



CECILIA BALDOINO FERREIRA

**VALORIZAÇÃO DA LIGNINA KRAFT: USO NA
PREPARAÇÃO DE FILMES COMPÓSITOS DE LIGNINA E
QUITOSANA.**

**LAVRAS – MG
2022**

CECILIA BALDOINO FERREIRA

**VALORIZAÇÃO DA LIGNINA KRAFT: USO NA PREPARAÇÃO DE FILMES
COMPÓSITOS DE LIGNINA E QUITOSANA.**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração Química e Bioquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Profª. Dra. Maria Lucia Bianchi
Orientadora

**LAVRAS- MG
2022**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Setor de Repositório
Insitucional da Biblioteca Universitária da UFLA**

Ferreira, Cecilia Balduino.

Valorização da lignina Kraft: uso na preparação de filmes compósitos de lignina e quitosana / Cecilia Balduino Ferreira. -2022.
60 p. : il.

Orientador(a): Maria Lucia Bianchi.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2022.

Bibliografia.

1. Resíduos Agroindustriais. 2. Polímeros Biodegradáveis. 3. Celulose e Papel. 4. Revestimento de Sementes. I. Bianchi, Maria Lucia. II. Título.

CECILIA BALDOINO FERREIRA

**VALORIZAÇÃO DA LIGNINA KRAFT: USO NA PREPARAÇÃO DE FILMES
COMPÓSITOS DE LIGNINA E QUITOSANA.
APPRECIATION OF KRAFT LIGIN: USE IN THE PREPARATION OF COMPOSITE
FILMS OF LIGNIN AND CHITOSAN**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração Química e Bioquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 11 de fevereiro de 2022.

Dra. Maria Lucia Bianchi UFLA

Dra. Fernanda Santiago Chaves Soares UFV

Dra. Heloisa Oliveira dos Santos UFLA

Profa. Dra. Maria Lucia Bianchi
Orientadora

**LAVRAS- MG
2022**

*A todos que acreditaram em mim, e
contribuíram para a execução desse trabalho.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus por me permitir sonhar com o mestrado e me ensinar todos os dias que se ele nos permite sonhar, ele nos permite realizar os nossos sonhos, por me proporcionar saúde para que mesmo em uma pandemia esse trabalho fosse realizado.

A minha querida família por sempre me incentivar e sempre repetir que meus estudos são a única coisa que ninguém pode tirar de mim. A minha mãe Dilma por sempre ser paciente, me aconselhar e me inspirar. Ao meu pai Geraldo por ter me acompanhado desde o processo seletivo do mestrado até hoje. Ao Vitor e a Julia por serem mais que irmãos, serem meus amigos de todas as horas. Ao Paulo por sempre estar do meu lado e querer me ver crescer nas minhas escolhas, mesmo que para isso estejamos longe. Aos meus avós por sempre me receberem com um sorriso no rosto.

A Isadora e Pâmela por serem minhas amigas e nunca me deixarem sozinha, com vocês tudo fica mais leve. A Thayrine por ter literalmente pegado na minha mão e me ajudado tanto, serei sempre grata, esse trabalho também é seu. Ao Paulo Junio por sempre estar no laboratório me ajudando. A Mayara por ter se disponibilizado a me ajudar nos sábados e tanto ter me ensinado. A Bruna e a Clara por terem sido as melhores companheiras de apartamento que eu poderia ter.

A todos os professores passaram pela minha vida, em especial a Malu por ter me orientado. A todos os funcionários da UFLA por manterem todos os ambientes que passei de forma tão organizada.

Ao programa de pós graduação em Agroquímica. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

À Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelos recursos que permitiram aquisição de equipamentos.

Ninguém chega a lugar nenhum sozinho, para conseguir terminar o mestrado muitas pessoas foram fundamentais, e vou sempre lembrar com carinho de todas.

RESUMO

As atividades relacionadas à agroindústria e a indústria da pesca geram toneladas de resíduos e subprodutos que prejudicam o meio ambiente, mas podem ser transformados em novos materiais com valor agregado. Visando a necessidade do reaproveitamento de resíduos, esse estudo busca utilizar os subprodutos da indústria do papel e celulose e os resíduos da indústria da pesca, na elaboração de filmes compostos por quitosana (Q) e micropartículas de lignina kraft (MLK). As MLK foram preparadas a partir da sonificação de uma suspensão de lignina kraft. Utilizou-se análise de espalhamento dinâmico de luz (DLS) para verificar o tamanho médio das MLK que ficou entre 100 e 700 nm. Os filmes de quitosana foram preparados pelo método de evaporação de solvente (*casting*). Foram preparados 9 filmes com diferentes concentrações de Q e MLK. Os filmes foram caracterizados por diferentes técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria (TGA), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), testes mecânicos, umidade, espessura, permeabilidade ao vapor de água (PVA) e propriedades ópticas (UV-vis). Os resultados do MEV mostraram filmes com boa microestrutura, sendo essa característica um ponto positivo nas propriedades mecânicas e nas propriedades de barreira do filme. A adição de MLK aos filmes elevou o valor da resistência à tração e do módulo de elasticidade. Foi possível observar que a por meio dos testes ópticos que a transparência do filme diminuiu consideravelmente com o aumento da concentração de MLK. Os filmes poliméricos obtidos possuem uma excelente propriedade de barreira da luz UV que aumenta à medida que a concentração de MLK aumenta. As propriedades físicas (umidade e permeabilidade ao vapor de água) estão diretamente ligadas à concentração de MLK. A umidade e a PVA são maiores nos filmes com menores concentrações de MLK. A constituição dos filmes foi analisada por meio das análises de TGA e FTIR.

Palavras chaves: Resíduos da agroindústria, polímeros biodegradáveis, celulose e papel, revestimento de sementes.

ABSTRACT

The agro-industry and the fishing industry generate tons of waste and by-products that harm the environment but can be transformed into new materials with aggregated value. Aiming at the need to reuse waste, this study seeks to use the by-products of the paper and cellulose industry and the waste from the fishing industry, in the preparation of films composed of chitosan (Q) and kraft lignin microparticles (MLK). The MKLs were prepared from the sonification of a kraft lignin suspension. Dynamic light scattering (DLS) analysis was used to verify the average size of the MKLs, which was between 100 and 700 nm. The chitosan films were prepared by the solvent evaporation method (casting). Nine films with different concentrations of Q and MLK were prepared. The films were characterized by different techniques: scanning electron microscopy (MEV), thermogravimetry (TGA), spectroscopy in the infrared region (FTIR), mechanical tests, humidity, thickness, water vapor permeability (PVA), and optical properties (UV-vis). The MEV results showed films with good microstructure, this feature is a positive point in the mechanical properties and barrier properties of the film. Adding MLK to the films increases the value of tensile strength and modulus of elasticity. The transparency of the film drops considerably with the increase in MLK concentration. The polymeric films have an excellent UV light barrier property that increases as the concentration of MLK increases. The physical properties (humidity and water vapor permeability) are directly linked to the MLK concentration. Humidity and PVA are higher in films with lower concentrations of MLK. The constitution of the films was analyzed using TGA and FTIR analysis.

Keywords: Agro-industrial residues, biodegradable polymers, pulp and paper, seeds coating.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Percursos primários das unidades que formam a lignina.....	5
Figura 2- Principais aplicações da lignina	6
Figura 3- Estrutura da Quitosana.....	8
Figura 4-Propriedades básicas da quitosana	9
Figura 5- Sementes de soja revestidas	14
Figura 6- Análise de PVA	18
Figura 7- Filmes elaborados	19
Figura 8-Tamanho das micropartículas	20
Figura 9- Espessura	21
Figura 10- Estabilidade térmica da lignina kraft	22
Figura 11- Estabilidade térmica dos filmes Q1L03, Q1L12 e Q1L0	23
Figura 12- Estabilidade térmica filmes Q03L03, Q03L23 e Q1L0	24
Figura 13- Micrografia por MEV do filme Q1L0, superfície com ampliação de 2000x	25
Figura 14- Micrografia por MEV do filme Q03L03, superfície com ampliação de 2000 x	26
Figura 15-Micrografia por MEV do filme Q03L12, superfície com ampliação de 2000x	26
Figura 16- Micrografia por MEV do filme Q05L03, superfície com ampliação de 2000 x	27
Figura 17- Micrografia por MEV do filme Q05L12, ampliação de 2000X.....	28
Figura 18 - Micrografia transversal do filme Q1L03, superfície com ampliação de 2.000 x ..	28
Figura 19- Micrografia transversal do filme Q1L03, superfície com ampliação de 5000 X ...	28
Figura 20- Micrografia transversal do filme Q05L12, superfície com ampliação de 2000x ...	29
Figura 21- Resistência a tração dos filmes	30
Figura 22- Módulo de elasticidade dos filmes.....	32
Figura 23- Transmitância óptica dos filmes em 600 nm.....	33
Figura 24- Transmitância óptica dos filmes em 280 nm.....	34
Figura 25- Espectros de FTIR da lignina kraft e dos filmes.....	34
Figura 26- Umidade dos filmes poliméricos	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Delineamento do projeto	13
Tabela 2- Diâmetro médio partículas de lignina kraft.....	19
Tabela 3-Tamanho das micropartículas.....	20
Tabela 4-Temperatura máxima de degradação e % de resíduos.....	24
Tabela 5- Transparência dos filmes.....	32
Tabela 6- Barreira a luz UV	33
Tabela 7- Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes poliméricos.....	36
Tabela 8- Análise visual sementes.....	38

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	2
2.1 Objetivo Geral	2
2.2 Objetivos Específicos	2
3 REFERENCIAL TEÓRICO	3
3.1 Biomassa Lignocelulósica	3
3.2 Lignina	3
3.3 Micropartículas de lignina	7
3.4 Quitosana	8
3.5 A aplicação de filmes de quitosana na agricultura	9
3.6 Filmes de quitosana e lignina	10
3.7 O tratamento de sementes com filmes de quitosana e lignina	10
4 MATERIAIS E MÉTODOS	12
4.1 Obtenção das micropartículas de lignina kraft (MLK)	12
4.2 Preparação dos filmes	12
4.3 Revestimento de sementes com os filmes de quitosana	13
4.4 Caracterizações	14
4.4.1 Diâmetro médio das partículas de lignina	14
4.4.2 Espessura do filme	14
4.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA e DTA)	15
4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	15
4.4.5 Ensaio mecânico	15
4.4.6 Propriedades ópticas	16
4.4.7 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	17
4.4.8 Umidade	17
4.4.9 Permeabilidade ao vapor de água	17
4.4.10 Análise estatística	18
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
5.1 Aspecto visual dos filmes	19
5.2 Diâmetro médio das partículas de lignina	19
5.3 Espessura	20
5.4 Análise Termogravimétrica (TGA e DTA)	21
5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	25
5.6 Ensaio mecânico	29

5.7 Propriedades ópticas	31
5.8 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	33
5.9 Umidade	35
5.10 Permeabilidade ao vapor de água	36
5.11 Revestimento das sementes	37
6- CONCLUSÃO	39
REFERÊNCIAS	40

1 INTRODUÇÃO

O uso excessivo dos recursos naturais traz consequências severas ao equilíbrio ambiental. Esse fato incentiva a proposta de pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de materiais biodegradáveis que causem menor impacto ao meio ambiente e conseqüentemente promovam a sustentabilidade. Considerando todas as questões ambientais, os biopolímeros biodegradáveis de origem renovável vem ganhando destaque, por serem uma alternativa aos polímeros convencionais, que são preparados utilizando-se recursos de origem fóssil que causam danos imensos à natureza.

Novas pesquisas surgem da necessidade de tentar minimizar o descarte inadequado e os prejuízos causados pelos resíduos da agroindústria, tais como contaminação do solo, da água e agregar valor no que antes era descarte. Uma das alternativas encontradas foi a produção de filmes poliméricos, que podem ser aplicados em uma série de produtos com diferentes finalidades. Uma das formas de se obter filmes com propriedades semelhantes às dos polímeros convencionais é a utilização de materiais em escala nano/micro.

A quitosana e as micropartículas de lignina são consideradas matérias primas para a produção de filmes biodegradáveis. A quitosana possui propriedades antioxidantes e antimicrobianas (MUJTABA et al., 2019). Já a lignina possui alta estabilidade térmica, propriedades antioxidantes, antimicrobianas e antifúngicas, além de ser uma barreira à luz UV (CZAIKOSKI et al.,2020). Os dois materiais são matrizes poliméricas muito importantes na preparação de compostos biodegradáveis de baixo custo, pois podem ser obtidos a partir de resíduos e subprodutos (RAI; DUTTA; MEHROTRA. 2017).

O objetivo desse trabalho foi, portanto, a valorização da lignina kraft por meio da elaboração de micropartículas de lignina e sua utilização na preparação de filmes compósitos. Além disso, avaliar a influência das micropartículas de lignina kraft (MLK) nas propriedades mecânicas, térmicas e ópticas dos filmes.

Considerando que não foram encontrados estudos utilizando filmes compósitos de MLK e quitosana aplicados na agricultura, esse trabalho busca futuramente aplica-los como revestimento de sementes, com o intuito de melhorar a germinação e o vigor das sementes de soja.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Esse estudo teve como objetivo geral a valorização da lignina por meio do desenvolvimento de filmes poliméricos a base de quitosana e micropartículas de lignina kraft.

2.2 Objetivos Específicos

- Preparar micropartículas de lignina a partir de lignina kraft;
- Preparar filmes poliméricos a base de quitosana e micropartículas de lignina kraft;
- Caracterizar os filmes preparados utilizando técnicas como: microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria (TGA), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), testes mecânicos, umidade, espessura, permeabilidade ao vapor de água (PVA) e propriedades ópticas (UV-vis).

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Biomassa Lignocelulósica

O aumento dos problemas ambientais, o excessivo consumo dos combustíveis fósseis, e a busca crescente da sociedade pelo uso consciente dos recursos naturais, resultaram em um maior desenvolvimento das pesquisas relacionadas a obtenção de novos materiais poliméricos através da conversão da biomassa (DAI et al.,2020).

A biomassa lignocelulósica é a biomassa mais abundante, isso porque ela é formada por celulose, lignina e hemicelulose (VAZ JUNIOR; SOARES, 2014), além de ser uma importante fonte de energia renovável e representar um importante papel no futuro mercado de energia, por ser uma fonte renovável de carbono (EVCIL et al.,2020). Nesse contexto, acredita-se que a biomassa lignocelulósica é o substituto mais promissor do petróleo por se originar de uma matéria prima comum e barata (WOICIECHOWSKI et al.,2020) (KLINGER et al,2020).

Os resíduos agrícolas, florestais e industriais resultam em geral na biomassa lignocelulósica. O Brasil, por ser um dos maiores produtores agrícolas, tem grande relevância na produção de biomassa no mundo, já que o setor agroindustrial sozinho produz cerca de 200 milhões de toneladas de resíduo por ano (ARAUJO; MACHADO; VILARINHO, 2020).

Tendo em vista a grande oferta disponível tem-se buscado cada vez mais ampliar o uso da biomassa para além do uso energético, sendo utilizada também, como a base para o desenvolvimento de agentes reforçados para matrizes biopoliméricas, alimentos, produtos químicos, biocombustíveis, materiais e fármacos (ENGEL et al., 2020), podendo ser processada por métodos mecânicos, térmicos, químicos ou biológicos (MONEDERO et al., 2020).

A composição química da biomassa consiste principalmente em 3 polímeros orgânicos naturais: celulose, hemicelulose e lignina, pode-se considerar também pequenas quantidades de proteínas, pectinas e extrativos, substâncias essas que compõe a parede celular e também a estrutura morfológica das plantas formando uma arquitetura complexa (ARAUJO; MACHADO; VILARINHO, 2020).

Entre os componentes da biomassa lignocelulósica a lignina é o componente mais estável, quando comparada a celulose e a hemicelulose, sendo uma importante fonte de materiais carbonáceos aromáticos. Devido a sua natureza policromática, o uso da lignina oriunda da biomassa, além de reduzir resíduos a converte em um material com valor agregado (WOICIECHOWSKI et al.,2020) (KAUR et al, 2020).

3.2 Lignina

A lignina foi descoberta em 1838 por Anselme Payen; o nome lignina vem do latim “Lignum”, que significa madeira. Juntamente com a celulose e a hemicelulose, a lignina é um constituinte da parede celular dos vegetais. Caracteriza-se como uma substância amorfa, de natureza polimérica muito complexa formada por compostos fenólicos. Encontra-se presente na lamela média da parede celular, sendo dessa forma impossível remover a lignina sem que ela sofra algum tipo de modificação estrutural (THAKUR et al, 2017).

Uma das funções da lignina na planta é auxiliar no transporte de água, nutrientes e metabólitos. Possui função estrutural, de resistência mecânica, elasticidade e protege a madeira contra os ataques de micro-organismos. É um polímero biodegradável, possui alta estabilidade térmica, apresenta propriedades antioxidantes, antimicrobianas, antifúngicas e anticancerígenas (CZAIKOSKI et al.,2020).

Na parede vegetal, a lignina está associada a celulose e a hemicelulose, sua composição não é igual em todas as plantas: as coníferas, as folhosas, e as gramíneas possuem estruturas de ligninas diferentes entre si. Algas e líquens não apresentam lignina em sua composição (FENG et al, 2020).

A composição química elementar da lignina possui apenas carbono, oxigênio e hidrogênio, a proporção de cada elemento varia de acordo com o tipo de madeira (conífera ou folhosa) ou com o tipo de modificação sofrida durante a extração. A porcentagem de carbono na composição química elementar fica em torno de 59 a 67%, de oxigênio 27 a 34% e hidrogênio com cerca de 5 a 8 %. A alta porcentagem de carbono indica a presença de estruturas aromáticas em sua composição (RANA et al, 2018).

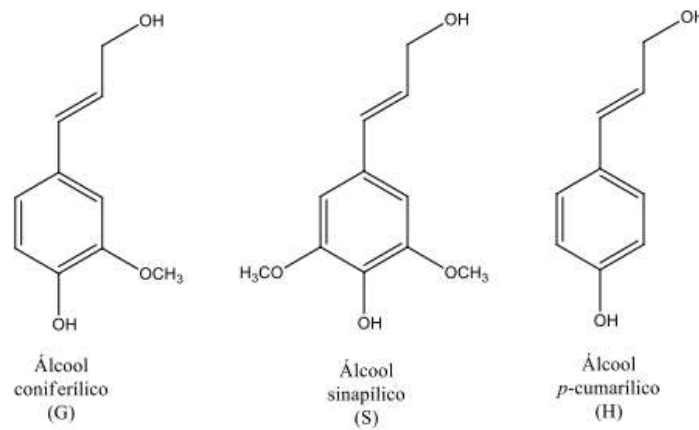
Formada por unidades de fenilpropano que é derivado de três álcoois: coniferílico, sinapílico e p-cumarílico, as subunidades da lignina formadas a partir desses três álcoois são denominadas de p-hidroxifenil (H), guaiacila (G) e siringila (S). As ligninas de madeiras coníferas apresentam em maior quantidade unidades G, as madeiras de folhosas apresentam unidades de G e S, já as gramíneas apresentam unidades de H, G e S (RANA et al, 2018) (DUSSAN; DOOLEY; MONAGHAN 2019).

As ligninas são então divididas em 3 classes: Lignina Guaicila(G) ou lignina de coníferas, Lignina Guaicila/Siringila (GS) ou lignina de folhosas e, por fim, Lignina Cumarila/Guaiacila/Siringila (HGS) conhecida como lignina de gramíneas (DUSSAN; DOOLEY; MONAGHAN 2019).

Algumas outras substâncias em menores quantidades também são encontradas na lignina como: coniferaldeído, álcool coniferílico acetilado e ácido ferúlico. A lignina possui grupos hidrofóbicos e aromáticos, propriedades que conferem estabilidade térmica e propriedades de

barreira a água (YAMAMOTO et al., 2020).

Figura 1. Precursores primários das unidades que formam a lignina.



Fonte: Adaptado Watkins et al. 2015

O motivo de não ser tão reativa se deve ao fato de a lignina apresentar uma fase amorfa. Seu isolamento se deu por diferentes métodos, por um longo período estudos foram feitos para desenvolver mecanismos que melhorassem sua reatividade (YU; KIM, 2020).

Algumas propriedades intrínsecas da lignina como baixa toxicidade, biocompatibilidade, susceptibilidade a degradação enzimática e lipofilicidade são interessantes para o desenvolvimento de aplicações químicas (PANG et al., 2020). Apresentam também boas propriedades óticas, atividades quelantes e redox de íons metálicos (LIU et al., 2020).

Historicamente a lignina é utilizada em processos industriais de larga escala para produzir energia, mas tem grande potencial para ser convertida em variados produtos químicos, ao longo dos anos novas abordagens têm sido propostas para produzir produtos renováveis a partir da lignina em busca de uma sociedade mais sustentável (DIAS et al., 2020).

A produção anual global de lignina pela indústria de papel e celulose é de cerca de 50 milhões de toneladas, desse valor apenas 2% é utilizada para produção de produtos à base de lignina e, os 98 % restantes são usados na produção de energia por meio da queima, causando ameaças ao meio ambiente (GARLAPATI et al., 2020).

Quando integrada em diferentes materiais a lignina passa a ser valorizada sendo utilizada em produtos farmacêuticos, materiais híbridos, biossensores, eletrodos, microesferas, nanocápsulas, enchimento de reforço, adsorventes, antioxidantes, antibacteriano, entre outros (GARLAPATI et al., 2020) (HUANG et al., 2019).

Apesar de ser uma fonte natural sub explorada, possui alta disponibilidade e bom potencial estrutural, técnicas baseadas na química verde vêm sendo desenvolvidas para extrair a lignina da

biomassa lignocelulósica, visando a obtenção da lignina de forma mais limpa (ZHANG et al., 2020) (JULIO-ALTAMIRANDA et al., 2020). Por ser um material de alta complexidade estrutural, onde suas propriedades dependem da espécie de madeira, da sazonalidade e localização geográfica que foi obtida, a escolha do método pelo qual se extrai a lignina pode modificar sua estrutura, é importante conhecer os métodos para que o desenvolvimento da lignina não se torne um empecilho e sim um material valioso (WANG et al., 2020) (YU; KIM, 2020) (DONAR; BILGE; SINAG, 2020).

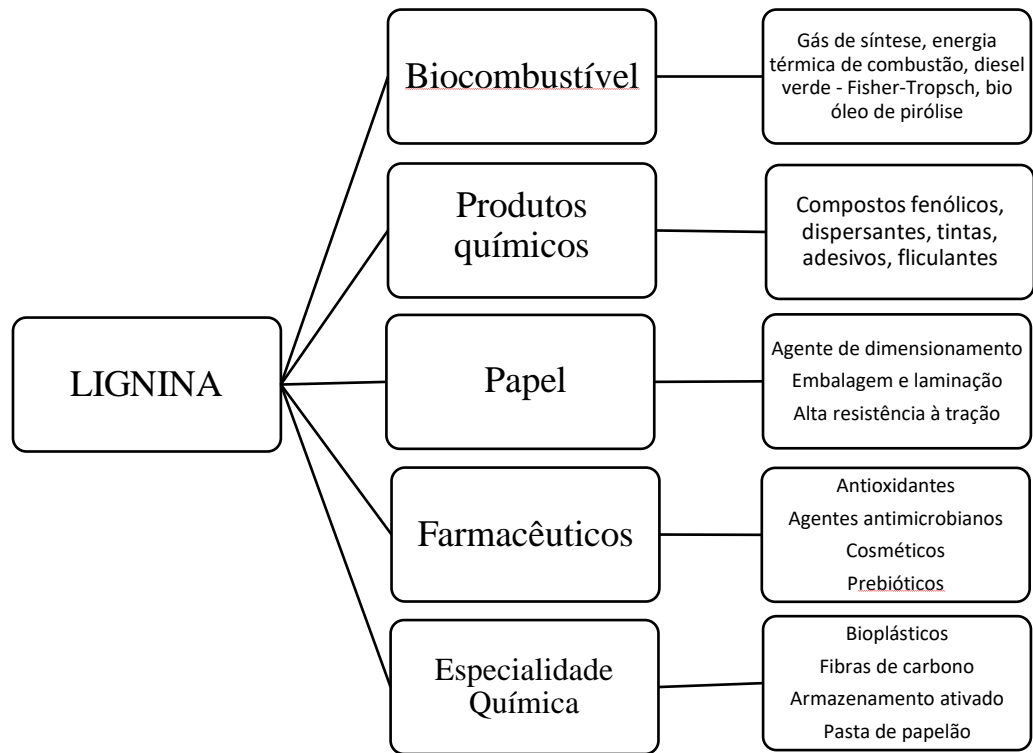
É chamada de lignina kraft, toda lignina extraída deste processo. O processo Kraft é o método mais utilizado no Brasil para produzir celulose e papel, gerando grandes quantidades de lignina. Durante esse processo ocorre a quebra da ligação entre lignina e a celulose, através do tratamento de cavacos de madeira com hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. A lignina é sulfonada, degrada e solubilizada. (AL-KAABI et al., 2018)

Nos últimos anos a lignina vem sendo utilizada em sínteses de polímeros, corantes, adesivos e fertilizantes e novas aplicações vêm surgindo. A percepção de que a lignina é um produto residual vem mudando e ela vem ganhando espaço como uma matéria-prima que pode ser valiosa.

Materiais poliméricos a base de lignina vem sendo desenvolvidos e são altamente viáveis (SCHOELER et al., 2020), já que apresentam baixo custo de produção, alto rendimento e não agridem o meio ambiente (LIU et al., 2020). É crescente o uso da lignina como matéria-prima para a produção de produtos químicos poliméricos com propriedades aprimoradas (TEN; VERMERRIS,2015). A lignina se destaca como uma matéria-prima importante para o desenvolvimento de um futuro mais sustentável (WANG et al.,2020).

Utilizada com muito sucesso para produzir diferentes tipos de nanomateriais como micropartículas, nanotubos, nanofibras e hidrogéis com inúmeras aplicações (FIGUEIREDO et al., 2018), pesquisas sugerem que a lignina substitui os nanomateriais tóxicos na forma de micropartículas de lignina (SI et al., 2020). O desenvolvimento de micropartículas de lignina é um dos produtos gerados recentemente que se destacam (SIDDIQUI et al.,2020), essas micropartículas possuem excelentes propriedades físico-químicas, e um alto valor agregado, pois possuem baixo custo e podem ser aplicadas nas mais diversas áreas (PANG et al.,2020).

Figura 2. Principais aplicações da lignina



Fonte: Adaptado de Rana et al., 2018.

3.3 Micropartículas de lignina

As micropartículas de lignina são partículas que vão de 100 até 100.000 *nm* (VERT et al., 2012). Desenvolvidas na grande maioria das vezes a base de tecnologia verde que procuram eliminar o uso de substâncias poluidoras e possuem baixa toxicidade, as micropartículas podem ser desenvolvidas com diferentes propriedades, tais como porosidade, hidrofobicidade, densidade de carga, ligação molecular entre outras (CONNER et al., 2020).

As micropartículas de lignina possibilitam o aprimoramento das propriedades dos polímeros tais como: atividade antioxidantes, maior proporção de área superfície para volume e também grupos funcionais que podem ser modificados quimicamente. (IRAVANI; VARMA 2020).

Destacam-se as aplicações das micropartículas em indústrias farmacêuticas e de alimentos por possuírem efeitos antibacterianos. Podem ser utilizadas como biossorventes para metais pesados, encapsulação de compostos hidrofílicos para agricultura, encapsulação de pesticidas para liberação controlada, surfactantes, carreamento de micropartículas de prata entre outros (FIGUEIREDO et al., 2018).

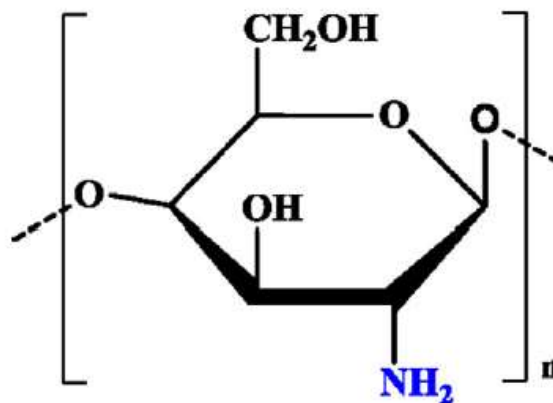
Ainda nos nanomateriais se destaca a fabricação das nanofibras de celulose, associadas a partículas de lignina, que derivam materiais com muita estabilidade térmica (LAN et al., 2020).

3.4 Quitosana

Em 1859, o cientista Rouget ferveu a quitina em hidróxido de potássio e percebeu que ela se tornou solúvel em ácidos orgânicos, descobrindo assim a quitosana (BAKSHI.,2019). A quitosana é um polissacarídeo encontrado no exoesqueleto de crustáceos sendo seu principal componente, é um material de baixo custo, possui alta biocompatibilidade, é biodegradável e não tóxico, possui propriedades antioxidantes e antimicrobianas (MUJTABA et al., 2019).

Sua estrutura é composta por unidades de N-acetil-d-glucosamina (copolímero) e D-glucosamina com um grupo amina (NH_2) e dois grupos hidroxila (OH) em cada unidade glicosídica repetida (ALI; AHMED, 2018). Esses grupos funcionais na estrutura da molécula são os responsáveis por permitir que a quitosana sofra modificações químicas e também pela presença de algumas propriedades físico-químicas na molécula, como a solubilidade e propriedades mecânicas (MUJTABA et al., 2019).

Figura 3. Estrutura da Quitosana



Fonte: Adaptado ALI; AHMED, 2018.

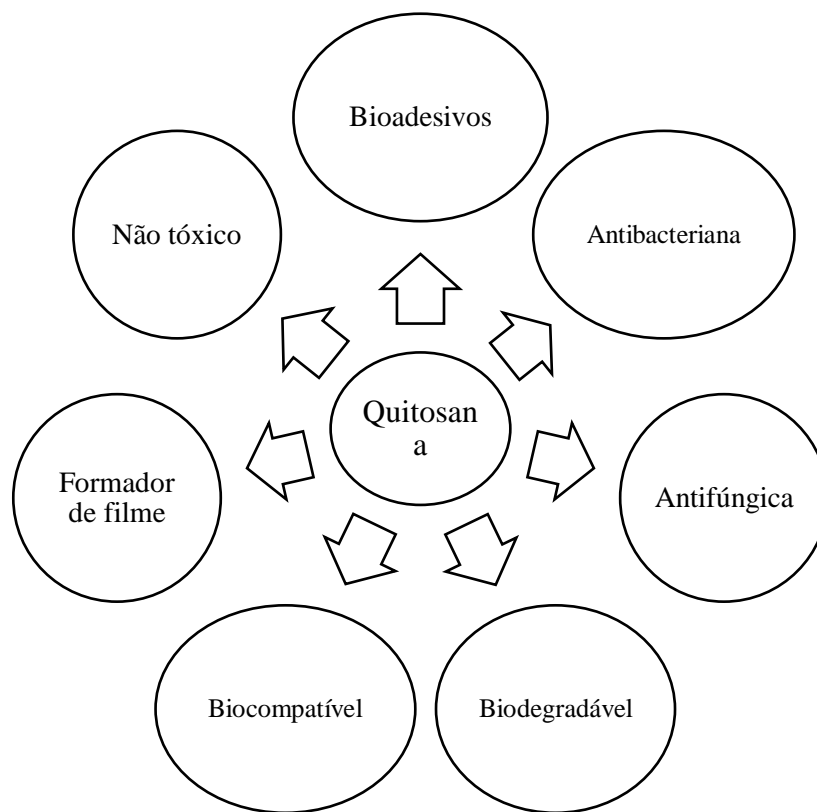
Alguns polissacarídeos como a celulose, pectina, ácido algínico, ágar-ágar, amido, e carragenina são substâncias ácidas ou neutras, enquanto que a quitosana se destaca por ser o único polissacarídeo alcalino encontrado na natureza, ao se decompor forma substâncias inofensivas a saúde humana como alguns açúcares (BAKSHI.,2020).

Com tantas propriedades a quitosana é um dos biomateriais mais promissores da atualidade (TIAN; LIU, 2020). Na indústria de alimentos a quitosana vem sendo utilizada como aditivos

alimentares dietéticos, como embalagem de alimentos ativa e ecologicamente correta, como conservantes naturais para carne e outros produtos (WANG; QIAN; DING, 2018).

A indústria farmacêutica também vem utilizando a quitosana, uma vez que ela previne irritações no estômago após a ingestão de medicamentos. A quitosana é ainda amplamente utilizada como emulsificante em cosméticos, como agente antimicrobiano, em aplicações médicas, no tratamento de feridas, na indústria têxtil, na indústria de papel, na purificação de águas residuais, na química verde e, com muito destaque na agricultura (BAKSHI.,2019).

Figura 4. Propriedades da quitosana



Fonte: Adaptado de MUJTABA et al., 2019

3.5 A aplicação de filmes de quitosana na agricultura

A agricultura moderna tem optado a cada dia mais por tratamentos biológicos, como forma de substituir a aplicação de agroquímicos e ainda assim manter a alta produtividade. As pesquisas com materiais a base de biopolímeros tem ganhado destaque, dentre os biomateriais pesquisados os que possuem quitosana vem obtendo bons resultados (MALERBA; CERANA, 2019). A sua atividade biológica é o que torna a quitosana interessante para a agricultura, os biopolímeros de

quitosana possuem polissacarídeos com propriedades físico-químicas que podem ser modificadas quimicamente, além de serem biodegradáveis e possuírem alta bioatividade.

Por todas essas características a quitosana se torna interessante para ser utilizada como recobrimento de sementes, pois potencializa a semeadura e contribui para a redução de influências negativas do meio ambiente e ataque de patógenos durante a fase de germinação (KORBECKA-GLINKA; WIŚNIEWSKA-WRONA; KOPANIA, E. 2021).

O polímero de quitosana na planta age como um eliciador das reações de defesa e induz a defesa fisiológica, melhora a tolerância ao estresse, tem um efeito inibitório sobre o crescimento de patógenos, além de estimular o crescimento da planta (PICHYANGKURA; CHADCHAWAN, S. 2015). Segundo MALERBA e CERANA (2018), a quitosana também aumentou a produtividade de muitas culturas em redução da necessidade de fertilizantes.

A elaboração de filmes a base de quitosana tem se tornando objeto de estudos constantes, uma vez que esse material possui inúmeras aplicações e apresenta boas propriedades de filmes como: resistência à tração e deformação, propriedades de barreira, molhabilidade, estabilidade térmica, rugosidade, atributos antimicrobianos e antioxidantes (KERCH; KORKHOV. 2011).

3.6 Filmes de quitosana e lignina

Pesquisas sobre o uso de lignina e quitosana vem progredindo, as duas são matrizes poliméricas muito importantes e capazes de formar compostos biodegradáveis de baixo custo (RAI; DUTTA; MEHROTRA. 2017).

A lignina não pode formar filmes por si só, logo adiciona-la a filmes que tem como base outros biopolímeros é uma boa condição, um exemplo são filmes compostos por quitosana, sendo essa uma boa forma também de valorizar os subprodutos da agroindústria e da pesca. Filmes compostos por quitosana e lignina podem apresentar características antioxidantes, antibacterianas, antifúngicos, barreira contra a luz uv, além de permitir muitas outras aplicações (SOFIA et al, 2016).

A quitosana e a lignina não são polímeros termodinamicamente compatíveis, a quitosana é hidrofílica, enquanto que a lignina é hidrofóbica, ou seja, para que uma seja incorporada a outra métodos de homogeneização, tais como processamento de alta pressão, cisalhamento e ultrasonicação precisam ser utilizados (CROUVISIER-URION et al, 2017).

3.7 O tratamento de sementes com filmes de quitosana e lignina

O bom resultado da produção agrícola deve-se ao uso de sementes com boa qualidade, pois elas são fatores determinantes para o bom rendimento das culturas. Para que a sementes consigam alcançar o resultado esperado ela deve estar livre de agentes fitopatogênicos e possuir bom potencial fisiológico, além de apresentar bons aspectos físicos, genéticos e sanitários. Sementes com boa qualidade permitem a produção de plantas sem doenças e com alto vigor (NÓBREGA; DO NASCIMENTO,2020).

O revestimento de sementes, é um processo que visa melhorar a qualidade da mesma. É um procedimento realizado antes da germinação com o objetivo de formar uma camada aderente na superfície da semente, e protege-las contra pragas e patógenos. O processo pode ser realizado por métodos físicos, químicos, biológicos e também fisiológicos (KORBECKA-GLINKA; WIŚNIEWSKA-WRONA; KOPANIA, E. 2021) (PEDRINI et al, 2017).

O tratamento físico acontece em altas temperaturas ou por exposição a microondas. Já os métodos químicos consistem na utilização de produtos químicos na forma de pó, solução, suspensão, pasta ou gel. O tratamento fisiológico consiste em uma hidratação controlada, enquanto que o tratamento biológico consiste em aplicar às sementes microrganismos benéficos (LUTTS et al. 2016) (NÓBREGA; DO NASCIMENTO,2020).

A quitosana, quando utilizada como revestimento de sementes, induz mecanismos de defesa da planta, estimula o crescimento e aumenta a tolerância ao estresse causado por fatores abióticos e, por isso, é amplamente utilizada na proteção de plantas (PICHYANGKURA; CHADCHAWAN, S. 2015). Estudos mostraram também que a aplicação de quitosana é eficiente na indução da tolerância de condições de déficit hídrico (VIANA et al.2018).

DEL BUONO et al. (2021) observaram que a lignina age como um potencializador da germinação de sementes e possui um potencial bioestimulante, que induz efeitos benéficos nas plantas.

Em uma formulação biodegradável preparada a partir quitosana e lignina observou-se que as duas em conjunto tem função de estimular o crescimento, e também função de proteção contra patógenos em plantas. Essa combinação obteve um efeito melhor do que cada uma agindo de forma individual. Outro benefício dessa combinação é que sua utilização não causou contaminação de solo e águas superficiais, e seus componentes constituem uma fonte adicional de alimento para a planta (KORBECKA-GLINKA; WIŚNIEWSKA-WRONA; KOPANIA, E. 2021).

Nesse contexto, nota-se que diversos trabalhos observaram os efeitos de quitosana e de micropartículas de lignina na agricultura, mas o campo de trabalhos utilizando micropartículas de lignina e quitosana juntas no revestimento de sementes é ainda totalmente inexplorado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Obtenção das micropartículas de lignina kraft (MLK)

Para a elaboração das micropartículas de lignina foram utilizados: lignina kraft em pó fornecida pela Suzano Papel e Celulose S.A, álcool etílico absoluto (etanol) P.A. (99,8%) e água destilada.

As micropartículas foram obtidas a partir da metodologia de GONZALES et al. (2017) com algumas modificações.

Cerca de 0,5 g de lignina kraft foram suspensas em mistura contendo 60 mL de etanol e 40 mL de água destilada, para formar uma suspensão coloidal.

Essa suspensão foi filtrada em papel de filtro e centrifugada durante 10 min a 4500 rpm. Da suspensão obtida foi retirado 30 mL para serem submetidos ao processo de sonicação em um Sonicador de Ponteira Ultrassônico Eco- Sonics / Utronique (550 W).

Foram realizadas três séries de 10 min cada com 50% da potência do aparelho e intervalos de 5 min, para obtenção da suspensão coloidal de micropartículas de lignina kraft (MLK). O sistema foi mantido em banho de gelo durante toda a sonicação a fim de evitar o superaquecimento.

4.2 Preparação dos filmes

Para a obtenção dos filmes foram utilizados: quitosana (Sigma- Aldrich) com grau de desacetilação de 85% e massa molar de 190.000-310.000 g mol⁻¹, ácido acético 0,2 mol L⁻¹, glicerol e micropartículas de lignina obtidas no item anterior (4.1).

A preparação dos filmes compostos por quitosana e micropartículas de lignina foi baseada na metodologia de CROUVISIER-URION et al. (2017) com algumas modificações.

Foram preparados 9 filmes, variando a quantidade de quitosana e micropartículas de lignina. O delineamento utilizado para preparar cada filme pode ser observado na Tabela 1.

Para o preparo das soluções filmogênicas Q03L03 e Q03L12 foram pesados 0,3 g de quitosana; para Q05L03 e Q05L12, 0,5g; para Q08L03 e Q08L12, 0,8g; para Q1L03, Q1L12 e Q1L0 foi pesado 1 g.

Depois de pesada a quitosana foi dissolvida em 40 mL de solução de ácido acético 0,2 mol L⁻¹. A essa solução foi adicionado 1,5 mL de glicerol, que agiu como um agente plastificante.

Posteriormente, as micropartículas lignina foram adicionadas como uma solução coloidal nos volumes de 0,3 mL (1,5 mg) nas soluções filmogênicas Q03L03, Q05L03, Q08L03, Q1L03 e 1,2 mL (6 mg) MLK para Q03L12, Q05L12, Q08L12 e Q1L12.

O volume de glicerol foi o mesmo em todos os filmes. As soluções filmogênicas foram submetidas ao processo de sonicação em um Sonicador de Ponteira Ultrassônico Eco- Sonics / Ultronique (550 W) por 10 min utilizando 60% da potência do aparelho. Depois da sonicação as soluções foram colocadas em agitação magnética por 2 h e, após esse período, 35 mL de cada solução filmogênica foi vertida em uma placa de Petri de dimensões 9 cm x 9 cm, para cada delineamento uma placa de Petri foi obtida.

Tabela 1 - Delineamento do projeto

FILME	QUITOSANA (g)	MICROPARTICULAS DE LIGNINA (mL)
Q03L03	0,3	0,3 mL
Q03L12	0,3	1,2 mL
Q05L03	0,5	0,3 mL
Q05L12	0,5	1,2 mL
Q08L03	0,8	0,3 mL
Q08L12	0,8	1,2 mL
Q1L03	1	0,3 mL
Q1L12	1	1,2 mL
Q1L0	1	0

Fonte: Do Autor

4.3 Revestimento de sementes com os filmes de quitosana

O revestimento das sementes foi baseado na metodologia de ZENG; LUO; TU (2012) e DA SILVA FILHO et al. (2021) com modificações. As sementes de soja foram mergulhadas nas soluções filmogênicas rapidamente e retiradas com o auxílio de uma pinça. Para cada solução filmogênica foram revestidas, no mínimo, 200 sementes, de acordo com a regra de análises de sementes (BRASIL, 2009). Posteriormente as sementes foram secas em estufa a 30°C por cerca de 1 h e armazenadas em local seco e na ausência de luz. As sementes revestidas podem ser observadas na Figura 5.

Figura 5- Sementes de soja revestidas



Fonte: Do autor

4.4 Caracterizações

4.4.1 Diâmetro médio das partículas de lignina

A lignina kraft em pó, a mesma utilizada no preparo das micropartículas, passou por uma seleção granulométrica com peneiras, 10 g de lignina foram peneiradas em peneiras de 40, 60, 100 e 200 mesh, ou 425 μm , 250 μm , 150 μm e 75 μm , respectivamente, os experimentos foram realizados em triplicata.

O tamanho médio das micropartículas de lignina foi medido por meio do espalhamento dinâmico de luz (DLS). Essa é uma técnica de caracterização que mede a distribuição do tamanho de pequenas partículas em suspensão. Por meio dessa análise é possível observar o diâmetro das micropartículas preparadas.

As medições foram realizadas no equipamento Zetasizer Nano Zs Malvern, localizado na Universidade Federal de São Carlos. Para isso, utilizou-se 10 mL de amostra da solução coloidal das micropartículas para a medição.

4.4.2 Espessura do filme

A espessura foi determinada utilizando um micrômetro digital Quantumike – MITUTOYO. A espessura do filme tem influência sobre as propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água. Filmes mais espessos são mais resistentes e menos permeáveis

ao vapor de água.

As espessuras dos filmes foram medidas em, pelo menos, 10 locais aleatórios por amostra segundo o método proposto por ANTUNES et al, 2019.

4.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA e DTA)

Por meio da análise termogravimétrica, informações sobre a estabilidade térmica e o perfil de degradação dos filmes podem ser obtidos pela variação da perda de massa em função da temperatura (PEREIRA et al, 2021). Para isso, foi utilizado um analisador termomecânico Shimadzu DTG-60AH Simultâneos DTA-TG Apparatus, localizado na Central de Análise e Prospecção Química da UFLA. A análise foi realizada utilizando-se uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, com uma variação de temperatura de 25 a 600°C e fluxo de N_2 de 50 mL min^{-1} .

Foram analisados os filmes poliméricos preparados e a lignina kraft utilizada no preparo das micropartículas.

4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas para fornecer características da superfície do material, além de uma avaliação morfológica e microestrutural.

As amostras foram posicionadas sobre fita de carbono dupla face aderido à porta-amostras de alumínio (stubs) e posteriormente metalizadas com ouro em aparelho sputtering (Balzers SCD 050). As observações foram realizadas utilizando microscópio eletrônico de varredura FEG de ultra alta resolução (UHR) (Tescan-Clara, Czech Republic) no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultra estrutural da Universidade Federal de Lavras (LME/UFLA), nas condições de 10 KeV, 90 pA, com distância de trabalho de 10 mm.

4.4.5 Ensaio mecânico

O ensaio mecânico foi realizado a fim de verificar a resistência mecânica dos filmes. Para isso foi realizado o teste de compressão em que foram medidas as propriedades mecânicas de resistência a tração (RT) e o módulo de elasticidade (MOE).

Para averiguar essas propriedades foi utilizado um analisador de textura Stable Microsystems modelo TATX-plus, localizado no departamento de Ciências dos Alimentos da UFLA, seguindo a norma ASTM D-882-00 (AMERICAM FOR TESTING AND MATERIALS 2000) com algumas adaptações.

As amostras de filmes foram cortadas em tiras retangulares ($3 \text{ cm} \times 9 \text{ cm}$) e colocadas com uma separação de garras inicial de 50 mm e velocidade de 1 mm/s . Foram realizadas 3 medições

para cada amostra.

A resistência à tração (RT) foi calculada a partir da Equação 1. A força máxima (F_m) do momento de ruptura dividida pela área da seção transversal do filme (A) (Equação 1)

$$RT = \left(\frac{F_m}{A} \right) \quad (1)$$

O modulo da elasticidade (MOE) foi calculado pela razão entre a resistência à tração (RT) e a deformação (ε) sofrida por cada filme. (Equação 2)

$$MOE = (RT/\varepsilon) \quad (2)$$

4.4.6 Propriedades ópticas

A propriedade de barreira a luz UV e a transparência dos filmes foram determinadas.

A transmissão de luz através dos filmes foi medida por meio da porcentagem de transmitância (%T) a 600 nm, segundo GUIMARÃES JUNIOR et al. (2015).

Uma pequena amostra de 1 cm x 3 cm de cada filme foi colocada em uma cubeta de quartzo e uma cubeta vazia foi utilizada como referência. A transparência dos filmes foi determinada pela Equação 3:

$$T_{600} = \log \% T / e \quad (3)$$

Em que T_{600} é a transparência, $\log \% T$ refere-se ao logaritmo da transmitância a 600 nm, obtida pelo espectrofotômetro e, por fim e é a espessura das amostras de filme obtida em nm. Essa análise foi realizada em triplicata.

A propriedade de barreira a luz UV foi medida por meio da porcentagem de transmitância (%T) a 280 nm segundo SHANKAR et al. (2018). Uma pequena amostra de 1 cm x 3 cm de cada filme foi colocada em uma cubeta de quartzo, uma cubeta contendo o filme de quitosana puro foi utilizada como referência, e assim a barreira de luz UV dos filmes foi determinada pela Equação 4

$$T_{280} = \log \% T / e \quad (4)$$

Em que T_{280} é a barreira da luz UV.

O aparelho utilizado foi o (UV-Vis) AJX – 3000 PC localizado no laboratório de química inorgânica da UFLA.

4.4.7 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas no Departamento de Química da UFLA, na Central de Análises e Prospecção Química (CAPQ).

O equipamento utilizado foi o ATR VARIAN 660 Pike Technologies, com fenda de diamante. Os espectros foram obtidos na faixa de 4400 a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . Foram analisados os filmes poliméricos preparados e a lignina kraft utilizada no preparo das micropartículas.

4.4.8 Umidade

A análise de umidade foi realizada para verificar a porcentagem de água existente nas amostras de filmes.

Os filmes foram pesados e colocados em estufa a 100°C por 24 h. Posteriormente foram colocados em dessecador até o resfriamento e, depois, pesados novamente. Em seguida, com a obtenção da massa inicial (m_i) e massa final (m_f), a umidade foi calculada pela Equação 5. O experimento foi realizado em triplicata com base na norma T412-om02.

$$\%U = (m_i - m_f) \div m_i \times 100 \quad (5)$$

4.4.9 Permeabilidade ao vapor de água

A análise de permeabilidade ao vapor de água permite verificar a quantidade de água que penetra no filme por unidade de área e por unidade de tempo.

Essa análise foi realizada com base na norma ASTM E 96-00 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS) com adaptações.

As amostras de filme foram colocadas em frascos de vidro de cor âmbar, preenchidos com cerca de 1/3 de sua capacidade com sílica. As tampas desses frascos continham uma abertura, onde foram colocadas as amostras de filmes (cortados em tamanho de 5 cm de diâmetro) e seladas com silicone.

Figura 6- Análise de PVA



Fonte: Do Autor

Os frascos, depois de fechados, foram colocados em dessecador contendo solução saturada de cloreto de sódio. Essa solução promove umidade relativa de 75%.

O dessecador foi deixado sob temperatura controlada de $30 \pm 0,5^\circ\text{C}$ por 7 dias e, uma vez ao dia, os frascos contendo as amostras de filme foram pesados e suas massas obtidas. O horário de pesagem foi o mesmo durante os 7 dias. O cálculo da taxa de permeabilidade (TPVA) foi obtido pela Equação 6.

$$TPVA = \left(\frac{w}{t}\right) \cdot \left(\frac{1}{A}\right) \quad (6)$$

Em que w é o ganho de massa (g) do filme; t é o tempo (h); A é a área (m^2). Sendo que a relação w/t foi calculada por regressão linear dos pontos experimentais de ganho de massa (g) do filme em função do tempo (h).

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi calculada utilizando o valor de (TPVA), que foi multiplicado pela espessura da amostra (e) e dividido pela diferença de pressão do vapor de água (ΔP) de acordo com a Equação 7:

$$PVA = \frac{TPVA \cdot e}{\Delta P} \quad (7)$$

4.4.10 Análise estatística

A análise estatística foi realizada por meio da análise de variância com Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC). Foi utilizado o teste de médias Scott-Knott, ao nível de 5% de probabilidade para análise estatística, no program Speed.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Aspecto visual dos filmes

Os filmes elaborados são finos e frágeis, apresentam transparência e aspecto homogêneo, a cor de cada filme varia com concentração de micropartícula adicionada, quanto maior a concentração de lignina mais escuros são os filmes, essa característica pode ser observada na imagem apresentada na Figura 7.

Figura 7- Filmes elaborados



Fonte: Do autor

5.2 Diâmetro médio das partículas de lignina

Durante o processo de obtenção da lignina kraft formam-se partículas de diferentes tamanhos. Os valores médios dos diâmetros das partículas são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2- Diâmetro médio partículas de lignina kraft

Tamanho de Partículas (μm)	Percentual (%)
>425	8,92
425	15,72
250	50,17

150	22,68
75	2,4

Fonte: Do Autor

Nota-se que aproximadamente 50% das partículas de lignina kraft tem diâmetro de 250 μm , e apenas 2,4% possuem diâmetro 75 μm .

A técnica de espalhamento dinâmico de luz foi utilizada para determinar o tamanho médio das micropartículas de lignina. A Figura 8 e a Tabela 3 apresentam a distribuição de tamanho das partículas preparadas.

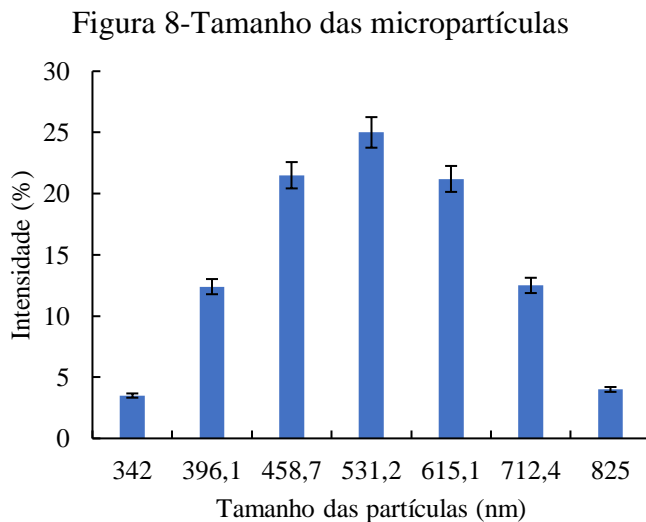


Tabela 3-Tamanho das micropartículas de lignina.

Tamanho das partículas (nm)	Intensidade (%)
342,0	3,5
396,1	12,4
458,7	21,5
531,2	25,0
615,1	21,2
712,4	12,5
825,0	4,0

Fonte: Do autor

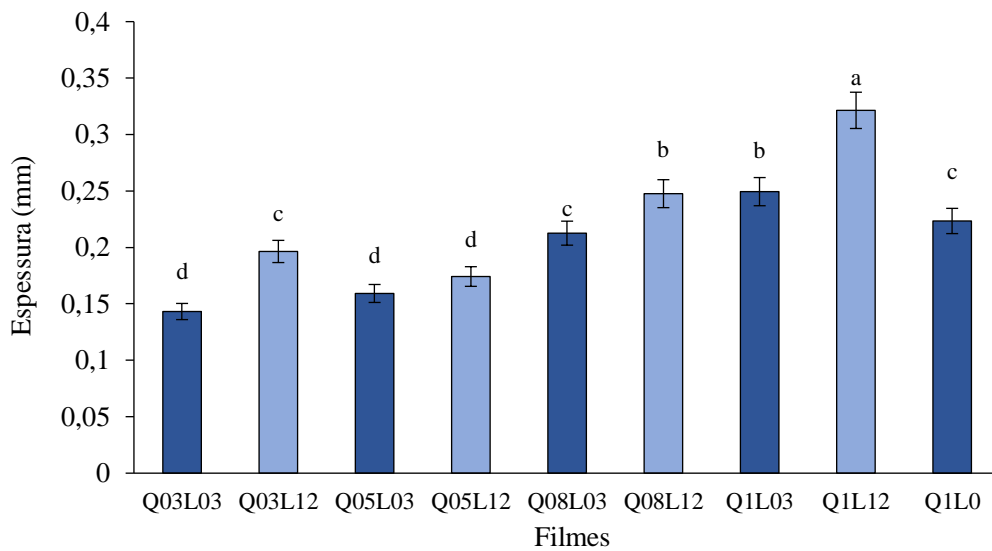
Cerca de 67,7% das partículas se encontram na faixa de tamanho de 458 a 615,1 nm, apenas 3,5% tem tamanho de 342 nm. A metodologia de obtenção de micropartículas de lignina kraft se mostrou efetiva, diminuindo o diâmetro das partículas em aproximadamente 500 vezes.

5.3 Espessura

A análise da espessura é de extrema importância, pois influencia as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes. Os valores médios para espessura dos filmes poliméricos são apresentados na Figura 9.

Observa-se que a espessura dos filmes que possuem mesma concentração de quitosana, aumenta com o aumento da concentração da micropartícula de lignina, que nesse caso age como um material de reforço (JAGANNATHA; MANIVANNAN; LAKSHMANAN; SITHIQUE, 2018).

Figura 9- Espessura dos filmes de quitosana e micropartículas de lignina kraft



Fonte: Do Autor

Médias seguidas de uma mesma letra na mesma coluna são estatisticamente iguais pelo teste de Scott-knott a 95% de probabilidade

O filme Q1L12 apresenta a maior espessura, isso porque ele possui a maior concentração de micropartícula de lignina e de quitosana, sendo esse o filme com valor mais significativo a ($p < 0,05$) comparado ao valor encontrado para o filme de quitosana puro (RAI; DUTTA; MEHROTRA, 2017).

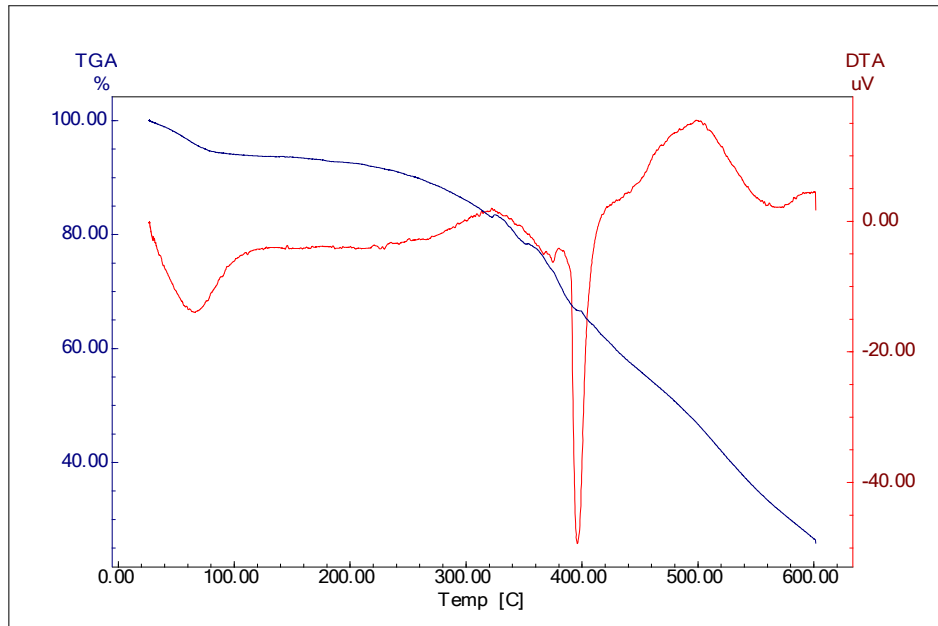
5.4 Análise Termogravimétrica (TGA e DTA)

A estabilidade térmica dos filmes poliméricos e da lignina kraft foram testadas usando análise termogravimétrica (TGA). Os resultados são mostrados nas Figuras 10, 11 e 12. As curvas de TGA retratam o percentual da perda de massa das amostras devido à degradação térmica. Já as curvas DTA mostram a temperatura máxima de decomposição em cada fase da degradação térmica.

A Figura 10 mostra a curva termogravimétrica da lignina kraft. Dentre os componentes da madeira a lignina é a que apresenta maior estabilidade térmica, quando comparada com a celulose e hemicelulose (SANTOS et al, 2011). Essa maior estabilidade, se dá devido a sua composição, que é baseada em macromoléculas tridimensionais, amorfas e ramificadas, sendo assim, uma

maior quantidade de energia é necessária para degradá-la (PEREIRA et al, 2013).

Figura 10 - Estabilidade térmica da lignina kraft



Fonte: Do Autor

A degradação da lignina pode ser dividida em 4 etapas, a etapa inicial da perda de massa ocorreu entre 50°C e 100°C quando a amostra começa a perder água e alguns compostos voláteis.

A segunda etapa ocorre em torno de 180-350°C com a degradação de substâncias de baixa massa molar que acabam sendo convertidas em gases (como o monóxido e dióxido de carbono) essa degradação é causada devido à quebra de grupos funcionais carboxila (COOH) e cetona (C=O).

O terceiro estágio ocorre em uma ampla faixa de temperaturas entre 350 e 500 °C, nesse estágio ocorre a decomposição da lignina, que é caracterizada pela ruptura das ligações entre unidades de fenilpropânicas e resultam na perda de fenóis monoméricos (WATKINS et al., 2015).

Por fim o quarto estágio ocorre nas temperaturas acima de 500°C, o processo está associado a decomposição dos anéis aromáticos (BREBU; VASILE, 2010).

Na Figura 11 está mostrada a curva termogravimétrica obtida para os filmes Q1L03, Q1L12, Q1L0, enquanto a Figura 12 mostra a curva termogravimétrica obtida para os filmes Q03L03, Q03L12 e Q1L0.

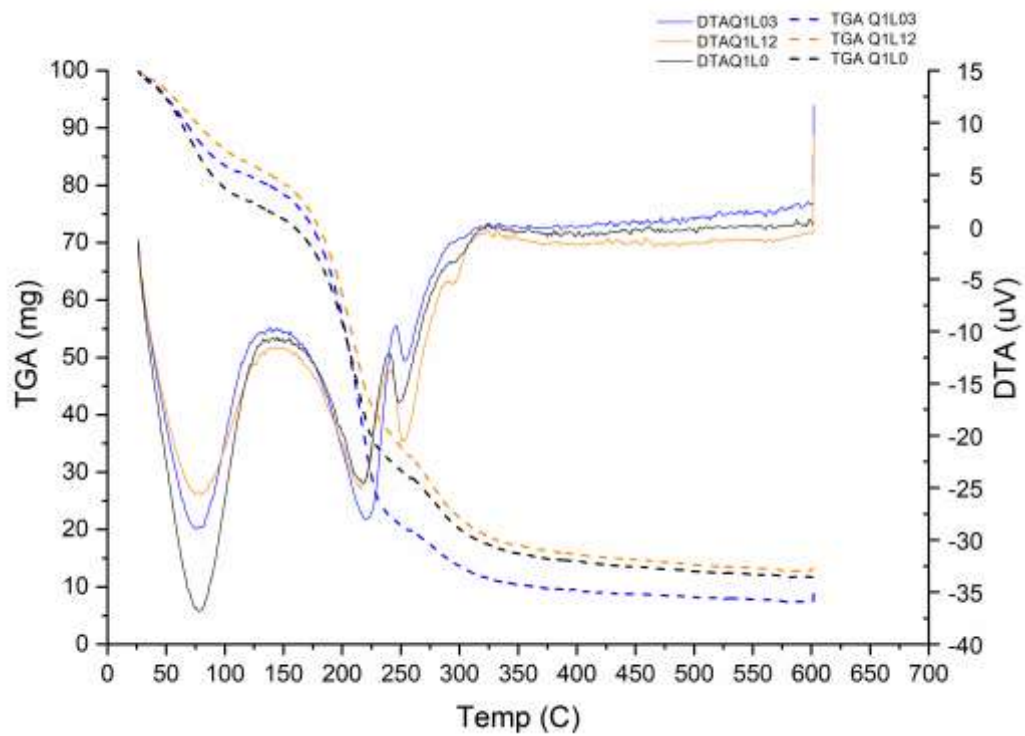
A perda de massa inicial dos filmes começa em aproximadamente 50°C, esse estágio está relacionado à perda de água.

Pode-se observar uma grande perda de massa nos filmes aproximadamente em 75°C que

se deve ao resíduo do ácido acético, esse resíduo diminuiu a estabilidade térmica e acelera a degradação (YANG et al.,2016).

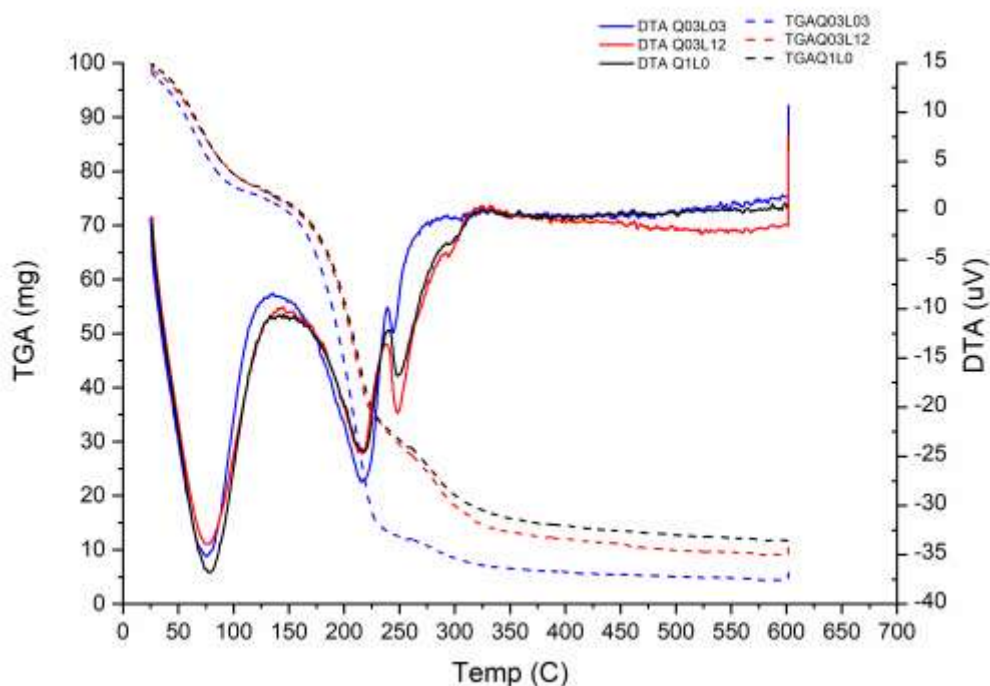
A perda de massa que ocorre entre 200 até 300° está relacionada a degradação e desacetilação da quitosana ocorrendo a decomposição de unidades de amino e das macromoléculas (FIORI et al.,2014).

Figura 11- Estabilidade térmica dos filmes Q1L03, Q1L12 e Q1L0



Fonte: Do Autor

Figura 12- Estabilidade térmica filmes Q03L03, Q03L12 e Q1L0



Fonte: Do Autor

Como pode ser observado na Tabela 4, os filmes apresentam perfis de degradação muito parecidos.

Tabela 4-Temperatura máxima de degradação e % de resíduos

Filme	Temperatura máxima de degradação (°C)	Resíduo (%)
Q03L03	73,3	4,4
Q03L12	75,1	9,0
Q1L03	76,3	7,4
Q1L12	79,3	12,8
Q1L0	78,2	11,8

Fonte: Do autor

Ao analisar a Tabela 4, nota-se que os filmes com as maiores concentrações de micropartículas de lignina apresentam massa residual maior (GORDOBIL et al., 2014).

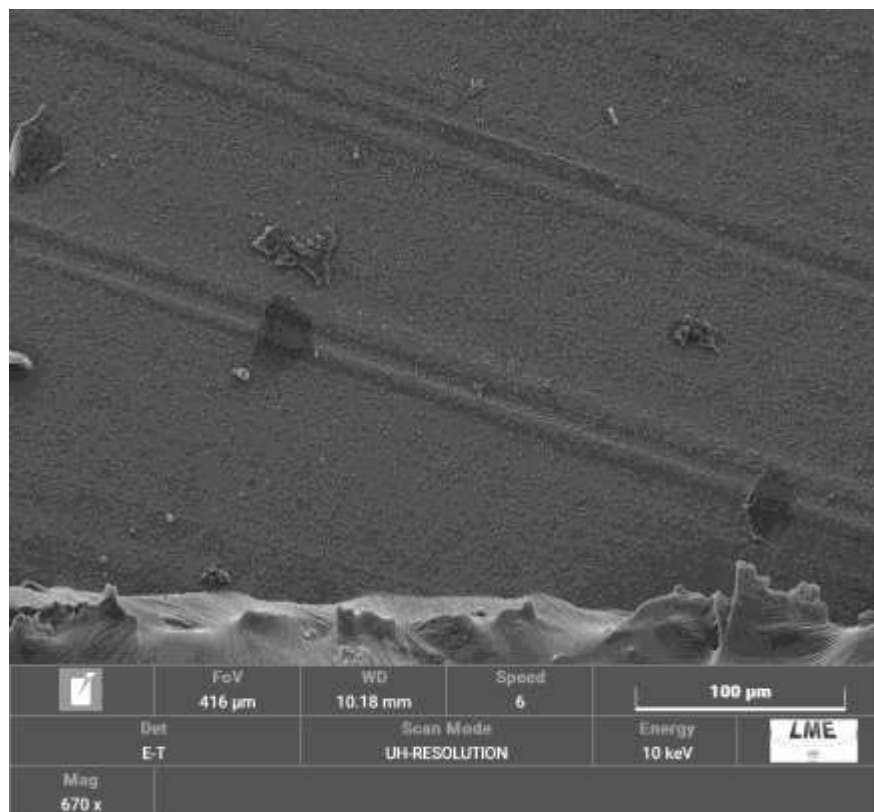
Observa-se que de fato a adição de lignina influencia na estabilidade térmica. A TGA e a DTA permitiram obter informações sobre a estabilidade térmica, que foi de aproximadamente 250°C para os filmes.

5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Por meio da microscopia eletrônica de varredura é possível analisar a morfologia dos filmes na sua superfície, se eles apresentam uma estrutura homogênea ou algum tipo de rupturas e de falha. As Figuras 13, 14, 15, 16 e 17 mostram a superfície dos filmes poliméricos.

O filme de quitosana puro possui uma superfície relativamente lisa e uniforme, podem ser observadas algumas imperfeições, que correspondem a partículas de quitosana não solubilizada, ou por partículas de poeira (SOFIA et al.,2016).

Figura 13- Micrografia por MEV do filme Q1L0, superfície com ampliação de 2000x



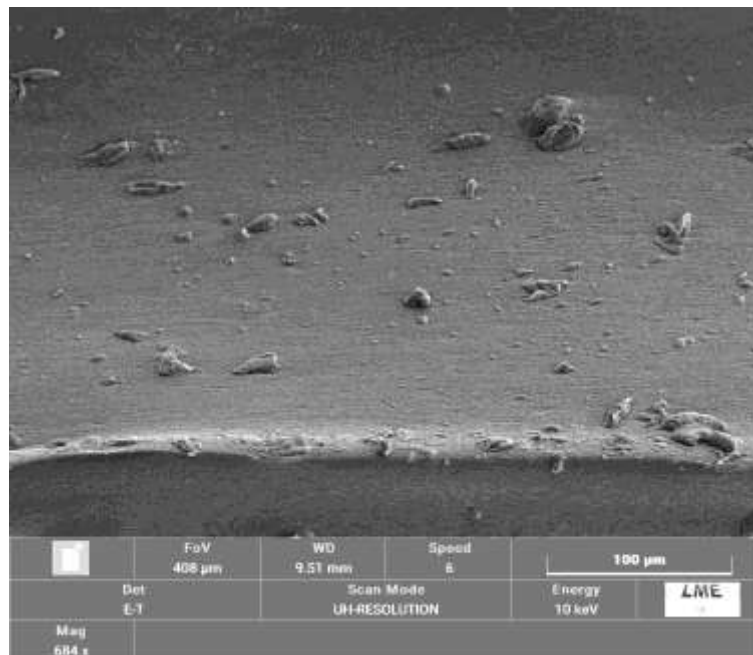
Fonte: Do autor

Figura 14- Micrografia por MEV do filme Q03L03, superfície com ampliação de 2000 x



Fonte: Do Autor

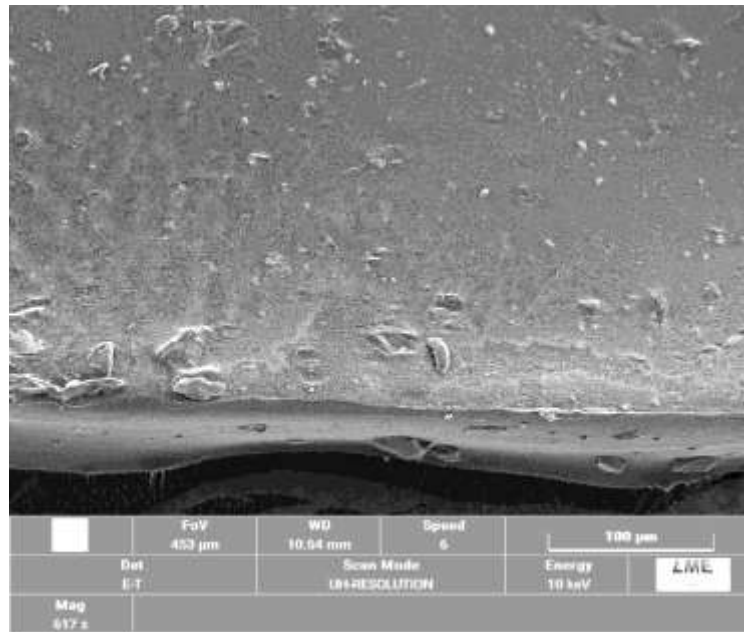
Figura 15- Micrografia por MEV do filme Q03L12, superfície com ampliação de 2000x



Fonte: Do Autor

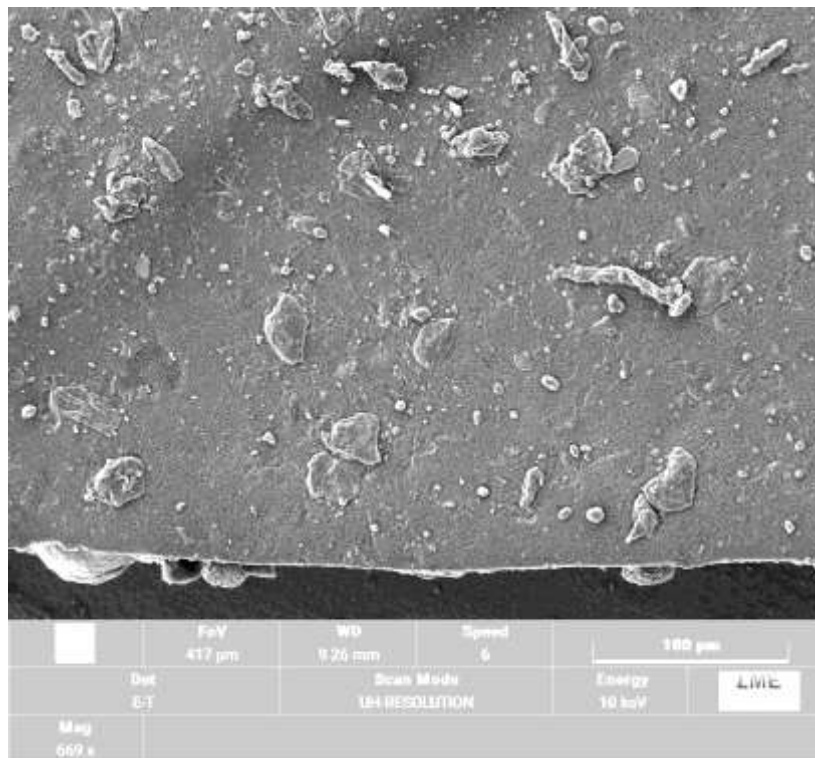
Os filmes Q03L03 e Q03L12 são os filmes com as menores concentrações de quitosana e micropartículas, ao compará-los com o filme Q1L0, nota-se que eles possuem uma superfície mais lisa e homogênea, é possível notar também que os aglomerados presentes na superfície dos filmes são mais evidentes à medida que a concentração de micropartículas de lignina aumenta.

Figura 16- Micrografia por MEV do filme Q05L03, superfície com ampliação de 2000 x



Fonte: Do Autor

Figura 17- Micrografia por MEV do filme Q05L12, ampliação de 2000X



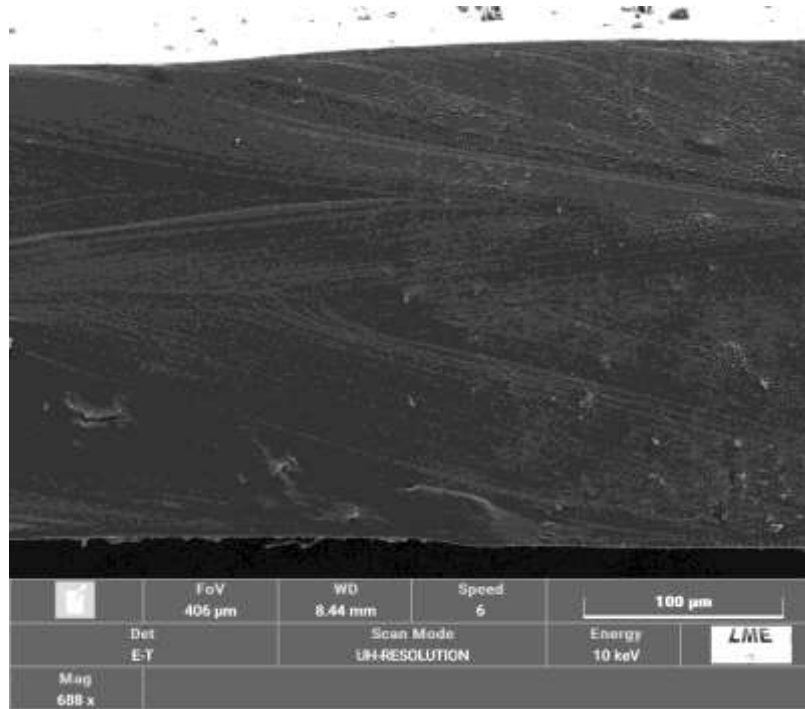
Fonte: Do Autor

Ao comparar a superfície dos filmes Q05L03, Q05L12 e Q03L03, Q03L12 nota-se que os aglomerados são observados com o aumento da concentração de micropartículas de lignina e de

quitosana (YANG et al.,2016)

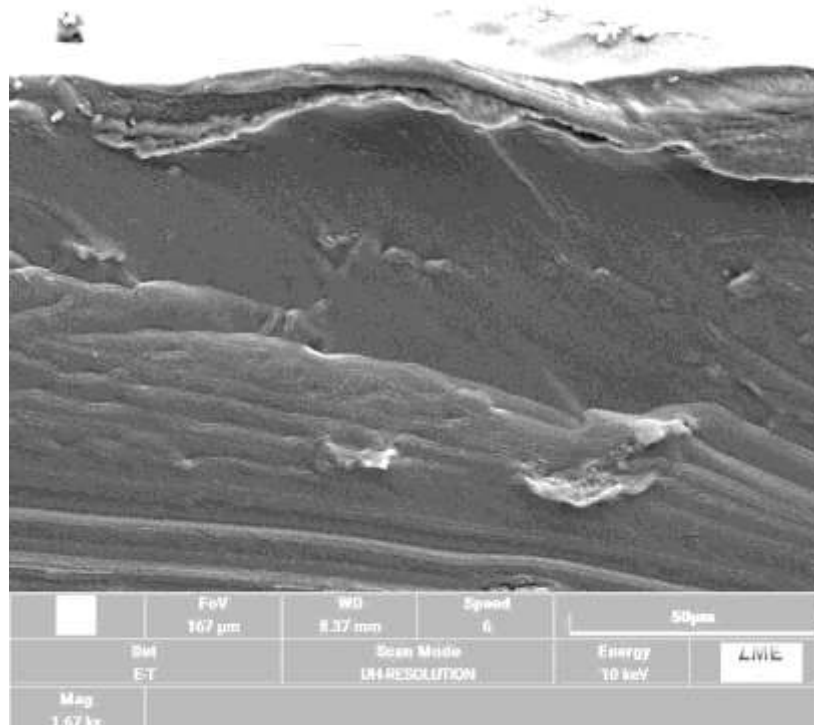
As Figuras 18, 19 e 20 são micrografias transversais dos filmes poliméricos.

Figura 18 - Micrografia transversal do filme Q1L03, superfície com ampliação de 2.000 x



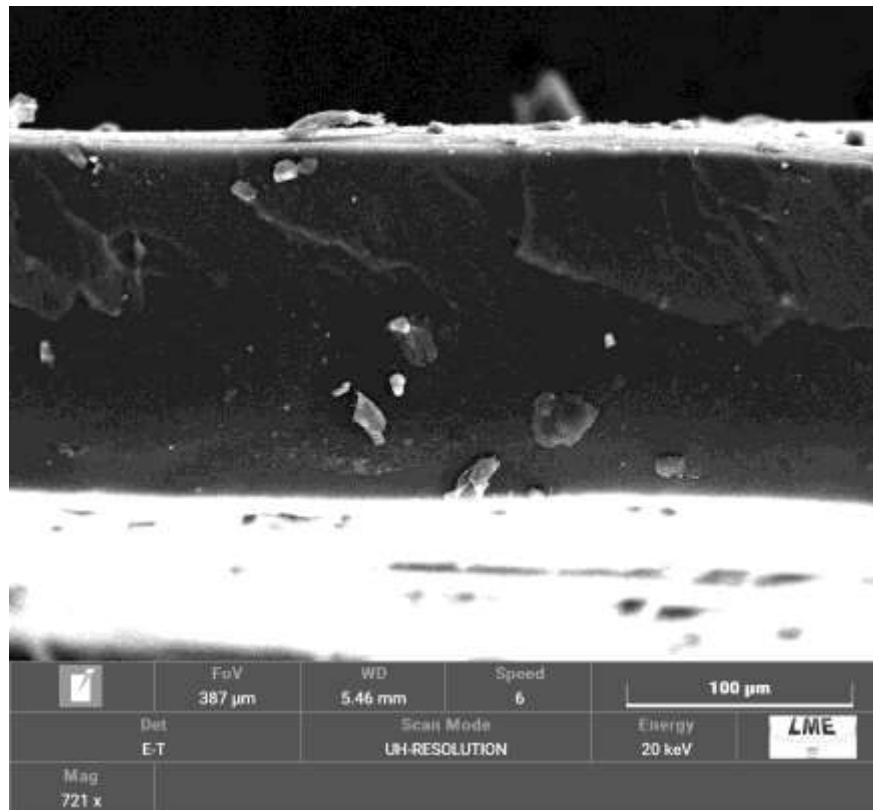
Fonte: Do Autor

Figura 19- Micrografia transversal do filme Q1L03, ampliação de 5000 X



Fonte: Do Autor

Figura 20- Micrografia transversal do filme Q05L12, superfície com ampliação de 2000x



Fonte: Do Autor

As micrografias transversais dos filmes poliméricos mostram ausência da separação de fases, inexistência de bolhas e fissuras, as imagens também mostraram que os filmes são compactos e possuem poucas imperfeições.

Todas essas características citadas são benéficas para o filme, pois correspondem a uma boa microestrutura, sendo a presença dessas características fundamentais nas propriedades mecânicas e nas propriedades de barreira do filme (GUIMARÃES JUNIOR ET AL. 2015).

5.6 Ensaio mecânico

As Figuras 21 e 22 mostram os resultados dos testes mecânicos realizados em amostras dos filmes poliméricos Q05L03, Q05L12, Q08L03, Q08L12, Q1L03, Q1L12 e Q1L0 a fim de verificar a influência da adição de micropartículas de lignina. Os filmes Q03L03 e Q03L12 não foram testados por serem extremamente frágeis.

A resistência à tração é a medida da força máxima de um filme para resistir à tensão aplicada, representa a capacidade de um filme se esticar. De forma geral é possível observar que a resistência a tração (RT) dos filmes está relacionada a concentração de quitosana e de

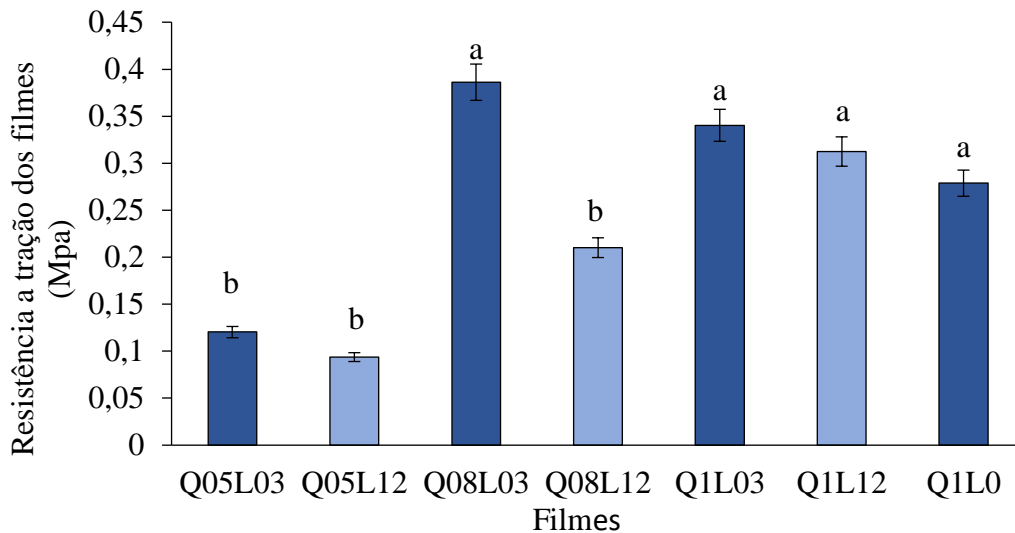
micropartículas de lignina.

O filme Q1L0 (sem adição de micropartículas de lignina) apresenta boa resistência a tração, mas ao compara-lo com os filmes Q1L03 e Q1L12 (filmes que também possuem 1g de quitosana igual ao filme Q1L0) fica evidente que as micropartículas de lignina elevam o valor da resistência a tração. Os filmes Q08L03 e Q08L12 (que possuem micropartículas de lignina) também possuem resistência maior do que o filme de quitosana.

Segundo a análise estatística do teste Scott- Knott os filmes que apresentaram os melhores resultados do teste de resistência a tração foram respectivamente Q08L03, Q08L12 e Q1L03. Enquanto que o filme Q1L0 não apresentou um bom resultado no teste, justamente por não possuir a adição de micropartículas de lignina.

Os filmes Q05L03 e Q05L12 também apresentaram resultados ruins pelo teste estatístico, isso porque esses filmes possuem espessuras muito finas e são frágeis, nota-se então que de fato a adição de micropartículas e o aumento da concentração de quitosana influencia na resistência a tração dos filmes.

Figura 21- Resistencia a tração dos filmes



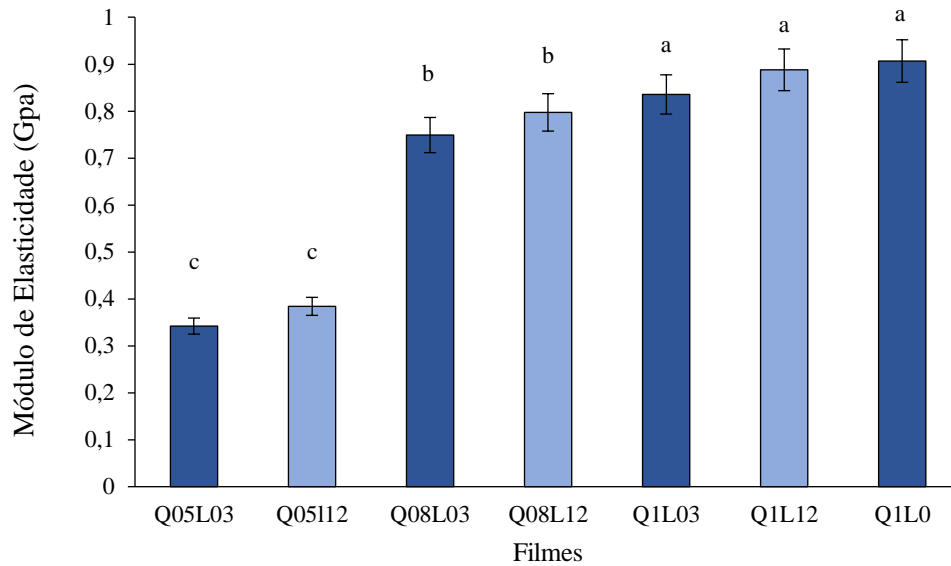
Fonte: Do Autor

Médias seguidas de uma mesma letra na mesma coluna são estatisticamente iguais pelo teste de Scott-knott a 95% de probabilidade

O módulo da elasticidade é a razão entre a tração e a deformação, sendo nesse caso a deformação totalmente reversível e proporcional a tensão, e está ligado diretamente as forças das interações intermoleculares.

Figura 22- Módulo de elasticidade dos filmes

Fonte: Do Autor



Médias seguidas de uma mesma letra na mesma coluna são estatisticamente iguais pelo teste de Scott-knott a 95% de probabilidade

Quanto maior for o módulo de elasticidade, mais rígido é o material, ou seja, menor será a deformação elástica.

Nos filmes poliméricos Q05L03, Q05L12, Q08L03, Q08L12, Q1L03, Q1L12 e Q1L0 o módulo de elasticidade aumenta à medida que a concentração de quitosana e a concentração de micropartículas de lignina aumenta, isso significa um aumento da rigidez do filme, a micropartícula portanto, pode aumentar rigidez do material ao qual é incorporada. Os filmes Q1L03, Q1L12 e Q1L0 apresentaram os melhores resultados para análise estatística do teste Scott-Knott ($p < 0,05$).

O aumento da resistência a tração e do módulo de elasticidade em alguns filmes acontece devido a presença de ligações de hidrogênio entre as micropartículas e a matriz de quitosana. Enquanto que a redução da resistência a tração e do módulo de elasticidade nos filmes com maiores concentrações de micropartículas, pode ser interpretada pela incompatibilidade da lignina com a quitosana, que ocorre caso o processo de homogeneização que elas passaram não tenha sido eficiente, e também pela presença de aglomerados de micropartículas de lignina no filme, que agem como concentradores de tensão (RAI; DUTTA; MEHROTRA, 2017) (ROMHÁNYI; KUN; PUKÁNSZKY, 2018) (CAI et al., 2009).

5.7 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas são fundamentais para definir a aplicação dos filmes elaborados, certos revestimentos precisam de transparência, enquanto outros precisam barrar a luz UV.

A transparência foi avaliada no comprimento de onda de 600 nm. A Figura 23 e Tabela 5 apresentam os valores de transmissão de luz em comprimentos de onda a 600 nm, para os filmes poliméricos. Observa-se que quanto menor a concentração de quitosana e de micropartículas de lignina no filme mais transparentes eles são, os filmes com alta transparência possuem os maiores valores de transmitância, isso significa então que pouca luz foi absorvida pelo filme. Esse é o caso do filme Q03L03 o filme que apresenta maior transparência.

O filme de Q1L0 é um filme com características de boa transparência, mesmo sem possuir adição de micropartículas de lignina, ele não é o filme mais transparente, quando comparado aos demais, isso acontece por este ser um filme com alta espessura e pelo fato da quitosana não ter se solubilizado por completo na solução filmogênica.

Figura 23- Transmitância óptica dos filmes a 600 nm

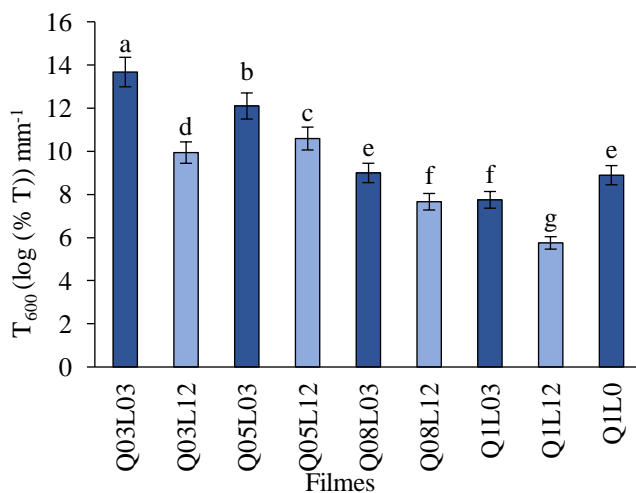


Tabela 5- Transparência dos filmes

Filme	Espessura (mm)	T ₆₀₀ (mm ⁻¹)
Q03L03	0,1592	13,67
Q03L12	0,1742	9,93
Q05L03	0,2494	12,09
Q05L12	0,3214	10,58
Q08L03	0,1432	8,99
Q08L12	0,1964	7,66
Q1L03	0,2126	7,74
Q1L12	0,2476	5,75
Q1L0	0,2234	8,89

Fonte: Do Autor

Nota-se também que a transparência do filme cai consideravelmente com o aumento da concentração de micropartículas de lignina. Esse fenômeno acontece porque a luz é absorvida pelos aglomerados que as micropartículas formam na matriz do filme, como certa porcentagem de luz foi absorvida, a transmitância diminui (GUIMARÃES Jr et al., 2015), sendo esse o caso filme Q1L12.

A transmitância de luz a 280 nm é uma medida da propriedade da barreira da luz UV. É possível observar por meio da Figura 24 e Tabela 6 que a transmitância diminuiu significativamente após a incorporação das micropartículas de lignina. Este resultado significa então que os filmes poliméricos possuem uma excelente propriedade de barreira da luz UV.

Nota-se que quanto maior a concentração de micropartículas nos filmes poliméricos menor é a transmitância, logo o filme absorve bem no comprimento de onda na região do UV (280 nm). Esse fato acontece porque os grupos aromáticos e os grupos carbonila conjugados presentes nas macromoléculas de lignina absorvem na região do UV (SHANKAR; RHIM; WON, 2018).

O filme Q1L12 é o filme com maior concentração de micropartículas de lignina, e apresenta a maior capacidade de barreira a luz UV, enquanto o filme Q03L03 que apresenta a menor concentração, sendo então o filme com menor capacidade de barrar a luz UV. Isso sugere que de fato as micropartículas de lignina possuem propriedade de barreira da luz UV.

Figura 24- Transmitância óptica dos filmes a 280 nm

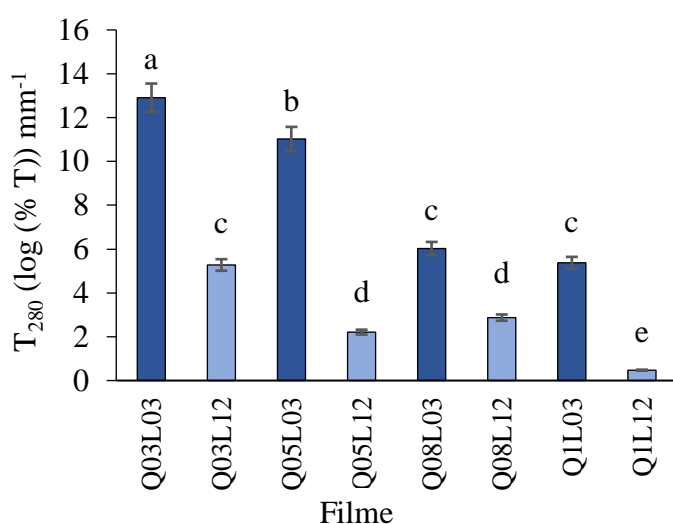


Tabela 6- Barreira a luz UV

Filme	Espessura (mm)	T ₂₈₀ (mm ⁻¹)
Q03L03	0,15	12,9
Q03L12	0,17	5,27
Q05L03	0,24	11,02
Q05L12	0,32	2,2
Q08L03	0,14	6,02
Q08L12	0,19	2,87
Q1L03	0,21	5,37
Q1L12	0,24	0,47

Fonte: Do autor

5.8 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

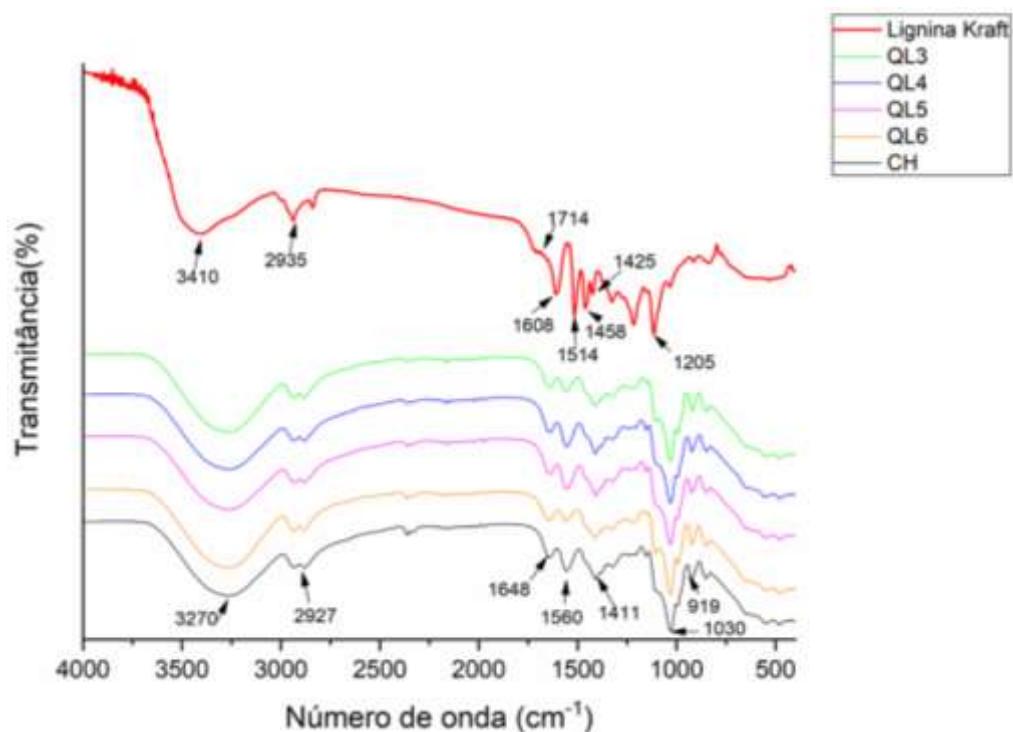
O FTIR foi empregado para investigar a interação entre quitosana e a lignina. A Figura 25 apresenta os espectros FTIR dos filmes poliméricos: Q1L0, Q1L03, Q1L12, Q03L03, Q03L12, e também da lignina kraft utilizada na elaboração das micropartículas.

A partir da análise do espectro de FTIR pode-se observar mudanças que ocorrem nos filmes poliméricos quando comparados ao espectro da lignina kraft.

No espectro da Lignina Kraft a banda em 3410 cm⁻¹ é referente ao estiramento da ligação

OH atribuída a presença de grupos hidroxila em estruturas aromáticas e alifáticas (ROY et al., 2021). A banda em 2935 cm^{-1} indica o alongamento de grupos metil, a banda em 1714 cm^{-1} indica a presença de grupos C=O aromáticos. As bandas presentes no espectro da lignina em 1608, 1514, 1425 e 1458 cm^{-1} correspondem a vibração do anel aromático do fenilpropano (RAI; DUTTA; MEHROTRA,2017). A banda em 1205 cm^{-1} é referente ao alongamento de ligações éter (ROY et al., 2021).

Figura 25- Espectros de FTIR da lignina kraft e dos filmes



Fonte: Do Autor

Nos espectros referentes aos filmes poliméricos observa-se uma banda larga em 3270 cm^{-1} , que corresponde à vibração do grupo OH e NH. Em geral o NH apresenta uma banda mais finas enquanto que o OH mais larga (KHAN et al., 2012). Porém, devido as ligações de hidrogênio, a banda de NH e de OH se sobrepõe, ficando bastante larga (CAI; KIM, 2008) (SCHWANNINGER et al., 2004). A banda que aparece em 2927 cm^{-1} é relacionada à vibração do estiramento C-H. A

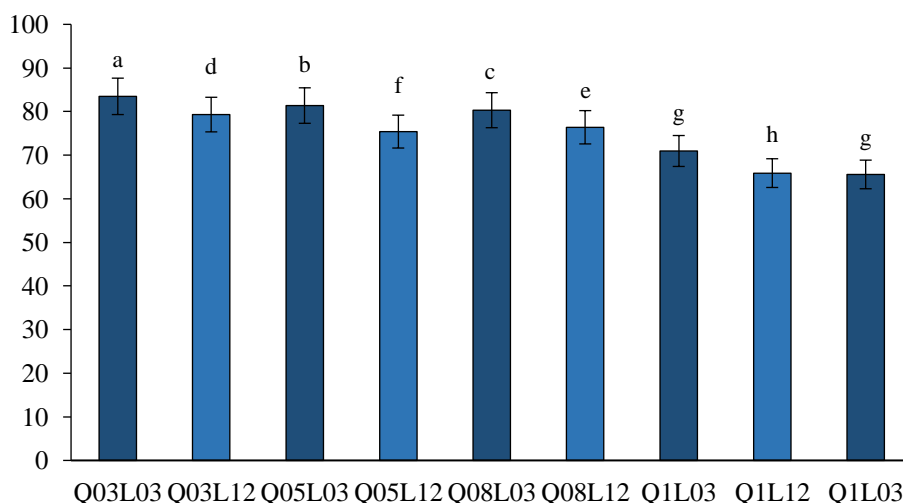
banda na região de 1030 cm^{-1} é referente à vibração da deformação axial da ligação C-O (LIU et al.,2016).

As bandas observadas em 1648 , 1560 e 1411 cm^{-1} , são atribuídas as fortes vibrações da amida-I, amida-II e amida-III, respectivamente, a banda em torno de 919 cm^{-1} é referente ao anel de piranose, sendo estas bandas características das moléculas de quitosana (KHAN et al., 2012) (WANG et al., 2005) (CROUVISIER-URION et al.,2019).

5.9 Umidade

A Figura 26 retrata o percentual de umidade dos filmes poliméricos em diferentes concentrações de quitosana e micropartículas de lignina e a influência desses componentes sobre os filmes.

Figura 26- Umidade dos filmes poliméricos



Fonte: Do Autor

Médias seguidas de uma mesma letra na mesma coluna são estatisticamente iguais pelo teste de Scott-knott a 95% de probabilidade.

É possível observar de forma clara que a umidade está diminuindo à medida que as concentrações de quitosana e micropartículas está aumentando, isso acontece devido a estrutura da lignina possuir diversos grupos aromáticos que repelem a água, uma vez que a água é uma molécula polar e a lignina apolar, as micropartículas de lignina formam ligações de hidrogênio com a quitosana, fato esse que também contribui para a queda de umidade nos filmes.

A umidade também está relacionada a espessura dos filmes, à medida que a umidade dos filmes diminui a espessura aumenta (RAI; DUTTA; MEHROTRA, 2017).

5.10 Permeabilidade ao vapor de água

Uma das propriedades mais estudadas em filmes poliméricos é a permeabilidade ao vapor de água (PVA). Essa propriedade indica a capacidade de barreira ao vapor de água dos filmes. Se os resultados dessa análise são baixos, significa que menos vapor de água permeia através do filme, isso indica então que o filme possui uma boa barreira ao vapor de água.

Os valores da permeabilidade ao vapor de água (PVA), para os filmes poliméricos, são apresentados na Tabela 7.

Os resultados mostraram que os valores de PVA dos filmes diminuíram com o aumento da concentração de micropartículas de lignina, o menor valor de PVA é para o filme Q1L12, o filme em questão apresenta a maior concentração de quitosana e de micropartículas de lignina, logo esse filme apresenta o menor valor permeabilidade, uma vez que a lignina é uma molécula hidrofóbica.

Outro ponto importante a se considerar é o tipo de interação intermolecular apresentada entre as moléculas de lignina e quitosana, uma rede contínua de ligações de hidrogênio é formada, o que acaba deixando a difusão da água pelos filmes mais difícil (SOUZA; MONTE; PINTO, 2013).

Era de se esperar que quanto menor a espessura do filme, maior seria o valor de PVA, mas ao analisar os resultados nota-se que os filmes Q03L03 e Q03L12 não seguem essa tendência. Isso acontece porque esses filmes apresentam as menores concentrações de quitosana e de micropartículas de lignina, sendo assim as mesmas se solubilizaram bem na solução filmogênica e formaram ligações de hidrogênio efetivas, que reduzem a difusão do vapor de água (KAUSHIK; SINGH; VERMA, 2010).

Os filmes Q03L12, Q05L12 e Q1L12 não apresentam diferença estatística quando comparados com o filme de quitosana puro, enquanto que os filmes Q03L03, Q05L03, Q08L03, Q08L12, Q1L03 apresentaram os valores mais significativos para análise estatística do teste Scott-Knott ($p < 0,05$) comparado ao valor encontrado para o filme de quitosana.

Tabela 7- Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes poliméricos

Filme	PVA g.mm/kPa-1.dia.m²
Q03L03	6,2958 ± 2,05 a
Q03L12	5,4022 ± 0,29 b
Q05L03	9,6975 ± 2,64 a

Q05L12	5,4204 ± 0,73 b
Q08L03	8,1349 ± 0,59 a
Q08L12	7,8506 ± 0,32 a
Q1L03	5,3287 ± 0,32 a
Q1L12	3,744 ± 0,13 b
Q1L0	7,4221 ± 0,31 b

Fonte: Do Autor

Médias seguidas de uma mesma letra na mesma coluna são estatisticamente iguais pelo teste de Scott-knott a 95% de probabilidade. Os valores após ± são os desvios padrões.

5.11 Revestimento das sementes

As sementes revestidas foram armazenadas em local seco e escuro por 5 meses e mantiveram os aspectos visuais conservados, esse resultado pode ser observado na Figura 27. Algumas sementes apresentaram enrugamento e rachaduras, como pode ser observado na Figura 28.

Figura 27- Sementes revestidas e armazenadas por 5 meses.



Fonte: Do autor.

Figura 28- A) Sementes revestidas enrugadas. B) Sementes revestidas rachadas.



Fonte: Do autor.

O enrugamento ocorreu devido a umidade dos filmes, enquanto que as rachaduras são causadas por danos mecânicos.

Nota-se pela tabela 8 que 13,33 % das sementes apresentaram algum tipo de problema após o armazenamento, cerca de 86,66% estavam visualmente iguais a quando foram revestidas.

Tabela 8- Análise visual sementes

Sementes	Quantidade
Sem defeitos	273
Rachadas	22
Enrugadas	20
Total	315

Fonte: Do Autor

6- CONCLUSÃO

A lignina e a quitosana constituem matéria prima renovável, biodegradável e de fácil obtenção, uma vez que são obtidas como coprodutos da indústria de papel e celulose e da indústria da pesca, respectivamente. Esses materiais têm propriedades antioxidantes e antimicrobiana já comprovadas e grande potencial de aplicação nas mais diferentes áreas.

Nesse trabalho, partículas de lignina kraft de tamanho médio de 500 nm foram obtidas de forma eficiente, simples e barata. Essas partículas foram utilizadas na preparação de filmes compósitos, juntamente com quitosana e tiveram influência em algumas propriedades desses filmes.

Os filmes compósitos apresentaram ligeira melhora das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira da luz UV com o aumento da concentração de micropartículas de lignina kraft. A morfologia dos filmes é homogênea e uniforme, indicando que as micropartículas de lignina se encontram bem distribuídas na matriz.

Sendo assim, esse estudo mostrou que a lignina kraft, atualmente queimada para geração de energia nas indústrias de papel e celulose, tem aplicação relacionada à preparação de filmes compósitos com matriz de quitosana.

Em estudos preliminares, baseados no revestimento de sementes de soja com os filmes de quitosana e micropartículas de lignina, as sementes revestidas apresentaram boa aparência visual, sem manchas ou doenças aparentes, mesmo após 5 meses de armazenamento. Assim, é de se esperar que esses filmes tenham grande potencial para serem utilizados como revestimento de sementes, porém, estudos mais conclusivos devem ser conduzidos.

REFERÊNCIAS

- ALI, A; AHMED, S. A review on chitosan and its nanocomposites in drug delivery. **International journal of biological macromolecules**, v. 109, p. 273-286, 2018.
- AL-KAABI, Z.; PRADHAN, R.; THEVATHASAN, N.; ARKU, P.; GORDON, A.; DUTTA, A. Beneficiation of renewable industrial wastes from paper and pulp processing. **AIMS Energy**, 6(5), 880–907, 2018.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard test method for water vapor transmission of material – E96- 00, Annual book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, 1996.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS -ASTM. Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, Method D882-00, Philadelphia, 2000.
- ANTUNES, L.B; GONÇALVES, S.S; SILVEIRA, M. F. A; SOUZA, A. R. M; CARVALHO, D.M. Efeito Do Glicerol Nas Propriedades Mecânicas De Filmes A Base De Quitosana. **DESAFIOS-Revista Interdisciplinar Da Universidade Federal Do Tocantins**, v. 6, n. Especial, p. 110-117, 2019.
- ARAUJO, D. J. C.; MACHADO, A. V.; VILARINHO, M. Availability and Suitability of Agroindustrial Residues as Feedstock for Cellulose-Based Materials: Brazil Case Study. **Waste and Biomass Valorization**, 10, n. 10, p. 2863-2878, Oct 2019.
- BAKSHI, P. S; SELVAKUMAR, D; KADIRVELU. N; KUMAR, N. S. Chitosan as an environment friendly biomaterial – a review on recent modifications and applications, **International Journal of Biological Macromolecules**, V. 150, p.1072-1083,2020.
- BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. SECRETARIA DE DEFESA AGROPECUÁRIA. **Regras para análise de sementes**. 2009.
- BREBU, M; VASILE, C. Thermal degradation of lignin—a review. **Cellulose Chemistry & Technology**, v. 44, n. 9, p. 353, 2010.
- CAI, X; TONG, H; SHEN, X; CHEN, W; YAN, J; HU, J. Preparation and characterization of homogeneous chitosan–polylactic acid/hydroxyapatite nanocomposite for bone tissue engineering and evaluation of its mechanical properties. **Acta biomaterialia**, 5(7), 2693-2703, 2009.
- CAI, Z; KIM, J. Characterization and electromechanical performance of cellulose–chitosan blend electro-active paper. **Smart Materials and Structures**, 17(3), 035028, 2008.
- CARVALHO, A.M.X.; MENDES, F.Q.; MENDES, F.Q.; TAVARES, L.F. SPEED Stat: a free, intuitive, and minimalist spreadsheet program for statistical analyses of experiments. *Crop Breeding and Applied Biotechnology*, 20(3): e327420312, 2020. <http://dx.doi.org/10.1590/1984-70332020v20n3s46>
- CONNER, C. G.; VELEVA, A. N.; PAUNOV, V. N.; STOYANOV, S. D. Scalable Formation of Concentrated Monodisperse Lignin Nanoparticles by Recirculation-Enhanced Flash Nanoprecipitation. **Particle & Particle Systems Characterization**, 37, n. 7, Jul 2020.
- CROUVISIER-URION, K; LAGORCE-TACHON, A; LAUQUIN, C; WINCKLER, P; TONGDEESOONTORN, W; DOMENEK, S; DEBEAUFORT, F; KARBOWIAK, T. Impact of the

homogenization process on the structure and antioxidant properties of chitosan-lignin composite films. **Food chemistry**, v. 236, p. 120-126, 2017.

CZAIKOSKI, A.; GOMES, A.; KAUFMANN, K. C.; LISZBINSKI, R. B. et al. Lignin derivatives stabilizing oil-in-water emulsions: Technological aspects, interfacial rheology and cytotoxicity. **Industrial Crops and Products**, 154, Oct 2020.

DAI, L. L.; ZENG, Z. H.; YANG, Q.; YANG, S. et al. Synthesis of iron nanoparticles-based hydrochar catalyst for ex-situ catalytic microwave-assisted pyrolysis of lignocellulosic biomass to renewable phenols. **Fuel**, 279, Nov 2020.

DA SILVA FILHO, J. N. F., DA SILVA, L. R., NUNES, G. S., DA SILVA, R. D. R., DE ALMEIDA, E. S., DE BARROS BATISTA, J & DE LIMA BATISTA, A. C. Estudo do revestimento polimérico de quitosana x tempo de armazenamento de sementes de girassol orgânicas (*Helianthus Annus L.*). **Brazilian Journal of Development**, 7(1), 5908-5918, 2021.

DEL BUONO, D; LUZI, F; PUGLIA, D. Lignin Nanoparticles: A Promising Tool to Improve Maize Physiological, Biochemical, and Chemical Traits. **Nanomaterials**, v. 11, n. 4, p. 846, 2021.

DIAS, R. M.; NETTO, G. C. A.; PETRIN, L. C. G.; PELAQUIM, F. P. et al. Aqueous two-phase system formed by alkanolammonium-based Protic Ionic Liquids and acetone: Experimental data, thermodynamic modeling, and Kraft lignin partition. **Separation and Purification Technology**, 250, Nov 2020.

DONAR, Y. O.; BILGE, S.; SINAG, A. Utilisation of lignin as a model biomass component for preparing a highly active photocatalyst under UV and visible light. **Materials Science in Semiconductor Processing**, 118, Nov 2020.

DUSSAN, K., DOOLEY, S., & MONAGHAN, R. F. A model of the chemical composition and pyrolysis kinetics of lignin. **Proceedings of the combustion institute**, v.37(3), p.2697-2704. 2019.

ENGEL, J. B.; MAC GINITY, M.; LUCHESE, C. L.; TESSARO, I. C. et al. Reuse of Different Agroindustrial Wastes: Pinhao and Pecan Nutshells Incorporated into Biocomposites Using Thermocompression. **Journal of Polymers and the Environment**, 28, n. 5, p. 1431-1440, May 2020.

EVCIL, T.; SIMSIR, H.; UCAR, S.; TEKIN, K. et al. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass and effects of combined Lewis and Bronsted acid catalysts. **Fuel**, 279, Nov 2020.

FENG, Y; HAN, S; WEI, Y; XIAO, J; GENG, S; GU, Y; ZHANG, J. Comparative study of lignin stabilizing mechanisms in soil aggregates at virgin mixed broadleaf-pine forest and secondary broadleaf forest at Changbai Mountain Nature Reserve, Northeast China. **Ecological Indicators**, v.117, 106665. 2020

FIGUEIREDO, P.; LINTINEN, K.; HIRVONEN, J. T.; KOSTIAINEN, M. A. et al. Properties and chemical modifications of lignin: Towards lignin-based nanomaterials for biomedical applications. **Progress in Materials Science**, 93, p. 233-269, Apr 2018.

FIORI, A. P. S. D. M; GABIRABA, V. P; PRAXEDES, A. P. P; NUNES, M. R. D. S; BALLIANO, T. L; SILVA, R. C. D; TONHOLO, R; RIBEIRO, A.S. Preparação e caracterização de nanocompósitos poliméricos baseados em quitosana e argilo minerais. **Polímeros**, v. 24, p. 628-635, 2014.

GARLAPATI, V. K.; CHANDEL, A. K.; KUMAR, S. P. J.; SHARMA, S. et al. Circular economy aspects of lignin: Towards a lignocellulose biorefinery. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, 130, Sep 2020.

- GONZALEZ, G, M. N.; LEVI, M.; TURRI, S.; GRIFFINI, G. Lignin nanoparticles by ultrasonication and their incorporation in waterborne polymer nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 38, p. 45318, 2017.
- GORDOBIL, O; EGÜÉS, I; LLANO-PONTE, R; LABID, J. Physicochemical properties of PLA lignin blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 108, p. 330-338, 2014.
- GUIMARÃES, M; BOTARO, V.R; NOVACKC, K.M; TEIXEIRA, F.G; TONOLI, G. R. D. eStarch/PVA-based nanocomposites reinforced with bamboo nanofibrils. **Industrial Crops and Products**, v. 70, p. 72–83, 2015.
- HUANG, S. Q.; SU, S. Y.; GAN, H. B.; WU, L. J. et al. Facile fabrication and characterization of highly stretchable lignin-based hydroxyethyl cellulose self-healing hydrogel. **Carbohydrate Polymers**, 223, Nov 2019.
- IRAVANI, S; VARMA, R. S. Greener synthesis of lignin nanoparticles and their applications. **Green Chemistry**, v.22, p. 612-636. 2020
- JAGANATHAN, G., MANIVANNAN, K., LAKSHMANAN, S., & SITHIQUE, M. A. Fabrication and characterization of Artocarpus heterophyllus waste derived lignin added chitosan biocomposites for wound dressing application. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 10, p. 27-32, 2018
- JULIO-ALTAMIRANDA, Y. T.; MERCADO-PACHECO, J. D.; SANCHEZ-TUIRAN, E. L.; GONZALEZ-DELGADO, A. D. Evaluation of mechanical -green solvent pretreatment of oil palm wastes for reducing sugars production in North -Colombia. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, 16, Jun 2020.
- KAUR, R.; THAKUR, N. S.; CHANDNA, S.; BHAUMIK, J. Development of agri-biomass based lignin derived zinc oxide nanocomposites as promising UV protectant-cum-antimicrobial agents. **Journal of Materials Chemistry B**, 8, n. 2, p. 260-269, Jan 2020.
- KAUSHIK, A.; SINGH, M.; VERMA, G. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 82, n. 2, p. 337–345, Sept. 2010.
- KERCH, G; KORKHOV, V. Effect of storage time and temperature on structure, mechanical and barrier properties of chitosan-based films. **European Food Research and Technology** ,v. 232, p.17–22, 2011.
- KHAN, A; KHAN, R. A; SALMIERI, S; LE TIEN, C; RIEDL, B; BOUCHARD, J, CHAUVEC, G; TAND, V; KAMAL, R M; LACROIX, M. Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced chitosan-based nanocomposite films. **Carbohydrate polymers**, 90(4), 1601-1608, 2012.
- KLINGER, G. E.; ZHOU, Y. T.; FOOTE, J. A.; WESTER, A. M. Nucleophilic Thiols Reductively Cleave Ether Linkages in Lignin Model. Polymers and Lignin. **Chemsuschem**. v. 13, n. 17, p. 4394, 2020.
- KORBECKA-GLINKA, G; WIŚNIEWSKA-WRONA, M; KOPANIA, E. Zastosowanie polimerów naturalnych do uszlachetniania materiału siewnego. **Polimery**, v. 66, n. 1, 2021.
- LAN, T. Q.; LIU, H. R.; LI, H.; QIN, Y. Y. et al. Preparation and Characterization of Lignin-containing Nanofibrillated Cellulose. **Bioresources**, 15, n. 3, p. 4689-4698, Aug 2020.
- LIU, C. Z.; LI, M. C.; CHEN, W. M.; HUANG, R. Z. et al. Production of lignin-containing cellulose

nanofibers using deep eutectic solvents for UV-absorbing polymer reinforcement. **Carbohydrate Polymers**, 246, Oct 2020.

LIU, M; ZHENG, H; CHEN, J; LI, S; HUANG, J; ZHOU, C. Chitosan-chitin nanocrystal composite scaffolds for tissue engineering. **Carbohydrate polymers**, 152, 832-840,2016.

LIU, R.; DAI, L.; XU, C. L.; WANG, K. et al. Lignin-Based Micro- and Nanomaterials and their Composites in Biomedical Applications. **Chemsuschem**. v. 13, n. 17, p. 4266-4283, 2020.

LUTTS, S; BENINCASA, P; WOJTYLA, L; KUBALA S. S; PACE, R; LECHOWSKA, K; QUINET, M; GARNCZARSKA, M. Seed Priming: New Comprehensive Approaches for an Old Empirical Technique, **New challenges in seed biology-basic and translational research driving seed technology**, p. 1-46, 2016.

MALERBA, M.; CERANA, R. Recent Applications of Chitin- and Chitosan-Based Polymers in Plants. **Polymers**, v. 11, p. 839, 2019.

MONEDERO, E.; LAPUERTA, M.; PAZO, A.; DIAZ-ROBLES, L. A. et al. Effect of hydrothermal carbonization on the properties, devolatilization, and combustion kinetics of Chilean biomass residues. **Biomass & Bioenergy**, 130, Nov 2019.

MUJTABA, M; MORSI, E.R; KERCH, G; ELSABEE, M. Z; KAYA, M; LABIDI, J; KHAWAR, K. M. Current advancements in chitosan-based film production for food technology; A review, **International Journal of Biological Macromolecules**.v 121, p. 889-904, 2019.

NÓBREGA, J S; DO NASCIMENTO, L C. Sanidade de sementes e sua influência no controle de fitopatógenos. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 10, p. e649108101-e649108101, 2020.

PANG, T. R.; WANG, G. H.; SUN, H.; WANG, L. L. et al. Lignin Fractionation for Reduced Heterogeneity in Self-Assembly Nanosizing: Toward Targeted Preparation of Uniform Lignin Nanoparticles with Small Size. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 8, n. 24, p. 9174-9183, Jun 2020.

PEDRINI, S; MERRITT, D. J; STEVENS, J; DIXON, K. Seed coating: science or marketing spin? **Trend In Plants Science**.v.22, p.106-116, 2017.

PEREIRA, B. L. C; CARNEIRO, A. D. C. O; CARVALHO, A. M. M. L; TRUGILHO, P. F; MELO, I. C. N. A; OLIVEIRA, A. C. Study of thermal degradation of Eucalyptus wood by thermogravimetry and calorimetry. **Revista árvore**, v. 37, n. 3, p. 567-576, 2013.

PEREIRA, R.C; SOUSA, M. V. S; MACÊDO, M. O. C; MEDEIROS, P. M; VIANA, V. G.F; MACÊDO, H. R.A. Caracterização de filmes de quitosana produzidos a partir da incorporação de extrato de anacardium microcarpum ducke. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 5, p. 51376-51394, 2021.

PICHYANGKURA, R; CHADCHAWAN, S. Biostimulant activity of chitosan in horticulture. **Scientia Horticulturae**,v. 196, p. 49-65, 2015.

RAI, S; DUTTA, P. K.; MEHROTRA, G. K. Lignin incorporated antimicrobial chitosan film for food packaging application. **Journal of Polymer Materials**, v. 34, n. 1, p. 171, 2017.

RANA, R., NANDA, S., MEDA, V., DALAI, A.K. A review of lignina chemistry and its biorefining conversion technologies. **J. Biochem. Eng. Bioprocess Technol.** 1, 1e14, 2018.

- ROMHÁNYI, V.; KUN, D.; PUKÁNSZKY, B. Correlations among Miscibility, Structure, and Properties in Thermoplastic Polymer/Lignin Blends. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 11, p. 14323–14331, 2018
- ROY, R; JADHAV, B; RAHMAN, S M; RAYNIE, D E. Characterization of residue from catalytic hydrothermal depolymerization of lignin. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 4, p. 100052, 2021.
- SANTOS, M. L. D; LIMA, O. J. D; NASSAR, E. J; CIUFFI, K; CALEFI, P. S. Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica. **Química nova**, v. 34, p. 507-511, 2011.
- SCHOELER, M. N.; SCREMIN, F. R.; DE MENDONCA, N. F.; BENETTI, V. P. et al. cellulose nanofibers from cassava agro-industrial waste as reinforcement in pva films. **Química Nova**, 43, n. 6, p. 711-717, Jun 2020.
- SCHWANNINGER, M. J. C. R; RODRIGUES, J. C; PEREIRA, H; HINTERSTOISSER, B. Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. **Vibrational spectroscopy**, 36(1), 23-40, 2004.
- SHANKAR, S; RHIM, J-W; WON, K. Preparation of poly (lactide)/lignin/silver nanoparticles composite films with UV light barrier and antibacterial properties. **International journal of biological macromolecules**, v. 107, p. 1724-1731, 2018.
- SI, M. Y.; SILLANPAA, M.; ZHUO, S. N.; ZHANG, J. Phase separation of co-solvent promotes multiple bio-nanomaterials conversion from natural lignocellulose. **Industrial Crops and Products**, 152, Sep 2020.
- SIDDIQUI, L.; BAG, J.; MITTAL, D.; LEEKHA, A. et al. Assessing the potential of lignin nanoparticles as drug carrier: Synthesis, cytotoxicity and genotoxicity studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, 152, p. 786-802, Jun 2020.
- SOFIA, P; ASGHER, M; SHAHID, M; RANDHAWA M, A. Chitosan beads immobilized Schizophyllum commune ibl-06 lignin peroxidase with novel thermo stability, catalytic and dye removal properties. **J Anim Plant Sci**, v. 26, p. 1451-1463, 2016.
- SOUZA, V. C.; MONTE, M. L.; PINTO, L. A. Effect of carp (*Cyprinus carpio*) oil incorporation on water vapour permeability, mechanical properties and transparency of chitosan films. **International journal of food science & technology**, v. 48, n. 6, p. 1309-1317, 2013.
- TEN, E.; VERMERRIS, W. Recent developments in polymers derived from industrial lignin. **Journal of Applied Polymer Science**, 132, n. 24, Jun 2015.
- THAKUR, S., GOVENDER, P. P., MAMO, M. A., TAMULEVICIUS, S., MISHRA, Y. K., & THAKUR, V. K. Progress in lignin hydrogels and nanocomposites for water purification: Future perspectives. **Vacuum**, 146, 342-355. 2017.
- TIAN, Bi; LIU, Y. Chitosan-based biomaterials: From discovery to food application. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 31, n. 11, p. 2408-2421, 2020.
- VAZ JÚNIOR, S; SOARES, I. P. Análise química da biomassa-uma revisão das técnicas e aplicações. **Química Nova**, v. 37, p. 709-715, 2014.
- VERT, M; DOI, Y; HELLWICH, K. H; HESS, M; HODGE, P; KUBISA, P; RINAUDO, M; SCHUÉ, F. Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012). **Pure and Applied Chemistry**, v. 84, n. 2, p. 377-410, 2012.

- VIANA, A. R. S; DIAS, L. L. C; MAGALHÃES, P. C; JÚNIOR, C. C. G; MARQUES, D. M. Aplicação da quitosana como prime na indução de tolerância à seca na germinação de sementes de milho. In: **Embrapa Milho e Sorgo-Resumo em anais de congresso (ALICE)**. In: CONGRESSO NACIONAL DE MILHO E SORGO, 32., 2018, Lavras. Soluções integradas para os sistemas de produção de milho e sorgo no Brasil: resumos. Sete Lagoas: Associação Brasileira de Milho e Sorgo, 2018.
- WANG, H; QIAN, J; DING, F. Emerging Chitosan-Based Films for Food Packaging Applications. **Journal of agricultural and food chemistry**. V.66, p. 395-413,2018
- WANG, L. P.; SHIGETOMI, K.; KODA, K.; GELE, A. et al. A branched structure provides kraft lignins a denser morphology and a high molar mass for a given hydrodynamic radius. **Holzforschung**, 74, n. 6, p. 551-558, Jun 2020.
- WANG, X.; DU, Y; FAN, L; LIU, H.; HU, Y. Chitosan-metal complexes as antimicrobial agent: synthesis, characterization and structure-activity study. **Polymer Bulletin**, 55(1), 105-113. (2005).
- WATKINS, D; NURUDDIN MD, HOSUR, M; TCHERBI-NARTEH, A; JEELANI, S. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 4, n. 1, p. 26-32, 2015
- WOICIECHOWSKI, A. L.; NETO, C. J. D.; VANDENBERGHE, L. P. D.; NETO, D. P. D. Lignocellulosic biomass: Acid and alkaline pretreatments and their effects on biomass recalcitrance - Conventional processing and recent advances. **Bioresource Technology**, 304, May 2020.
- YAMAMOTO, M.; BLASCHEK, L.; SUBBOTINA, E.; KAJITA, S. et al. Importance of Lignin Coniferaldehyde Residues for Plant Properties and Sustainable Uses. *Chemsuschem*.
- YANG, W; OWCZAREK, J.S, FORTUNATI, E; KOZANECKI, M; MAZZAGLIAC, A; BALESTRAC, G. M; KENNYA, J.M; TORREA, L; PUGLIA, D. Antioxidant and antibacterial lignin nanoparticles in polyvinyl alcohol/chitosan films for active packaging. **Industrial Crops and Products**, v. 94, p. 800-811, 2016.
- YU, O.; KIM, K. H. Lignin to Materials: A Focused Review on Recent Novel Lignin Applications. **Applied Sciences-Basel**, 10, n. 13, Jul 2020.
- ZENG, D; LUO, X; TU, R. Application of Bioactive Coatings Based on Chitosan for Soybean Seed Protection. *International Journal of Carbohydrate Chemistry*. V.4, p.5, 2012.
- ZHANG, C. W.; NAIR, S. S.; CHEN, H. Y.; YAN, N. et al. Thermally stable, enhanced water barrier, high strength starch bio-composite reinforced with lignin containing cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, 230, Feb 2020.