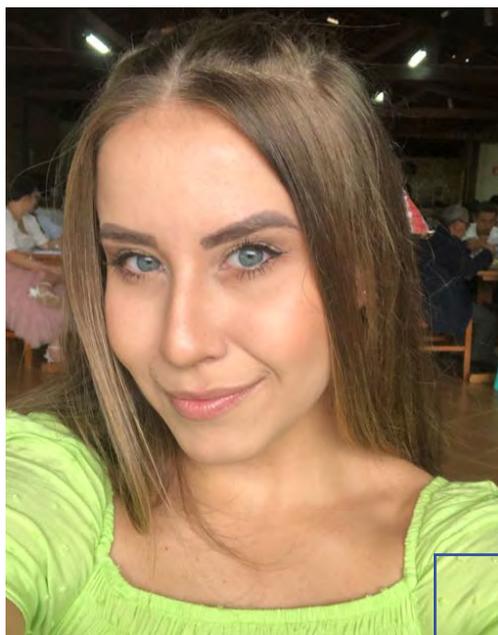


Estudo da fotodegradação de formulações de ligninas e corantes à base de água visando à fotoproteção de tintas



Este trabalho combina formulações dessas macromoléculas, ligninas, em combinações com corantes, para que, em conjunto, possa-se verificar que elas conseguem reduzir os impactos causados às tintas, preservando sua formulação e atendendo à demanda de sustentabilidade



Ana Júlia Traiba da Silveira, Engenheira Ambiental formada pela Unesp-Rio Claro, e Adilson Roberto Gonçalves, Pesquisador do Instituto de Pesquisa em Bioenergia, Unesp-Rio Claro.

RESUMO

Foi estudado o comportamento da lignina, uma macromolécula de origem vegetal e abundante, como material fotoprotetor em formulações de tintas contendo corantes à base de água. As misturas foram submetidas a irradiações com uma lâmpada de UV germicida. Os resultados foram analisados por meio da espectrofotometria no UV-visível, evidenciando a propriedade fotoprotetoras da lignina na redução de cerca de 15% na fotodegradação dos corantes. Além de sua natureza fotoprotetora, a lignina é uma macromolécula renovável, o que confere um caráter mais sustentável às tintas.

ABSTRACT

Lignin - a macromolecule from vegetable sources - was studied as photoprotector agent in paint formulations containing water-based pigments. Solutions were submitted to UV-radiation using a germicide lamp. The results were analyzed by UV-visible spectrophotometry showing the photoprotector behaviour of lignin, decreasing in ca. 15% the photodegradation of pigments. Besides the photoprotective nature, lignin is a renewable macromolecule, giving a more sustainable value to paints.

INTRODUÇÃO

Conforme a Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas (2013), o mercado de tintas no Brasil vem crescendo fortemente nos últimos anos. Atualmente, o país ocupa a quinta posição entre os maiores produtores mundiais de tintas, possuindo diversas áreas de aplicação. As tintas possuem quatro componentes básicos: solvente, resina, aditivo e pigmento (STOYE; FREITAG, 1998).

O pigmento é o componente que tem como principal função conferir coloração, opacidade, e características de resistência, tal como características anticorrosivas (FAZENDA, 2009). Os pigmentos orgânicos são pigmentos complexos e de grandes estruturas; por este fato, é difícil uma classificação detalhada desses pigmentos, mas, ainda assim, há diversas classificações com base em suas estruturas genéricas e em algumas propriedades físicas. Portanto, de acordo com essas classificações, os pigmentos a serem estudados nesta pesquisa são os orgânicos policíclicos (Figura 1), ou seja, que apresentam na sua estrutura química inúmeros anéis aromáticos benzênicos ou heterocíclicos conjugados ou condensados (GRUPO TCHÊ QUÍMICA).

Nesse tipo de pigmento há diferentes tipos de grupamentos de átomos, alguns deles são os chamados auxocromos, que são aqueles que modificam e/ou intensificam as características de cor, como a intensidade, seu tom e sua pureza, assim como os cromóforos, estrutura química responsável pela propriedade cor. Nessa mesma estrutura, são presentes os grupos insaturados, que são as principais ligações químicas a serem quebradas quando há incidência de raios ultravioletas em uma partícula de pigmento. É a partir daí que começa o fenômeno de fotodegradação, que ocorre principalmente pela falta de proteção dos grupos cromóforos contra os raios UV. (GRUPO TCHÊ QUÍMICA). Nos pigmentos orgânicos também é onde se encontram os compostos monoázóicos, diazóicos, assim como os policíclicos, compostos que influenciam no grau de tingimento do pigmento, mas

que desbotam com a exposição à luz ultravioleta (FAZENDA, 2009). Essa fotodegradação também está ligada às características da tinta, bem como do meio ambiente, já que alguns gases, como por exemplo, o óxido nítrico ou o oxigênio, podem influenciar na quebra das moléculas dos corantes, contribuindo para seu 'envelhecimento'.

O modo em que ocorre a fotodegradação não é usual para todos os casos. No caso da antraquinona, por exemplo (sólido rosáceo, sublimável, sua nitração ou sua sulfonação fornecem intermediários para a síntese dos corantes antraquinônicos), obteve-se nos espectros de infravermelho indícios de que, como início de sua degradação, ocorre a abertura de seus anéis aromáticos, e, então, moléculas de água adsorvida sobre a amostra têm influência na degradação (KUHN, 1949). A degradação inicial do corante pode ser analisada por meio do espectro de absorção molecular. Este é indicado como um deslocamento sutil da banda de adsorção para o lado que possui energia mais elevada, isto é, em direção de comprimentos de onda menores (KUHN, 1949; BOWERS, 2016).

As ligações absorvem energia da radiação e convertem em calor, e, assim, essa ação resulta no rompimento de algumas ligações. Este evento pode ocorrer tanto na resina quanto nos pigmentos, tendo como consequência diferentes degradações simultâneas nos revestimentos (BRUNO, 2018).

Atualmente, o consumo de tintas *per capita* varia em torno de 7 litros/habitante/ano, tendendo, cada vez mais, ao crescimento e inovação do setor. Portanto, tem-se considerado um desafio para o futuro do mercado de tintas combinar aspectos

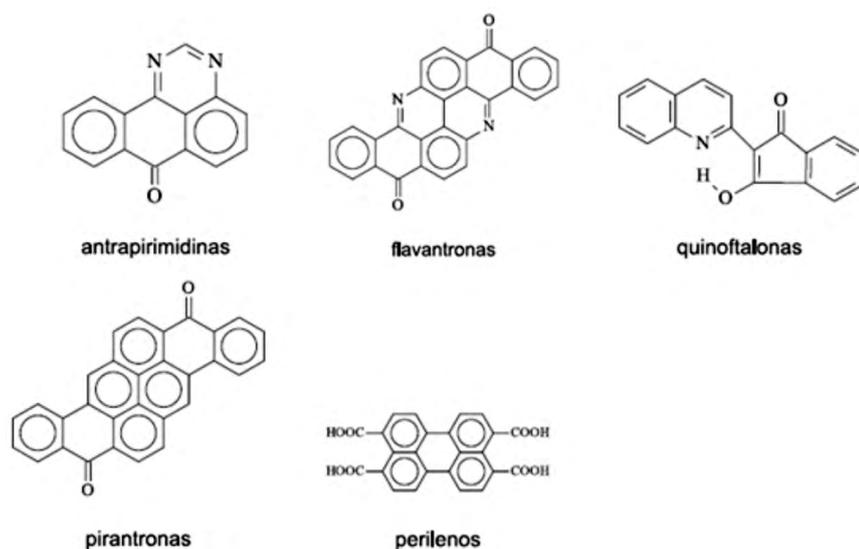


Figura 1. Estruturas de pigmentos orgânicos policíclicos. (SARON, C.; FELISBERTI, M. I., 2006; ADOLFFSSON, M. C. et al., 1997).

como o de sustentabilidade à qualidade. Nesse contexto, a pesquisa pela proteção dos pigmentos foi um fator significativo para prolongar o prazo de durabilidade das películas de tintas aplicadas, o que prolongaria automaticamente sua qualidade, e, se essa proteção fosse realizada por uma substância de origem renovável, o fator de sustentabilidade ambiental estaria empregado ao produto, tal como o de redução de custo final ao consumidor (ABRAFATI, 2013). Com isso, a lignina, um biomaterial agroflorestal, foi escolhida.

A lignina é considerada o terceiro componente fundamental da madeira, ocorrendo entre 15 e 35% de sua massa, é uma macromolécula de natureza aromática que confere uma série de propriedades às células vegetais, especialmente às relacionadas com aporte estrutural e proteção à ataque microbiano e degradação por agentes químicos e físicos (SALIBA et al., 2001).

A natureza de proteção à fotodegradação é a propriedade que será estudada neste projeto. Essa propriedade é de conhecimento da literatura, portanto, já é usada em diversas pesquisas, tal como o uso da lignina para síntese de filmes termicamente estáveis, com capacidade de proteção contra raios ultravioletas, devido à sua unidade fenilpropano básica, e pelo fato de conter grupos funcionais que absorvem UV, bem como fenólicos, cetonas e outros cromóforos, tornando-a assim em um bloqueador solar de grande espectro natural (MEHTA, M. J.; KUMAR, A., 2018).

Portanto, é possível reconhecer que o caráter fotoprotetor da lignina é conhecido e já estudado, mas não se verificou na literatura qualquer informação sobre formulações dessa macromolécula em combinações com corantes com essa finalidade. Nesse caso, o foco do trabalho foi combinar essas duas questões, para que em conjunto possam reduzir os impactos causados às tintas, preservando então sua formulação, e ao mesmo tempo atendendo à demanda de sustentabilidade.

MATERIAL E MÉTODOS

Materiais

Lignina kraft foi obtida da empresa Suzano Papel e Celulose (unidade de Limeira - SP) na forma de pó marrom seco, a 105 °C por 24 h. Lignina resultante da hidrólise de bagaço de cana foi solubilizada com NaOH 1,0 mol L⁻¹ e precipitada com ácido fosfórico. Corantes,

da marca Coral®, empregados no tingimento de tintas à base de água, tal como tinta PVA, foram produzidos pela Akzo-Nobel na forma de bisnagas de 50 mL, com tonalidades dentro do espectro de absorção da lignina na região do visível: preto, ocre, amarelo e castanho.

Procedimentos

Para a avaliação preliminar da fotodegradação, foi preparada solução-mãe de lignina (Figura 2) pela dissolução de cerca de 1 a 2 mg de lignina kraft, em cerca de 1 mL de água dentro de um balão volumétrico de 5,00 mL. Um volume de 50 µL de solução padrão de NaOH 1,0 mol L⁻¹ foi adicionado para que a mistura pudesse ser homogeneizada até a completa dissolução da lignina. Após isso, o volume do balão foi completado com água destilada até a marca de aferição. Foram preparadas soluções-mãe de lignina com diferentes massas para avaliar a influência da quantidade de massa nos resultados.

Soluções-mãe de cada um dos corantes (Figura 2) foram preparadas pela dispersão de uma gota (que varia de 25 a 35 mg) em cerca de 1 mL de água destilada, posteriormente colocadas dentro de um balão volumétrico de 5,00 mL, e agitadas até a formação de uma suspensão com características mais homogêneas possíveis. Foram preparadas soluções-mãe de corantes com diferentes massas para avaliar a influência da quantidade de massa nos resultados.

O volume do balão foi completado com água destilada e o balão foi homogeneizado a cada retirada de alíquota, para garantir sua representatividade. Foi importante o estudo das diferentes tonalidades dos corantes (preto, castanho, ocre e amarelo), para que pudesse ser realizada uma avaliação do comportamento das propriedades da lignina nas diferentes composições do corante.

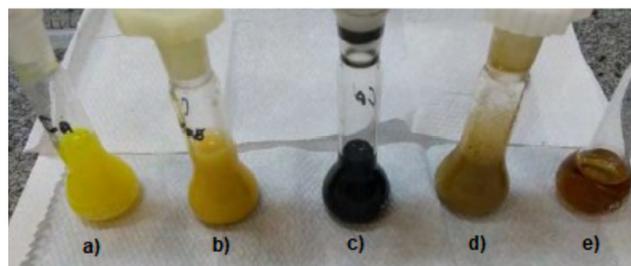


Figura 2. Soluções-mãe: a) corante amarelo, b) corante ocre, c) corante preto, d) corante marrom, e) lignina kraft.

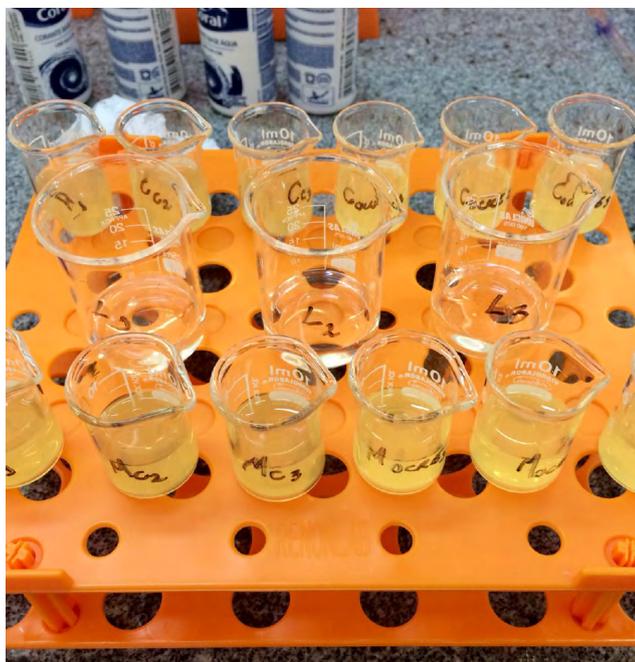


Figura 3. Exemplo de amostra de corantes (fileira traseira), lignina (fileira central) e misturas (lignina + corante, fileira frontal) a serem irradiadas.

A partir das soluções-mãe de lignina foram retiradas diferentes quantidades (100, 150, 200, 300 e 400 μL), com uma micropipeta, para avaliar possíveis influências nos resultados; foram também adicionados, a cada uma delas, 5,0 mL de água destilada com uma pipeta graduada para a preparação de novas soluções em béqueres de 10 mL (Figura 3), para possibilitar a avaliação de sua fotodegradação.

O mesmo procedimento foi feito com as suspensões de corantes (Figura 3), das quais foram retirados 20 μL de cada solução-mãe, com micropipeta, e adicionados 5,0 mL de água destilada com a pipeta graduada para a avaliação da fotodegradação do corante.

Outro conjunto de soluções, em béqueres de 10 mL (Figura 3), foi preparado a partir das diferentes quantidades (μL) pipetadas das soluções-mãe de lignina e 20 μL da solução-mãe de corante; e foram adicionados 5,0 mL de água destilada com a pipeta volumétrica. Essa solução possibilitou a avaliação do desempenho das propriedades fotoprotetoras da lignina no corante.

Após a realização das novas soluções (lignina, corante, lignina + corante), elas foram homogeneizadas e levadas à capela, com lâmpada UV germicida de 15 W de potência (Figura 4), simulando parcialmente as condições de intemperismo, onde ficaram por



Figura 4. Capela com lâmpada germicida de irradiação e rack com amostras.

tempos variados (de intervalos pequenos até mesmo à exaustão de tempo) para que se pudesse verificar a influência do tempo de irradiação sobre as soluções. Após as amostras serem irradiadas, foram realizadas as medidas de absorvância na região do UV-visível em um equipamento BEL UV M51 com lâmpada de tungstênio e de deutério, entre 200 e 800 nm.

Um sistema de irradiação na forma de uma capela de fluxo laminar para esterilização de amostras biológicas foi adaptado para o experimento, simulando, parcialmente, uma câmara de intemperismo. O sistema possui uma lâmpada de UV germicida de 15 W de potência. As amostras em solução aquosa foram colocadas sobre *racks* e deixadas sob a lâmpada de UV a uma distância de 40 cm.

Para todas as soluções foram preparadas 'soluções-testemunha', com as mesmas concentrações, mas que ficaram na bancada somente nas condições do laboratório (25 °C, sob iluminação branca artificial) durante o tempo de irradiação das amostras. Também foram feitas as medidas de absorvância no início e no final do experimento, para que seja verificado se o tempo influencia nas medidas de absorvâncias.

Todos os procedimentos foram realizados em duplicatas/triplicatas para os cálculos de média e desvio padrão dos resultados.

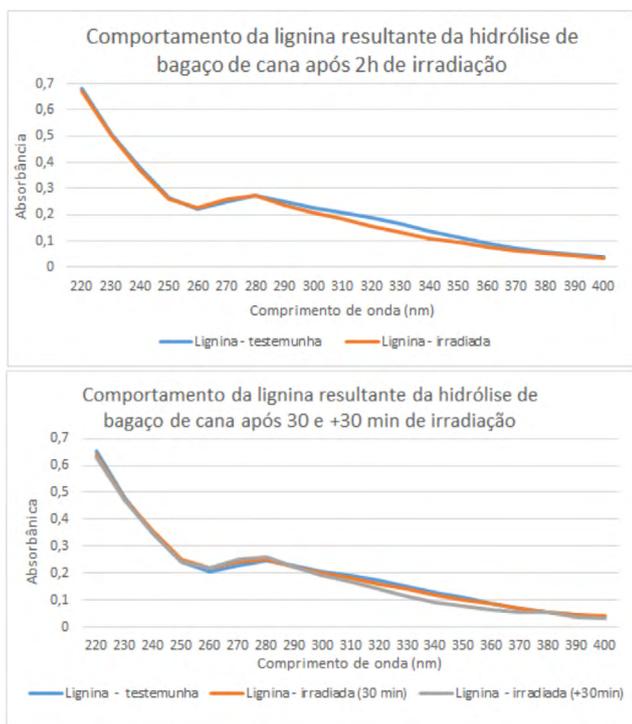


Figura 5. Comparação do comportamento da lignina resultante da hidrólise de bagaço cana, com diferentes tempos de irradiação, através das medidas do espectrofotômetro UV-visível.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A título de ilustração, a Figura 5 mostra o comportamento da lignina resultante da hidrólise de bagaço de cana após a irradiação direta de 2 h e após a irradiação pausada de 30 min e, então, mais 30 min.

A mesma lignina, com a mesma massa (1,8 mg), também foi analisada, mas em diferentes concentrações, com uma irradiação pausada de 30 min e, então, mais 30 min (Figura 6).

A lignina kraft também foi analisada com massa de 1,8 mg, concentração de 100 µL e irradiada por 2 h, para que fosse possível comparar com o comportamento da lignina resultante da hidrólise de bagaço de cana (Figura 7).

Cada corante possui um comportamento diferente, sendo que o preto mostrou pouca variação de intensidade em diferentes comprimentos de onda, porém, quando em combinação com lignina, o seu comportamento se torna mais semelhante ao comportamento da lignina, de acordo com sua quantidade de massa, concentração e irradiação.

A variação das absorvâncias dos vários corantes foi analisada pela somatória das absorvâncias. Uma vez que a lei de Beer-Lambert é seguida, a absorvância

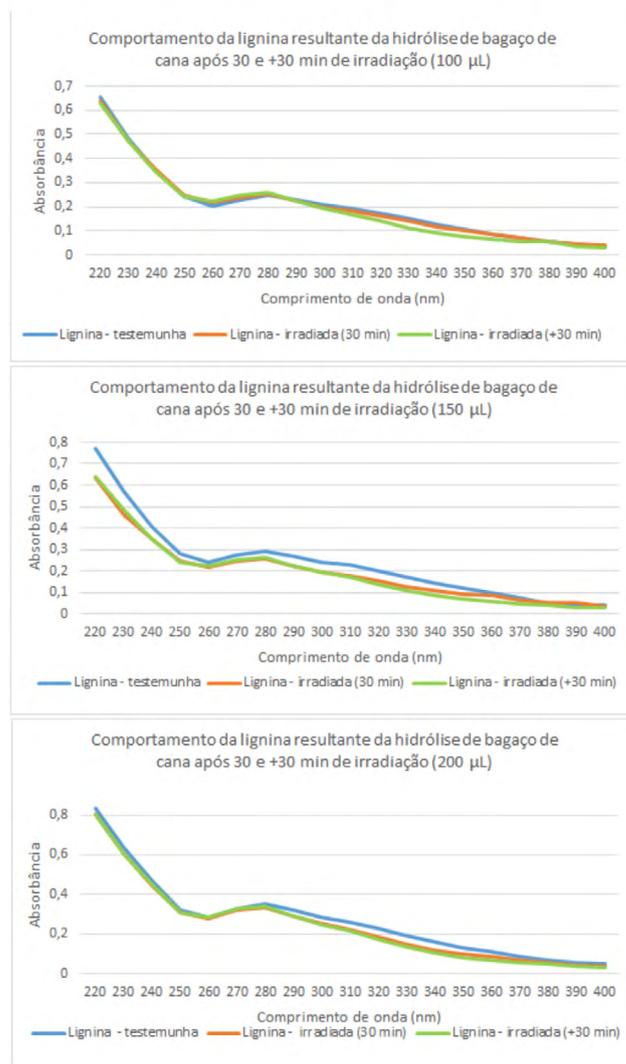


Figura 6. Comparação do comportamento da lignina resultante da hidrólise de bagaço de cana, com diferentes concentrações, através das medidas do espectrofotômetro UV-visível.

final depende apenas das absorvâncias de cada componente, individualmente, uma vez que não há reação química entre eles. Por isso as concentrações foram mantidas em valores próximos para as diferentes soluções utilizadas.

Notou-se a proeminência da absorção a 280 nm, típica dos anéis aromáticos conjugados da lignina e da absorção do corante entre 300 e 350 nm, região de UV - assim como o efeito sinérgico, mesmo que minimamente.

O efeito de alteração na absorvidade dos corantes foi distinto para cada um deles, tendo diferentes valores após 30 min. e após mais 30 min.

Para o experimento realizado em soluções, para o corante castanho com 30 min. de irradiação, foi

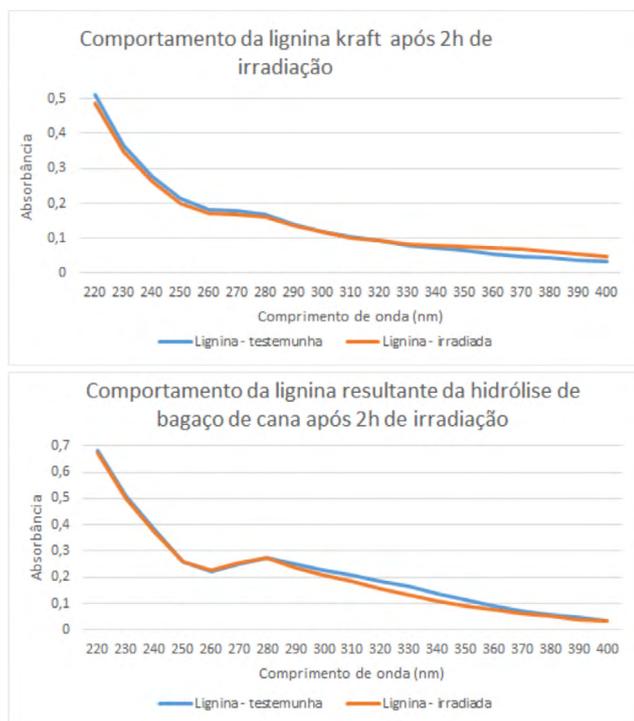


Figura 7. Comparação do comportamento da lignina kraft e da lignina resultante da hidrólise de bagaço de cana através das medidas do espectrofotômetro UV-visível.

observada uma queda de 1,02% na absorbância a 280 nm para a lignina; e de 2,26% para o corante castanho. Com a mistura de lignina com o corante, a queda foi de apenas 1,69%. Após mais 30 min. de irradiação, os valores somados de lignina e corante castanho são sempre menores que a mistura deles, evidenciando que a combinação de lignina com o corante tem o poder de preservar e até aumentar a absorbância.

Para o corante ocre, com 30 min. de irradiação, não foi observada nenhuma queda na absorbância a 280 nm para a lignina, mas foi observada uma queda de 13,24% para o corante ocre, e de 5,74% para a mistura de lignina com o corante. Após mais 30 min. ocorreu uma queda de 2,61% na absorbância a 280 nm para a lignina, um aumento de 0,53% para o corante ocre, e de 1,22% para a mistura.

Para o corante amarelo com, 30 min. de irradiação, também não houve variação na absorbância a 280 nm para a lignina, mas foi observado um aumento de 3,33% para o corante amarelo, e de 11,05% para a mistura de lignina com o corante. Após mais 30 min. ocorreu uma queda de 2,61% na absorbância a 280 nm para a lignina, uma queda de 5,38% para o corante amarelo, e de 2,88% para a mistura.

Ainda para o corante preto, com 30 min. de irradiação, não houve variação significativa na absorbância a 280 nm para a lignina, mas ocorreu um aumento significativo, de 52,27%, para o corante preto, e uma queda de 14,91% para a mistura entre corante e lignina. Já após +30 min, ocorreu uma queda de 2,61% na absorbância a 280 nm para a lignina, um aumento de 0,9% para o corante preto, e de 5,11% para a mistura.

Podemos concluir, assim, que a lignina possui forte influência sobre os corantes, diferente de quando analisada separadamente. Portanto, o efeito sinérgico da ação da luz ultravioleta sobre a lignina e os corantes é notável.

Agradecimento à FAPESP (Proc. 2018/24840-1).

AUTORES

Ana Júlia Traiba da Silveira

Formada em Engenharia Ambiental pela Unesp, Campus Rio Claro/SP, ganhadora do Prêmio CRQ-IV Região de 2022, experiência em projetos de estações compactas de tratamento de esgoto, processos de licenciamento ambiental e estudo de áreas contaminadas com uso da geofísica. Atual mestranda no Programa de Geociências e Meio Ambiente (UNESP), na área de Passivo Ambiental de Mineração em Fase de Descomissionamento, focado no diagnóstico de passivos ambientais e em técnicas de remediação.

Adilson Roberto Gonçalves

Graduado e Licenciado em Química pela Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP (1989), com Mestrado (1991) e Doutorado em Química (1995) pela mesma UNICAMP, tendo passado dois anos na Alemanha, no Instituto Federal de Pesquisas Florestais (Hamburgo 1992-1994). Em 1998, encerrou o Projeto Jovem Pesquisador financiado pela FAPESP, marca de seu Pós-Doutoramento em Conversão de Biomassa Vegetal, pela FAENQUIL. Foi Professor Assistente Doutor da Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo, onde obteve a Livre Docência em 2015. Atuou como Pesquisador no CTBE-CNPEN (2014). Tem experiência na área de Conversão de Biomassa Vegetal, Aproveitamento de Resíduos Agrícolas e Obtenção de Insumos Químicos dentro do conceito de Biorrefinaria, com ênfase em Química da Madeira e de Materiais Lignocelulósicos. Especializado em Jornalismo Científico pela UNICAMP (2018). Atualmente é pesquisador no IPBEN-Unesp em Rio Claro-SP.

REFERÊNCIAS

ABRAFATI, O mercado de tintas no Brasil e suas perspectivas. Disponível em: <https://www.abrafati.com.br/noticias-e-artigos/o-mercado-de-tintas-no-brasil-e-suas-perspectivas/>. Acesso em: 29 nov. 2018

BOWERS, L. M. R.; SOBECK, S. J. S.; *Impact of medium and ambient environment on the photodegradation of carmine in solution and paints*. *Dyes and Pigments*, v.127, p. 18-24, 2016.

BRUNO, GIOVANNI URRUTH. AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO NATURAL E ACELERADA DE REVESTIMENTOS ORGÂNICOS. Tese (Mestre em Engenharia na área de Ciência e Tecnologia dos Materiais do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [S. l.], 2018.

FAZENDA, J.M.R.; *Tintas & Vernizes - Ciência e Tecnologia*. 4 ed. São Paulo: Blucher, 2009.

GRUPO TCHÊ QUÍMICA. *Pigmentos Orgânicos*. Versão 1.1, Porto Alegre, RS.

KUHN, H. A Quantum-Mechanical Theory of Light Absorption of Organic Dyes and Similar Compounds." *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, 1198-1212

MEHTA, M. J.; KUMAR, A. *Ionic Liquid Stabilized Gelatin-Lignin Films: A Potential*

UV-Shielding Material with Excellent Mechanical and Antimicrobial Properties, *Chemistry - A European Journal*: v.25, p.1269-1274, nov. 2018. <https://doi.org/10.1002/chem.201803763>.

SALIBA, E. O. S. et al. *Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química*. *Ciência Rural*, [s.l.], v. 31, n. 5, p.917-928, out. 2001. *FapUNIFESP (SciELO)*. <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-84782001000500031>.

SARON, C.; FELISBERTI, M. I. *Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros*: São Paulo v.29, no.1, p.124-128, ago. 2006. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422006000100022>

STOYE, D.; FREITAG, W.. *Paints, Coatings and Solvents*. 2.. completely rev. ed. New York : Basel : Cambridge ;Tokyo: Wiley-VCH, 1998. ▲





ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE

Curso de Processos Industriais de Pintura - Online **Ao Vivo**

Via Plataforma 

19 e 20 de setembro de 2023 - das 9h às 18h

Difundir conhecimentos na aplicação e avaliação de camadas protetoras, das mais diversas tintas e vernizes visando a proteção e embelezamento de superfícies, bem como os meios de pré-tratamento aplicados nesta finalidade.



< Mais Informações

www.abts.org.br/pintura-industrial