocompósitos

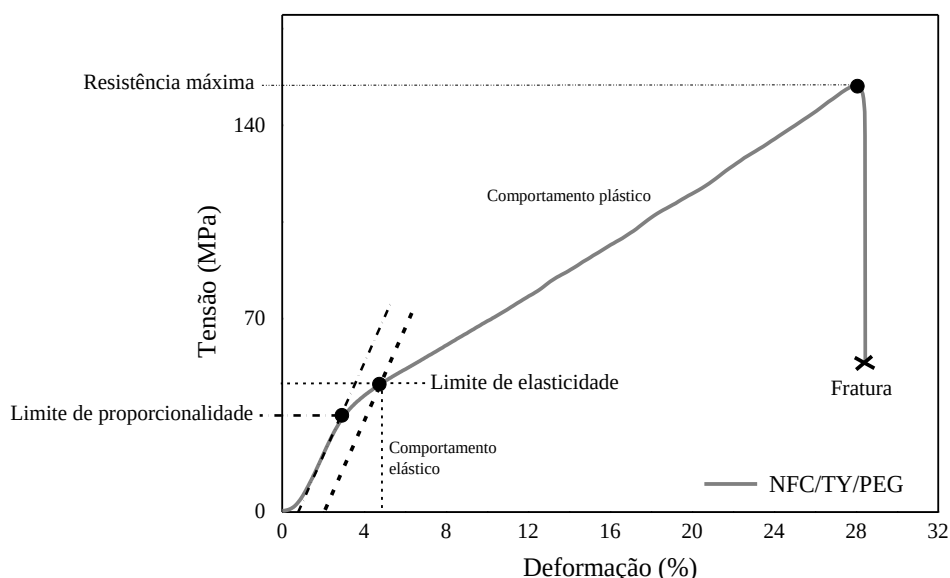
estudados. A fratura ocorre após o alcance da tensão máxima. O limite de elasticidade, por sua vez, corresponde à tensão até a qual o comportamento do material analisado é elástico. Até o limite de proporcionalidade, a deformação elástica é linear. Entre o limite de proporcionalidade e o de elasticidade, contudo, essa deformação elástica não é linear.

A resiliência é a capacidade de um material absorver energia quando está sendo deformado de maneira elástica. O módulo de resiliência consiste na energia de deformação por unidade de volume requerida para tencionar um material até o seu limite de elasticidade. Dessa maneira, tal propriedade foi calculada através da área sob a curva de tensão vs. deformação até o limite de elasticidade.

Os parâmetros de elasticidade (limite e resiliência), assim como a deformação elástica máxima são importantes quando se consideram materiais de restauração que serão empregados no preenchimento de lacunas, uma vez que a adequação e a permanência do compósito inserido na reintegração e suas interfaces dependem de sua capacidade de resposta às alterações dimensionais sofridas pelo papel reintegrado ao longo do tempo.

A tenacidade, por outro lado, é a propriedade mecânica relacionada à mensuração da habilidade de um material absorver energia até a fratura. Dessa forma, esse parâmetro é calculado através da área sob da curva de tensão vs. deformação até o ponto da fratura.

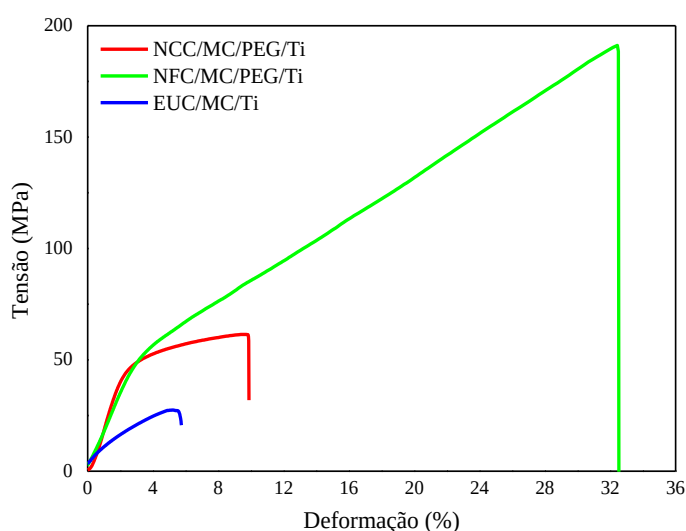
Gráfico 35 Curva tensão vs deformação para a amostra NFC/TY/PEG



Os parâmetros de plasticidade (resistência máxima e tenacidade), assim como a deformação máxima apresentada pelo compósito são importantes quando outras aplicações são consideradas, como a formação de camadas de proteção e consolidação (velaturas) em bens culturais cujo papel está fragilizado, permitindo a recuperação de propriedades mecânicas pela obra tratada.

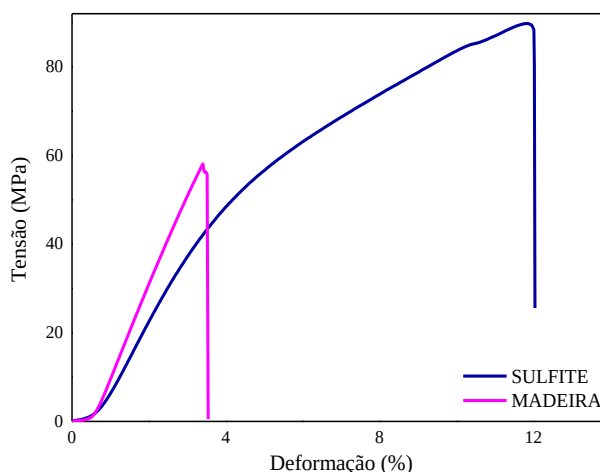
No Gráfico 36 está evidenciado o comportamento de tensão-deformação das amostras NCC/MC/PEG/Ti, NFC/MC/PEG/Ti e EUC/MC/Ti. Nesse caso, verifica-se a superior resistência mecânica, tenacidade e deformação máxima da amostra com NFCs. Isso é explicado, principalmente, pela grande razão de aspecto dessas nanoestruturas, cujo escoamento e plasticidade também são favorecidos pela existência de regiões amorfas. A amostra com NCCs apresentou equiparável resiliência e deformação elástica máxima, ambas foram superiores aos parâmetros apresentados para o compósito com EUC, evidenciando o possível melhor desempenho mecânico do nanocompósito frente ao papel artesanal.

Gráfico 36 Curvas de tensão vs. deformação para as amostras NCC/MC/PEG/Ti, NFC/MC/PEG/Ti e EUC/MC/Ti



No Gráfico 37, por sua vez, é possível observar o comportamento característico para as amostras SULFITE e MADEIRA, tendo a primeira apresentado elevada deformação e resistência à tração, enquanto o segundo apresentou satisfatória resistência e inferior deformação máxima (a celulose se encontra comprometida por efeitos de processos de deterioração).

Gráfico 37 Curvas de tensão vs. deformação para as amostras SULFITE e MADEIRA



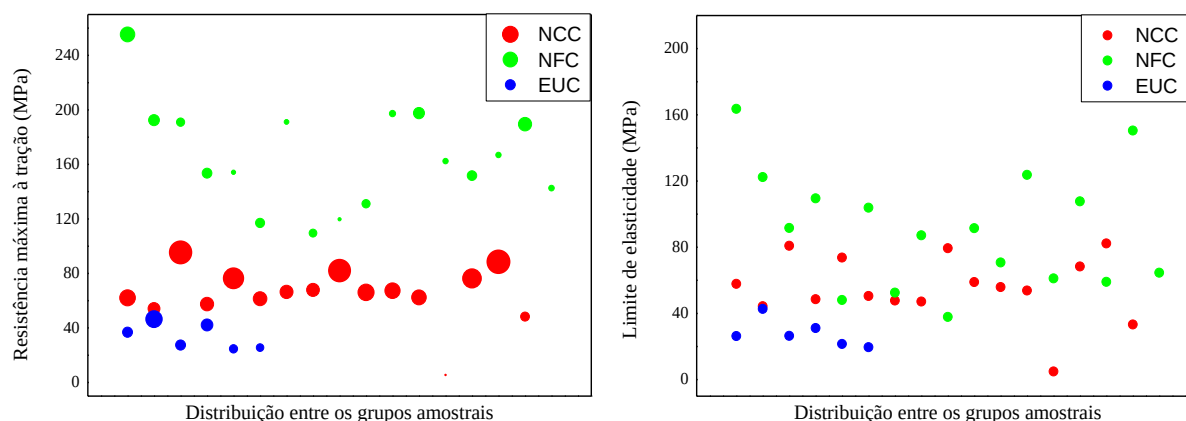
Analisando-se estatisticamente os dados obtidos através dos ensaios mecânicos, podem-se estabelecer apontamentos que correlacionam e diferenciam os diferentes grupos amostrais estudados (NCC, NFC e EUC).

No Diagrama 8 é possível observar uma organização bem definida dos valores de resistência mecânica à tração para as amostras: os índices superiores foram estimados para as amostras do grupo NFC, ao passo em que valores intermediários foram mensurados para os compósitos do grupo NCC e os menores valores estão relacionados ao grupo EUC. Quanto ao limite de elasticidade, a delimitação entre a distribuição de valores entre NFC e NCC apresentou mesclas, sendo superiores à maioria dos valores apresentados pelos compósitos com EUC.

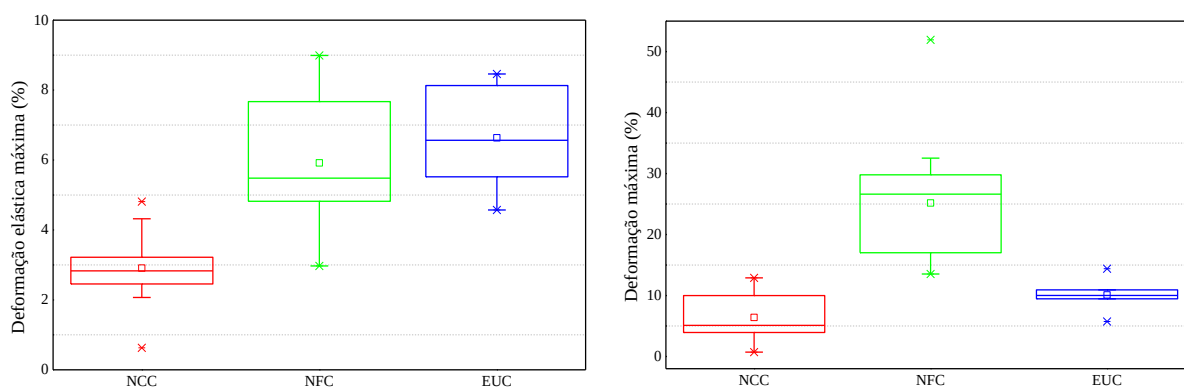
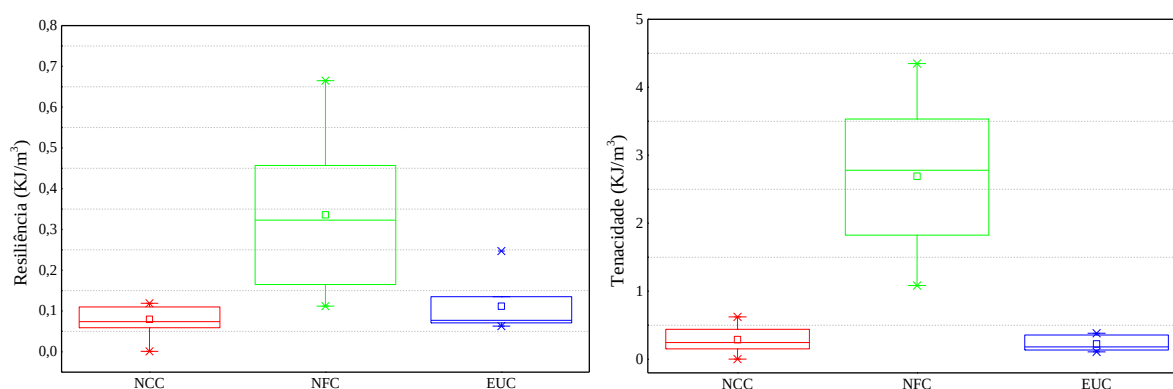
O Diagrama 9 ilustra o comportamento estatístico dos valores mensurados para a deformação elástica máxima e deformação total dos grupos amostrais. Para o primeiro parâmetro, observou-se que resultados superiores foram estimados para as EUC e NFCs, ao passo que os menores índices foram calculados para os NCCs (maiores do que 2%). Quanto ao segundo parâmetro, o grupo NFCs apresentou resultados significativamente superiores aos dos demais grupos, especialmente devido à sua grande plasticidade.

Por fim, acerca da resiliência e da tenacidade, como direcionado pelos resultados anteriores, as NFCs apresentaram os maiores módulos (elevada resistência e deformação). As amostras com NCCs e EUC apresentaram resultados dentro da mesma faixa de resiliência e tenacidade, o que corrobora com o apontamento segundo o qual ambos os materiais possuem satisfatória compatibilidade entre si, no que tange à elasticidade e à plasticidade.

Diagrama 8 Distribuições dos valores encontrados para resistência máxima e limite de elasticidade



Legenda: a representatividade do contingente e da recorrência dos valores observados é indicada pelo tamanho dos círculos coloridos. Quanto maior o círculo, mais representativo é o valor referenciado.

Diagrama 9 Análises estatísticas para os valores de deformação elástica máxima e deformação máxima**Diagrama 10** Análises estatísticas dos valores mensurados para resiliência e tenacidade

5.5 PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES ÓPTICAS

A apresentação estética e cromática de reintegrações constitui um dos postulados fundamentais que guiam processos de restauração. Dessa maneira, a estabilidade das propriedades ópticas de compósitos utilizados para o tratamento de objetos culturais deve ser um fator considerado ao desenvolverem-se e utilizarem-se materiais para intervenções de restauro, uma vez que alterações de cor e tonalidade podem interferir na leitura de uma obra de arte e prejudicar a sua completa fruição. Dessa maneira, verificou-se a estabilidade dos compósitos estudados comparando-se os espectros obtidos através da refletância difusa na região do ultravioleta e do visível para as amostras antes e após a execução do ensaio de envelhecimento acelerado.

5.5.1 Refletância Difusa na Região do UV-Vis

Espectroscopias ópticas são recorrentemente empregadas em investigações relacionadas a objetos históricos. De fato, no âmbito dos bens culturais, a espectroscopia de refletância é

extensivamente empregada para a caracterização óptica de pigmentos em comprimentos de onda na região do ultravioleta, do visível e do infravermelho. No que tange aos estudos concernentes a bens em papel (compósito baseado em celulose), por sua vez, esses métodos espectroscópicos podem ser utilizados para avaliar consequências visuais de processos de deterioração, como descolorações, amarelecimentos e surgimento de manchas (Missori, Righini, & Selci, 2004).

De modo geral, os espectros de refletância difusa apresentaram silhuetas similares para as amostras dos materiais celulósicos puros e para os compósitos constituídos apenas por éter de celulose, plastificante e carga, bem como para os compostos por BaSO₄ (Gráficos 37, 38 e 39).

Essencialmente, os espectros para as amostras dos compósitos estudados apresentaram maior refletância em comprimentos de onda na região visível e refletância descendente na região do UV, até a formação de um platô. A menor refletância na região do espectro visível correspondente aos comprimentos de onda do azul e do verde (entre 550 e 450 nm, aproximadamente) pode ser considerada um indicativo de amarelecimento (ou coloração marrom). Ademais, os cromóforos responsáveis pela absorção da luz na celulose deteriorada, como os grupos carbonila e carboxila, têm maior absorção em bandas na faixa do UV (cerca de 150-300 nm) (Missori et al., 2004).

Como vislumbrável nos Gráficos 37-39, as maiores alterações entre os espectros obtidos anteriormente e posteriormente ao envelhecimento artificial foram verificadas para os compósitos com EUC, sendo seguidos pelos compósitos com NFCs e, então, pelos constituídos por NCCs.

Para as amostras EUC/MC e EUC/TY/Ba, por exemplo, verificou-se, após o envelhecimento acelerado, uma grande diminuição na refletância relativa entre 300 e 200 nm, o que pode ser um indicativo da formação de grupos cromóforos. Além disso, nenhuma das amostras apresentou decaimento na refletância na região do visível que indicaria o amarelecimento das mesmas.

Os compósitos constituídos por MC, PEG e Ti apresentaram a maior estabilidade quanto às propriedades ópticas, uma vez que não foram observadas alterações significativas, nas regiões de interesse, entre os espectros antes e após o envelhecimento.

Para as amostras de papéis comerciais, por conseguinte, as variações nas propriedades ópticas foram mais significativas. O espectro para a amostra SULFITE deixou de apresentar absorções características em diversas regiões do espectro (UV-Vis) para absorver apenas no UV, possivelmente em decorrência da foto-oxidação e consequente formação de grupos cromóforos.

Gráfico 38 Espectros de refletância na região do UV-Vis para as amostras NCC, NFC, EUC, NCC/MC/PG, NFC/MC/PG e EUC/MC: antes e após o envelhecimento acelerado

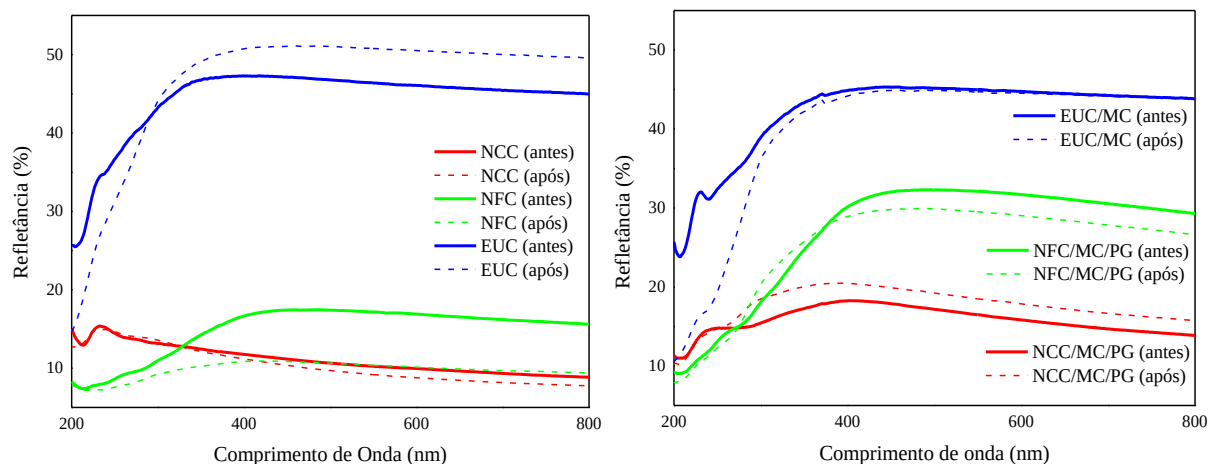


Gráfico 39 Espectros de refletância na região do UV-Vis para as amostras NCC/MC/PEG/Ti, NFC/MC/PEG/Ti e EUC/MC/Ti: antes e após o envelhecimento acelerado

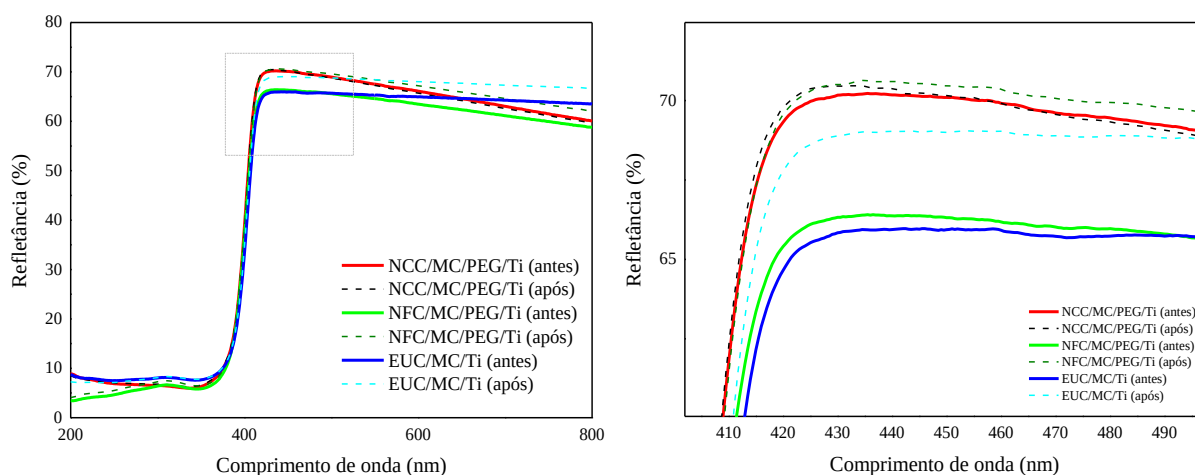
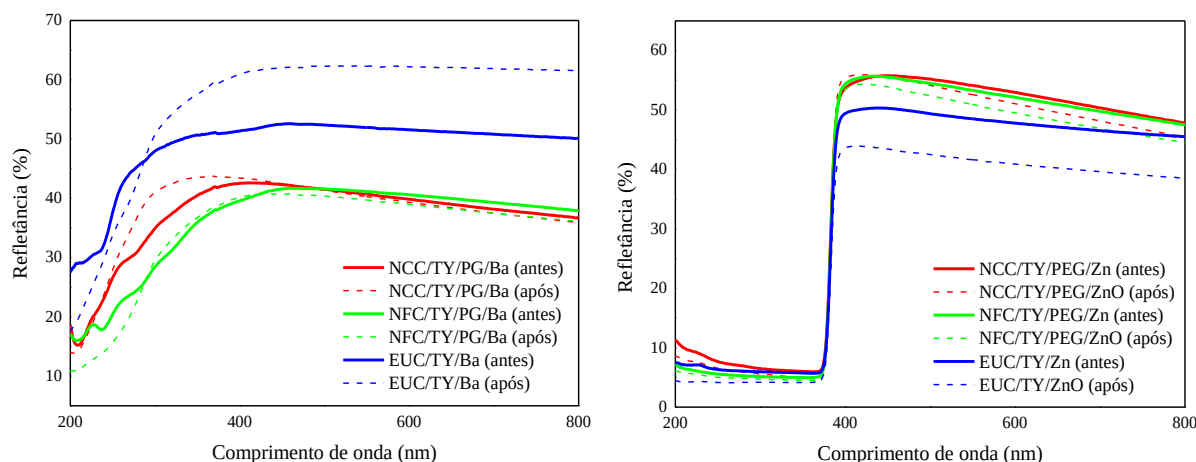


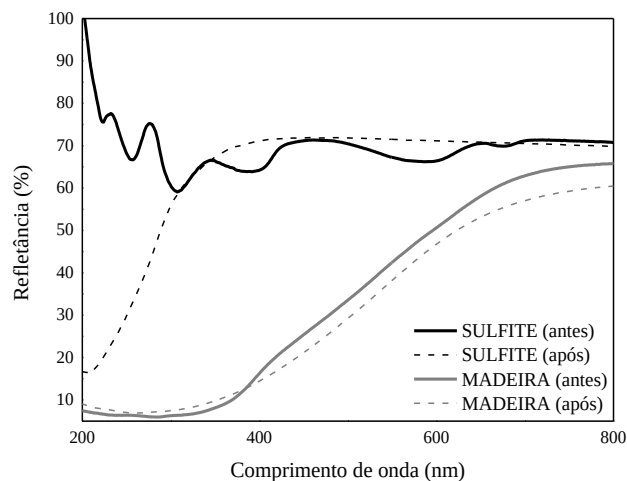
Gráfico 40 Espectros de refletância na região do UV-Vis para as amostras NCC/TY/PG/Ba, NFC/TY/PG/Ba, EUC/TY/Ba, NCC/TY/PEG/Zn, NFC/TY/PEG/Zn e EUC/TY/Zn: antes e após o envelhecimento acelerado



No espectro da amostra MADEIRA, que mesmo previamente ao ensaio de envelhecimento artificial já apresentava grande absorção na região indicativa de amarelecimento

da celulose (Vis) e de existência de cromóforos (UV), a refletância relativa tornou-se ainda menor entre 550 e 450 nm. Em concordância, observou-se, quanto ao aspecto visual dessa amostra, incremento do amarelecimento.

Gráfico 41 Espectros UV-Vis para as amostras SULFITE e MADEIRA: antes e após o envelhecimento



5.6 PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DA SUPERFÍCIE DOS COMPÓSITOS

A partir de fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi possível analisar a morfologia superficial dos compósitos estudados, bem como a organização da dispersão dos reforços celulósicos de alto conteúdo (NCCs, NFCs e EUC) e das cargas e pigmentos na fase contínua constituída pelo éter de celulose. As imagens obtidas para amostras antes e após o envelhecimento artificial também foram importantes para que se apontasse, qualitativamente, a aparente estabilidade morfológica das amostras investigadas.

5.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a amostra NCC/MC/PEG/Ti não foram observadas, nas micrografias de MEV (Figura 24), alterações entre as amostras antes e após o envelhecimento artificial. É possível visualizar a matriz (fase contínua), constituída pela metilcelulose, bem como a dispersão em seu interior e superfície de cristais de CaCO_3 e TiO_2 . Com uma maior magnificação (20000 vezes), como apontado na Figura 25, foi inclusive possível distinguir os nanocristais de celulose (*whiskers* em formato de agulhas), homogeneamente dispersos em toda a extensão da fase contínua.

Figura 24 Imagem de MEV da superfície da amostra NCC/MC/PEG/Ti: antes e após o envelhecimento

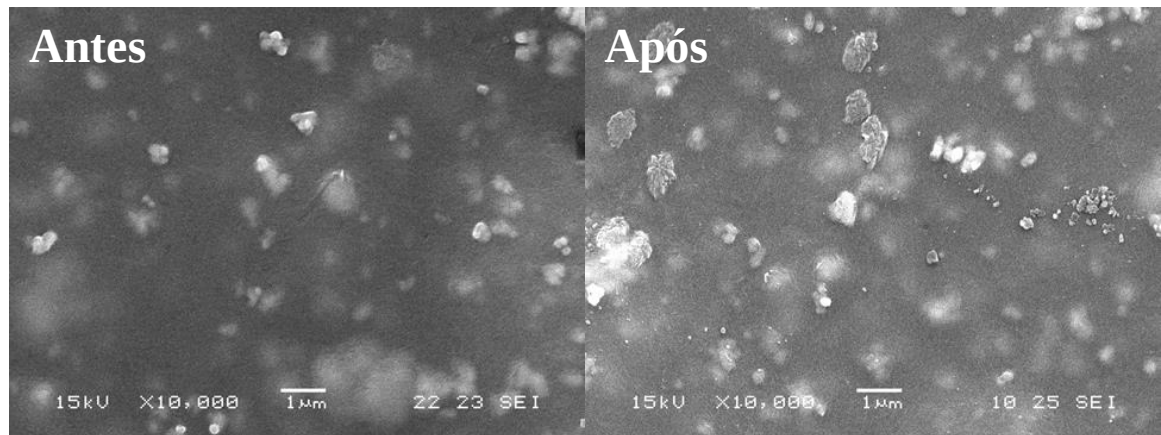
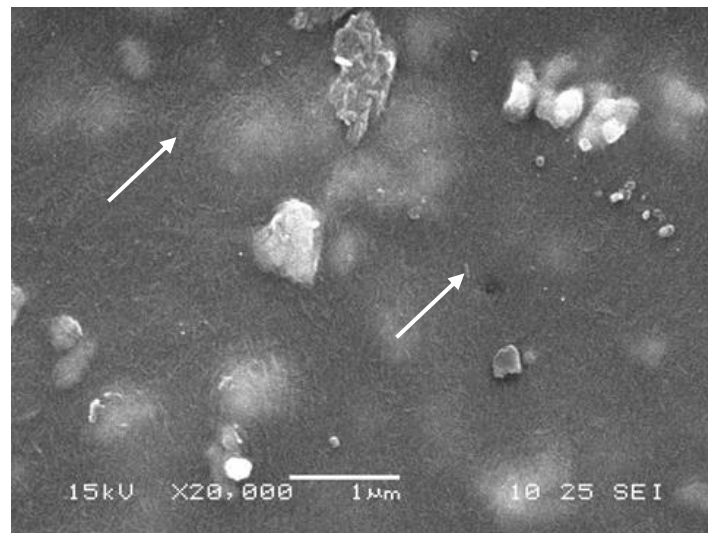
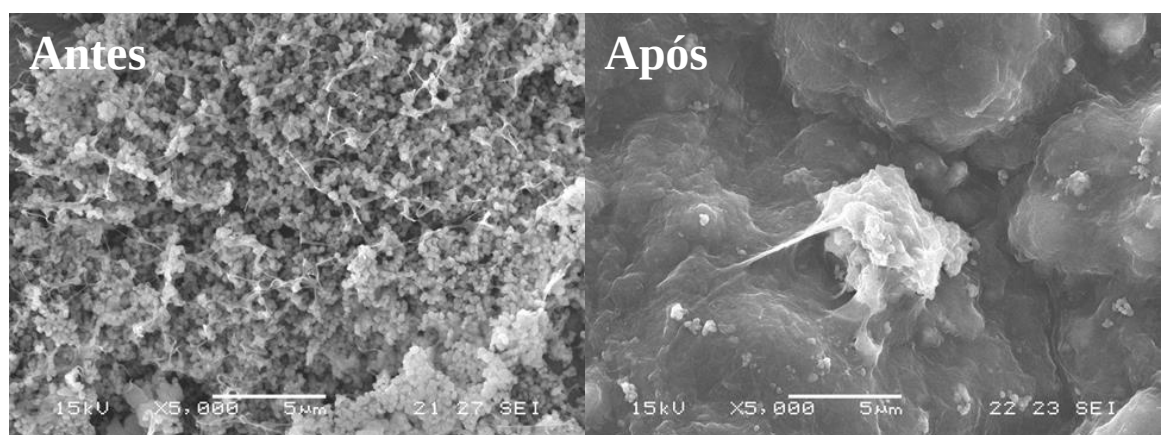


Figura 25 Imagem de MEV da superfície da amostra NCC/MC/PEG/Ti: após o envelhecimento



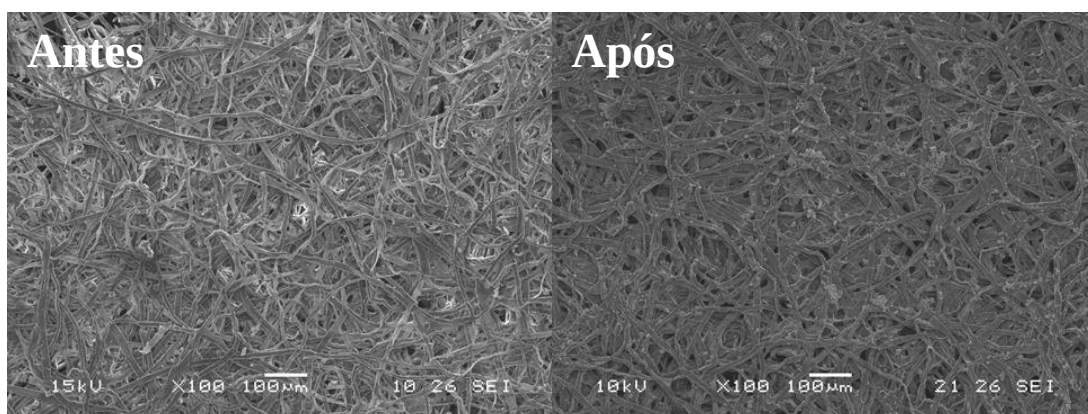
Alterações significativas também não foram observadas para a amostra NFC/MC/PEG/Ti (Figura 26), sendo muito discerníveis as nanofibrilas associadas aos cristais de rutilo, principalmente, bem como as densas agregações da matriz de metilcelulose (mais visíveis após).

Figura 26 Imagens de MEV da superfície da amostra NFC/MC/PEG/Ti: antes e após o envelhecimento



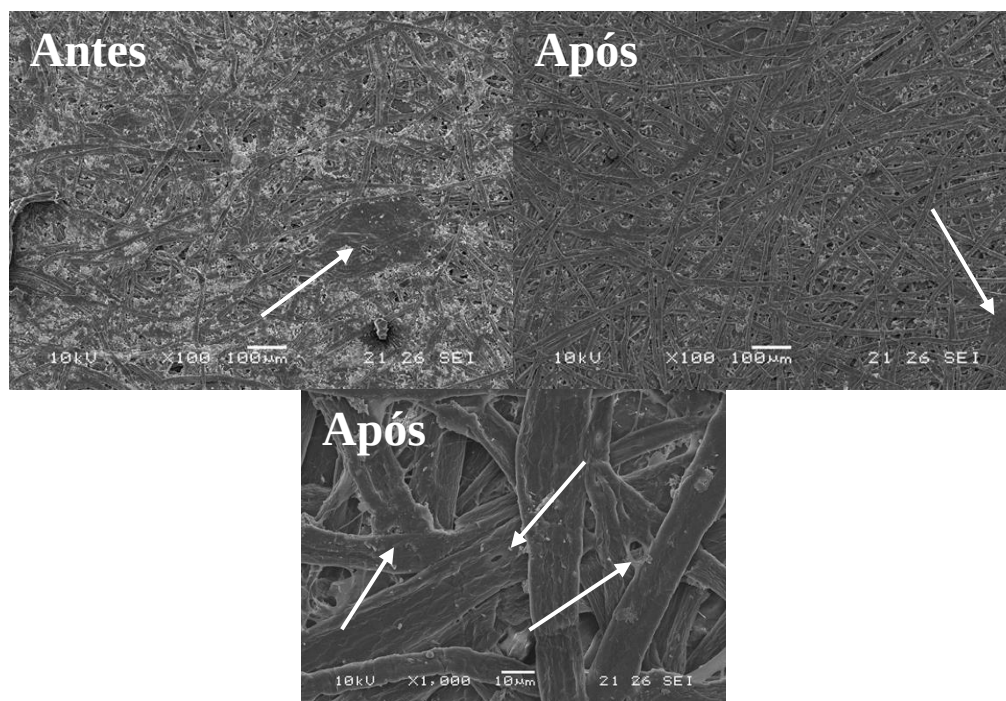
Para a amostra EUC/MC/Ti (Figura 27), observou-se que, após o envelhecimento, o emaranhamento das fibras do papel adquiriu um aspecto mais coeso, com aparente perda da projeção das fibras para o plano tridimensional. Em ambos os momentos, verificou-se que há regiões vazias na amostra, nas quais as lacunas existentes entre as fibras não foram totalmente preenchidas pela fase contínua do compósito.

Figura 27 Imagens de MEV da superfície da amostra EUC/MC/Ti: antes e após o envelhecimento



Finalmente, para a amostra SULFITE (Figura 28), observou-se alteração similar à apresentada pela amostra EUC/MC/Ti. Após o envelhecimento, inclusive, observou-se o aparecimento de algumas regiões de danos nas fibras (surgimento de buracos). Há, também, de modo geral para a amostra, espaços sem preenchimento entre as fibras, ao passo que aglomerados de encolagem podem ser vislumbrados em alguns pontos das microfotografias.

Figura 28 Imagens de MEV da superfície da amostra SULFITE: antes e após o envelhecimento



5.7 PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DA APLICABILIDADE DOS COMPÓSITOS

Restaurações simuladas foram executadas a fim de se obter resultados efetivos e visuais quanto à aplicabilidade dos nanocompósitos elaborados. Os sistemas reintegrados com os diferentes nanocompósitos (NCCs e NFCs) e papel artesanal tradicional (EUC) foram então submetidos a exames visuais por meio do registro fotográfico com luz visível direta, luz visível reversa e com estímulo na região do ultravioleta.

Para a efetivação das reintegrações simuladas, foram feitas duas aplicações em cada uma das três lacunas (1 cm, 1,5 cm e 2,5 cm de diâmetro). Os volumes de cada uma das dispersões empregadas nas aplicações (EUC/MC/Ti, NFC/MC/PEG/Ti e NCC/MC/PEG/Ti) estão descritos na Tabela 14. A UR do ambiente, durante a execução do procedimento era de $25 \pm 5\%$.

Aproximadamente 3 horas após a primeira aplicação, a reintegração com o compósito de EUC se apresentava seca e contínua, porém percebeu-se a existência de regiões com emaranhamento e maior concentração de fibras, além de falta de nivelamento com as bordas do papel sulfite reintegrado (gramatura inferior ao do papel com as lacunas). O preenchimento com NFCs, por sua vez, encontrava-se também seco, porém o compósito sofreu aparente contração, apresentando bordas contínuas e deformadas e centros descontínuos (presença de furos). A reintegração com NCCs, finalmente, estava seca, apresentando continuidade, porém gramatura inferior à do papel reintegrado.

Tabela 14 Volume das dispersões aplicadas nas reintegrações simuladas

Aplicação	1 cm			1,5 cm			2,5 cm		
	EUC	NFC	NCC	EUC	NFC	NCC	EUC	NFC	NCC
1ª aplicação (mL)	5,0	2,5	2,5	7,0	3,5	3,5	12,5	7,5	10,0
2ª aplicação (mL)	2,0	2,0	1,5	3,5	3,5	2,5	5,0	5,0	3,5

Dessa maneira, a segunda aplicação foi levada à cabo e os resultados, obtidos após cerca de 2 horas, foram registrados e analisados a partir da documentação científica por imagem.

Através das fotografias executadas com iluminação direta (lâmpada fluorescente), foi possível perceber que, ao passo em que as reintegrações realizadas com os compósitos EUC/MC/Ti e NCC/MC/PEG/Ti se apresentaram de maneira contínua, aquela realizada com NFC/MC/PEG/Ti continuou a apresentar falhas nas regiões centrais das lacunas, como ocorrido após a primeira aplicação do material (Fotografia 4). Todas as folhas reintegradas adquiriram deformações e, em um procedimento global de restauração, deveriam passar por posterior planificação. As fotografias do verso, por sua vez, evidenciaram que ocorreu grande

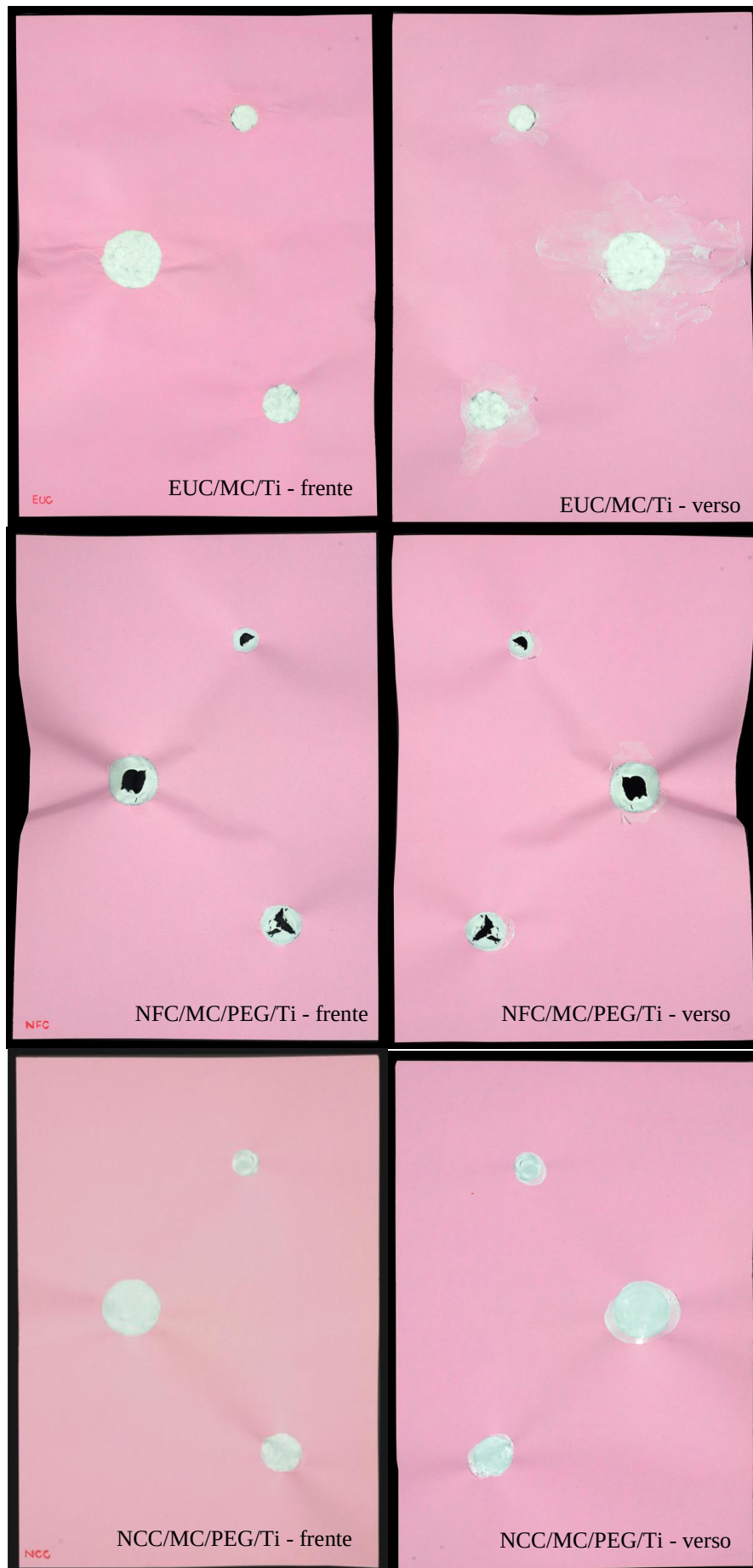
espalhamento do material com EUC na estrutura do papel sulfite, acarretando grandes extensões de manchas de água (dispersadas por capilaridade e indicativos do aumento da quantidade de água excedente, devido à conhecida histerese de dessorção do papel). O espalhamento do material de NFCs apenas foi visível no entorno da lacuna maior (2,5 cm de diâmetro), provavelmente em virtude da grande quantidade de ligações de hidrogênio estabelecidas entre a interface da reintegração e os limites perimetrais da lacuna. Isso é, provavelmente, a causa da grande deformação e da formação de buracos nesse nanocompósito (a grande razão de aspecto e a quantidade de grupos –OH favorecem o estabelecimento de intensas ligações de hidrogênio intermoleculares entre os materiais considerados). Quanto à reintegração com NCCs, a que acarretou as mais moderadas deformações no sulfite, as extrapolações observadas no entorno das lacunas foram também moderadas e não fixas sobre o papel, sendo possível removê-las mecanicamente. Apenas as interseções entre o nanocompósito e o papel mantiveram-se firmes e fixas.

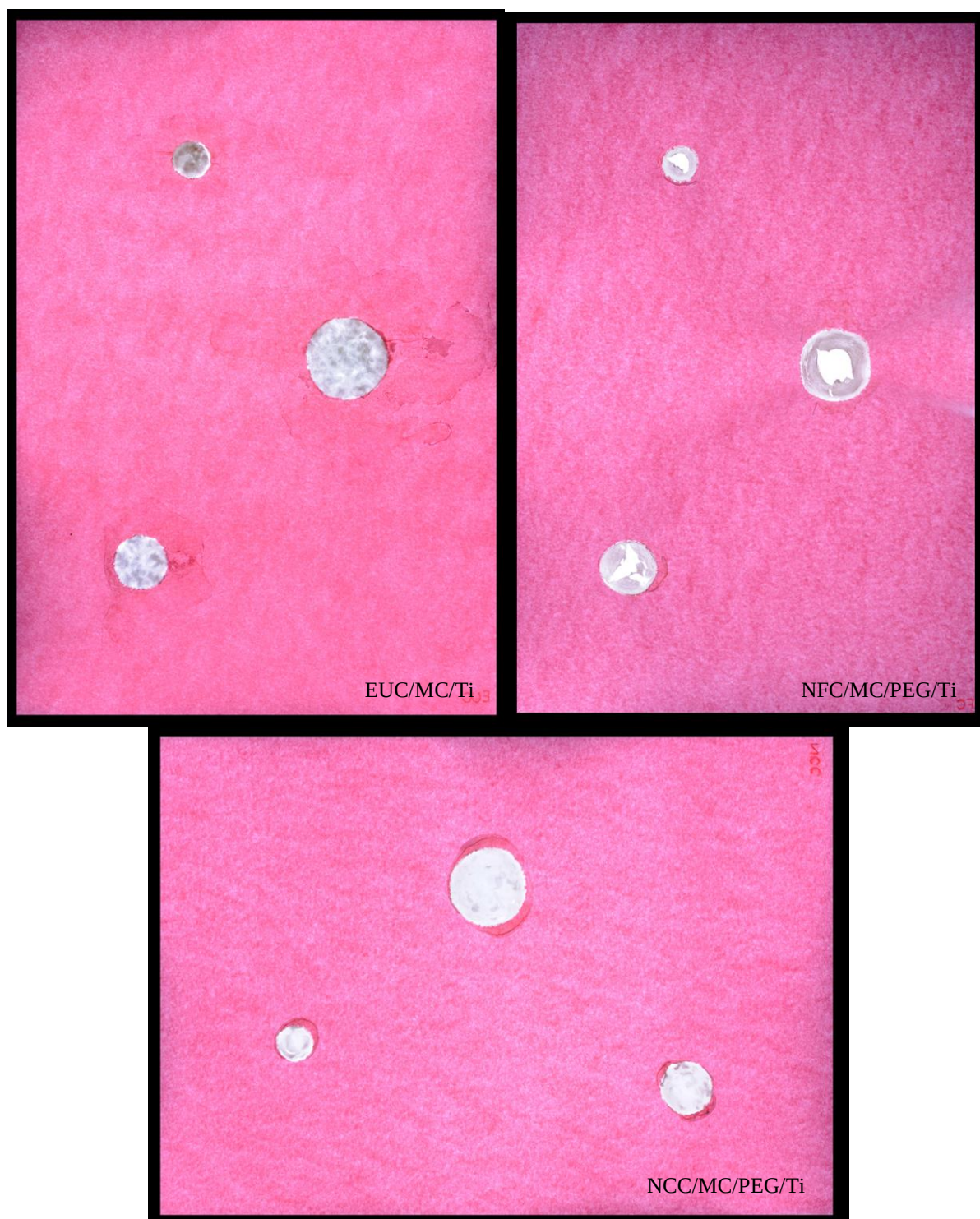
As imagens obtidas com a utilização de luz reversa (Fotografia 5) reiteraram os resultados observados em luz visível direta, uma vez que a grande mancha de água formada ao redor da reintegração com EUC ficou evidenciada. Percebeu-se, também, que esta reintegração não apresentou um aspecto homogêneo e uniforme, do ponto de vista da dispersão das fibras de eucalipto (há agregações, áreas com maior quantidade de fibras circundadas por zonas de menor concentração). Nas reintegrações com NFCs, percebeu-se também uma maior densidade aparente nas extremidades das circunferências preenchidas. As reintegrações com NCCs, por fim, mostraram-se mais uniformemente estabelecidas, ainda que algumas áreas de coloração branca mais intensa tenham sido observadas (acúmulos de carga e pigmento).

Os registros no visível por estímulo na região do ultravioleta (Fotografia 6) consistiram em imagens muito ilustrativas para respaldar as observações previamente realizadas. Especialmente nas fotografias realizadas para o verso dos sistemas de restauração, verificou-se que a reintegração com o compósito EUC/MC/Ti acarretou o comprometimento de uma área fora da lacuna equivalente a aproximadamente o dobro dos diâmetros iniciais. As manchas são evidentes e foram, provavelmente, um efeito da grande quantidade de água absorvida pelas fibras e então espalhada por capilaridade para o papel restaurado.

A reintegração com NFC/MC/PEG/Ti, a qual apresentou resultados inadequados, possuiu a característica diferencial da pequena interface e espalhamento no papel, ainda que se trate de um preenchimento bem aderido às bordas das lacunas. Pode-se sugerir que isso aconteça em virtude da grande estabilidade do gel formado pelas NFCs, quando em meio aquoso, restringindo a perda de água da mistura para os capilares do papel, enquanto o *casting* se processa.

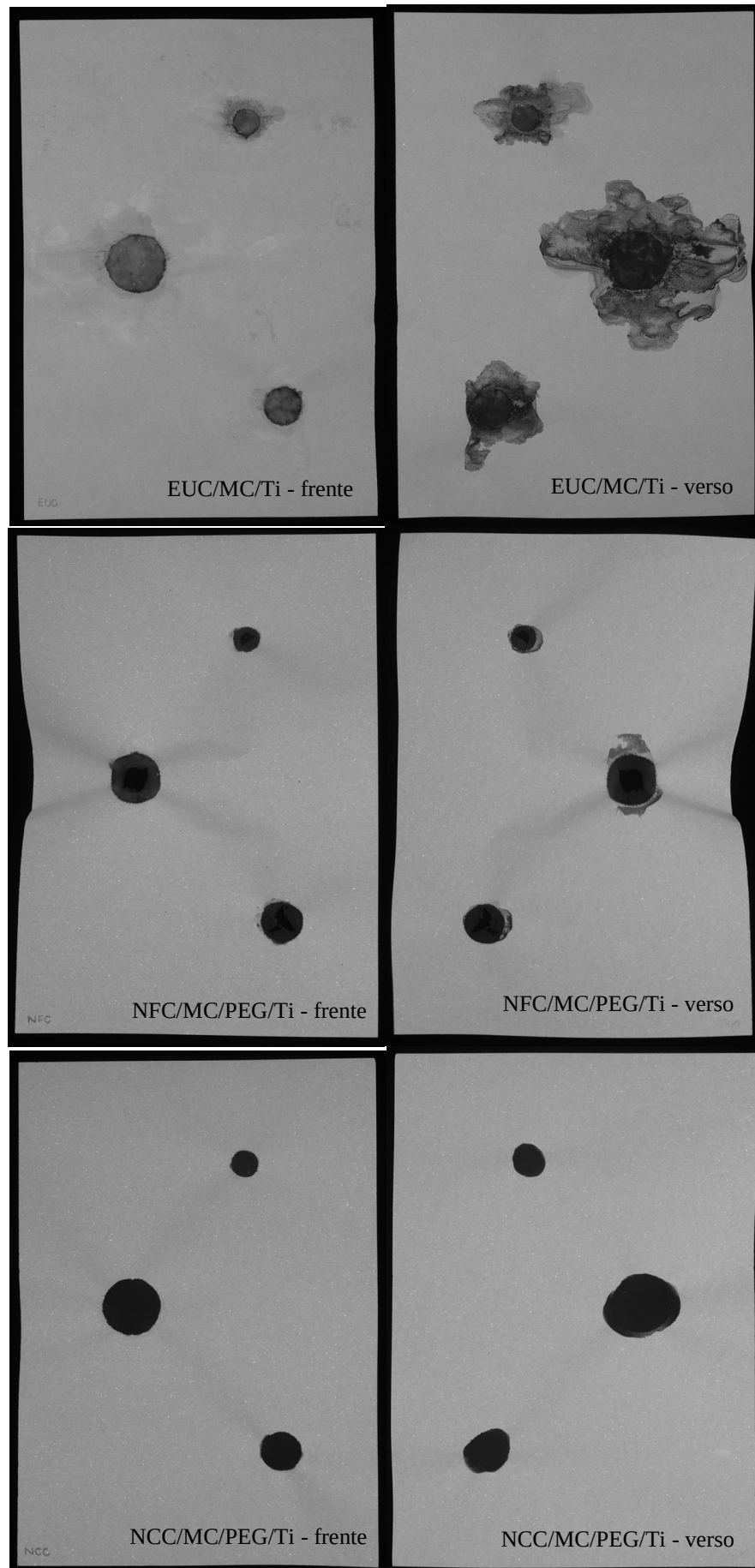
Fotografia 4 Documentação das reintegrações com luz direta: frente e verso



Fotografia 5 Documentação das reintegrações com luz reversa

Finalmente, a reintegração com NCC/MC/PEG/Ti apresentou interfaces moderadas e uniformemente distribuídas em todas as circunferências das lacunas, extrapolando os limites das áreas de perda por menos de 0,25 cm em cada uma das direções radiais (aumento máximo de 0,5 cm nos diâmetros totais). Verificou-se, assim, que além de propiciar o completo e contínuo preenchimento das zonas lacunares, sem agravos muito notáveis quanto à deformação do papel, a reintegração com NCCs também se apresentou favorável, do ponto de vista das interfaces.

Fotografia 6 Documentação das reintegrações com estímulo no UV



6 CONCLUSÃO

Nanocompósitos de nanocristais e nanofibrilas de celulose foram elaborados, avaliados e caracterizados, em contraponto a compósitos baseados em fibras de celulose. As análises versaram acerca do aspecto organoléptico, da estabilidade química e física, do comportamento mecânico e óptico e da aplicabilidade desses materiais em processos de restauração, principalmente em rotinas de reintegração de lacunas em documentos e obras de arte sobre papel.

Os resultados acerca da apresentação visual, considerando a integridade e a opacidade aparente, indicaram que a amostra constituída por NCCs, metilcelulose, PEG, CaCO_3 e TiO_2 apresentou, antes e após a execução do ensaio de envelhecimento artificial, satisfatória integridade, coesão e uniformidade, e elevada opacidade aparente. As demais amostras com NCCs apresentaram comportamentos variáveis, mas preponderantemente positivos. Ocorreu perda de dobrabilidade, para algumas das amostras, provavelmente devido à perda de água de hidratação durante o ensaio de envelhecimento (UR próxima a zero). Os valores de pH mensurados, inicial e final, foram adequados para materiais de restauração (neutro ou levemente alcalino), uma vez que a hidrólise ácida da celulose acarreta a deterioração do papel. Os índices de cristalinidade (X_c , ICT e ICE) foram superiores para esses nanocompósitos, frente aos demais materiais estudados. A elevada cristalinidade e a pequena variação nos índices mensurados após o decaimento pelo intemperismo executado foi um indicativo da alta estabilidade química do material de NCCs introduzidos, uma vez que as reações de hidrólise, que corroboram com a despolimerização e oxidação da celulose, por exemplo, e são muito danosas, acontecem prioritariamente nas regiões amorfas desse polímero. Ainda que tenha apresentado estabilidade térmica inferior à apresentada pelos demais compósitos, especialmente devido ao grau de sulfonação das nanoestruturas, os nanocompósitos de nanocristais apresentaram maior massa residual ao final da análise termogravimétrica. Acerca da estabilidade física, esse nanocompósito apresentou comportamento similar ao apresentado pelas amostras de papel sulfite e fibras de eucalipto, com variação de massa máxima inferior a 20% e histerese moderada, um resultado favorável, haja vista a necessidade de materiais de restauração apresentarem compatibilidade com os suportes nos quais serão inseridos. Os ensaios mecânicos de tração evidenciaram que esses nanomateriais são mais resistentes à tração e têm maior elasticidade do que o papel de EUC, tradicionalmente empregado em processos de restauração, ainda que ambos os tipos de compósitos possuam resiliência e tenacidade próximas, outro indicativo de compatibilidade entre os mesmos. A espectrofotometria por refletância difusa explicitou a maior estabilidade óptica desses materiais, que apresentaram menores variações quando os espectros coletados

previamente ao ensaio de envelhecimento foram comparados com os espectros coletados a posteriori. Haja vista a relevância da apresentação estética para procedimentos de restauração, especialmente no que tange às reintegrações, este resultado se mostrou também muito favorável. As micrografias de MEV outra vez permitiram que se inferisse a favorável estruturação do compósito de NCCs, uma vez que há representativa uniformidade superficial, estando os nanocristais (o reforço celulósico de alto conteúdo e relevante participação para aperfeiçoar as características do papel) homogêneamente dispersos por toda a superfície do material, adequadamente atrelados às matrizes dos éteres de celulose. Por fim, as aplicações simuladas foram importantes para confirmar a potencialidade da utilização dos nanocompósitos de NCCs para reintegrar lacunas em bens culturais cujo suporte é o papel, uma vez que essa inovação estabelece adequadas interfaces com o papel restaurado, sem, contudo, acarretar alterações permanentes e visuais ao mesmo.

Os compósitos com NFCs, ainda que tenham se apresentado deformados de maneira generalizada, inclusive nos testes de aplicação, que tenham índices de cristalinidade similares aos apresentados pelo papel tradicional (EUC), devido à existência, em sua estrutura, de regiões amorfas, possuem propriedades mecânicas superiores às apresentadas pelos demais compósitos estudados. Dessa maneira, ainda que não favoravelmente aplicáveis em rotinas de reintegração de lacunas, a elevada resistência à tração, limite de elasticidade, deformação máxima, resiliência e tenacidade foram indicativos de que o seu emprego em processos de consolidação de suporte é promissor, uma vez que as NFCs podem corroborar para a reestruturação de obras e documentos fragilizados e/ou fragmentados.

Dessa maneira, nanocompósitos imbuídos de promissoras propriedades foram elaborados e avaliados considerando-se parâmetros pertinentes aos requisitos para a efetivação de restaurações duradouras e adequadas. Os resultados observados para os compósitos de NCCs foram claramente apropriados para a utilização desse material em processos de reintegração de áreas de perda de suporte celulósico, enquanto as observações pertinentes aos nanocompósitos de NFCs mostraram que os mesmos são também promissores para outras aplicações específicas, como a utilização em *coatings* e consolidantes, e podem fundamentar investigações futuras.

7 REFERÊNCIAS

- Ahola, S., Myllytie, P., Österberg, M., Teerinen, T., & Laine, J. (2008). Effect of polymer adsorption on cellulose nanofibril water binding capacity and aggregation. *BioResources*, 3, 1315–1328. doi:10.15376/biores.3.4.1315-1328
- Akın, A., Özbalta, N., & Güngör, A. (2009). Equilibrium Moisture Content and Equations for Fitting Sorption Isotherms of *Capsicum Annuum*. *GIDA*, 34(4), 205–211.
- Baglioni, M., Giorgi, R., Berti, D., & Baglioni, P. (2012). Smart cleaning of cultural heritage: a new challenge for soft nanoscience. *Nanoscale*, 4, 42–53. doi:10.1039/c1nr10911a
- Baglioni, M., Rengstl, D., Berti, D., Bonini, M., Giorgi, R., & Baglioni, P. (2010). Removal of acrylic coatings from works of art by means of nanofluids: understanding the mechanism at the nanoscale. *Nanoscale*, 2, 1723–1732. doi:10.1039/c0nr00255k
- Baglioni, P., Chelazzi, D., & Giorgi, R. (2015). *Nanotechnologies in the Conservation of Cultural Heritage*. Springer Netherlands. doi:10.1007/978-94-017-9303-2
- Baglioni, P., Chelazzi, D., Giorgi, R., & Poggi, G. (2013). Colloid and materials science for the conservation of cultural heritage: Cleaning, consolidation, and deacidification. *Langmuir*, 29(FEBRUARY 2013), 5110–5122. doi:10.1021/la304456n
- Baglioni, P., & Giorgi, R. (2006). Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage. *Soft Matter*, 2, 293–303. doi:10.1039/b516442g
- Baglioni, P., Giorgi, R., & Chelazzi, D. (2012). Nano-Materials for the Conservation and Preservation of Movable and Immovable Artworks. *International Journal of Heritage in the Digital Era*. doi:10.1260/2047-4970.1.0.313
- Barone, G., & Lattanzi, P. (2015). Characterization, diagnosis and conservation of Cultural Heritage. *European Journal of Mineralogy*, 27, 267–267. doi:10.1127/ejm/2015/0027-2451
- Basu, A., & Malakar, J. (2013). Nanocomposite : An Overview, 54, 12266–12271.
- Batterham, I., & Rai, R. (2008). A comparison of artificial ageing with 27 years of natural ageing. *Contributions to the 5th AICCM Book, Paper and Photographic Materials Symposium: Australian War Memorial, Canberra: 23-35 July 2008*, 81–89.
- Berndt, H., & Love, N. (1994). What's Wrong with pH? A Conservator and a Scientist Search for Consensus. *Waac Newsletter*, 16(2), 14–18.
- Bledzki, A. K., & Gassan, J. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 24, 221–274. doi:10.1016/S0079-6700(98)00018-5
- Blunn, D., & Petherbridge, G. (1976). Leaf Casting—the Mechanical Repair of Paper Artefacts. *The Paper Conservator*, 1(1), 26–32. doi:10.1080/03094227.1976.9638478
- Boito, C. (2008). *Boito, Camillo Os restauradores: conferência feita na exposição de Turim em 7 de junho de 1884* Cotia, SP: Ateliê Editorial, 2008 (p. 63). Cotia, SP: Ateliê Editorial.
- Bomford, D., & Leonard, M. (2004). *Issues in the conservation of paintings* (p. 581). Los Angeles: Getty Publications. Retrieved from <http://ccl.worldcat.org.ccl.idm.oclc.org/oclc/56194795>

- Brandi, C. (2004). *Teoria da Restauração* (p. 261). Cotia: Ateliê Editorial.
- Brown, R. M. J., & Saxena, I. M. (2007). Cellulose: Molecular and Structural Biology. *Library*. doi:10.1007/978-1-4020-5380-1
- Callister, W. D. (2007). *Materials science and engineering: an introduction*,. *Materials Science and Engineering* (7th Ed.). John Wiley & Sons, Inc. doi:10.1016/0025-5416(87)90343-0
- Callister, W., & Rethwisch, D. (2007). *Materials science and engineering: an introduction*. *Materials Science and Engineering* (7th ed., Vol. 94). New York: John Wiley & Sons, Inc. doi:10.1016/0025-5416(87)90343-0
- Calvini, P. (2012). The role of the Ekenstam equation on the kinetics of cellulose hydrolytic degradation. *Cellulose*, 19, 313–318. doi:10.1007/s10570-011-9645-5
- Carbonara, G. (2004). Apresentação. In *Teoria da Restauração* (Vol. 1, pp. 9–19). Cotia: Ateliê Editorial.
- Cataldi, A., Dorigato, A., Deflorian, F., & Pegoretti, A. (2014a). Effect of the Water Sorption on the Mechanical Response of Microcrystalline Cellulose-Based Composites for Art Protection and Restoration. *Journal of Applied Polymer Science*, 40741, 1–6. doi:10.1002/app.40741
- Cataldi, A., Dorigato, A., Deflorian, F., & Pegoretti, A. (2014b). Thermo-mechanical properties of innovative microcrystalline cellulose filled composites for art protection and restoration. *Journal of Materials Science*, 49, 2035–2044. doi:10.1007/s10853-013-7892-6
- Chen, X., & Mao, S. S. (2006). Synthesis of titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6, 906–925. doi:10.1166/jnn.2006.160
- Chinga-Carrasco, G. (2011). Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. *Nanoscale Research Letters*, 6(1), 417. doi:10.1186/1556-276X-6-417
- Chinga-Carrasco, G., Miettinen, A., Hendriks, C. L. L., Gamstedt, E. K., & Kataja, M. (2011). Structural Characterisation of Kraft Pulp Fibres and Their Nanofibrillated Materials for Biodegradable Composite Applications. *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*, 243–260.
- Christensen, M., Kutzke, H., & Hansen, F. K. (2012). New materials used for the consolidation of archaeological wood-past attempts, present struggles, and future requirements. *Journal of Cultural Heritage*, 13(3), S183–S190. doi:10.1016/j.culher.2012.02.013
- Corrêa, A. C., de Teixeira, E. M., Pessan, L. A., & Mattoso, L. H. C. (2010). Cellulose nanofibers from curaua fibers. *Cellulose*, 17, 1183–1192. doi:10.1007/s10570-010-9453-3
- Coutts, T. J., Li, X., Barnes, T. M., Keyes, B. M., Perkins, C. L., Asher, S. E., ... Limpijumnong, S. (2006). Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures. *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, 43–83. doi:10.1016/B978-008044722-3/50003-8
- Crespo, C., & Viñas, V. (1985). *The Preservation and Restoration of Paper Records and Books: A RAMP Study with Guidelines* (p. 115). Paris: Unesco.
- Cunha, A. P. (2005). A História da Arte e a Preservação de Bens Culturais – Uma Colaboração Bilateral. In *Restauração: Ciência e Arte Rio* (pp. 397–408). Rio de Janeiro: Editora UFRJ; Iphan.

- Daniel, J. R. (1985). Cellulose structure and properties. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* (Vol. 3, pp. 86–123). Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons.
- Dard, H. (1978). *Papermaking: The History and Technique of an Ancient Craft*. New York: Dover.
- Darder, B. M., Aranda, P., & Ruiz-hitzky, E. (2007). Bionanocomposites : A New Concept of Ecological , Bioinspired , and Functional Hybrid Materials **, 1309–1319. doi:10.1002/adma.200602328
- Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J. L., Heux, L., Dubreuil, F., & Rochas, C. (2008). The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. *Biomacromolecules*, 9, 57–65. doi:10.1021/bm700769p
- El-Feky, O. M., Hassan, E. a., Fadel, S. M., & Hassan, M. L. (2014). Use of ZnO nanoparticles for protecting oil paintings on paper support against dirt, fungal attack, and UV aging. *Journal of Cultural Heritage*, 15(2), 165–172. doi:10.1016/j.culher.2013.01.012
- Ellis, M. H. (2015). *Historical Perspectives in the Conservation of Works of Art on Paper* (p. 608). Los Angeles: Getty Publications.
- Fan, M., Dai, D., & Huang, B. (2012). *Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres. Fourier Transform - Materials Analysis* (pp. 45–68). doi:10.5772/2659
- Feller, R. L., & Wilt, M. (1990). *Evaluation of Cellulose Ethers for Conservation*. The Getty Conservation Institute.
- Fierascu, I., Dima, R., Ion, R. M., & Fierascu, R. C. (2013). A new approach for the remediation of biodeteriorated mobile and immobile cultural artefacts. *European Journal of Science and Theology*, 9(2), 161–168.
- Figueiredo Junior, J. C. D. de. (2012). *Química aplicada à conservação e restauração de bens culturais móveis: uma introdução*. Belo Horizonte: São Jerônimo.
- Filson, P. B., & Dawson-Andoh, B. E. (2009). Sono-chemical preparation of cellulose nanocrystals from lignocellulose derived materials. *Bioresource Technology*, 100, 2259–2264. doi:10.1016/j.biortech.2008.09.062
- Filson, P. B., Dawson-Andoh, B. E., & Schwegler-Berry, D. (2009). Enzymatic-mediated production of cellulose nanocrystals from recycled pulp. *Green Chemistry*, 11, 1808. doi:10.1039/b915746h
- Frazer, L. (2001). Titanium Dioxide. *Environmental Health Perspectives*, 109, 1999–2002. doi:10.2307/3454883
- French, A. D., Bertoniére, N. R., Brown, R. M., Chanzy, H., Gray, D., Hattori, K., & Glasser, W. (2003). Cellulose. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2003. doi:10.1002/0471238961.0305121206180514.a01.pub2
- Frimpong, G. K., Oommen, T. V., & Asano, R. (2011). A survey of aging characteristics of cellulose insulation in natural ester and mineral oil. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 27, 36–48. doi:10.1109/MEI.2011.6025367
- Froner, Y.-A., & Souza, L. A. C. S. (2008). *Preservação de bens patrimoniais: conceitos e critérios* (p. 22). Belo Horizonte: LACICOR - EBA - UFMG.

- Futernick, R., & Evans, D. (1987). 26. *Filling of losses. Book & Paper Conservation Catalog* (Vol. 4th ed, pp. 1–18). American Institute for Conservation Book and Paper Group.
- Gates, T. S., & Grayson, M. a. (1999). On the use of accelerated aging methods for screening high temperature polymeric composite materials. *40th AIAA Structures, Dynamics and Materials Conference*, 2, 925–935.
- Giorgi, R., Dei, L., Ceccato, M., Schettino, C., & Baglioni, P. (2002). Nanotechnologies for conservation of cultural heritage: Paper and canvas deacidification. *Langmuir*, 18(7), 8198–8203. doi:10.1021/la025964d
- Gómez-Ortíz, N., De La Rosa-García, S., González-Gómez, W., Soria-Castro, M., Quintana, P., Oskam, G., & Ortega-Morales, B. (2013). Antifungal coatings based on Ca(OH)₂ mixed with ZnO/TiO₂ nanomaterials for protection of limestone monuments. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5, 1556–1565. doi:10.1021/am302783h
- GÓMEZ-VILLALBA, L. S., LÓPEZ-ARCE, P., FORT, R., & ÁLVAREZ, M. (2010). La aportación de la nanociencia a la conservación de bienes del patrimonio cultural. *PATRIMONIO CULTURAL DE ESPAÑA*, 4, 43–56.
- Graff, H. J. (2015). *Undisciplining Knowledge: Interdisciplinarity in the Twentieth Century* (p. 344). Baltimore: Johns Hopkins University Press.
- Green, C., & Green, C. (1981). Dimensional properties of paper structures. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 20(1), 0–158. doi:10.1021/i300001a021
- Habibi, Y., Lucia, L. a., & Rojas, O. J. (2010). Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*, 110, 3479–3500.
- Hanemann, T., & Szabó, D. V. (2010). *Polymer-nanoparticle composites: From synthesis to modern applications. Materials* (Vol. 3, pp. 3468–3517). doi:10.3390/ma3063468
- Hanor, J. S. (2000). Barite-Celestine Geochemistry and Environments of Formation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40, 193–275. doi:10.2138/rmg.2000.40.4
- Herrera Quintero, L. K. (2009). *Physico-Chemical Research of Cultural Heritage Materials Using Microanalytical Methods*. Material Science Institute of Seville – Spanish Scientific Council.
- Herrick, F. W., Casebier, R. L., Hamilton, K. J., & Sandberg, K. R. (1983). Microfibrillated Cellulose: Morphology and Accessibility. *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*, 37, 797–813.
- Honary, S., & Orafi, H. (2002). The effect of different plasticizer molecular weights and concentrations on mechanical and thermomechanical properties of free films. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 28, 711–715. doi:10.1081/DDC-120003863
- ICOM-CC Graphic Document Working Group. (2013). Paper Conservation : Decisions & Compromises, (April), 156.
- Ion, R.-M., Doncea, S. M., & Ion, M.-L. (2011). *Nanomaterials for Chemical and Biological Restoration of Old Books. New Approaches to Book and Paper Conservation-Restoration*. Horn/Wien: Verlag Berger.

- Isik, M., Sardon, H., & Mecerreyes, D. (2014). Ionic liquids and cellulose: dissolution, chemical modification and preparation of new cellulosic materials. *International Journal of Molecular Sciences*, 15, 11922–40. doi:10.3390/ijms150711922
- Jasiukaityte-Grojzdek, E., Kunaver, M., & Poljanšek, I. (2012). Influence of cellulose polymerization degree and crystallinity on kinetics of cellulose degradation. *BioResources*, 7, 3008–3027.
- John, M. J., & Thomas, S. (2008). Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 71, 343–364. doi:10.1016/j.carbpol.2007.05.040
- Karabiyik, U., Mao, M., Roman, M., Jaworek, T., Wegner, G., & Alan, R. E. (2009). Optical Characterization of Cellulose Films via Multiple Incident Media Ellipsometry. In *Model Cellulosic Surfaces* (pp. 137–155). doi:10.1021/bk-2009-1019.ch006
- Karlovits, M., & Gregor-Svetec, D. (2012). Durability of cellulose and synthetic papers exposed to various methods of accelerated ageing. *Acta Polytechnica Hungarica*, 9(6), 81–100.
- Kihara, M. (1999, September 28). Method of restoring paper paintings and calligraphic works. Google Patents. Retrieved from <https://www.google.com.br/patents/US5958506>
- Klein, C., & Hurlbut Jr, C. S. (1993). *Manual of mineralogy*. *Manual of mineralogy* (p. 681). Retrieved from <http://search.proquest.com/docview/52748095?accountid=28876>
- Koch, M., Tenbohlen, S., & Stirl, T. (2006). Advanced Online Moisture Measurements in Power Transformers. In *International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis* (p. 6).
- Kołodziejczak-Radzimska, A., & Jesionowski, T. (2014). Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review. *Materials*, 7, 2833–2881. doi:10.3390/ma7042833
- Kumode, M. M. N. (2013). *POTENCIAL DO USO DA TORTA DE MAMONA (Ricinus communis L .) COMO MATRIZ PARA PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS*. Universidade Federal do Paraná.
- Kuusisto, J. E., & Maloney, T. C. (2015). The Effect of Carbonation Conditions on the Properties of Carbohydrate-Calcium Carbonate Hybrid Pigments. *Bioresources*, 10(2), 3277–3292.
- La Russa, M. F., Ruffolo, S. a., Rovella, N., Belfiore, C. M., Palermo, A. M., Guzzi, M. T., & Crisci, G. M. (2012). Multifunctional TiO₂ coatings for Cultural Heritage. *Progress in Organic Coatings*, 74, 186–191. doi:10.1016/j.porgcoat.2011.12.008
- Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., & Bras, J. (2012). Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials : A review. *Carbohydrate Polymers*, 90(2), 735–764. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.026>
- Lott, J. R., McAllister, J. W., Arvidson, S., Bates, F. S., & Lodge, T. P. (2013). Fibrillar structure of methylcellulose hydrogels. *Biomacromolecules*, 14, 2484–2488. doi:10.1021/bm400694r
- Luttrell, T., Halpegamage, S., Tao, J., Kramer, A., Sutter, E., & Batzill, M. (2014). Why is anatase a better photocatalyst than rutile?--Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Scientific Reports*, 4, 4043. doi:10.1038/srep04043
- Luxford, N., & Thickett, D. (2011). Designing accelerated ageing experiments to study silk deterioration in historic houses, (July), 37–41. doi:10.1080/19455224.2011.581118

- Mamani, J. B. (2009). *Estrutura e propriedades de nanopartículas preparadas via sol-gel*. Universidade de São Paulo. Retrieved from <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/43/43134/tde-24082009-090624/>
- Manso, M., Pessanha, S., & Carvalho, M. L. (2006). Artificial aging processes in modern papers: X-ray spectrometry studies. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 61, 922–928. doi:10.1016/j.sab.2006.07.002
- Matthews, F. L., & Rawlings, R. D. (1999). *Composite materials: science and engineering*. Engineering (Vol. 2nd editio, p. 483). doi:10.1016/S0140-6736(00)67208-2
- Mazeau, K., & Heux, L. (2003). Molecular dynamics simulations of bulk native crystalline and amorphous structures of cellulose. *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 2394–2403.
- Mazzuca, C., Micheli, L., Cervelli, E., Basoli, F., Cencetti, C., Coviello, T., ... Moro, P. A. (2014). Cleaning of Paper Artworks : Development of an Efficient Gel-Based Material Able to Remove Starch Paste.
- Mazzuca, C., Micheli, L., Marini, F., Bevilacqua, M., Bocchinfuso, G., Palleschi, G., & Palleschi, A. (2014). Rheoreversible hydrogels in paper restoration processes: a versatile tool. *Chemistry Central Journal*, 8(1), 10. doi:10.1186/1752-153X-8-10
- Meier H: Chemical and morphological aspects of the fine structure of wood. *Pure and applied chemistry* 1962, 5:37-52.
- Mendes, A. H. T. (2006). *Higroexpansibilidade de papel reprográfico produzido com fibras de eucalipto em máquina industrial*. Engenharia Química. Universidade de São Paulo.
- Mendes, M., & Baptista, A. C. N. (2005). *Restauração: Ciência e Arte* (p. 412). Rio de Janeiro: Editora UFRJ; Iphan.
- Meredith, M. (1995). *SG Chapter V. Analysis and Testing Methods for Textiles - Section A. Determining pH. The Textile Conservation Catalog*. American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works.
- Mesquita, J. P. (2012). *Nanocristais de Celulose para Preparação de Bionanocompósitos com Quitosana e Carbonos Nanoestruturados para Aplicações Tecnológicas e Ambientais*. Universidade Federal de Minas Gerais.
- Missori, M., Righini, M., & Selci, S. (2004). Optical reflectance spectroscopy of ancient papers with discoloration or foxing. *Optics Communications*, 231, 99–106. doi:10.1016/j.optcom.2003.12.034
- Missoum, K., Belgacem, M., & Bras, J. (2013). Nanofibrillated Cellulose Surface Modification: A Review. *Materials*, 6, 1745–1766. doi:10.3390/ma6051745
- Mohr, B. J. (2005). Durability of Pulp Fiber-Cement Composites, (August), 227.
- Moise, I. V., Stanculescu, I., & Meltzer, V. (2014). Thermogravimetric and calorimetric study of cellulose paper at low doses of gamma irradiation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115, 1417–1425. doi:10.1007/s10973-013-3476-6
- Montanari, M., & Pinzari, F. (2009). Biodeterioration and restoration of a 16th-century book using a combination of conventional and molecular techniques : A case study. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63, 161–168. doi:10.1016/j.ibiod.2008.08.007

- Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., & Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40, 3941–3994.
- Mukherjee, S. M., Sikorski, & Woods, H. J. (1952). Electron-Microscopy of Degraded Cellulose Fibres. *Journal of the Textile Institute Transactions*, 43(4), T196–T201.
- Nakagaito, A. N., & Yano, H. (2004). The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 78, 547–552. doi:10.1007/s00339-003-2453-5
- Nishiyama, Y., Sugiyama, J., Chanzy, H., & Langan, P. (2003). Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose I(alpha) from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *Journal of the American Chemical Society*, 125, 14300–14306. doi:10.1021/ja037055w
- O'Connor, R. T., DuPre, E. F., & McCall, E. R. (1958). Applications of Infrared Absorption Spectroscopy to Investigations of Cotton and Modified Cottons: Part II: Chemical Modifications. *Textile Research Journal*, 28, 542–554. doi:10.1177/004051755802800702
- O'sullivan, A. (1997). Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose*, 4, 173–207. doi:Chemistry and Materials Science
- Oh, S. Y., Dong, I. Y., Shin, Y., Hwan, C. K., Hak, Y. K., Yong, S. C., ... Ji, H. Y. (2005). Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 340, 2376–2391. doi:10.1016/j.carres.2005.08.007
- Oksman, K., Mathew, a. P., Bondeson, D., & Kvien, I. (2006). Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 66, 2776–2784. doi:10.1016/j.compscitech.2006.03.002
- Panthapulakkal, S., & Sain, M. (2012). Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibril Films from Wood Fibre and Their Thermoplastic Polycarbonate Composites. *International Journal of Polymer Science*, 2012, 1–6. doi:10.1155/2012/381342
- Park, S., Baker, J. O., Himmel, M. E., Parilla, P. A., & Johnson, D. K. (2010). Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnology for Biofuels*, 3, 10. doi:10.1186/1754-6834-3-10
- Paul, D. R., & Robeson, L. M. (2008). Polymer nanotechnology : Nanocomposites, 49, 3187–3204. doi:10.1016/j.polymer.2008.04.017
- Pereira, F. V., Paula, E. L. de, Mesquita, J. P. de, Lucas, A. de A., & Mano, V. (2014). Bionanocompósitos preparados por incorporaco de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporaco de solvente, automontagem ou eletrofiaco. *Quim. Nova*, 37(7), 1209–1219.
- Poletto, M., Ornaghi Júnior, H. L., & Zattera, A. J. (2014). Native Cellulose: Structure, Characterization and Thermal Properties. *Materials*, 7, 6105–6119. doi:10.3390/ma7096105
- Poletto, M., Pistor, V., & Zattera, A. J. (2013). Structural Characteristics and Thermal Properties of Native Cellulose.

- Porck, H. J. (2000). Rate of Paper Degradation The Predictive Value of Artificial Aging Tests. *Preservation*, 1–40. Retrieved from <http://www.knaw.nl/ecpa/publ/porck2.pdf>
- Princi, E., Vicini, S., Pedemonte, E., Arrighi, V., & McEwen, I. (2005). Thermal characterisation of cellulose based materials: Investigation of water content. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 80, 369–373. doi:10.1007/s10973-005-0662-1
- Pritchard, G. (2005). *Plastics Additives: A Rapra Market Report* (p. 197). Retrieved from <https://books.google.com/books?id=DxY7yJhTIQEC&pgis=1>
- Qing, Y., Sabo, R., Wu, Y., Zhu, J. Y., & Cai, Z. (2015). Self-assembled optically transparent cellulose nanofibril films: effect of nanofibril morphology and drying procedure. *Cellulose*, 22, 1091–1102. doi:10.1007/s10570-015-0563-9
- Rånby, B. G. (1949). Aqueous Colloidal Solutions of Cellulose Micelles. *Acta Chemica Scandinavica*, 3, 649–650.
- Rånby, B. G. (1951). The Colloidal Properties of Cellulose Micelles. *Discussions of the Faraday Society*, 11, 158–164.
- Rånby, B. G.; Ribi, E. (1950). Über den Feinbau der Zellulose. *Experimentia*, 6, 12–14.
- Reyden, D. Van der. (1990). 10. Spot tests. *Book & Paper Conservation Catalog*, 7th editon(10), 1–84.
- Rodgers, S. M. (1988). 23. Consolidation/Fixing /Facing. *Book & Paper Conservation Catalog*, fifth edit, 1–20.
- Rogerio-Candalera, M. A. (2014). Science, Technology, and Cultural Heritage: An inexorable relationship. In M. A. Rogerio-Candalera (Ed.), *Science, Technology, and Cultural Heritage* (p. 514). London: Taylor & Francis Group.
- Roman, M., & Winter, W. T. (2004). Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules*, 5, 1671–1677. doi:10.1021/bm034519+
- Roy, A., Ghosh, A., Datta, S., Das, S., Mohanraj, P., Deb, J., & Bhanoji Rao, M. E. (2009). Effects of plasticizers and surfactants on the film forming properties of hydroxypropyl methylcellulose for the coating of diclofenac sodium tablets. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 17, 233–241. doi:10.1016/j.jsps.2009.08.004
- Rychlý, J., Matisová-Rychlá, L., Lazár, M., Janigová, I., Strlič, M., Kočar, D., ... Katusčák, S. (2006). Thermal oxidation of cellulose investigated by chemiluminescence. The effect of magnesium and calcium carbonates and of different pHs. *Comptes Rendus Chimie*, 9, 1425–1432. doi:10.1016/j.crci.2006.07.004
- Sandu, I., & Sandu, I. C. A. (2013). NEW INTERDISCIPLINARY ASPECTS ON SCIENCE FOR CONSERVATION OF CULTURAL HERITAGE-II. *Egyptian Journal of Archaeological and Restoration Studies*, 3(2), 73–83. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- Santos, S. M., Carbajo, J. M., Quintana, E., Ibarra, D., Gomez, N., Ladero, M., ... Villar, J. C. (2015). Characterization of purified bacterial cellulose focused on its use on paper restoration. *Carbohydrate Polymers*, 116, 173–181. doi:10.1016/j.carbpol.2014.03.064

- Santos, S. M., Carbajo, J. M., & Villar, J. C. (2013). The effect of carbon and nitrogen sources on bacterial cellulose production and properties from *gluconacetobacter sucrofermentans* CECT 7291 focused on its use in degraded paper restoration. *BioResources*, 8(3), 3630–3645.
- Saxena, I. M., & Brown, R. M. (2005). Cellulose biosynthesis: current views and evolving concepts. *Annals of Botany*, 96, 9–21. doi:10.1093/aob/mci155
- Schimann, H., Joffre, R., Roggy, J.-C., Lensi, R., & Domenach, A.-M. (2007). Evaluation of the recovery of microbial functions during soil restoration using near-infrared spectroscopy. *Applied Soil Ecology, In Press*, , —. doi:10.1016/j.apsoil.2007.07.001
- Schmied, F. J., Teichert, C., Kappel, L., Hirn, U., Bauer, W., & Schennach, R. (2013). What holds paper together: nanometre scale exploration of bonding between paper fibres. *Scientific Reports*, 3, 2432. doi:10.1038/srep02432
- Shalin, R. E. (2012). *Polymer Matrix Composites* (p. 440). Springer Science & Business Media. doi:10.1007/978-0-387-74365-3
- Shivhare, U. S., Arora, S., Ahmed, J., & Raghavan, G. S. V. (2004). Moisture adsorption isotherms for mushroom. *LWT - Food Science and Technology*, 37, 133–137. doi:10.1016/S0023-6438(03)00135-X
- Siqueira, G., Bras, J., & Dufresne, A. (2010). Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications, (i), 728–765.
- Smirnova, E. G., Lotsmanova, E. M., Khripunov, A. K., & Tkachenko, A. A. (2011). Method to restore missing parts of paper sheets. Russia.
- Stuart, B. H. (2007). *Analytical Techniques in Materials Conservation. Analytical Techniques in Materials Conservation* (pp. 1–424). doi:10.1002/9780470060520
- Sugiyama, J., Persson, J., & Chanzy, H. (1991). Combined infrared and electron diffraction study of the polymorphism of native celluloses. *Macromolecules*, 24, 2461–2466. doi:10.1021/ma00009a050
- Teixeira, L. C., & Ghizoni, V. R. (2012). *Conservação preventiva de acervos. Coleção Estudos Museológicos* (Vol. 1, p. 76).
- Ti-Pure ® da DuPont TM. (n.d.).
- Tse, S. (2007). *Guideline for pH Measurement in Conservation: Technical Bulletin No. 28* (p. 22). Ottawa.
- Turbak, A. F., Snyder, F. W., & Sandberg, K. R. (1983). Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: Properties, uses, and commercial potential. *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*, 37, 815–827.
- Verediano, F. C. (2012). *Aproveitamento da torta residual da extração do óleo da Polpa de Macaúba para fins alimentícios*. Universidade Federal de Minas Gerais.
- Vieira, J. (2009). *Síntese e caracterização da metilcelulose, a partir do bagaço de cana-de-açúcar, para utilização como aditivo na construção civil*. Universidade Federal de Uberlândia. Retrieved from <http://repositorio.ufu.br/handle/123456789/813>
- Viñas, S. M. (2010). *La restauración del papel*. Madrid: Editorial Tecnos.

- Viollet-le-Duc, E. E. (2006). *Restauração* (p. 76). Cotia, SP: Ateliê Editorial.
- Vohrer, U., Trick, I., Bernhardt, J., Oehr, C., & Brunner, H. (2001). Plasma treatment - an increasing technology for paper restoration? *Surface & Coatings Technology*, 142-144, 1069–1073.
- Wang, Z. L. (2004). Nanostructures of zinc oxide. *Materials Today*, 7, 26–33. doi:10.1016/S1369-7021(04)00286-X
- Wexler, a, & Hasegawa, S. (1954). Relative humidity-temperature relationships of some saturated salt solutions in the temperature range 0° to 50° C. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 53(1), 19–26. doi:10.6028/jres.053.003
- Xu, X., Wang, H., Jiang, L., Wang, X., Payne, S. a., Zhu, J. Y., & Li, R. (2014). Comparison between cellulose nanocrystal and cellulose nanofibril reinforced poly(ethylene oxide) nanofibers and their novel shish-kebab-like crystalline structures. *Macromolecules*, 47, 3409–3416. doi:10.1021/ma402627j
- Zheng, G., Cui, Y., Karabulut, E., Wågberg, L., Zhu, H., & Hu, L. (2013). Nanostructured paper for flexible energy and electronic devices. *MRS Bulletin*, 38(April), 320–325. doi:10.1557/mrs.2013.59

APÊNDICE 1: Material Suplementar

Fotografia 7 Registro fotográfico das amostras após o envelhecimento



Legenda: correspondência às identificações numéricas vide Tabela 1.
Fonte: Desenvolvido pela autora.

Tabela 15 Gramatura para as amostras

Amostras	Gramatura (g/m²)
NCC	68
NCC/MC/PG	47
NCC/MC/PEG	49
NCC/TY/PG	47
NCC/TY/PEG	40
NCC/MC/PG/Ti	61
NCC/MC/PEG/Ti	61
NCC/TY/PG/Ti	62
NCC/TY/PEG/Ti	63
NCC/MC/PG/Ba	50
NCC/MC/PEG/Ba	49
NCC/TY/PG/Ba	48
NCC/TY/PEG/Ba	47
NCC/MC/PG/Zn	53
NCC/MC/PEG/Zn	55
NCC/TY/PG/Zn	48
NCC/TY/PEG/Zn	46
NFC	46
NFC/MC/PG	58
NFC/MC/PEG	72
NFC/TY/PG	51
NFC/TY/PEG	78
NFC/MC/PG/Ti	57
NFC/MC/PEG/Ti	62
NFC/TY/PG/Ti	69
NFC/TY/PEG/Ti	86
NFC/MC/PG/Ba	39
NFC/MC/PEG/Ba	83
NFC/TY/PG/Ba	64
NFC/TY/PEG/Ba	83
NFC/MC/PG/Zn	53
NFC/MC/PEG/Zn	75
NFC/TY/PG/Zn	89
NFC/TY/PEG/Zn	84
EUC	32
EUC/MC	42
EUC/TY	46
EUC/MC/Ti	55
EUC/TY/Ti	61
EUC/MC/Ba	64
EUC/TY/Ba	73
EUC/MC/Zn	37
EUC/TY/Zn	32
SULFITE	78
MADEIRA	66

APÊNDICE 2: Produção Bibliográfica

Patente:

1. CAMARGOS, C. H. M., FIGUEIREDO JUNIOR, J. C. D., PEREIRA, F. V., MESQUITA, J. P. POLPA DE PAPEL DE NANOCELULOSE, PROCESSO PARA OBTENÇÃO E USO NA RESTAURAÇÃO DE OBRAS DE ARTE E DOCUMENTOS EM PAPEL, 2014. Categoria: Produto e Processo. Instituição onde foi depositada: INPI Instituto Nacional da Propriedade Industrial. País: Brasil. Natureza: Patente de Invenção. Número do registro: BR1020140073639. Data de depósito: 27/03/2014. Data de concessão: 27/03/2014. Depositante/Titular: Camilla Henriques Maia de Camargos, João Cura D'Ars de Figueiredo Junior, Fabiano Vargas Pereira, João Paulo de Mesquita. Depositante/Titular: Universidade Federal de Minas Gerais.

Resumos expandidos:

2. CAMARGOS, C. H. M., FIGUEIREDO JUNIOR, J. C. D., PEREIRA, F. V. NANOCELLULOSE FOR CONSERVATION AND RESTORATION OF PAPER ARTWORKS AND DOCUMENTS: COMPARATIVE STUDIES BETWEEN TRADITIONAL AND INNOVATIVE METHODS In: V Simposio Latinoamericano de Física y Química en Arqueología, Arte y Conservación de Patrimonio Cultural (LASMAC), 2015, Quito. Memorias del V LASMAC. , 2015. (Exposição oral)

3. CAMARGOS, C. H. M., FIGUEIREDO JUNIOR, J. C. D., PEREIRA, F. V. Nanotecnologías Aplicables en la Conservación y Restauración: Nanocristales de Celulosa para la Reintegración de Faltante In: V Congreso Chileno de Conservación y Restauración: Conservación e Institucionalidad Cultural en Latinoamérica. Proyetos, experiencias y desafíos., 2015, Santiago de Chile. Libro de resúmenes V Congreso Chileno de Conservación y Restauración. , 2015. (Exposição oral)

Resumos:

4. CAMARGOS, C. H. M., FIGUEIREDO JUNIOR, J. C. D., MAGALHAES, W., PEREIRA, F. V. Cellulose Nanofibril-Based Composites: Performance Evaluation and Potential Applications for Restoration of Cultural Heritage In: XIV Brazilian MRS Meeting, 2015, Rio de Janeiro. Anais do XIV Encontro da SBPMat. , 2015. (Pôster)

5. CAMARGOS, C. H. M., FIGUEIREDO JUNIOR, J. C. D., MAGALHAES, W., PEREIRA, F. V. Estudo comparativo entre compósitos de nanocristais e nanofibrilas de celulose aplicáveis na restauração de obras de arte sobre papel In: XXIX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2015, Belo Horizonte. Anais do XXIX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2015. (Pôster)

6. CAMARGOS, C. H. M., FIGUEIREDO JUNIOR, J. C. D., PEREIRA, F. V. Obtenção e estudo de compósito de nanocristais de celulose para uso em processos de restauração de documentos e obras de arte em papel, In: XXVIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2014, Poços de Caldas. Anais do XXVIII ERSBQMG, 2014. (Pôster)