



LARISSA NARA NASCIMENTO DE MIRANDA

**DESEMPENHO DE NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA *KRAFT*
COMO REVESTIMENTO EM PAPEL PARA EMBALAGEM**

**LAVRAS – MG
2024**

LARISSA NARA NASCIMENTO DE MIRANDA

**DESEMPENHO DE NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA *KRAFT* COMO
REVESTIMENTO EM PAPEL PARA EMBALAGEM**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Ciência e Tecnologia da Madeira, para a obtenção do título de Mestre.

Profa. Dr^a. Maria Lucia Bianchi

Orientadora

Prof. Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein

Coorientador

**LAVRAS – MG
2024**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Miranda, Larissa Nara Nascimento de.

Desempenho de nanopartículasde lignina *Kraft* como
revestimento empapel para embalagem / Larissa Nara Nascimento
de Miranda. - 2024.

80 p. : il.

Orientador(a): Maria Lucia Bianchi.

Coorientador(a): Paulo Ricardo Gherardi Hein.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2024.

Bibliografia.

1. Síntese de nanopartículas. 2. Misturas Filmogênicas. 3.
Revestimento de Papel. I. Bianchi, Maria Lucia. II. Hein, Paulo
Ricardo Gherardi. III. Título.

LARISSA NARA NASCIMENTO DE MIRANDA

**DESEMPENHO DE NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA *KRAFT* COMO
REVESTIMENTO EM PAPEL PARA EMBALAGEM**

**PERFORMANCE OF *KRAFT* LIGNIN NANOPARTICLES AS A COATING ON
PACKAGING PAPER**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Ciência e Tecnologia da Madeira, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovada em 29 de janeiro de 2024.

Dr.^a. Maria Lucia Bianchi UFLA

Dr. Rafael Carvalho do Lago UFLA

Dr. Danilo Wisky Silva KLABIN

Dr.^a. Caroline Junqueira Sartori IFMG

Profa. Dr.^a. Maria Lucia Bianchi

Orientadora

Prof. Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein

Coorientador

LAVRAS – MG

2024

*A minha mãe Dalva, meu pai Placedino
e minha avó Cecília por todo apoio,
cuidado e incentivo.*

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter permitido essa experiência e cuidado de cada detalhe.

A minha família, por me apoiar, incentivar e por ser sempre meu porto seguro. Agradeço por tudo e por tanto, principalmente pelo cuidado com a Amora.

A minhas irmãs Letícia e Lívia, por cuidarem dos nossos pais em minha ausência.

Ao coordenador Paulo pelo amparo e recepção.

Aos professores que contribuíram com minha formação.

A minha orientadora Malu, por todo auxílio e paciência.

A Carol, Rafa e Danilo pelas contribuições em minha pesquisa.

Aos meus colegas pesquisadores por terem me ajudado tanto.

Aos meus antigos e novos amigos com os quais compartilhei essa caminhada.

À Universidade Federal de Lavras e o Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, pela oportunidade.

À Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG), pela bolsa concedida.

A todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a concretização deste trabalho e para a conquista do tão sonhado título de mestre, meu mais profundo reconhecimento. O apoio, orientação e incentivo foram fundamentais para alcançar este objetivo.

MUITO OBRIGADA!

RESUMO

A lignina é um dos biopolímeros mais abundantes da biomassa vegetal e tem se destacado devido às suas diversas propriedades e aplicações. Possui rica estrutura em grupos carboxílicos, ligantes funcionais e hidroxilas fenólicas que conferem à lignina propriedades que a torna uma excelente base para o desenvolvimento de novos materiais. A conversão de um material em escala nanométrica pode potencializar suas propriedades, permitindo ou facilitando o uso desse material na formulação de novos produtos. Além disso, a presença de lignina torna as cores das fibras lignocelulósicas mais escuras após a exposição à foto-irradiação, o que pode resultar em efeito positivo para sua aplicação como barreira à radiação ultravioleta (UV). A radiação ultravioleta é responsável pela descoloração de corantes e pigmentos, amarelecimento de plásticos e papéis, perda de propriedades mecânicas, degradação e rachaduras em vários produtos, o que leva ao interesse dos fabricantes de tintas, plásticos, papéis, madeira e cosméticos em oferecer produtos que permaneçam inalterados por longos períodos sob condições severas de exposição à luz. Na síntese de nanopartículas, a abordagem *Bottom-up* consiste na automontagem de macromoléculas de lignina solubilizadas por meio de um mecanismo que é acionado por troca de solventes. Nesse método, também chamado de solvente-antissolvente, a lignina solubilizada é precipitada com um antissolvente. O objetivo do presente estudo foi preparar nanopartículas de lignina *Kraft* por meio da abordagem *Bottom-up* para obter dispersões coloidais de nanopartículas. Essas dispersões foram utilizadas na formulação de misturas filmogênicas biopoliméricas a base de amido e utilizadas no revestimento de papel para embalagens. Inicialmente, a lignina foi dissolvida em uma solução acetona/água 7:3 v/v e, em seguida, adicionada à água, resultando na precipitação da lignina em nanopartículas e formação de uma dispersão coloidal que foi sonicada por 10 minutos a uma potência de 50% de amplitude. Papéis *Kraftliner* foram revestidos com misturas contendo amido (4% m/m) e diferentes concentrações de nanopartículas de lignina. A dispersão preparada apresentou característica coloidal, uma vez que as partículas de lignina tiveram seu tamanho reduzido em quase mil vezes em relação ao material de origem. Testes de estabilidade mostraram que não há separação de fase para dispersão diluída, mesmo após 4 semanas, enquanto a dispersão de concentração de 8,2 mg/mL, atingiu 80% de estabilidade, sendo possível observar pequena precipitação no fundo do tubo e a separação de fase no topo. A morfologia dos papéis revestidos foi analisada e observou-se que as nanopartículas de lignina *Kraft* aderidas às microfibrilas do papel aparecem como pequenas esferas na superfície. As propriedades de barreira dos papéis revestidos mostraram uma tendência de melhoria com o aumento da concentração de nanopartículas nos filmes contendo amido e menor absorção de água nos papéis revestidos exclusivamente com a dispersão de nanopartículas de lignina (sem amido) foi observada. Os papéis revestidos apresentaram barreira à graxa para todos os tratamentos revestidos com as dispersões contendo amido. Em síntese, a abordagem *Bottom-up* utilizada na preparação de nanopartículas de lignina *Kraft* demonstrou ser um método promissor para a obtenção de dispersões coloidais estáveis. As nanopartículas de lignina apresentam potencial para aplicação como material de revestimento de papéis para embalagem, conferindo barreira à radiação UV e hidrofobicidade.

Palavras chave: Síntese de nanopartículas; *Bottom-up*; Potencial de Barreira; Misturas Filmogênicas; Revestimento de Papel.

ABSTRACT

Lignin is one of the most abundant biopolymers in plant biomass and has stood out due to its diverse properties and applications. It has a rich structure with carboxylic groups, functional binders, and phenolic hydroxyls that give lignin properties that make it an excellent base for the development of new materials. Converting a material into nanoscale can enhance its properties, allowing or facilitating the use of this material in the formulation of new products. Additionally, the presence of lignin makes the colors of lignocellulosic fibers darker after exposure to photo-irradiation, which can result in a positive effect for its application as a barrier to ultraviolet (UV) radiation. Ultraviolet radiation is responsible for the discoloration of dyes and pigments, yellowing of plastics and papers, loss of mechanical properties, degradation, and cracking in various products, which leads to the interest of manufacturers of paints, plastics, papers, wood, and cosmetics in offering products that remain unchanged for long periods under severe light exposure conditions. In the synthesis of nanoparticles, the Bottom-up approach consists of the self-assembly of solubilized lignin macromolecules through a mechanism that is triggered by solvent exchange. In this method, also called solvent-antisolvent, solubilized lignin is precipitated with an antisolvent. The aim of the present study was to prepare Kraft lignin nanoparticles through the Bottom-up approach to obtain colloidal dispersions of nanoparticles. These dispersions were used in the formulation of biopolymeric film-forming blends based on starch and used in paper coating for packaging. Initially, lignin was dissolved in an acetone/water solution 7:3 v/v and then added to water, resulting in the precipitation of lignin into nanoparticles and the formation of a colloidal dispersion that was sonicated for 10 minutes at a power of 50% amplitude. Kraftliner papers were coated with blends containing starch (4% w/w) and different concentrations of lignin nanoparticles. The prepared dispersion showed colloidal characteristics, as lignin particles had their size reduced by almost a thousand times compared to the original material. Stability tests showed no phase separation for the diluted dispersion, even after 4 weeks, while the dispersion with a concentration of 8.2 mg/mL reached 80% stability, with slight precipitation observed at the bottom of the tube and phase separation at the top. The morphology of the coated papers was analyzed, and it was observed that Kraft lignin nanoparticles adhered to the paper microfibrils appear as small spheres on the surface. The barrier properties of the coated papers showed an improvement trend with the increase in nanoparticle concentration in starch-containing films, and lower water absorption in papers coated exclusively with lignin nanoparticle dispersion (without starch) was observed. The coated papers showed grease barrier for all treatments coated with starch-containing dispersions. In summary, the Bottom-up approach used in the preparation of Kraft lignin nanoparticles proved to be a promising method for obtaining stable colloidal dispersions. Lignin nanoparticles have potential for application as paper coating material for packaging, providing UV radiation barrier and hydrophobicity.

Keywords: Nanoparticle Synthesis; Bottom-up; Barrier Potential; Film-forming Blends; Paper Coating.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura das unidades de lignina fenilpropano.	18
Figura 2 - Cromóforos na estrutura da lignina e seus espectros de absorção UV.	19
Figura 3 - Esquema representativo da abordagem Bottom-up; Automontagem das nanopartículas em um sistema solvente-antisolvente.	28
Figura 4 - Procedimento realizado: aplicação da substância oleosa (a); remoção da substância (b); avaliação visual da superfície do papel (c).	36
Figura 5 - Análise Termogravimétrica (TGA e DTA) da lignina Kraft.	38
Figura 6 – Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier (FTIR) da lignina Kraft.	40
Figura 7 - Feixe de luz conduzido pelas LNPs.	42
Figura 8 – Distribuição (%) por diâmetro das partículas (LNPs 1).	44
Figura 9 – Distribuição (%) por diâmetro das partículas (LNPs 2).	44
Figura 10 - Análise de Estabilidade LNPs.	45
Figura 11 - Análise de Estabilidade LNPs diluídas em água.	46
Figura 12 - Valores obtidos de viscosidade dinâmica das misturas filmogênicas de amido e LNPs e dispersão de LNPs.	48
Figura 13 - Micrografias dos cortes transversais dos papéis revestidos.	50
Figura 14 - (a) Superfície do papel sem revestimento; (b) Superfície do papel revestido com suspensão de amido; (c) Superfície do papel revestido com dispersão de LNPs.	52
Figura 15 – (a) Homogeneidade do filme de revestimento com suspensão de amido; (b) Fissuras na camada de revestimento da superfície do papel revestido com suspensão de LNPs.	52
Figura 16 - Nanopartículas de lignina Kraft aderidas às microfibrilas do papel.	53
Figura 17 - Morfologia das nanopartículas de lignina Kraft aderidas às microfibrilas do papel.	54
Figura 18 - Micrografia das nanopartículas para mensuração diamétrica.	54
Figura 19 - Histograma de distribuição por diâmetro das nanopartículas (dispersão de LNPs (8,2 mg/mL).	55
Figura 20 - Rugosidade (Ra- μm) superficial dos papéis.	56
Figura 21 – Imagens topográficas dos papéis revestidos - Rugosidade (μm).	56
Figura 22 - Valores de Coob (%).	58
Figura 23 - (a) Valores obtidos para Ângulo de Contato ($^{\circ}$); (b) Comportamento da gota; Molhabilidade ($^{\circ}/\text{s}$).	61
Figura 24 - Energia Superficial Livre (mNm^{-1}) dos papéis revestidos.	63
Figura 25 – Resistência á Tração (Mpa) e Módulo de Young (Mpa).	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Massa de LNPs utilizada em cada tratamento (solução de amido a 4%).	31
Tabela 2 - Distribuição da lignina Kraft por tamanho de partículas.	37
Tabela 3 - Distribuição média por diâmetro das nanopartículas de lignina.	43
Tabela 4 - Valores de absorvância das misturas de amido e LNPs obtidos em 280 nm.	47
Tabela 5 - Gramatura média (g/cm^2) dos tratamentos.	49
Tabela 6 - Valores dos Ângulos de Contato e Molhabilidade.	59
Tabela 7 - Taxa de Transmissão e Permeabilidade ao Vapor de Água dos tratamentos.	64

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Cálculo do Teor de Cinzas	26
Equação 2 - Cálculo de Estabilidade	29
Equação 3 - Modelo Lei da Potência	32
Equação 4 - Cálculo de Gramatura	32
Equação 5 - Cálculo de Absorção de Água	34
Equação 6 - Cálculo de Molhabilidade.....	34
Equação 7 - Cálculo da Taxa de Transmissão de Vapor de Água (TTVA)	35
Equação 8 - Cálculo de Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)	35

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo Geral.....	15
2.2	Objetivos Específicos.....	15
3	REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1	Biomassa Lignocelulósica.....	16
3.2	Lignina e suas utilizações	177
3.3	Nanopartículas de Lignina (LNPs)	20
3.4	Filmes Biopoliméricos e Embalagens Para Alimentos	22
4	MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1	Caracterização da Lignina <i>Kraft</i>	26
4.1.1	Teor de Cinzas	26
4.1.2	Distribuição da Lignina <i>Kraft</i> por Tamanho de Partícula.....	26
4.1.3	Análise Termogravimétrica (TGA e DTA).....	26
4.1.4	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR).....	27
4.2	Preparo e Caracterização das Nanopartículas de Lignina	27
4.2.1	Síntese das Nanopartículas de Lignina (LNPs)	27
4.2.2	Determinação do pH e da Concentração de Lignina <i>Kraft</i> na Solução de NPL	28
4.2.3	Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS).....	29
4.2.4	Estabilidade da Dispersão de NPL.....	29
4.2.5	Efeito <i>Tyndall</i>	30
4.3	Preparo e Caracterização das Dispersões de Amido e LNPs	30
4.3.1	Obtenção da Solução Filmogênica de Amido	30
4.3.2	Propriedades Ópticas.....	31
4.3.3	Comportamento Reológico - Viscosidade Dinâmica.....	31
4.4	Revestimento do Papel e Caracterização do Material.....	32
4.4.1	Revestimento do Papel.....	32
4.4.2	Espessura e Gramatura dos Papéis.....	32
4.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	33
4.4.4	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	33
4.4.5	Teste de Cobb120 – Absorção de Água.....	34
4.4.6	Ângulo de Contato, Molhabilidade, Energia Superficial Livre	34

4.4.7	Taxa de Transmissão de Vapor de Água e Permeabilidade ao Vapor de Água.....	35
4.4.8	Resistência á Graxa dos Papéis (Barreira ao Óleo).....	35
4.4.9	Caracterização Mecânica dos Papéis	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1	Caracterização da Lignina <i>Kraft</i>	37
5.2	Caracterização das LNPs	41
5.3	Caracterização das Dispersões de Amido e LNPs	46
5.4	Revestimento do Papel e Caracterização do Material.....	49
6	CONCLUSÕES	69
	REFERÊNCIAS.....	70

1 INTRODUÇÃO

Uma das finalidades da utilização da madeira se dá para obtenção de celulose, matéria-prima utilizada para produção de papel e outros produtos. O processo *Kraft* de polpação é o mais utilizado no Brasil para a obtenção de celulose (Maitam *et al.*, 2012), tendo como vantagem a mínima perda química e máxima eficiência energética. Sua função é dissolver a lignina, com o objetivo de liberar as fibras com o mínimo de degradação dos carboidratos. Neste processo, os resíduos químicos e as substâncias dissolvidas formam o licor negro, que é rico em lignina (Alves *et al.*, 2015).

Em muitos cenários comerciais, a hemicelulose e a lignina não têm sido as escolhas preferenciais em comparação com a celulose. No entanto, o advento da nanotecnologia abriu novas perspectivas para a utilização desses subprodutos da biomassa lignocelulósica, anteriormente pouco considerados, como potenciais revestimentos de barreira em setores como a indústria de alimentos e papel (Nibedita *et al.*, 2020).

As embalagens de filmes plásticos são amplamente utilizadas para proteger os alimentos da contaminação de forma econômica e eficaz, porém, os polímeros sintéticos utilizados nesses filmes não se degradam por longos períodos, gerando graves consequências ambientais devido ao acúmulo de resíduos sólidos (Lim *et al.*, 2020).

Para abordar essa questão, é crucial buscar alternativas sustentáveis, como materiais biodegradáveis e compostáveis, destacando-se os derivados de polissacarídeos e proteínas (Jamróz *et al.*, 2022). O retorno à pesquisa de materiais reutilizáveis e recicláveis como substitutos para os plásticos é fundamental para lidar com essa necessidade premente (Nibedita *et al.*, 2020).

Devido à sua estrutura aromática rica em grupos funcionais oxigenados, como hidroxilas, metoxilas e carboxilas, a lignina exibe propriedades notáveis, como estabilidade térmica e barreira à água (Yamamoto *et al.*, 2020). Além disso, sua baixa toxicidade, biocompatibilidade, suscetibilidade à degradação enzimática e lipofilicidade (Pang *et al.*, 2020) ampliam sua aplicabilidade em uma variedade de campos.

A aplicação de nanotecnologia e nanomateriais para processar esses produtos não preferidos de biomassa lignocelulósica tornou a funcionalização e utilização de hemicelulose e lignina muito mais fácil e eficaz na geração de produtos de interesse desejados (Nibedita *et al.*, 2020).

A redução do tamanho e a cristalinidade da lignina reduzem a permeabilidade das moléculas constituintes do filme ou matriz, elevando assim as propriedades de barreira,

criando uma superfície repelente à água nos filmes e evitando a formação de ligações de hidrogênio entre a unidade e as moléculas nativas do polímero (Nibedita *et al.*, 2020).

Mesmo apresentando alto potencial para ser utilizada na formulação de novas tecnologias, apenas 2% da lignina produzida mundialmente é utilizada na obtenção de produtos, sendo o restante queimado para geração de energia para alimentar as caldeiras das indústrias (Garlapati *et al.*, 2020).

Na busca por alternativas para utilização dos coprodutos gerados pelas indústrias de celulose e papel, esse trabalho objetiva utilizar a lignina residual do processo *Kraft* de polpação da madeira de eucalipto na preparação de nanopartículas, que serão utilizadas em formulações para revestimento de papel.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver nanopartículas de lignina *Kraft* utilizando a metodologia *Bottom-up*, visando aplicações como revestimento de papel.

2.2 Objetivos Específicos

- Otimizar o processo para a produção eficiente de nanopartículas de lignina *Kraft* pela abordagem *Bottom-up*;
- Avaliar as dispersões coloidais de lignina *Kraft* obtidas quanto ao tamanho de partículas formadas e estabilidade;
- Fazer o revestimento de papel *kraftliner* com filmes a base de amido e diferentes concentrações de nanopartículas de lignina;
- Avaliar os papéis revestidos quanto à hidrofobicidade, barreira à graxa e algumas propriedades físicas e mecânicas;

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Biomassa Lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica é proveniente, dentre outras fontes, das atividades florestais. Esses materiais são compostos majoritariamente por três polímeros orgânicos naturais: celulose (40% a 50% em massa), hemiceluloses (20% a 40% em massa) e lignina (10% a 40% em massa) (Mckendry, 2002). Em menor proporção também apresenta outros componentes, como os extrativos e constituintes inorgânicos (Araújo *et al.*, 2019), sendo considerada uma importante fonte de energia renovável (Evcil *et al.*, 2020), além de ser fonte renovável de carbono.

A celulose é um dos polímeros orgânicos biodegradáveis mais abundantes no mundo, constituída por dímeros de glicose, cujos monômeros se ligam de forma linear com orientação de 180°, unidos por meio de ligações glicosídicas β -1-4 (Liu *et al.*, 2022). Pode ser classificada de duas formas: cristalina e não cristalina. A celulose não cristalina apresenta uma estrutura desorganizada que a torna mais suscetível à degradação por reagentes químicos e/ou enzimas. Já a celulose cristalina possui características, com hidrofiliidade, grande área superficial e biodegradabilidade, que a tornam mais atrativa para aplicações em biomateriais (Wang *et al.*, 2021).

As hemiceluloses são polissacarídeos heterogêneos, amorfos e ramificados, compostos por açúcares (pentoses- manose, xilose e arabionose; e hexoses- glicose e galactose) e ácidos metilglucurônico e galaturônico (Lin *et al.*, 2021) que entremeiam as microfibrilas de celulose, conferindo resistência e flexibilidade à parede celular dos vegetais.

A lignina é um polímero aromático e heterogêneo presente nas paredes das células vegetais. Sua estrutura é formada por compostos fenólicos e não fenólicos, sendo constituída, principalmente, por unidades fenilpropanóides p-cumaril (H), sinapil (S), coniferil (G) (Robak; Balcerek, 2018) ligados via ligações éter ou ligações carbono-carbono. Embora a estrutura da lignina seja extremamente complicada e intrigante de se determinar, é geralmente considerada como uma biomacromolécula tridimensional em rede que é altamente ramificada e amorfa (Tang *et al.* 2020).

Devido a grande disponibilidade de biomassa e o fato de poder ser processada de diferentes formas (processos mecânicos, térmicos, químicos ou biológicos) (Monedero *et al.*, 2020), busca-se cada vez mais diversificar o uso desse material, utilizando-a por exemplo, como base para o desenvolvimento de agentes reforçadores para matrizes biopoliméricas,

alimentos, produtos químicos, biocombustíveis, materiais e fármacos (Engel *et al.*, 2020).

Deste modo, a biomassa lignocelulósica constitui-se como uma grande fonte de recursos para obtenção de compostos de alto valor agregado, e vem estimulando pesquisas que buscam por novos materiais poliméricos que possuam ampla disponibilidade, baixo custo e fácil degradação em comparação aos polímeros derivados do petróleo, o que faz com que a biomassa lignocelulósica e seus derivados sejam cada vez mais estudados e empregados em diversos ramos (Gomes *et al.*, 2023).

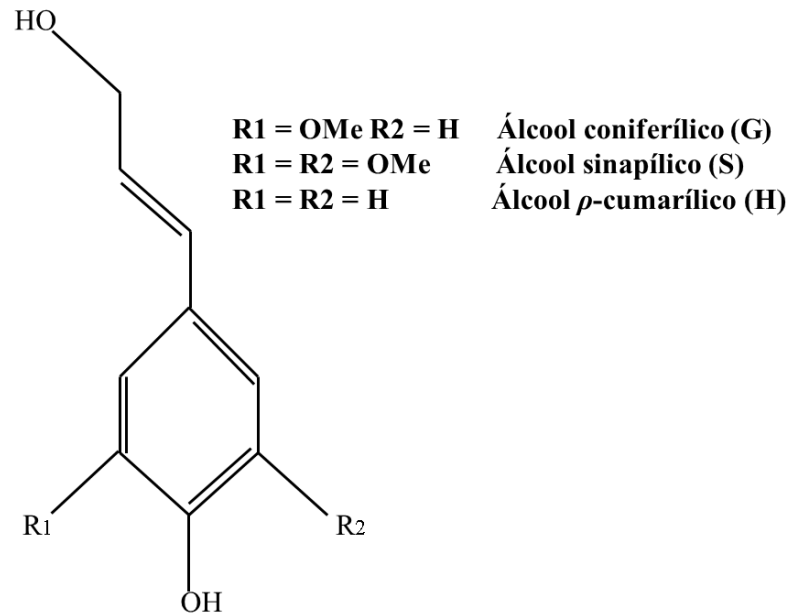
3.2 Lignina e suas utilizações

A lignina, do latim “lignun”, que significa madeira, é o polímero aromático mais abundante na natureza (Chio *et al.*, 2019). É o componente estrutural responsável por garantir rigidez e dureza ao conjunto de cadeias de celulose e que confere à madeira propriedades de elasticidade e resistência.

Tem como principais funções nas plantas, unir as células umas às outras, reduzir a permeabilidade da parede celular à água, proteger a madeira contra microrganismos, contribuir no suporte mecânico e facilitar o transporte de água (Vanholme *et al.*, 2019). Encontra-se em maior quantidade na lamela média e na parede secundária de células, sobretudo nas fibras, vasos e traqueídes do xilema. Também ocorre no floema secundário e na periderme em menor quantidade, associada à suberina onde age como uma barreira contra patógenos (Vanholme *et al.*, 2019).

É o segundo polímero mais abundante da terra, constituído principalmente por três tipos de estruturas fenilpropanóides (Figura 1), incluindo unidades de álcool sinapílico (tipo S), álcool coniferílico (tipo G) e álcool p-cumarílico (tipo H) (Chakar; Ragauskas, 2004), ligados principalmente por ligações éter arilglicerol e outras ligações para formar a estrutura da macromolécula.

Figura 1 - Estrutura das unidades de lignina fenilpropano.



Fonte: Sadeghifar; Ragauskas, (2020).

A proporção desses precursores na estrutura da lignina varia de acordo com a fonte vegetal e o método de extração e isolamento empregado (Sadeghifar; Ragauskas, 2020). Portanto, é essencial considerar o impacto de cada técnica na estrutura da lignina. Tradicionalmente, a lignina é obtida como um coproduto da indústria madeireira e de papel ou da conversão da biomassa (Gaudenzi *et al.*, 2023).

As variedades mais comuns de lignina industrial, até recentemente, incluíam a lignina *Kraft* e o lignossulfonato, provenientes da indústria de papel. No entanto, a lignina organosolve, livre de enxofre e obtida a partir de subprodutos de biocombustíveis, vem ganhando popularidade (Gaudenzi *et al.*, 2023).

No mercado de ligninas disponíveis atualmente, a primeira distinção importante é o teor de enxofre. A lignina sem enxofre é mais ambientalmente amigável e possui um espectro mais amplo de aplicações, principalmente devido à sua falta de odor. Dentro das ligninas sem enxofre, destacam-se a lignina organosolve e a soda, enquanto as ligninas *Kraft*, lignossulfonato e hidrolisadas podem conter entre 1% e 8% de enxofre (Gaudenzi *et al.*, 2023).

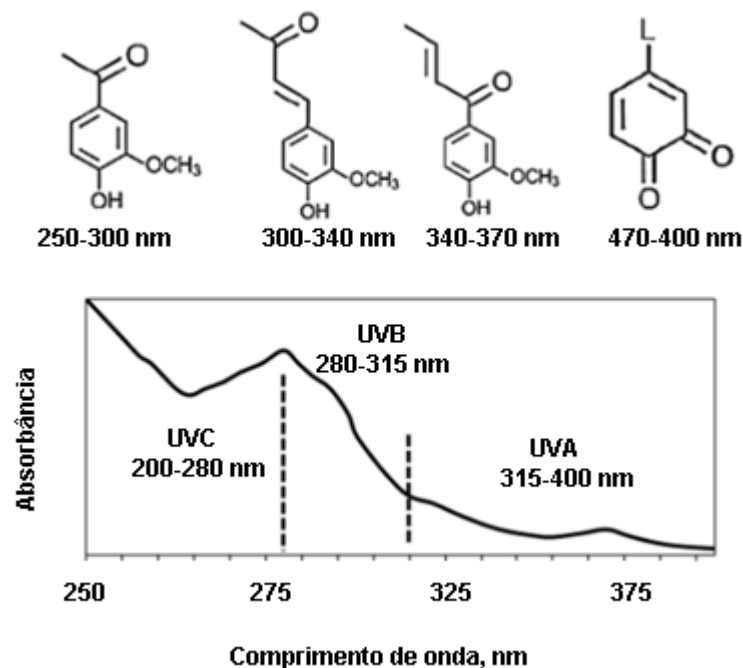
É importante mencionar que a lignina possui propriedades óticas favoráveis, bem como atividades quelantes e redox de íons metálicos (Liu *et al.*, 2020). Essas características têm impulsionado sua utilização no desenvolvimento de novos produtos (Dias *et al.*, 2020).

A maior parte da lignina disponível é obtida como coproduto da produção de celulose (polpação da madeira). No Brasil, o processo *Kraft* de polpação é o mais utilizado por apresentar um cozimento contínuo e baixa perda energética, tendo como vantagens o sistema de recuperação dos produtos químicos que é associado ao processo (Alves *et al.*, 2015).

A função do processo *Kraft* é dissolver a lignina, agente ligante das fibras na madeira, com o objetivo de liberar as fibras com o mínimo de degradação da celulose e hemiceluloses. Na etapa de cozimento, são empregados o hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfeto de sódio (Na₂S) como agentes ativos na reação. Ao final do processo, forma-se o licor negro, rico em lignina (Alves *et al.*, 2015).

Essa lignina residual apresenta grupos funcionais cromóforos (Figura 2) como unidades fenólicas, cetonas, quinonas e grupos fenoxi, que conferem às moléculas de lignina a capacidade de bloquear luz solar em amplo espectro (Sadeghifar; Ragauskas, 2020), e, embora seja comumente utilizada em processos industriais em larga escala para a produção de energia (Garlapati *et al.*, 2020), a aplicação da lignina como bloqueador de luz UV abre novas possibilidades para sua utilização em diferentes setores.

Figura 2 - Cromóforos na estrutura da lignina e seus espectros de absorção UV.



Fonte: Adaptada de Sadeghifar; Ragauskas (2020).

Os vários cromóforos presentes na lignina tornam-na capaz de absorver luz UV,

devido à presença de pares solitários de elétrons nos átomos de oxigênio e ligações de anéis aromáticos. A lignina pura pode absorver a luz UV na faixa de 250–400 nm (Raman *et al.* 2022). O comprimento de onda absorvido depende da estrutura da conjugação, ou seja, menos energia a transição de elétrons é necessária para uma estrutura de conjugação mais longa. A cor mesclada dos cromóforos presentes é responsável pela coloração da lignina (Zhang; Naebe, 2021).

A aplicação da lignina como bloqueador de luz UV pode ter um efeito positivo, uma vez que a lignina é responsável por absorver 80-95% da luz na madeira (Li *et al.*, 2010).

Isso se torna relevante considerando-se que as radiações UVA (320-400 nm) e UVB (280-320 nm) provenientes da luz solar podem causar a degradação de compostos orgânicos, descoloração de corantes e pigmentos, desgaste e amarelamento de plásticos e filmes, além de levar à perda de propriedades mecânicas e outros problemas associados à exposição à radiação UV (Nichols; Katiyar, 2010).

Os filmes plásticos, principalmente os filmes de polietileno, têm sido amplamente utilizados para embalagens há muito tempo, o que gera grandes danos ambientais devido ao descarte incorreto desses materiais. Para gerar um material de filme com funcionalidade adicional, como propriedade de bloqueio de radiação UV, geralmente são introduzidos óxidos de metal, incluindo dióxido de titânio e óxido de zinco (Wang *et al.*, 2016).

Para substituir a utilização desses óxidos metálicos, a utilização da lignina pode ser boa alternativa para a fabricação de filmes compósitos com propriedade de bloqueio UV, considerando que a lignina é um composto abundante e que sua utilização pode melhorar a propriedade de bloqueio de radiação sem comprometer sua resistência à tração e estabilidade térmica dos filmes (Yang *et al.*, 2022).

3.3 Nanopartículas de Lignina (LNPs)

Os materiais lignocelulósicos, como a lignina, têm despertado grande interesse nas últimas décadas devido às suas excelentes propriedades físico-químicas, alto valor agregado e baixo custo (Pang *et al.*, 2020). Esses materiais apresentam diversos potenciais de aplicação em diferentes áreas.

Como exemplo, a adição de lignina a creme para as mãos indicou excelente faixa de fator de proteção solar (FPS) com mais de 95% de absorção de luz UV em pesquisa realizada por Sadeghifar e Ragauskas (2022), indicando também forte proteção contra luz UV quando aplicada em diferentes filmes transparentes, protegendo tintas, óleos e vernizes da degradação

causada pela radiação.

A impregnação da madeira com três formas diferentes de lignina (lignina *Kraft*, lignina *Kraft* acetilada e lignina nanoparticulada), no estudo conduzido por Herrera e colaboradores (2023), mostra que os tratamentos realizados aumentaram, significativamente, a hidrofobicidade das superfícies e proporcionaram proteção contra o envelhecimento causado pela radiação UV. Adicionalmente, os autores relatam que os tratamentos contribuíram para a estabilização do teor de umidade nos diferentes níveis de umidade, e a análise térmica confirmou propriedades térmicas melhoradas (Herrera *et al.*, 2023).

Em muitos cenários comerciais, as hemiceluloses e a lignina não têm sido as escolhas preferenciais em comparação com a celulose. No entanto, o advento da nanotecnologia abriu novas perspectivas para a utilização desses coprodutos da biomassa lignocelulósica, anteriormente desconsiderados, como potenciais revestimentos de barreira em setores como a indústria de alimentos e papel (Nibedita *et al.*, 2020).

A aplicação de nanotecnologia e nanomateriais para processar esses produtos não preferidos de biomassa lignocelulósica tornou a funcionalização e utilização de hemiceluloses e lignina muito mais fácil e eficaz na geração de produtos de interesse desejados (Nibedita *et al.*, 2020).

Como exemplo, esses nanomateriais podem ser empregados como agentes de reforço em nanocompósitos, na produção de nanotubos, nanofibras e hidrogéis com inúmeras aplicações. Além disso, a lignina também mostra potencial na entrega de medicamentos e como veículo de entrega de genes para aplicações biomédicas (Figueiredo *et al.*, 2018).

A redução das dimensões das partículas de lignina para escala nanométrica (1 a 100 nm) aumenta a área de superfície do material (Wang *et al.*, 2019), fazendo com que as nanopartículas de lignina apresentem capacidade antioxidante superior à lignina em tamanho original (Ni *et al.*, 2022), e melhorias quanto a estabilidade térmica, hidrofobicidade, resistência à radiação UV e estabilidade coloidal (Yao *et al.*, 2022).

A redução do tamanho e a cristalinidade da lignina reduzem a permeabilidade das moléculas constituintes do filme ou matriz, elevando assim as propriedades de barreira, criando uma superfície repelente à água nos filmes e evitando a formação de ligações de hidrogênio entre a umidade e as moléculas do polímero (Nibedita *et al.*, 2020).

As nanopartículas de lignina (LNPs) são preparadas por diferentes métodos, incluindo automontagem, troca de solvente, precipitação ácida, ultrassônica, reticulação, e CO₂ método antissolvente (Raman *et al.*, 2022), e geralmente se emprega a nanotecnologia verde, uma abordagem que prioriza o uso de materiais menos tóxicos e de fácil recuperação como a

acetona, promovendo a reutilização de solventes (Conner *et al.*, 2020). Essa estratégia sustentável é voltada para a produção de nanopartículas de lignina de forma mais segura e com menor poluição ambiental.

3.4 Filmes Biopoliméricos e Embalagens Para Alimentos

As embalagens de alimentos desempenham um papel essencial ao proporcionar contenção e proteção aos produtos alimentícios, tanto durante o processo de distribuição como durante o armazenamento, mesmo em condições adversas, sejam elas externas ou internas. Essa proteção contribui para estender a vida útil dos produtos alimentícios, garantindo, ao mesmo tempo, a manutenção da qualidade e da segurança ideais desses produtos (Wang *et al.*, 2019).

As embalagens de filmes plásticos são amplamente utilizadas como método econômico e eficaz para proteger os alimentos da contaminação. No entanto, é importante destacar que os filmes produzidos a partir de polímeros sintéticos não se degradam por centenas ou milhares de anos, gerando consequências ambientais graves em decorrência do acúmulo excessivo de resíduos sólidos (Lim *et al.*, 2020) e, embora as embalagens de filmes plásticos sejam uma solução prática e robusta para a preservação dos alimentos, é importante considerar os impactos ambientais de longo prazo e buscar alternativas de materiais menos danosos ao meio ambiente.

Para mitigar tal questão, é fundamental buscar alternativas sustentáveis para a fabricação desses filmes, tais como a utilização de materiais biodegradáveis e compostáveis. Por este motivo, tem-se dado cada vez mais atenção aos materiais à base de polissacarídeos e proteínas (Jamróz *et al.*, 2022). Voltar às pesquisas em direção a materiais reutilizáveis e recicláveis alternativos para substituir a utilização de plásticos é a necessidade do momento (Nibedita *et al.*, 2020).

As embalagens têm sido empregadas na forma de invólucros, caixas, cartões, tambores, copos e sacos para materiais alimentícios e não alimentícios. Os materiais de embalagem derivados da biomassa, juntamente com os nanomateriais, também chegaram às embalagens de nível secundário e terciário (Nibedita *et al.*, 2020).

O papel está em uso desde o início da civilização e pode ser uma alternativa ao uso de polímeros sintéticos. Entretanto, as passagens capilares que constituem as fibras de papel têm barreiras insignificantes de vapor, óleo e graxa. Para abordar estas questões, os investigadores estão voltando seus interesses às embalagens e materiais de papel à base de biomassa

(Nibedita *et al.*, 2020).

A direção das fibras na fabricação de papel e embalagens influencia a resistência geral e a rigidez do produto final. A estrutura complexa da hemicelulose e da lignina, juntamente com as nanopartículas, forma uma estrutura padronizada e uniforme que pode ser explorada para formar uma boa base para filmes, membranas e papel de baixo custo (Nibedita *et al.*, 2020).

O material de embalagem de alimentos à base de celulose tem atraído muita atenção como um produto biodegradável e sustentável em comparação com o plástico à base de petróleo. No entanto, as fracas propriedades de barreira à água, gordura e vapor de água são questões críticas nas embalagens à base de celulose devido à hidrofilicidade e à porosidade da rede de fibras de celulose (Wang *et al.*, 2019).

A presença de umidade diminui significativamente as propriedades mecânicas do material de embalagem. Portanto, o teor de umidade de cada matéria-prima precisa ser considerado antes de conjugá-las com nanopartículas para produzir um melhor composto com propriedades de barreira aprimoradas (Nibedita *et al.*, 2020).

Foi relatado que a introdução de lignina em polímeros diminui a resistência geral do material, mas aumenta a permeabilidade ao vapor dos filmes (Jaganathan *et al.*, 2018). Wang *et al.* (2019), exploraram a redistribuição da lignina para melhorar as propriedades de barreira de um material para embalagem de papel. Como resultado, observaram que a redistribuição da lignina alcalina nanolizada na superfície do papel apresentou excelente barreira à água, graxa e vapor d'água.

A adição de lignina forneceu ao papel resistência persistente à água (taxa de diminuição do ângulo de contato a 0,05°/s) e à graxa (área manchada indetectável após 72 h) sob condições de contato direto com umidade ou óleo a longo prazo, inibindo também o crescimento bacteriano até certo ponto (Wang *et al.*, 2019). A taxa de transmissão de vapor de água foi reduzida em 82%, de 528 para 97 g/m²/d, pela redistribuição da lignina. Os resultados sugerem que a lignina alcalina, com múltiplas propriedades de barreira, tem grande potencial em aplicações de base biológica, considerando a biodegradabilidade, biocompatibilidade e reciclabilidade (Wang *et al.*, 2019).

A fabricação de filmes biodegradáveis apresenta-se como uma alternativa plausível para substituir produtos químicos sintéticos e petroplásticos, visando uma produção sustentável de natureza ecologicamente correta. Além de serem produzidos a partir de fontes renováveis, os filmes biodegradáveis têm a vantagem de se decompor no meio ambiente em um período relativamente curto de tempo, evitando a contaminação prolongada do solo e da

água (Oyom *et al.*, 2022).

A escolha do material para a formulação de filmes e revestimentos é crucial, uma vez que as interações entre seus componentes podem influenciar significativamente as propriedades de barreira, mecânicas e sensoriais dos filmes resultantes (Mali *et al.*, 2010).

O uso de amido como material para embalagens pode ser uma solução promissora e sustentável para a indústria de embalagens. O amido é um recurso abundante e acessível, sendo as principais fontes comerciais o milho, a batata, o arroz, o trigo e a mandioca (Mali *et al.*, 2010). Além disso, apresenta excelentes propriedades em comparação a outros materiais biodegradáveis (Sarak *et al.*, 2022).

A aplicação do amido na produção de filmes é fundamentada nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose. Quando em solução, as moléculas de amilose têm a tendência de se alinhar paralelamente, permitindo a formação de ligações de hidrogênio entre as hidroxilas dos polímeros adjacentes. Esse fenômeno resulta na redução da afinidade do polímero pela água, favorecendo a formação de pastas opacas e filmes resistentes (Mali *et al.*, 2010).

Os filmes de amido destacam-se pelas excelentes propriedades de barreira ao gás, resultado de uma estrutura de rede de ligações de hidrogênio bem ordenada e compacta. Essa característica desempenha um papel fundamental na preservação da qualidade dos alimentos, garantindo sua durabilidade e evitando a entrada de agentes contaminantes (Sarak *et al.*, 2022).

Apesar do enorme potencial, os filmes de amido apresentam algumas propriedades mecânicas e térmicas indesejáveis, além de uma baixa resistência à água devido à sua natureza hidrofílica (Rammak *et al.*, 2021). Contudo, uma solução promissora para aprimorar tais características surge por meio do emprego de nanocompósitos, que consistem em materiais sólidos compostos por diversas fases, sendo que pelo menos uma delas possui dimensões na ordem nanométrica e exibe propriedades superiores em comparação aos componentes isolados (Omanović-Mikličanin *et al.*, 2020).

Os nanocompósitos oferecem um efeito de reforço significativo, capaz de aprimorar as propriedades de barreira, mecânicas, térmicas e físicas dos filmes de amido (Rammak *et al.*, 2021), uma vez que a redução das dimensões dos materiais ao nível nanométrico cria interfaces de interação que são muito importantes para a melhoria dos comportamentos dos materiais (Omanović-Mikličanin *et al.*, 2020).

A incorporação de nanopartículas em filmes de biopolímeros é uma técnica promissora e altamente eficaz para aprimorar suas propriedades. Essa abordagem tem o potencial de

resultar em mudanças significativas, como o aumento da estabilidade térmica e o aprimoramento das propriedades mecânicas dos filmes. Essas melhorias são atribuídas à proporção adequada de nanopartículas utilizadas e à interação interfacial entre a rede polimérica e as nanopartículas dispersas na matriz filmogênica, resultante da maior comunicação interfacial entre a lignina utilizada em escala nanométrica e os componentes da matriz filmogênica (Ahmad; Sarbon, 2021).

Dessa forma, a incorporação de nanomateriais, como as nanopartículas de lignina, na matriz polimérica dos revestimentos produzidos a partir do amido, pode ser uma estratégia altamente eficaz para superar as limitações existentes e explorar o potencial ainda maior desses materiais na indústria de embalagens sustentáveis.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Caracterização da Lignina *Kraft*

4.1.1 Teor de Cinzas

O teor de cinzas da lignina *Kraft* foi determinado seguindo a norma ASTM (2015) E1755 – 01, em triplicata.

Após calcinar o cadinho, foram pesados, aproximadamente, 1,0 g de lignina *Kraft* em pó para determinação da massa úmida. Esse material foi então levado à estufa pelo período de 24 horas a 105°C para determinação da massa seca. Após a pesagem, o material foi levado à mufla por 72 horas a uma temperatura de $575 \pm 25^\circ\text{C}$. O teor de cinzas foi determinado pela Equação 1:

$$T_{cz} = \frac{m_{575}}{m_s} \times 100 \quad (1)$$

Onde T_{cz} = Teor de cinzas (%); m_{575} = massa (g; 575°C); m_s = massa seca (g).
O valor da massa em 575°C foi determinado pelo valor médio obtido pelas repetições.

4.1.2 Distribuição da Lignina *Kraft* por Tamanho de Partícula

Para determinar o tamanho médio das partículas de lignina *Kraft* em pó, foram peneirados 100,0 g de lignina em peneiras com aberturas de 40, 60, 100 e 200 *mesh*, equivalentes a 425 μm , 250 μm , 150 μm e 75 μm , respectivamente, determinando as massas retidas em cada uma das peneiras.

A distribuição por tamanho médio das partículas de lignina *Kraft* determinada por meio dos valores médios obtidos pelas repetições, uma vez que as análises foram realizadas em triplicata.

4.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA e DTA)

A Análise Termogravimétrica (TGA) foi utilizada para a obtenção de informações sobre a estabilidade térmica e o perfil de degradação da lignina. É uma técnica analítica que

permite traçar a curva de perda de massa em função do tempo ou temperatura (curva TG), bem como analisar a relação entre massa e temperatura (curva DTG), sob atmosfera inerte (por exemplo, nitrogênio) ou oxidante (oxigênio ou ar) (Postawa *et al.*, 2022).

Para tais análises foi utilizado um analisador termogravimétrico Shimadzu DTG-60AH Simultâneos DTA-TG Apparatus, com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, variação de temperatura de 25 a 1000°C e fluxo de N_2 de 50 mL min^{-1} , seguindo metodologia proposta por (Postawa *et al.*, 2022).

4.1.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

A fim de verificar as interações intermoleculares presentes na lignina *Kraft*, foi realizada uma análise por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, utilizando-se equipamento ATR VARIAN 660 Pike Technologies, equipado com fenda de diamante. Os espectros foram obtidos na faixa de 4400 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , seguindo a metodologia proposta por Guimarães Júnior *et al.* (2015), com adaptações.

4.2 Preparo e Caracterização das Nanopartículas de Lignina

4.2.1 Síntese das Nanopartículas de Lignina (LNPs)

Para a síntese das nanopartículas de lignina seguiu-se os princípios da abordagem *Bottom-up*, que baseia-se na automontagem em um sistema solvente-antisolvente (Camilla; Rezende, 2021). Um esquema representativo do processo está demonstrado na Figura 3. Foi utilizada lignina *Kraft* em pó, água destilada e acetona P.A. (99,5%), seguindo a metodologia proposta por Li *et al.* (2021), com algumas modificações.

Com o auxílio de uma balança foram pesados aproximadamente 6 g de lignina *Kraft*, que foram dissolvidos em 500 mL de uma mistura acetona/água 7:3 (v/v). A solução foi colocada em recipiente hermético para evitar a evaporação da acetona e mantida sob agitação, em temperatura ambiente, por uma hora, em agitador magnético, a 1100 rpm.

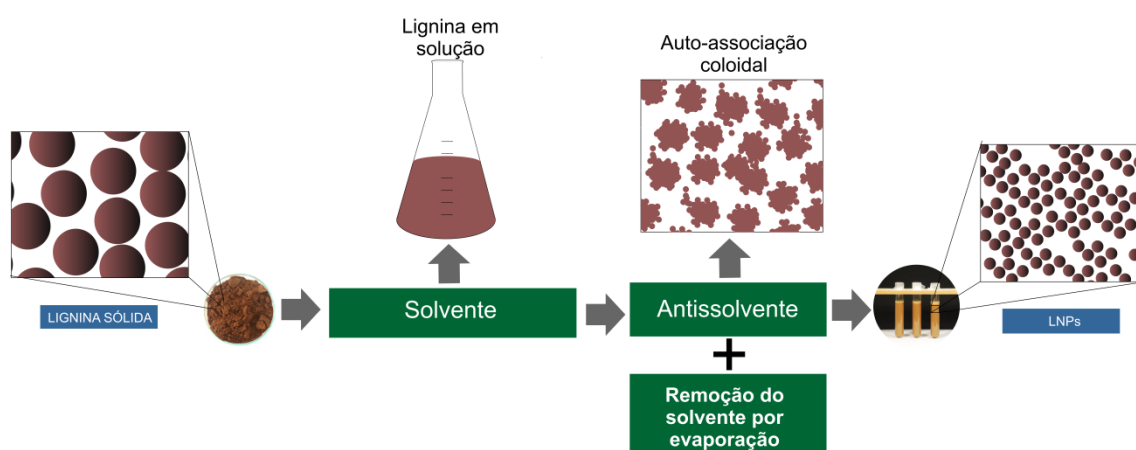
Posterior à agitação, o material foi levado à centrífuga a uma potência de 5 K por 10 minutos, a fim de precipitar o material não dissolvido. O material sobrenadante (solução de lignina) foi então guardado em frasco hermético.

Após centrifugar, 150 mL da solução de lignina foram adicionados a 300 mL de água,

sendo então agitados durante 24 horas em recipiente aberto e em temperatura ambiente na capela, para evaporação da acetona presente na solução e formação das nanopartículas.

Após o período de agitação, o sistema resultante foi submetido ao processo de sonicação em banho de gelo, para homogeneização da dispersão formada. Para isso, foi utilizado o Sonicador de Ponteira Ultrassônico Eco-Sonics/Utronique (550 W) a uma potência de 50% de amplitude durante 10 minutos. Ao final do processo, a dispersão de lignina foi armazenada em recipiente hermético, sob refrigeração.

Figura 3 - Esquema representativo da abordagem *Bottom-up*; Automontagem das nanopartículas em um sistema solvente-antisolvente.



Fonte: Da autora (2023).

4.2.2 Determinação do pH e da Concentração de Lignina *Kraft* na Solução de NPL

A concentração de lignina *Kraft* no sistema coloidal foi verificada por diferença de massa. Para isso, 1,0 mL da dispersão foi pesada e, após, colocada em estufa a $105 \pm 1^\circ\text{C}$ (para evaporação da água) até massa constante. A análise foi realizada em triplicata.

A análise do pH das dispersões foi realizada pelo método potenciométrico. Foi utilizado um pHmetro digital da marca MS TECNOPON (modelo mPA-210) calibrado com soluções tampão de pH 4, 7 e 10.

4.2.3 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

A fim de determinar o diâmetro médio das nanopartículas de lignina, foi utilizada a técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS), que permite avaliar a distribuição do tamanho de partículas em uma dispersão ou suspensão (Pereira *et al.*, 2021).

As análises foram realizadas na Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) com emprego de equipamento Litesizer 500, Modelo BM10. Para tanto, foram utilizadas duas amostras de 10 mL do sistema coloidal, sendo uma amostra das LNPs recém-preparadas, e uma amostra das LNPs com 12 meses de preparo, a fim de se verificar a agregação das partículas, obtendo maiores dados quanto à estabilidade do sistema. As análises foram realizadas adaptando-se a metodologia descrita por Pereira *et al.* (2021).

4.2.4 Estabilidade da Dispersão de NPL

Para análise de estabilidade, a dispersão coloidal preparada foi depositada em tubos de ensaio de 10 mL e mantida à temperatura ambiente e ao abrigo da luz e do calor por 4 semanas. No dia inicial da análise, as amostras foram fotografadas durante oito horas, com o intervalo de registro de uma hora, utilizando-se uma câmera fotográfica, seguindo metodologia descrita por Mascarenhas *et al.* (2022). Posteriormente, as amostras foram fotografadas semanalmente até findar o tempo proposto pela análise.

Também foi submetido á análise de estabilidade a dispersão coloidal preparada dissolvida em água. Neste caso, foram adicionados a 1,0 mL da dispersão coloidal de LNPs, 100 mL de água destilada.

As análises quantitativas foram feitas por meio do *software Image J*, onde foi gerada uma curva gráfica feita por meio do cálculo entre a altura inicial do líquido (dispersão coloidal) depositada nos tubos de ensaio e a altura do líquido após sedimentação das nanopartículas, seguindo metodologia descrita por Rueden *et al.* (2017). A estabilidade foi calculada de acordo com a Equação 2.

$$\text{Estabilidade (\%)} = \frac{S}{T} \times 100 \quad (2)$$

Em que S corresponde à altura (cm) das partículas suspensas no tubo e T corresponde à altura total (cm) do líquido presente no tubo.

4.2.5 Efeito *Tyndall*

O efeito *Tyndall*, característico dos coloides ou sistemas coloidais, consiste na dispersão da luz pelas partículas coloidais ou partículas em suspensão. A dispersão da luz deve-se ao fato do tamanho das partículas (10^{-9} a 10^{-6} m) serem da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação visível (entre 10^{-7} e 10^{-6} m) (Lima, 2014).

Para verificar tal efeito, seguindo a metodologia proposta por Santos *et al.* (2022), foram preparados três beakers, sendo dois contendo a dispersão coloidal de LNPs e o outro contendo água destilada. Esse material foi então colocado sobre uma superfície plana de fundo preto, e um feixe de laser foi aplicado em sua direção, a fim de se observar o direcionamento da luz conduzida pelos colóides.

4.3 Preparo e Caracterização das Dispersões de Amido e LNPs

4.3.1 Obtenção da Solução Filmogênica de Amido

A solução de amido foi preparada por meio do processo de gelatinização descrito por Liu (2005), que consiste na transformação irreversível do amido granular em uma pasta viscoelástica. Esse fenômeno acontece na presença de excesso de água e aquecimento, o que leva à destruição da cristalinidade e da ordem molecular do grânulo por meio do rompimento das ligações de hidrogênio (Liu, 2005).

Foi preparada a solução de amido 4,0% em peso, pesando-se 4,0 g de amido e adicionado água destilada até completar 100,0 g de solução, mantida em agitação constante por aproximadamente 15 minutos em agitador magnético com chapa aquecedora até atingir a temperatura de 60°C, baseando-se na metodologia proposta por Santos *et al.* (2023).

Após a realização de testes preliminares foi verificado que seriam necessários 15 mL da solução filmogênica de amido para o recobrimento do papel. Foram então, preparadas misturas contendo diferentes concentrações de LNPs (Tabela 1).

Tabela 1 - Massa de LNPs utilizada em cada tratamento (solução de amido a 4%).

Tratamentos	Massa de LNPs (mg)	Volume de dispersão de LNPs 8,2 mg/mL (mL)	Volume total da mistura (mL)
PT1	8,2	1	16
PT2	16,4	2	17
PT3	24,6	3	18
PT4	32,8	4	19
PT5	41,0	5	20

Fonte: Da autora (2023).

4.3.2 Propriedades Ópticas

A absorção da radiação em comprimento de onda na região do visível e do ultravioleta por moléculas é resultado da interação entre fótons e elétrons que participam de ligações químicas (Nascimento *et al.*, 2010).

A propriedade de absorção de luz UV das dispersões fimo-gênicas foram determinadas medindo-se a absorbância percentual da luz a 280 nm. Para isso, uma pequena quantidade de cada mistura foi colocada em uma cubeta de quartzo, sendo utilizada como referência uma cubeta contendo apenas solução de amido. Este procedimento também foi utilizado para avaliação da dispersão de LNPs sem a adição de amido. Neste caso, 1,0 mL da dispersão de LNPs foi diluída em 100 mL de água destilada. O aparelho utilizado foi o (UV-Vis) AJX – 3000 PC, do Laboratório de Química Inorgânica do Departamento de Química da UFLA.

4.3.3 Comportamento Reológico - Viscosidade Dinâmica

As viscosidades foram determinadas em temperatura ambiente em viscosímetro rotacional de tubo concêntrico (Brookfield DVIII Ultra, Brookfield Engineering Laboratories, EUA). As análises foram realizadas em triplicata. O *spindle* SC4-18 foi empregado na análise da dispersão de LNPs e o *spindle* SC4-25 foi utilizado nas análises da dispersão de amido e nas misturas PT1, PT2, PT3, PT4 e PT5. Foi aplicada uma rampa crescente de taxa de deformação variando de 3 a 50 s⁻¹. O modelo Lei da Potência (Equação 3) foi ajustado aos dados de tensão de cisalhamento e taxa de deformação para determinar o perfil de fluxo dos fluidos (Steffe, 1996).

$$\sigma = k\dot{\gamma}^n \quad (3)$$

Em que σ é a tensão de cisalhamento (Pa), k é o índice de consistência (Pa.sn), $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento (s^{-1}) e n é o índice de comportamento do fluxo (adimensional).

4.4 Revestimento do Papel e Caracterização do Material

4.4.1 Revestimento do Papel

O revestimento do papel com as diferentes misturas filmogênicas a base de LNPs e amido, seguiu a metodologia de Mascarenhas *et al.* (2022), com modificações.

Foi utilizado papel comercial *Kraftliner*, de espessura de $0,132 \pm 0,02$ mm, gramatura de $91,16 \text{ g/m}^2$ e dimensões de 148×210 mm. Uma máquina de revestimento de laboratório equipada com barras cilíndricas foi usada para aplicar as soluções na superfície do papel a uma velocidade de 7 m/min. Em cada folha de papel, foi aplicada apenas uma demão de cada tratamento, diferenciando-se quanto ao teor de sólidos, utilizando-se a barra com ranhuras e espaçamento de 50 mm.

Para fins comparativos, também foi feito o revestimento do papel utilizando-se apenas a dispersão de LNPs (8,2 mg/ml), apenas a solução de amido (4%), e apenas água destilada, totalizando 08 tratamentos. Após a aplicação do revestimento o papel foi submetido à secagem em estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por 10 min para o processo de cura.

4.4.2 Espessura e Gramatura dos Papéis

A espessura dos papéis recobertos foi medida usando-se um micrômetro Regmed modelo ESP/AS-10, Brasil. Já a gramatura foi calculada pesando-se a folha recoberta após a secagem do revestimento de acordo com a Equação 4. Os papéis analisados foram cortados em tamanho A5 (dimensões: 148 mm x 210 mm).

$$g = \frac{m}{A} \text{ (g/m}^2\text{)} \quad (4)$$

Em que: g = gramatura (g/m^2); m = massa (g); A = área do corpo de prova (m^2).

As análises foram feitas em triplicatas.

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas para avaliação morfológica e microestrutural da superfície e região transversal dos materiais (Dedavid, 2007).

Foi realizado o corte criogênico dos tratamentos em nitrogênio líquido com o auxílio de um bisturi. As amostras foram presas em porta amostras “*stubs*” de alumínio com o auxílio de uma fita dupla face de carbono. Os “*stubs*” montados foram colocados em ambiente hermético contendo sílica para retirada da umidade. Posteriormente, as amostras foram metalizadas em evaporador de ouro (SCD 050- (Bal-Tec)).

As micrografias foram obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura STEM- FEG de ultra-alta resolução, livre de campo, modelo (CLARA-TESCAN, 2021), a uma tensão de aceleração de 15 kV. O *software* utilizado foi o SmartSEM.

A mensuração do diâmetro das nanopartículas através das micrografias obtidas pela análise de microscopia foi realizada por meio da contagem de pixels das regiões (nanopartículas) selecionadas utilizando-se o *software* Image j, onde a escala disposta na micrografia utilizada serviu como base para calibração das leituras.

4.4.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Para avaliar a topografia e rugosidade superficial dos revestimentos e papel *Kraftliner* não revestido, foram retiradas pequenas amostras de cada tratamento que foram fixadas com o auxílio de fita dupla face sobre uma lamínula. Esse material foi analisado no Microscópio de Força Atômica - Nanosurf FlexAFM (Nanosurf, 2022), acoplado ao *cantilever* modelo: Dyn 190AI. O teste foi conduzido em modo de força dinâmica à temperatura ambiente com varredura na velocidade de 2 s/linha e 256 pontos/linha, com raio nominal de 10 nm e uma constante elástica de 48 N/m, analisando regiões de área de $60 \times 60 \mu\text{m}$, espaçadas uniformemente na superfície.

As imagens foram obtidas com o auxílio do *software* Nanosurf, e analisadas pelo *software* Gwyddion (República Tcheca) para obtenção da rugosidade superficial média (Sr) nas regiões exploradas, segundo a metodologia proposta por Santos *et al.* (2023).

4.4.5 Teste de Cobb120 – Absorção de Água

Para avaliar a absorção de água dos papéis revestidos e do papel não revestido, o teste COBB120 foi realizado de acordo com a norma TAPPI T441 om-13 (TAPPI, 2009).

Amostras dos papéis foram cortadas nas dimensões de 12,5 x 12,5 cm², de acordo com as dimensões do equipamento utilizado, e foram inseridas no equipamento abaixo do anel metálico que apresenta dimensões de 100 cm². Em seguida, 100 mL de água deionizada foram adicionados ao anel e as amostras foram submersas por 120 s. As amostras “molhadas” foram prensadas uma vez entre dois papéis absorventes com um rolo de 10 kg aplicado para remover a água residual.

Os valores de absorção de água foram calculados com base sobre as massas (medidos em balança analítica), medindo-se massa inicial das amostras (*mi*) e a massa final (*mf*) (após o contato com a água), de acordo com a Equação 5.

$$\text{Cobb index (gm}^2\text{)} = (mf - mi) \times 100 \quad (5)$$

4.4.6 Ângulo de Contato, Molhabilidade, Energia Superficial Livre

O ângulo de contato e a molhabilidade dos papéis foram avaliados de acordo com a norma TAPPI T458 om-14 (TAPPI, 2014). As medidas do ângulo de contato foram realizadas com goniômetro Krüss DSA30 (Hamburgo, Alemanha). Cinco amostras de cada tratamento foram fixadas em uma lâmina de vidro. Para avaliação, foram gotejadas sobre a superfície do papel 15 µL de água deionizada com o auxílio de uma seringa e agulha de 0,512 mm, para calcular o ângulo de contato médio entre a gota d'água e a superfície após 1 s. A molhabilidade dos papéis foi calculada com os valores médios dos ângulos de contato medidos entre 5 e 55 s, de acordo com a Equação 6.

$$\text{Molhabilidade (}^\circ\text{/s)} = \frac{(A-a)}{55} \quad (6)$$

Em que *A* é o ângulo de contato médio (°) após 5 segundos e *a* é o ângulo de contato médio (°) após 60 segundos.

A análise de energia de superficial livre foi realizada utilizando o mesmo equipamento

acima mencionado, de acordo com as metodologias apresentadas por Tonoli *et al.* (2009), e Arantes *et al.* (2019). Os líquidos utilizados para o teste foram 1-Bromo-2-naftaleno; Etilenoglicol; Di-iodometano; Glicerol e Água.

4.4.7 Taxa de Transmissão de Vapor de Água e Permeabilidade ao Vapor de Água

Para cada tratamento, foram preparadas cinco amostras circulares com diâmetro de 16 mm. As amostras foram armazenadas em uma sala climatizada com temperatura de 25°C e umidade relativa de 65% por 3 dias, de acordo com ASTM E96–16 (ASTM, 2016a).

As amostras foram acondicionadas em cápsulas de vidro parcialmente preenchidas com sílica previamente secas a 105 °C, as quais foram colocadas em dessecadores contendo solução saturada de cloreto de potássio (KCl) a 38 °C para obtenção de uma atmosfera com umidade relativa de 90%, conforme norma ASTM E104–02 (ASTM, 2012). As cápsulas com os papéis e a sílica foram pesadas em balança analítica uma vez ao dia durante 8 dias. A taxa de transmissão de vapor de água (TTVA) foi calculada usando-se a Equação 7:

$$TTVA \text{ (g/m}^2\text{dia)} = \frac{W}{t \times A} \quad (7)$$

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi calculada usando-se a Equação 8:

$$PVA \text{ (g mm/kPa}^{-1} \text{ dia m}^2\text{)} = \frac{(TTVA \times th)}{(p \times UR_o - UR_i)} \quad (8)$$

Em que w é a massa da cápsula com amostra (g); t é o tempo (dias); A é a área exposta da amostra (m²); th é a espessura da amostra (mm); p é a pressão de vapor d'água (kPa) e $UR_o - UR_i$ é a diferença entre a umidade externa e interna da cápsula a 38 °C.

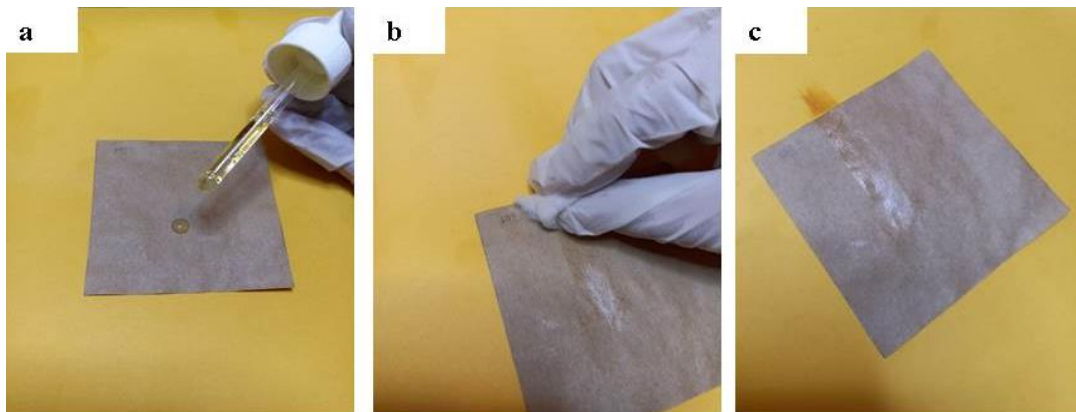
4.4.8 Resistência à Graxa dos Papéis (Barreira ao Óleo)

O teste de resistência à graxa foi realizado de acordo com a norma padrão TAPPI T559 (TAPPI 2012a), comumente conhecido como teste KIT (Figura 4). O procedimento foi efetuado para verificar a resistência do papel para absorver substâncias oleosas. O processo baseia-se no gotejamento de reagentes com diversas tensões superficiais e viscosidades ou

“agressividades” na superfície da amostra.

As soluções foram classificadas de 1 (menos agressivas e compostas apenas por óleo de mamona) a 12 (mais agressivas e compostas por tolueno e n-heptano). Cinco amostras de filme de cada composição foram avaliadas. Uma gota de solução oleosa foi aplicada na superfície da amostra, sendo removida após 15 s de contato com o filme. Cada composição de filme foi classificada com a maior pontuação (de 1 a 12) correspondente à solução que não atravessou e não causou mancha à amostra.

Figura 4 - Procedimento realizado: aplicação da substância oleosa (a); remoção da substância (b); avaliação visual da superfície do papel (c).



Fonte: Da autora (2023).

4.4.9 Caracterização Mecânica dos Papéis

Os ensaios mecânicos foram realizados, seguindo a norma ASTM D 828–16e1 (ASTM, 2016b) com algumas modificações. Foi utilizado o Texturômetro TATX2i (Godalming, Reino Unido) equipado com uma célula de carga de 500 N para determinar resistência à tração, o módulo de Young, e alongamento à ruptura no ensaio de tração.

Foram ensaiados 90 corpos de prova com dimensões de 10×100 mm, sendo 10 corpos de prova para cada tratamento analisado. A distância inicial entre as garras foi de 50 mm e uma velocidade de teste de 0,8 mm/s.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da Lignina Kraft

A lignina *Kraft* foi caracterizada para melhor entender as características do material utilizado.

Oteve-se um percentual médio de cinzas de 1,38%. Esse valor apresenta-se superior ao percentual de 1,02% encontrado por Luckman *et al.* (2021), que determinaram o teor de cinzas (%) da lignina extraída do licor negro obtido do processo *Kraft*, onde a lignina foi precipitada com H_2SO_4 e, posteriormente, lavada com H_2O . Lopes *et al.* (2020), estudando as características das ligninas *Kraft*, em pó, de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. encontraram um teor de cinzas de 0,32% e 2,57% respectivamente.

Segundo Giummarella *et al.* (2016), essa diferença pode ser justificada, devido aos sais inorgânicos remanescentes do cozimento. Zhou (2014), cita que é necessário um baixo valor de cinzas, com limite superior de 3%, de modo a favorecer a reatividade da lignina, portanto, o percentual de cinzas da lignina utilizada nesse trabalho encontra-se dentro dos valores aceitáveis.

A distribuição da lignina *Kraft* por tamanho de partículas esta representada na Tabela 2:

Tabela 2 - Distribuição da lignina Kraft por tamanho de partículas.

Dimensões (μm)	Distribuição (%)
>425	8,66
425-250	8,54
250-150	16,27
150-75	32,54
<75	30,42

Fonte: Da autora (2023).

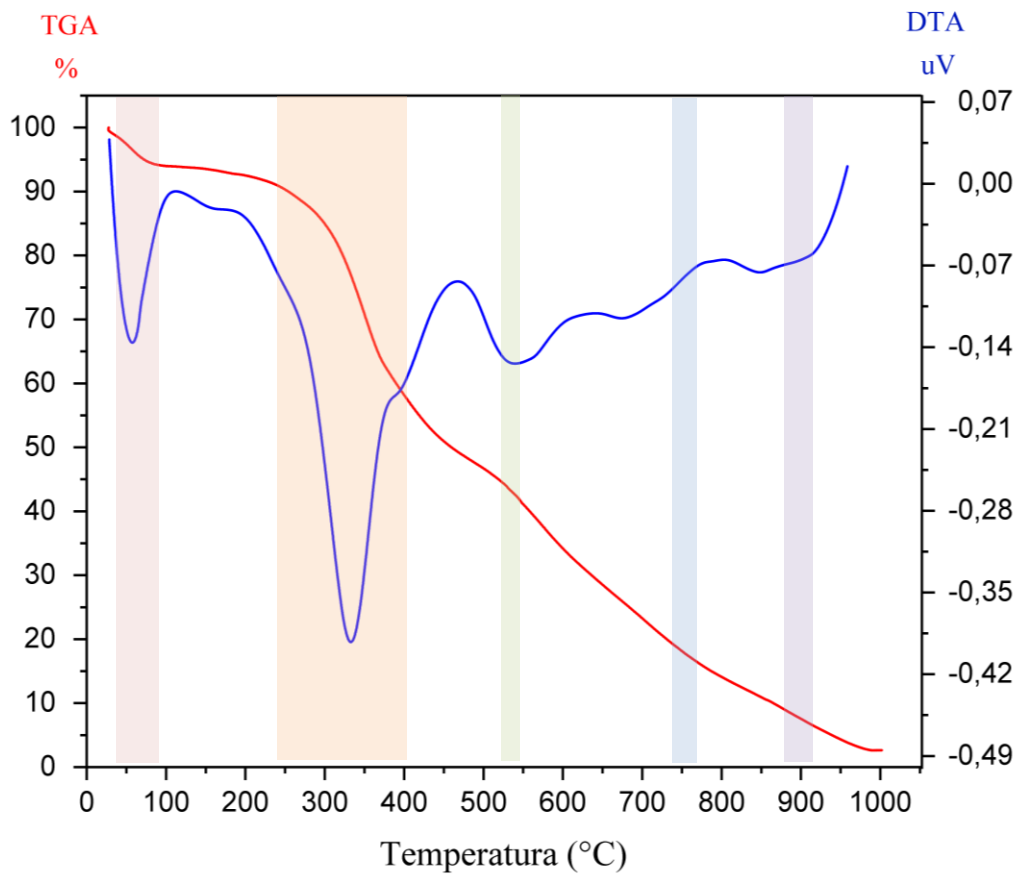
O maior percentual das partículas da lignina *Kraft* em pó se encontra na faixa de dimensão entre de 150-75 μm , o correspondente a 32,54% do material analisado. Quanto menor o tamanho das partículas, maior será sua área superficial, ou seja, maior será a área de contato com os solventes utilizados para formulação das LNPs (Wang *et al.*, 2019).

Outro fator importante é que a influência do material de partida é refletida no tamanho de partícula e na densidade do produto final. De acordo com Cao *et al.* (2000), quanto maior a

concentração de lignina na dispersão, maior a densidade da solução e maior a viscosidade. Além disso, uma concentração muito alta pode gerar partículas maiores.

Os resultados da Análise Termogravimétrica (TGA e DTA) da lignina *Kraft* em pó estão dispostos na Figura 5, onde em azul estão representadas as curvas termogravimétricas do TGA e em vermelho as derivadas das curvas termogravimétricas DTA:

Figura 5 - Análise Termogravimétrica (TGA e DTA) da lignina *Kraft*.



Fonte: Da autora (2023).

Observa-se que a perda de umidade da lignina ocorreu entre as temperaturas de 50 e 100°C, conforme evidenciado pelo pico nas curvas de DTA.

As curvas de DTG da lignina *Kraft* mostram ondulações, sugerindo a presença de múltiplos picos de decomposição. A lignina *Kraft* inicia a degradação térmica nas temperaturas entre 250°C até 450°C, com temperatura média de decomposição aos 340°C. Pode-se observar outros eventos de perda de massa, sendo um exotérmico em 540°C e dois endotérmicos em 750 e 900°C, que podem estar relacionados à decomposição de compostos formados durante a pirólise.

De acordo com Ei-Sayed e Mostafá (2014), a taxa de degradação da lignina ocorre de

forma gradual, em uma ampla faixa de temperatura, compreendendo intervalo de 180 a 900°C. Isso ocorre devido à presença de grupos funcionais à base de oxigênio com diferentes estabilidades térmicas.

Segundo Kristanto *et al.* (2021), a decomposição da lignina começa a ocorrer entre 150 e 275°C, o que está relacionado à degradação dos grupos hidroxila, localizados no grupo benzila. Até 250°C, a lignina passa por uma degradação exotérmica, e em seguida, análises de Termogravimetria/Calorimetria Diferencial de Varredura (TGA/DSC) revelam flutuações, indicando diferentes fases das reações de pirólise com diversas entalpias de reação.

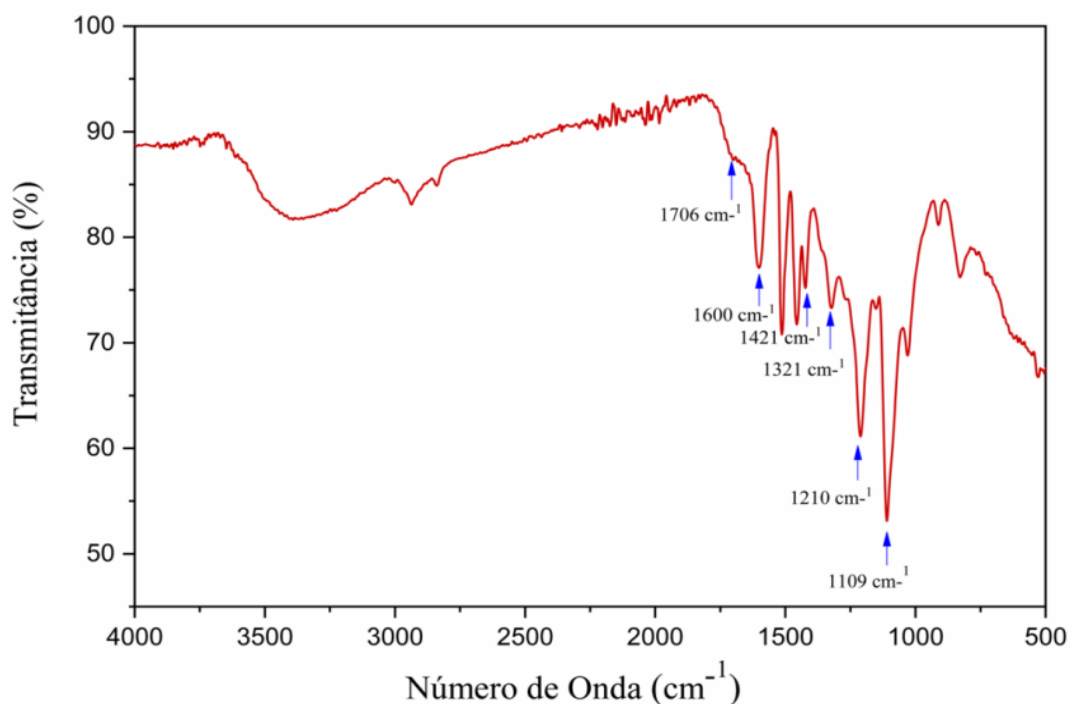
Conforme apontado por Watkins *et al.* (2015) e Rodrigues *et al.* (2020), o comportamento químico e físico da lignina varia conforme a matéria-prima de origem e a metodologia de extração utilizada. Isso se deve à complexidade intrínseca desse composto, e ainda não existem métodos de extração que preservem completamente a estrutura e composição da lignina *in natura*.

Em um trabalho realizado por Dereca Watkins *et al.* (2015), foi observado que degradação das amostras de lignina aconteceu em três estágios. Na primeira fase, a etapa inicial de perda de massa ocorreu entre 30 e 120°C, atribuída à evaporação da água absorvida. O estágio dois ocorreu em torno de 180–350°C, atribuído à degradação de componentes de carboidratos nas amostras de lignina, que foram convertidos em gases voláteis como CO, CO₂ e CH₄, valores similares ao observado nesta pesquisa.

O estágio final de degradação ocorreu em uma ampla faixa de temperaturas acima de 350°C atribuído aos produtos voláteis degradados, incluindo fenólicos, álcoois, ácidos aldeídos, juntamente com a formação de produtos gasosos removidos, comportamento similar ao observado na análise da lignina *Kraft* analisada neste trabalho. Também, segundo os autores, pode ser observado na curva TGA apresentada, que a degradação térmica não começou até que os materiais tivessem absorvido certa quantidade de energia térmica, onde o calor iniciou os processos de degradação e a quebra da estrutura causando a quebra das cadeias moleculares.

A identificação qualitativa e semi-quantitativa dos componentes da lignina *Kraft* foi realizada pela Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de *Fourier* (FTIR). Conforme Figura 6, foram evidenciadas as principais bandas de absorção no infravermelho característicos da macromolécula.

Figura 6 – Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier (FTIR) da lignina Kraft.



Fonte: Da autora (2023).

De acordo com Tingting e Xu (2016), os espectros de absorção ou de reflexão difusa no espectro infravermelho médio ($4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$) oferecem dados confiáveis sobre as características químicas das frações de lignina ou da lignina presente na madeira. Geralmente, nos espectros da lignina, é visível uma banda alargada na faixa de $3400\text{ a }3600\text{ cm}^{-1}$, que está associada aos grupos hidroxila dos ácidos fenólicos e carboxílicos, como o observado neste trabalho. Esses grupos estão ligados aos componentes fenólicos e às estruturas alifáticas da lignina (Tingting; Xu, 2016).

Na faixa entre $3800\text{--}2750\text{ cm}^{-1}$, notam-se diversas faixas originadas pela presença de grupos hidroxila alcoólicos e fenólicos, bem como dos grupos metil e metileno na composição da lignina (Popescu *et al.*, 2007). A faixa de absorção que se manifesta na faixa de $3580\text{--}3550\text{ cm}^{-1}$ tem origem no grupo hidroxila livre presente em estruturas fenólicas e selecionadas. Os sinais na região entre $3.000\text{--}2.750\text{ cm}^{-1}$ são predominantemente atribuídos ao estiramento de CH nos grupos metoxil aromáticos e nos grupos metil e metileno da cadeia lateral. A presença de ácido graxo na lignina amplifica a intensidade do estiramento do CH (Boeriu *et al.*, 2004).

As bandas identificadas nas regiões próximas a 1706 cm^{-1} resultam do estiramento de ligações carbonila-carboxila não conjugadas presentes em cetonas, carbonilas e grupos éster, como o observado por Faix (1991), em bandas aproximadas de $1735\text{ e }1714\text{ cm}^{-1}$. Ácidos

fenólicos esterificados e acetilas de hemiceluloses associadas contribuem para estas bandas de absorção. A ocorrência de picos de absorção na faixa aproximada de 1600 cm^{-1} está relacionada ao estiramento conjugado de carbonil-carboxila como observado na faixa de $1675\text{--}1655\text{ cm}^{-1}$ por Tingting e Xu (2016).

As bandas em 1321 e 1210 cm^{-1} podem indicar a presença de siringil e guaiacil, conforme observado por Luckman *et al.* (2021) em bandas de 1300 e 1200 cm^{-1} ao avaliarem diferentes tipos de lignina *Kraft* em pó.

Também nota-se a presença da banda em 1109 cm^{-1} , que está associada à deformação no plano C–H aromático interligado às unidades siringil, e a banda de absorção em 1421 cm^{-1} refere-se à ligação C–C do anel aromático com a lignina como observado na pesquisa realizada por Luckman *et al.* (2021) em bandas de 1100 e 1414 cm^{-1} .

5.2 Caracterização das LNPs

O sistema coloidal de nanopartículas de lignina *Kraft* a uma concentração de $8,2\text{ mg/mL}$ apresentou pH ácido de $3,75$.

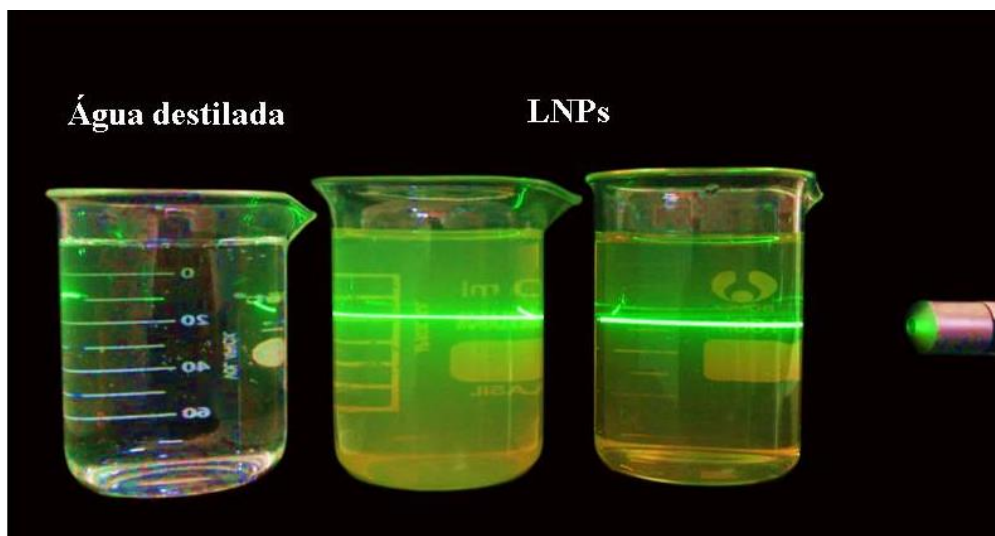
Lopes *et al.* (2020) estudaram as características de ligninas *kraft*, em pó, de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. fornecidas por empresas do setor de celulose e papel, bem como os valores de pH de nanopartículas de lignina obtidas por meio de processo mecânico. Os valores médios de pH encontrados foram $3,2$ para ligninas/nanoligninas de pinus, e $3,5$ para as ligninas/nanoligninas de eucalipto.

Essa variação entre os resultados pode ser explicada tanto pelas diferenças nas características das biomassas utilizadas (Duval; Lawoko, 2014), quanto pelas diferenças nas condições do processo de obtenção de ligninas, que variaram em temperatura, tempo e concentração dos reagentes, sendo encontradas concentrações maiores de compostos fenólicos e carbônicos, em ligninas precipitadas em pH menores (Bes K *et al.*, 2019).

Característico de um sistema coloidal, as nanopartículas preparadas não apresentaram separação de fases, estando muito semelhantes a olho nu da solução comum, diferindo-se desta por apresentar partículas em dimensões nanométricas capazes de conduzir luz.

Uma das maneiras de identificar a presença de nanopartículas no sistema preparado foi através da análise do efeito *Tyndall*, demonstrado na Figura 7:

Figura 7 - Feixe de luz conduzido pelas LNPs.



Fonte: Da autora (2023).

Conforme imagem, nota-se que a água destilada não conduziu o feixe de luz, diferente do que aconteceu com o sistema de LNPs. Isso justifica-se pela incapacidade das partículas iônicas presentes na água em conduzir feixes luminosos, por possuir partículas inferiores a 1 nm. O mesmo efeito foi observado por Pereira *et al.* (2022) avaliando nanopartículas de prata.

As dimensões das nanopartículas de lignina sintetizadas em diferentes datas foram analisadas por DLS, sendo os resultados apresentados na Tabela 3. Como pode ser observado, as dimensões médias das partículas são de 179,14 nm para LNPs1 e 155,75 nm para LNPs2, em que a média das dimensões das duas dispersões analisadas é 168,16 nm, com índice de polidispersividade (PDI) médio de 5,14%, variando entre 3,25% (LNPs1) e 7,03% (LNPs2).

Os valores encontrados indicam que as nanopartículas recém-preparadas (LNPs 2) são mais heterogêneas em relação às suas dimensões, e as nanopartículas preparadas a 12 meses (LNPs 1) são mais homogêneas, considerando que quando os valores de PDI variam de 0,1 até 0,4 há uma distribuição moderadamente polidispersa e quando os valores ultrapassam 0,4 há uma distribuição amplamente polidispersa (Bhattacharjee, 2016). O comportamento apresentados pelas dispersões preparadas em diferentes datas pode ser explicado pela agregação das moléculas de nanopartículas de lignina em função do tempo (Clayton *et al.*, 2016).

Tabela 3 - Distribuição média por diâmetro das nanopartículas de lignina.

Amostras	Data de Preparo	Diâmetro (nm)	Índice de Polidispersão (PDI) (%)	Potencial Zeta (mV)
LNPs 1	23/10/2022	179,14	3,25	-41,52 ± 0,52
LNPs 2	05/10/2023	155,75	7,03	-40,57 ± 0,75
Média		168,16	5,14	

Fonte: Da autora (2023).

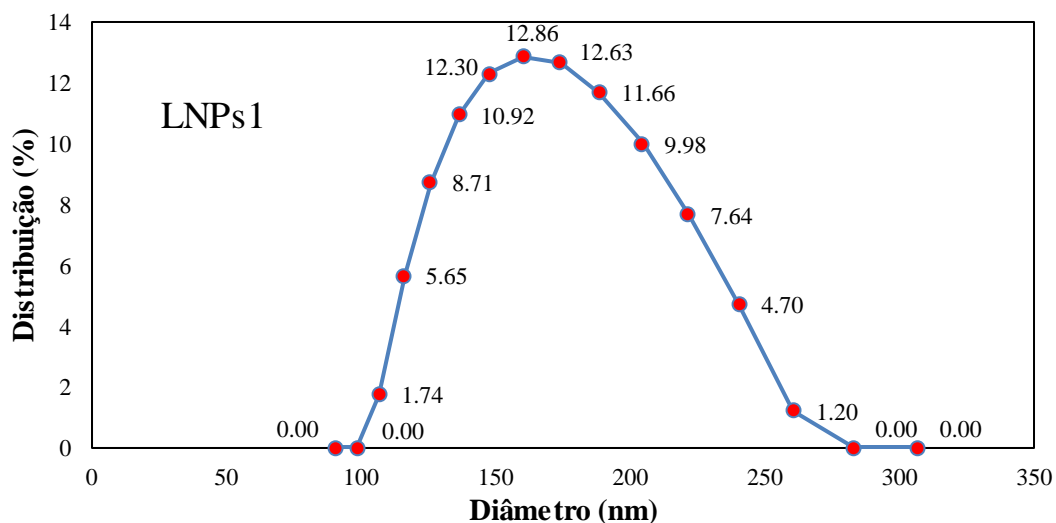
Conforme descrito por Clayton *et al.* (2016), o índice de polidispersividade (PDI) é uma medida da heterogeneidade de uma amostra com base no tamanho, definido como a razão entre o desvio padrão da distribuição do diâmetro das partículas pelo diâmetro médio das partículas e determina como é a distribuição de partículas em uma amostra.

Segundo Schaffazick *et al.* (2023), as dispersões coloidais normalmente não possuem tendência à separação de fases, até alguns meses após a preparação, pois o processo de sedimentação é lento para partículas submicrométricas, sendo minimizado pelo movimento *Browniano*. No entanto, com o tempo, pode ocorrer a aglomeração das partículas e, conseqüentemente, a sedimentação.

O potencial zeta constitui uma medida para avaliar a estabilidade de suspensões nanoparticuladas. Conforme a norma estabelecida de que valores de potencial zeta superiores a ± 30 mV indicam partículas fortemente carregadas (seja negativa ou positivamente), isso resulta em dispersões fisicamente estáveis devido à repulsão eletrostática originada pelas cargas. Esse fenômeno impede a ocorrência de agregação entre as partículas (Hatanaka *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2012).

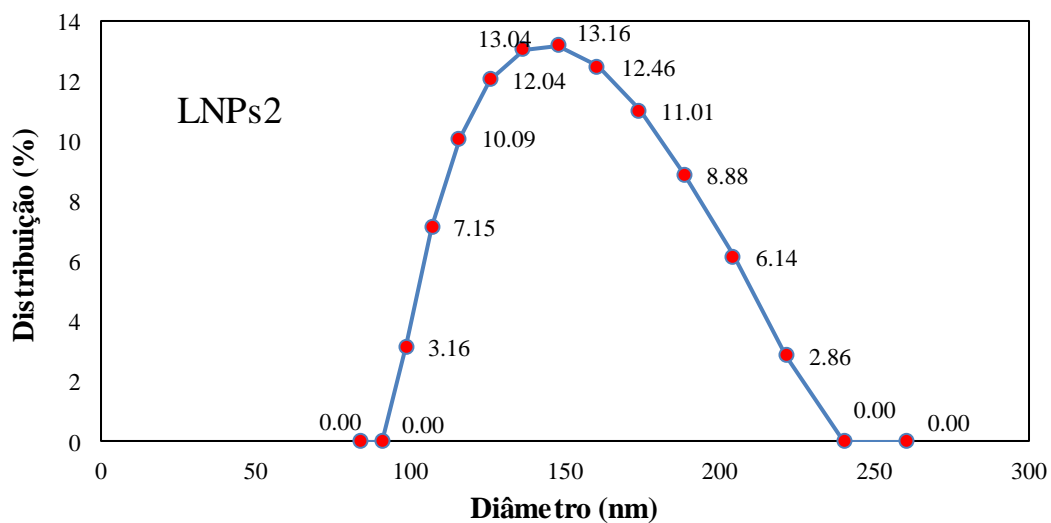
As Figuras 8 e 9, mostram que a maior parte da concentração de partículas apresenta dimensões de 160,52 nm (12,85%) para LNPs1, e 148,03 nm (13,16%) para LNPs2, respectivamente. Isso demonstra que foi possível, com essa metodologia, a produção significativa de nanopartículas de lignina, reduzindo as dimensões das partículas de lignina *Kraft* em pó em quase mil vezes, comparandos os resultados com os da Tabela 2.

Figura 8 – Distribuição (%) por diâmetro das partículas (LNPs 1).



Fonte: Da autora (2023).

Figura 9 – Distribuição (%) por diâmetro das partículas (LNPs 2).



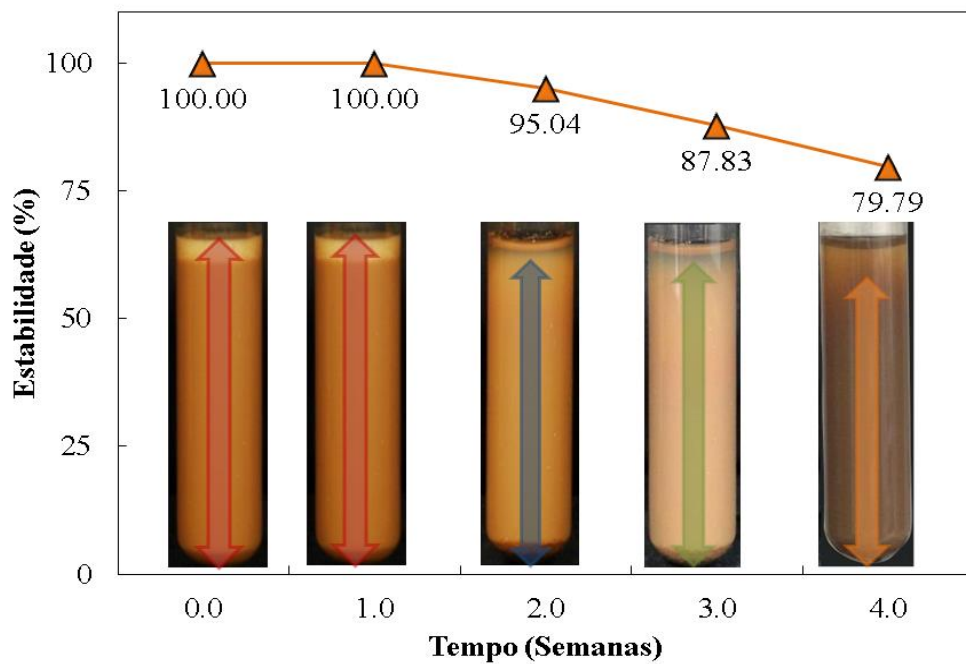
Fonte: Da autora (2023).

De acordo com a Tabela 3, os valores de potencial zeta, em módulo, das duas dispersões analisadas, indicam que as nanopartículas apresentaram-se fisicamente estáveis, confirmando que o método utilizado de automontagem garantiu estabilidade às mesmas.

As análises de estabilidade realizadas para o sistema coloidal de LNPs mostram pequena sedimentação das partículas ao fim do período de avaliação para dispersões de concentração de 8,2 mg/mL (Figura 10), atingindo 79,79% de estabilidade após 4 semanas,

sendo possível observar pequena quantidade de precipitado. Vários fatores influenciam a estabilidade de sistemas coloidais como, por exemplo, a adsorção de moléculas ativas à superfície das nanopartículas e a presença de tensoativos adsorvidos (Schaffazick *et al.*, 2003).

Figura 10 - Análise de Estabilidade LNPs.

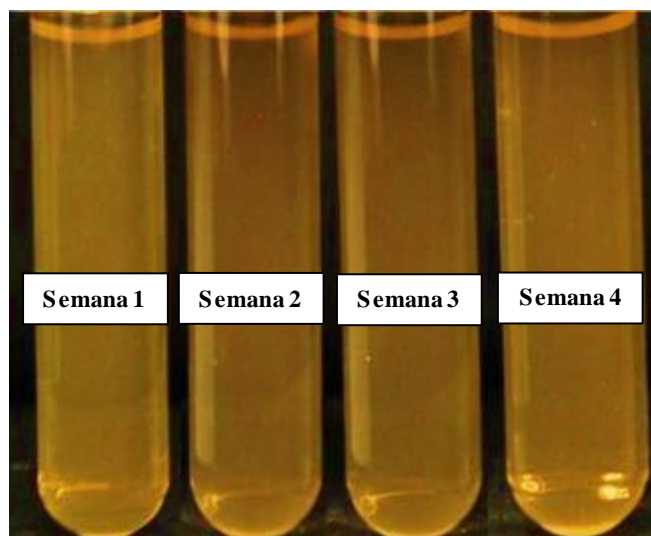


Fonte: Da autora (2023).

O movimento *browniano*, como descrito por Mitchell e Kogure (2006), caracteriza-se como um movimento aleatório e desordenado de partículas em um fluido, influenciado pela constante colisão entre as partículas presentes no meio. Este fenômeno tem o efeito de aleatorizar a orientação das nanopartículas, especialmente quando o sistema atinge uma diluição suficiente para manter uma dispersão homogênea das partículas.

A mesma análise foi feita para o sistema coloidal de LNPs diluído em água (Figura 11). Nesse caso houve comportamento distinto ao anterior, com estabilidade final próxima a 100%, apresentando-se mais estável. Pode-se inferir que a concentração de nanopartículas presente no sistema está relacionada com o tempo de aglomeração das moléculas.

Figura 11 - Análise de Estabilidade LNPs diluídas em água.



Fonte: Da autora (2023).

5.3 Caracterização das Dispersões de Amido e LNPs

Realizada a caracterização da lignina *Kraft*, seguiu-se para o preparo da solução filmogênica de amido. Nesta solução, foram adicionadas as LNPs nas concentrações especificadas na Tabela 1. Posteriormente, o material preparado foi submetido a análises das suas propriedades ópticas e comportamento reológico.

Segundo Sadeghifar e Ragauskas (2020), os grupos cromóforos podem absorver um amplo espectro de luz UV na faixa de 250–400 nm, devido à presença de pares de elétrons em átomos de oxigênio e ligações de anéis aromáticos. Uma maior proeminência da absorção UV da lignina ocorre na faixa de 280 nm. Esse comprimento de onda é associado aos grupos fenólicos (anéis aromáticos) não conjugados da lignina (Wang; Chen, 2013).

Os valores da absorbância no comprimento de onda de 280 nm das misturas de amido e LNPs, bem como da dispersão de nanopartículas diluída em água estão descritos na Tabela 4:

Tabela 4 - Valores de absorvância das misturas de amido e LNPs obtidos em 280 nm.

Tratamentos	Absorbância
Amido	0,000
PT1	1,358 ± 0,001 B
PT2	3,305 ± 0,002 C
PT3	3,967 ± 0,016 D
PT4	4,532 ± 0,007 E
PT5	4,818 ± 0,051 F
LNPs/Água (1/100 ml)	0,736 ± 0,003 A

Legenda: Letras diferentes representam diferença significativa ($p > 0,05$) entre as médias obtidas pelo teste de Tukey.

.Fonte: Da autora (2023).

Nesta análise, a solução filmogênica de amido sem a adição das LNPs foi utilizado como branco para calibrar o aparelho, e neste caso não foram avaliados os valores de absorvância. Foi possível observar que os demais tratamentos (PT1, PT2, PT3, PT4 e PT5) contendo diferentes concentrações de LNPs, em que PT1 possui menor concentração e PT5 maior concentração de LNPs, apresentaram valores de absorvância de ordem crescente, estatisticamente diferentes, segundo análise de variância. Assim, as concentrações de LNPs estão diretamente relacionadas à capacidade de absorção UV dos papéis revestidos.

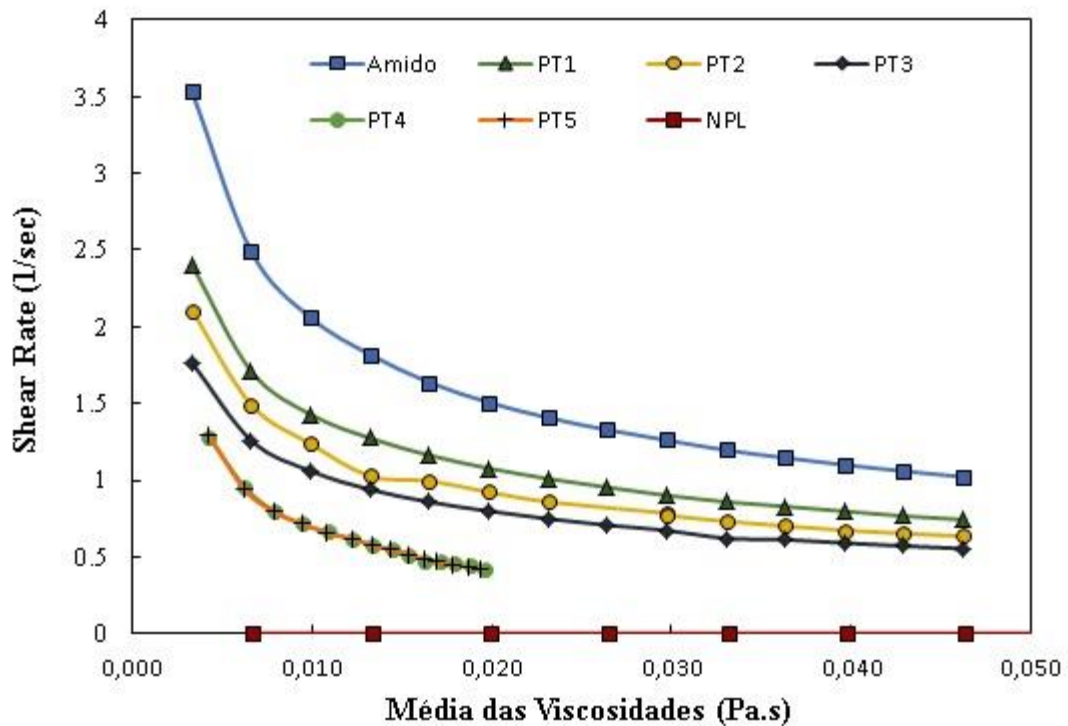
Em um estudo conduzido por Rukmanikrishnan *et al.* (2020), foi desenvolvido um filme flexível e transparente que incorpora lignina em sua composição. Este filme foi formulado utilizando goma gelana, 2-hidroxietyl celulose (HEC) e compósito de lignina *Kraft* de madeira macia, com o objetivo de aplicá-lo em embalagens de alimentos e aplicações biomédicas.

Os resultados da pesquisa revelaram que a incorporação de 10% em massa de lignina no filme conferiu altas propriedades de bloqueio ultravioleta (UV), oferecendo quase 100% de proteção contra raios UVB (280–320 nm) e 90% de proteção contra raios UVA (320–400 nm). Além da proteção UV, a presença da lignina também aprimorou as propriedades térmicas, mecânicas e hidrofóbicas do filme (Rukmanikrishnan *et al.*, 2020).

Na pesquisa conduzida por Sadeghifar *et al.* (2017), foram elaborados filmes de celulose-lignina por meio da regeneração em acetona, resultando na formação de uma estrutura de filme uniforme. Os filmes demonstraram uma notável capacidade de proteção contra radiação ultravioleta (UV). Em particular, o filme de celulose contendo 2% em massa de lignina revelou uma eficácia de 100% na proteção contra UVB (280-320 nm) e mais de 90% contra UVA (320-400 nm).

A Figura 12 apresenta os valores e variações de viscosidade dinâmica em Pa.s para as misturas filmogênicas de amido e LNPs. Para fins comparativos, foram também analisados os valores e variações de viscosidade dinâmica apenas da dispersão de LNPs.

Figura 12 - Valores obtidos de viscosidade dinâmica das misturas filmogênicas de amido e LNPs e dispersão de LNPs.



Fonte: Da autora (2023).

As características das soluções, géis ou pastas de amido são frequentemente avaliadas por meio de variações na viscosidade durante o aquecimento e resfriamento, uma vez que os grânulos experimentam considerável aumento de volume quando submetidos ao aquecimento em água (Henrique *et al.*, 2008). Em sistemas hidrotérmicos, os grânulos de amido podem expandir-se em até 20%, devido à difusão e absorção de água nas áreas amorfas; entretanto, é importante destacar que essa expansão é reversível mediante o processo de secagem (Biliaderis, 1991).

A adição de nanopartículas diminuiu a viscosidade dinâmica da suspensão filmogênica de amido. Foi observada uma tendência para a redução da viscosidade à medida que se aumentou a concentração das nanopartículas (LNPs). Este efeito pode ser explicado pela baixa viscosidade da dispersão de LNPs devido ao método de síntese das nanopartículas, que foi realizado em um meio aquoso, aumentando assim a quantidade de água presente em cada

mistura.

As viscosidades dos tratamentos utilizados tiveram um impacto direto no processo de revestimento do papel. Quando se utilizou apenas a dispersão de LNPs como recobrimento, a baixa viscosidade fez com que ela escorresse pelos lados da máquina de revestimento, o que resultou na impossibilidade de recobrimento completo da superfície do papel. Em contraste, a solução filmogênica de amido, que possui maior viscosidade, dificultou a distribuição uniforme da solução sobre a superfície do papel.

Os demais tratamentos foram ideais para o processo de revestimento, sem problemas de fluxo ou dificuldades na cobertura do papel. No entanto, pôde-se perceber por análises visuais, que as os tratamentos PT5 e PT4 permitem um recobrimento mais uniforme em toda a superfície do papel.

5.4 Revestimento do Papel e Caracterização do Material

O papel revestido foi caracterizado quanto à gramatura. Os valores obtidos em cada tratamento estão dispostos na Tabela 5:

Tabela 5 - Gramatura média (g/cm^2) dos tratamentos.

Tratamentos	Espessura média (mm)	Espessura média adicionada (mm)	Gramatura média (g/cm^2)	Gramatura média adicionada (g/cm^2)
Amido	0,145 C	0,012	93,84 B	2,68
PT2	0,143 BC	0,010	93,73 B	2,57
PT4	0,142 B	0,009	93,41 AB	2,25
PT1	0,141 B	0,008	93,00 AB	1,84
PT5	0,143 BC	0,010	92,87 AB	1,71
PT3	0,142 BC	0,009	92,02 AB	0,86
LNPs	0,143 BC	0,010	91,80 AB	0,64
Água	0,145 C	0,012	91,37 AB	0,21
Papel Controle (Sem revestimento)	0,133 A	0,00	91,16 A	0,00

Legenda: Letras diferentes representam diferença significativa ($p>0,05$) entre as médias obtidas pelo teste de Tukey.

Fonte: Da autora (2023).

Com base nos resultados obtidos na análise, os papéis revestidos com as diferentes misturas com exceção do tratamento revestido com a suspensão de amido e do tratamento

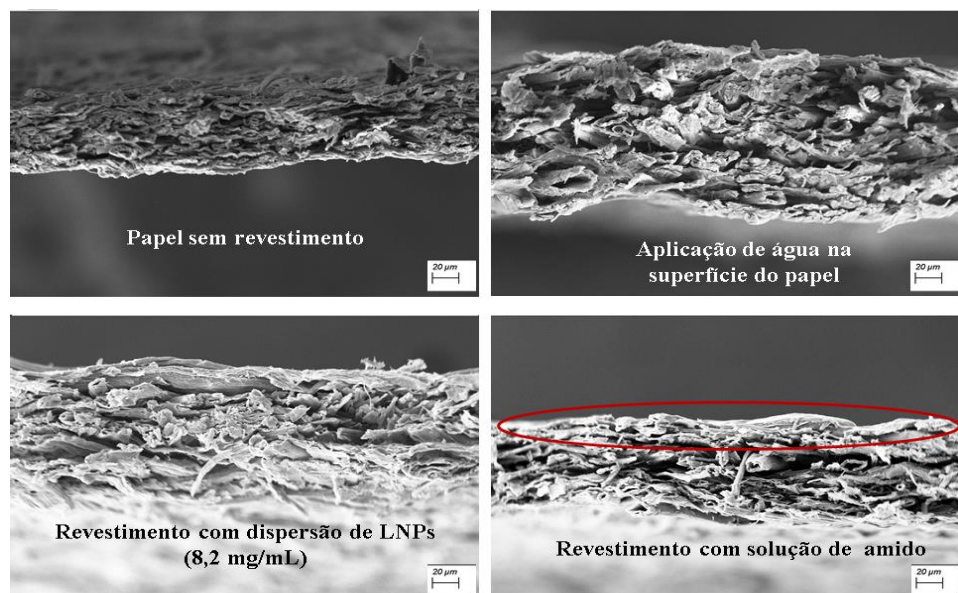
denominado PT2, revelaram-se estatisticamente iguais, segundo análise de variância à gramatura do papel sem revestimento. Esse resultado mostra-se positivo uma vez que a gramatura influencia fortemente no custo final do papel, já que este é comumente comercializado com base na massa (g/m^2) (Reis, 2022).

Considerando que a viscosidade dos diferentes tratamentos demonstrou uma tendência de diminuição à medida que foram adicionadas as crescentes concentrações das dispersões de LNPs (causando a diluição das misturas) eram esperadas uma redução na gramatura do papel com o aumento da concentração de LNPs. Esse aumento pode ser justificado pela maior viscosidade da solução de amido em comparação com os demais tratamentos, resultando em um filme de revestimento mais espesso.

No entanto, o comportamento diferente observado para o tratamento denominado PT2, pode ser atribuído à não uniformidade dos filmes após o processo de cura dos papéis. Durante esse processo, é comum que ocorra enrugamento nos papéis gerando ondulações, o que pode resultar no acúmulo de material em regiões isoladas da superfície e conseqüentemente no aumento da espessura do filme, afetando diretamente as áreas amostradas.

Esses comportamentos podem ser confirmados pelas micrografias obtidas em MEV para a região transversal e superfície dos papéis revestidos (Figuras 13 e 14).

Figura 13 - Micrografias dos cortes transversais dos papéis revestidos.



Fonte: Da autora (2023).

Destaca-se uma camada filmogênica de revestimento mais proeminente que reveste as

microfibrilas de celulose deixando-as mais organizada no papel, fenômeno que se correlaciona com a maior viscosidade da solução contendo apenas amido (Figura 13). Isso resulta na formação de uma camada filmogênica de revestimento mais espessa, o que está diretamente vinculado à maior gramatura do papel apresentada por este tratamento (Tabela 5).

Em contrapartida, no papel revestido exclusivamente com a dispersão de LNPs, não foi observada a camada de revestimento, devido à baixa viscosidade da dispersão utilizada. Este fenômeno está intrinsecamente ligado à diferença não significativa na gramatura entre esse tratamento e o papel sem revestimento.

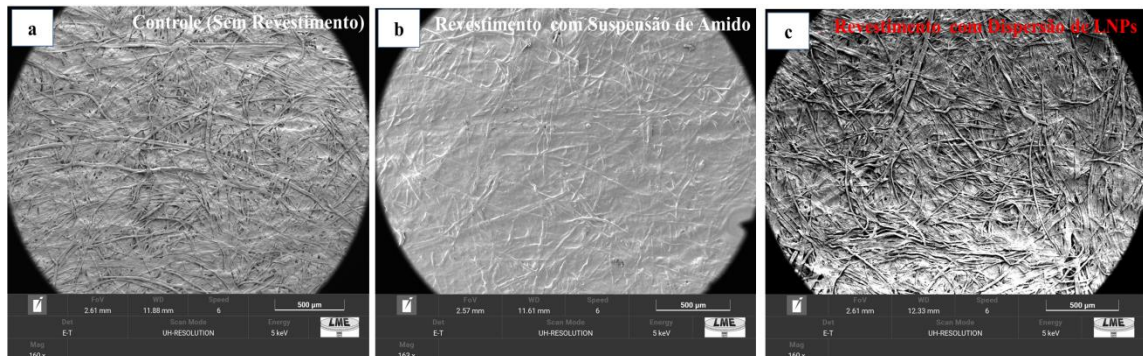
Este comportamento é reforçado pelas micrografias obtidas para a superfície dos papéis revestidos (Figura 14).

Na Figura 14 (a), é visível a protuberância característica das microfibrilas na superfície do papel não revestido. É conhecido que os papéis *Kraft* consistem em fibras planas que exibem uma porosidade significativa (Petersen *et al.*, 1999), através da qual as moléculas de água, óleo e gás são transportadas. Observações realizadas por meio das micrografias evidenciaram que a aplicação de água e pelo revestimento com a dispersão de nanopartículas de lignina preservou a protuberância das fibras e a porosidade do papel.

Nas Figuras 14 (b) e 14 (c), é possível observar a superfície do papel revestido exclusivamente com a solução filmogênica de amido e com a dispersão de LNPs, respectivamente. O revestimento com a suspensão de amido (Figura 14 b) resultou em um filme espesso que cobriu as microfibrilas do papel, eliminando parcialmente a protuberância evidenciada na superfície do papel sem revestimento. Nesse caso, destaca-se a presença de um filme contínuo, sem fissuras aparentes.

Por outro lado, o revestimento com a dispersão de LNPs (Figura 14 c), apresentou uma camada menos espessa, com fissuras, e as microfibrilas mostraram uma protuberância mais semelhante às daquelas do papel sem revestimento.

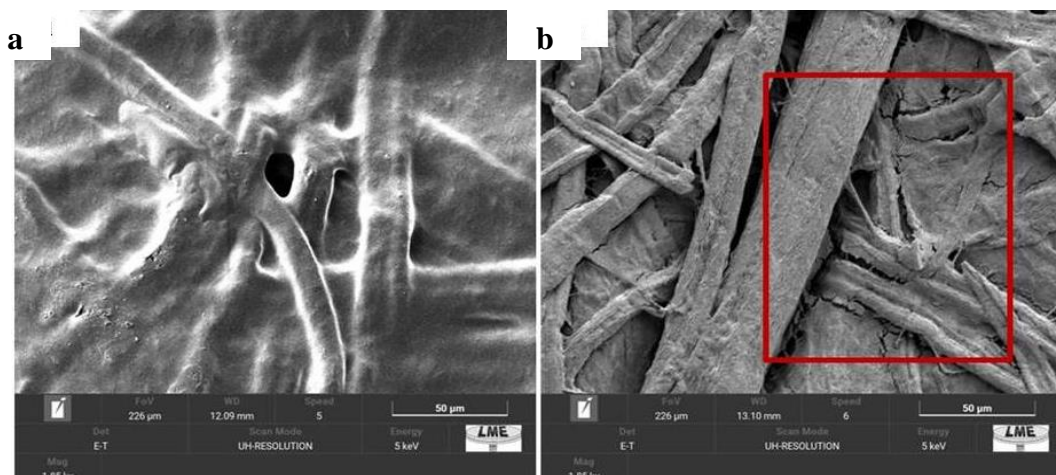
Figura 14 - (a) Superfície do papel sem revestimento; (b) Superfície do papel revestido com suspensão de amido; (c) Superfície do papel revestido com dispersão de LNPs.



Fonte: Da autora (2023).

Devido à maior viscosidade da suspensão filmogênica de amido em comparação com a dispersão de LNPs (conforme mostrado na Figura 12), as camadas de revestimento geradas exibiram características distintas. O filme de revestimento produzido com a suspensão de amido mostrou-se mais uniforme em comparação ao revestimento de LNPs. Ao ampliar as imagens, as fissuras no revestimento com a dispersão de LNPs são evidenciadas, conforme ilustrado na Figura 15 (a), enquanto a Figura 15 (b) indica a ausência desse comportamento no filme de amido. Vale lembrar que a continuidade ou descontinuidade do revestimento do papel *Kraftliner* influencia as propriedades físicas e de barreira da embalagem (Yang *et al.*, 2022).

Figura 15 – (a) Homogeneidade do filme de revestimento com suspensão de amido; (b) Fissuras na camada de revestimento da superfície do papel revestido com suspensão de LNPs.



Fonte: Da autora (2023).

As nanopartículas de lignina *Kraft* aderidas às microfibrilas constituintes do papel revestido apenas com a dispersão de LNPs estão representadas na Figura 16. Ao ampliar as imagens (Figura 17), as LNPs aparecem como pequenas esferas na superfície do papel. Essa característica está intrinsecamente ligada à metodologia de preparo das nanopartículas pelo método *Bottom-up*.

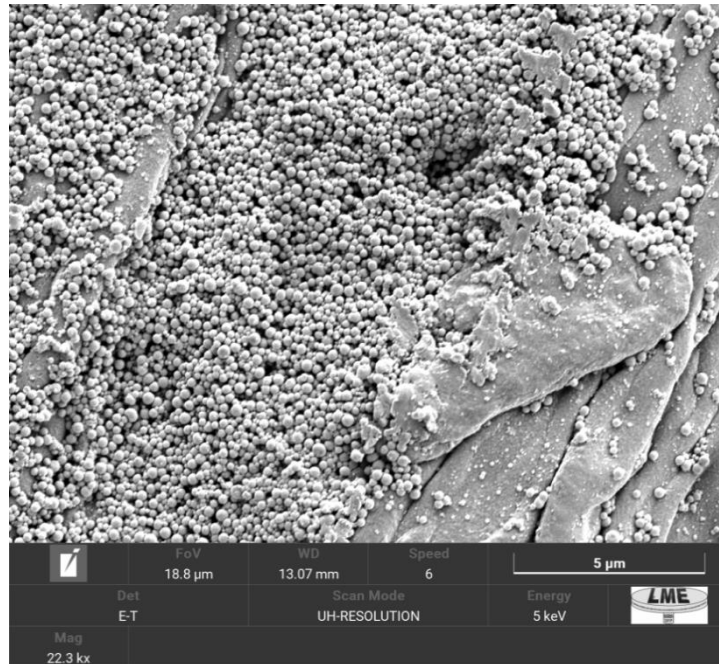
É conhecido que o tamanho, a forma, as propriedades químicas e a estabilidade das LNPs, especialmente as automontadas, são influenciados pelo tipo de lignina, sua origem, método de extração e as rotas de preparação de partículas (Gao; Fatehi, 2019). Camilla e Rezende (2021), também observaram uma morfologia semelhante em nanopartículas de lignina de *Pennisetum purpureum* produzidas pela mesma abordagem.

Figura 16 - Nanopartículas de lignina *Kraft* aderidas às microfibrilas do papel.



Fonte: Da autora (2023).

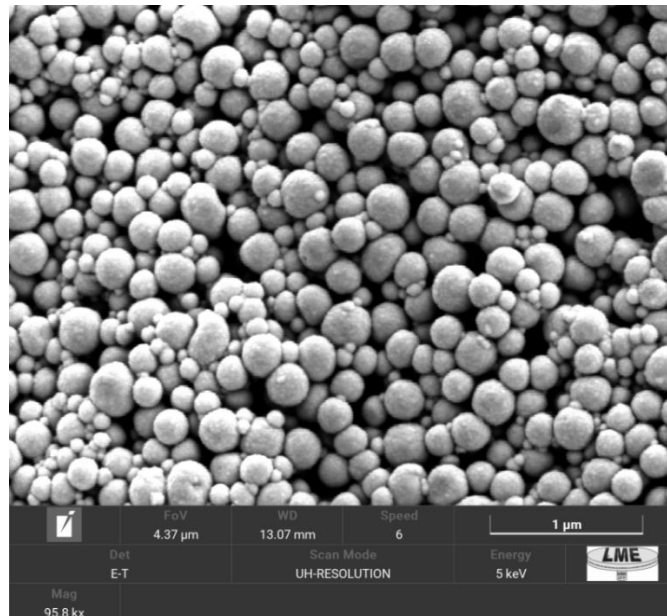
Figura 17 - Morfologia das nanopartículas de lignina *Kraft* aderidas às microfibrilas do papel.



Fonte: Da autora (2023).

A análise feita através do *software* Image J foi realizada para mensurar as dimensões das LNPs através das micrografias geradas pelo MEV (Figura 18).

Figura 18 - Micrografia das nanopartículas para mensuração diamétrica.

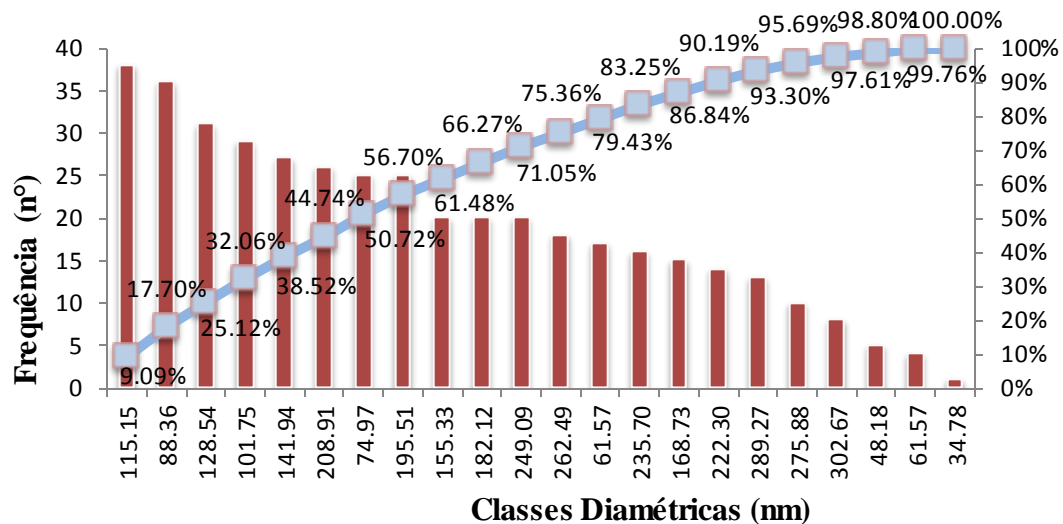


Fonte: Da autora (2023).

No histograma obtido (Figura 19) observa-se as dimensões das nanopartículas. O diâmetro médio das nanopartículas mensuradas por este método foi de 163,85 nm. O

resultado dentro do intervalo dos valores diamétricos encontrados pela análise de DLS das dispersões preparadas em diferentes datas (LNPs1 e LNPs2) (Tabela 3), consolidando os valores de diâmetros das nanopartículas encontrados na análise.

Figura 19 - Histograma de distribuição por diâmetro das nanopartículas (dispersão de LNPs (8,2 mg/mL).

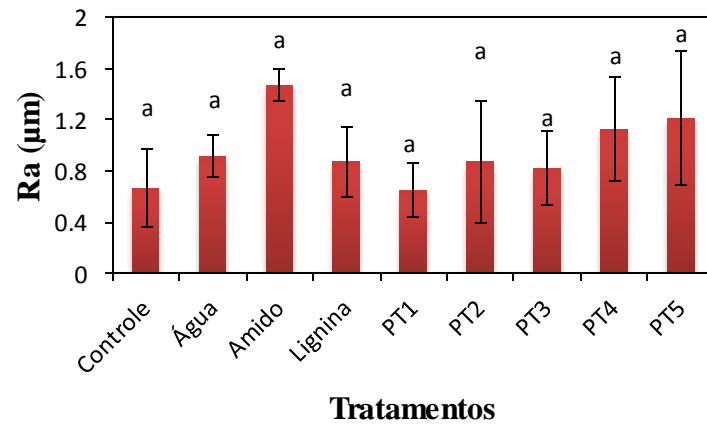


Fonte: Da autora (2023).

Ao contrário dos picos diamétricos analisados pelo DLS, no qual as nanopartículas apresentaram dimensões de 160,52 nm para LNPs1 e 148,03 nm para LNPs2 (12,86% e 13,16%, respectivamente) evidenciados nas Figuras 8 e 9, o histograma revelou um maior percentual de nanopartículas com dimensões de 115,15 nm (9,09% do total de partículas analisadas). Além disso, a mensuração realizada por esse método indicou um percentual superior de partículas em menor diâmetro.

Os valores de rugosidade da superfície dos papéis obtidos pela Microscopia de Força Atômica estão expressos nas Figuras 20 e 21.

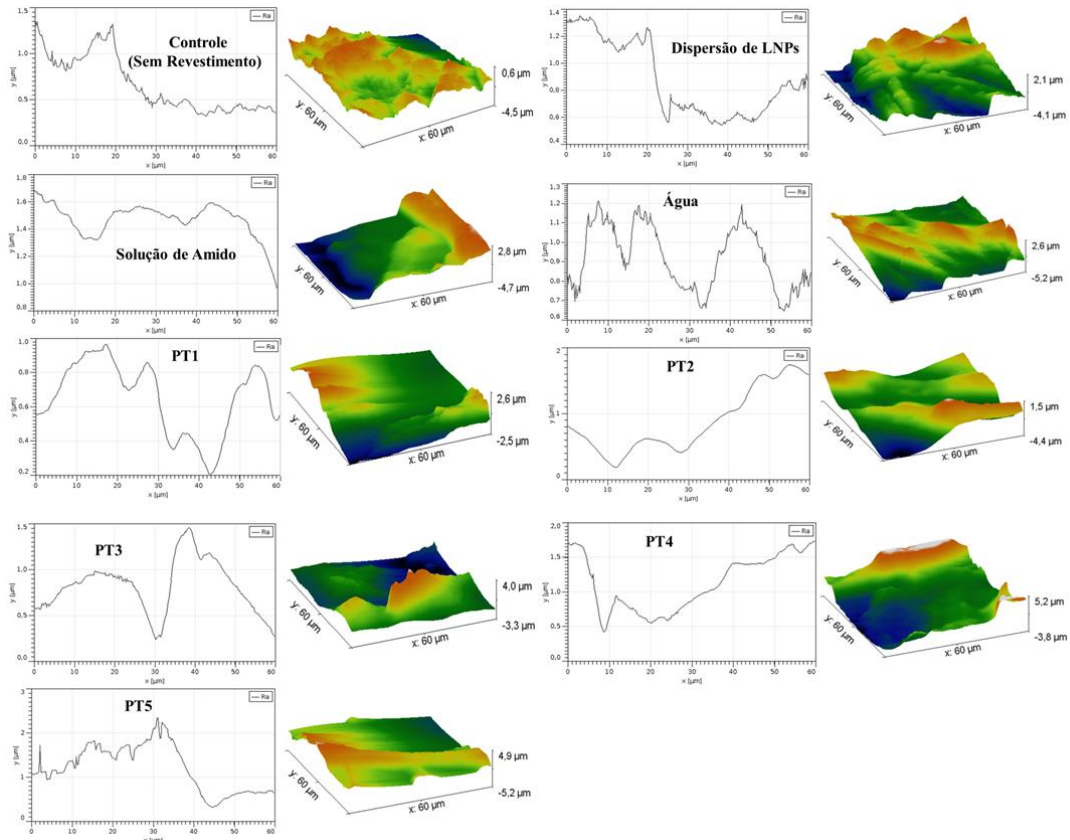
Figura 20 - Rugosidade (Ra - μm) superficial dos papéis.



Legenda: Letras diferentes representam diferença significativa ($p > 0,05$) entre as médias obtidas pelo teste de Tukey

Fonte: Da autora (2023).

Figura 21 – Imagens topográficas dos papéis revestidos - Rugosidade (μm).



Fonte: Da autora (2023).

Nota-se uma tendência ao aumento na rugosidade à medida que as concentrações de LNPs são aumentadas, o que pode indicar uma correlação entre a concentração das nanopartículas e a rugosidade superficial do papel

No entanto, os valores da rugosidade superficial (R_a), fator que está diretamente ligado à resistência à penetração de líquidos em filmes e papel (Sjöström; Alén, 1999) não apresentaram diferenças significativas, conforme indicado pela análise estatística realizada. Esses resultados evidenciam que os revestimentos aplicados, utilizando diferentes tratamentos, não provocaram hornificação no papel.

Fatores como porosidade, rugosidade da superfície, teor de umidade e hidrofobicidade dos filmes ou papéis, podem influenciar na resistência dos mesmos à penetração de líquidos (Sjöström; Alén, 1999). Conforme destacado por Domingos *et al.* (2018), a obtenção de valores reduzidos de absorção de água assume relevância significativa, uma vez que tal característica implica em uma maior dificuldade de penetração de água no papel, atuando como uma barreira eficaz contra a perda de resistência mecânica do material.

A busca por baixos índices de absorção de água se torna especialmente crucial em embalagens destinadas à estocagem de produtos refrigerados, as quais podem estar sujeitas à condensação de água em suas superfícies internas e externas. Este requisito se fundamenta na necessidade de preservação das propriedades estruturais do papel, uma vez que altos níveis de absorção podem comprometer a integridade do material quando exposto a condições de umidade, o que é particularmente relevante quando se trata de armazenamento refrigerado (Domingos *et al.*, 2018).

O ensaio de Cobb teve como propósito a avaliação da absorção de água pelos papéis revestidos com os diferentes tratamentos, bem como pelo papel não revestido, visando à comparação entre eles.

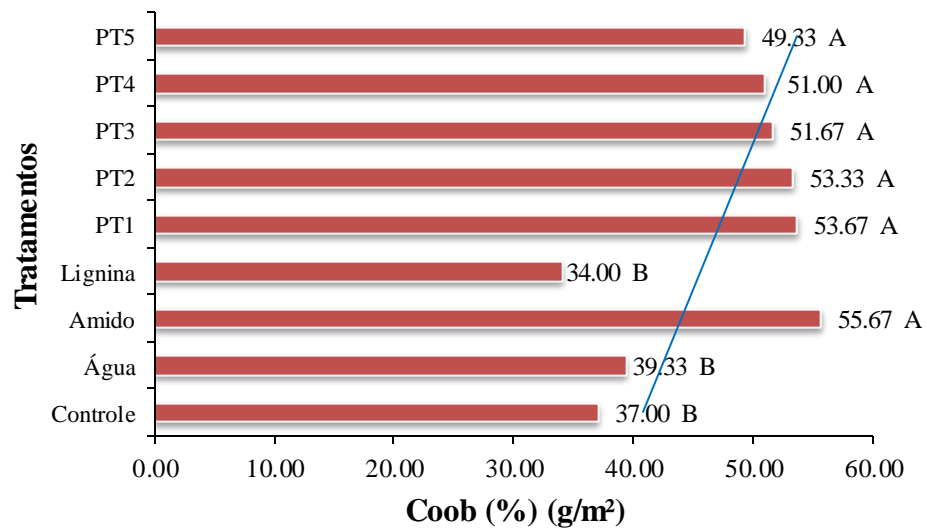
Os resultados mostraram que a absorção de água foi menor nos papéis revestidos exclusivamente com a dispersão de nanopartículas de lignina, porém estatisticamente iguais em relação ao controle (Figura 22). Tal fenômeno pode ser atribuído à natureza hidrofóbica inerente à lignina.

Em contrapartida, o papel recoberto unicamente com a solução de amido, apresentou valores superiores em relação a todos os tratamentos analisados, revelando diferença estatisticamente significativa em comparação aos valores de Cobb associados ao papel controle, fato este atribuído ao aumento do número de grupos hidrofílicos provenientes das cadeias do amido (Alves *et al.*, 2007), bem como pelas semelhanças estruturais entre o amido, a celulose e as hemiceluloses do papel (Santos *et al.*, 2023).

Esse comportamento também foi observado no trabalho de Santos *et al.* (2023) onde os autores avaliaram os valores de Coob em papel *Kraft* revestido com amido catiônico e cera de carnaúba.

Observou-se uma tendência decrescente desses valores à medida que as concentrações de nanopartículas de lignina aumentaram, sugerindo uma diminuição na interação entre os revestimentos e a água.

Figura 22 - Valores de Coob (%).



Legenda: Letras diferentes representam diferença significativa ($p > 0,05$) entre as médias obtidas pelo teste de Tukey.

Fonte: Da autora (2023).

Para efeitos comparativos, procedeu-se à avaliação do papel recoerto com água, o qual apresentou valores superiores em relação ao papel de controle, embora não significativos, resultantes das modificações induzidas pela adição de água à superfície do papel (hornificação).

Apesar de as nanoestruturas de lignina empregadas como revestimento estarem dispersas em meio aquoso, o papel recoberto exclusivamente com a suspensão de LNPs demonstrou um valor reduzido de Cobb. Isso sugere que o incremento na absorção de água provocado pela natureza aquosa da suspensão foi efetivamente mitigado pela presença de lignina. Esse resultado foi favorável uma vez que a característica hidrofílica das fibras celulósicas faz com que as mesmas formem ligações de hidrogênio com moléculas de água,

prejudicando as propriedades mecânicas (Nibedita *et al.*, 2020) das folhas de papel *Kraft*, e consequentemente a integridade do material.

Embora os valores de Cobb associados ao papel revestido apenas com a dispersão de LNPs (8,2 mg/mL), não apresentem variação estatisticamente significativa em relação aos valores de Cobb obtidos no papel controle, a metodologia de preparo de nanopartículas demonstra eficácia como agente de revestimento, indicando uma tendência à diminuição do valor de Cobb com o aumento da concentração de LNPs.

Os valores de ângulo de contato e molhabilidade encontrados para cada tratamento estão apresentados na Tabela 6. A Figura 23 (a), demonstra graficamente o ângulo de contato obtido no primeiro segundo, e a Figura 23 (b) demonstra o comportamento do ângulo da gota durante o tempo de análise.

Tabela 6 - Valores dos Ângulos de Contato e Molhabilidade.

Tratamentos	Ângulo de Contato (°)			Molhabilidade
	1 s	5 s	60 s	
Testemunha	103.71	102.05	99.23	0.05 ± 0.09 A
Água	78.78	70.09	60.92	0.17 ± 0.09 B
Anido	88.21	87.84	86.78	0.02 ± 0.01 A
Lignina	105.22	96.49	84.54	0.22 ± 0.05 B
PT1	87.75	86.31	84.86	0.03 ± 0.01 A
PT2	94.63	94.44	93.13	0.02 ± 0.01 A
PT3	93.94	93.89	92.64	0.02 ± 0.02 A
PT4	96.03	95.97	94.87	0.02 ± 0.01 A
PT5	102.20	101.59	100.68	0.02 ± 0.01 A

Legenda: Letras diferentes representam diferença significativa ($p > 0,05$) entre as médias obtidas pelo teste de Tukey.

Fonte: Da autora (2023).

Geralmente, ângulos de contato com a água superiores a 90° são indicativos de hidrofobicidade (Bačovská *et al.*, 2016). Este fenômeno é influenciado pela química e rugosidade da superfície do material, bem como pela porosidade do papel, entre outros fatores. O papel revestido apenas com a dispersão de LNPs exibe um ângulo de contato inicialmente mais elevado em comparação aos demais tratamentos, que pode ser justificado em virtude da natureza hidrofóbica da lignina.

Spence *et al.* (2010a) encontraram um ângulo de contato inicial de 50,8° para filmes produzidos com polpa não branqueada de fibra curta, e uma variação no ângulo crescente com

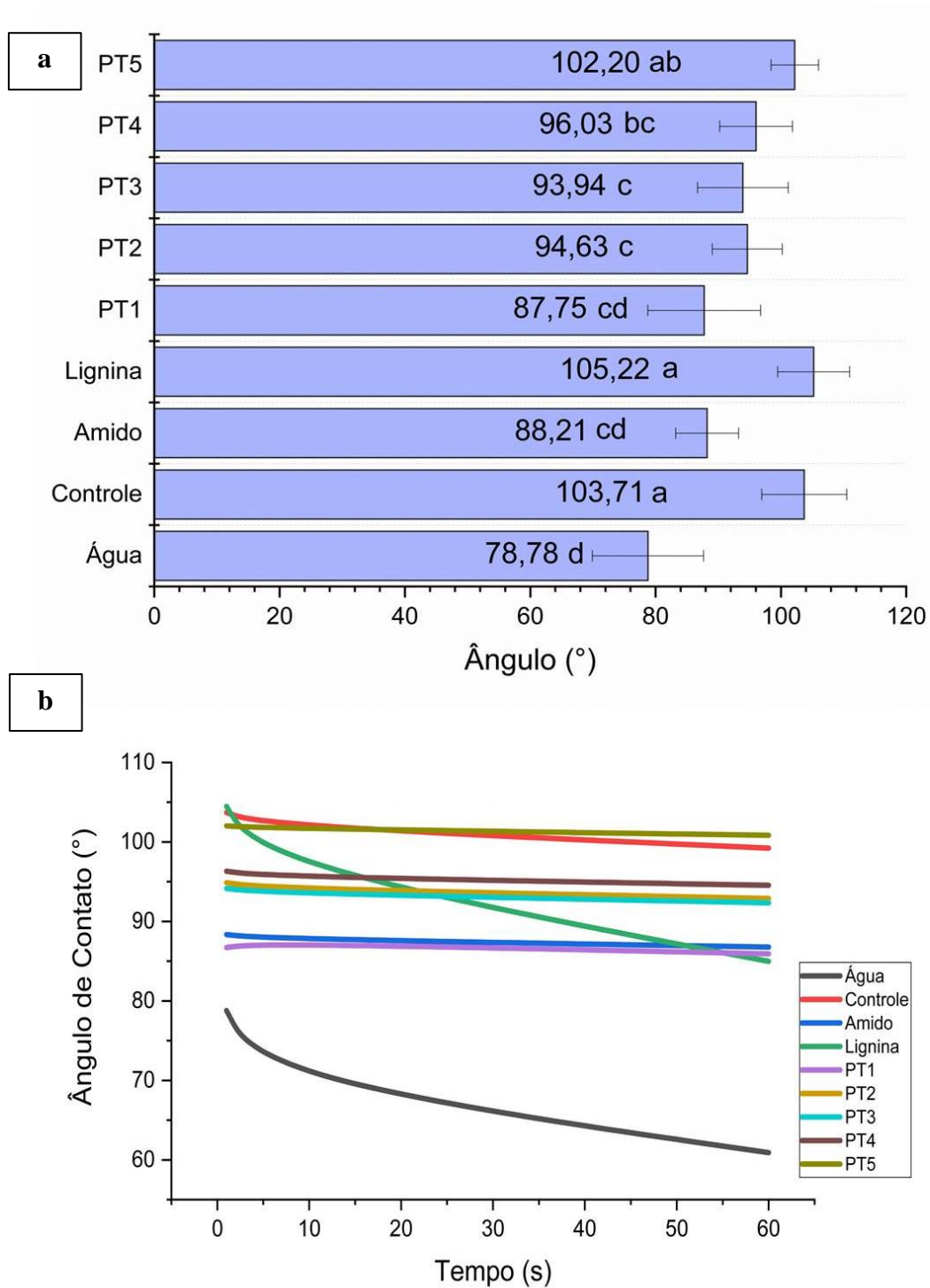
o aumento do teor de lignina nos filmes. Os autores concluíram que a presença de um componente hidrofóbico (lignina) resultou em um ângulo de contato inicial maior que em filmes com menor teor de lignina.

Contrariamente a essa expectativa inicial, observa-se que esse mesmo tratamento demonstra uma molhabilidade ou dispersão de água na superfície superior e estatisticamente divergente dos demais tratamentos, à exceção do papel revestido exclusivamente com água. Este fenômeno é visualmente respaldado pela Figura 23 (b), onde, apesar do ângulo de contato inicial mais pronunciado, a gota depositada sobre o papel revestido com a suspensão de LNPs exibe uma capacidade de molhagem notavelmente superior em comparação com outros tratamentos, exceto aqueles revestidos unicamente com água, apresentando curva comportamental similar a esse tratamento.

Levando em consideração o processo de cura do papel, conforme descrito por Ferreira *et al.* (2017), uma porção da parede celular experimenta colapso quando a água é retirada das fibras, resultando no aumento do contato interfibrilar e na formação de ligações de hidrogênio irreversíveis e parcialmente reversíveis.

Adicionalmente, é possível que uma fina camada de ar se forme na superfície da fibra do papel, conferindo-lhe uma maior hidrofobicidade, como indicado por Samyn (2013). Essa similaridade na dinâmica de gota ou molhabilidade entre esses dois tratamentos pode ser atribuída à base aquosa da dispersão de LNPs que em contato com as microfibrilas de celulose que possuem caráter hidrofílico, ocasionou maior absorção de água.

Figura 23 - (a) Valores obtidos para Ângulo de Contato ($^{\circ}$); (b) Comportamento da gota; Molhabilidade ($^{\circ}$ /s).



Legenda: Letras diferentes representam diferença significativa ($p > 0,05$) entre as médias obtidas pelo teste de Tukey

Fonte: Da autora (2023).

Notou-se que a composição química não é a única variável relevante para a absorção de água, já que a lignina é um componente hidrofóbico e apresentou uma maior absorção. Outro fator importante a se considerar, é que diferente dos revestimentos com as suspensões contendo amido, o revestimento contendo apenas a dispersão de LNPs não formou um filme contínuo como pode ser observado na Figura 15(b), apresentando fissuras que geraram espaços vazios que podem ser preenchidos com água, contribuindo para absorção de água e justificando o comportamento da gota nesse tratamento.

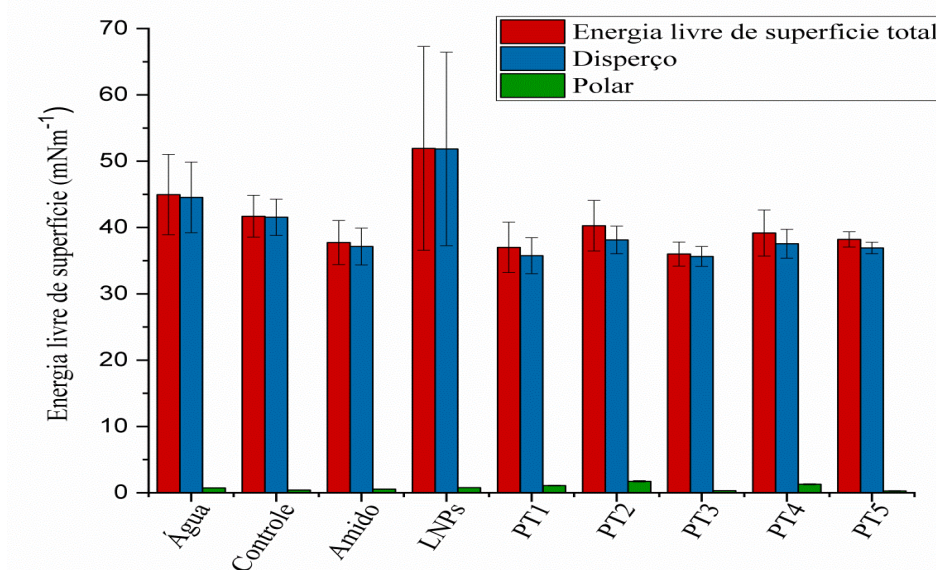
No que se refere aos tratamentos que incorporam amido, os quais não diferiram estatisticamente do tratamento controle, evidencia-se uma tendência de aumento do ângulo de contato e simultânea tendência na redução da molhabilidade à medida que as concentrações de nanopartículas de lignina são incrementadas. Esta tendência é explicada pela influência das nanopartículas de lignina na modulação da interação entre o amido, de natureza hidrofílica, e a água.

A elevação dos ângulos de contato e a diminuição da molhabilidade, neste contexto, é adicionalmente justificada pelo aumento da rugosidade superficial do papel nos tratamentos PT1, PT2, PT3, PT4 e PT5. Essa característica está intrinsecamente associada à absorção de água nas interfaces líquido-gás-sólido, particularmente em uma superfície macroporosa (Tamai; Aratani, 1972), em que, de modo geral, as superfícies mais rugosas apresentam maior ângulo de contato em relação às superfícies lisas no momento de contato, pois as superfícies mais lisas favorecem o espalhamento superficial.

Outra observação refere-se à formação da camada filmogênica nos filmes que contêm amido, conforme evidenciado na micrografia representada pela Figura 15(a). Esta camada filmogênica manifesta-se como uma rede contínua, desprovida de fissuras. Este fenômeno contribui para a diminuição da porosidade do papel, indicando um efeito significativo na morfologia da superfície. A formação de uma rede contínua, sem fissuras, pode ser interpretada como um indicativo da eficácia na retenção da água, proporcionando uma barreira adicional à penetração do líquido.

A interação das substâncias 1-bromo-2-naftaleno, etilenoglicol, di-iodometano; glicerol e água com a superfície dos papeis fornece informações sobre a Energia Superficial Livre (mNm^{-1}) e estão dispostos na Figura 24:

Figura 24 - Energia Superficial Livre (mNm^{-1}) dos papéis revestidos.



Fonte: Da autora (2023).

Nos materiais, certas características superficiais contrastam com aquelas volumétricas devido à maior energia livre na região superficial. Considerando que os átomos no interior estabelecem todas as suas ligações, os presentes na superfície têm um número menor de átomos vizinhos, indicando que não completam todas as suas interações (Adamsom, 1991).

Essa condição proporciona na região superficial um excesso de energia e a soma delas torna-se uma propriedade termodinâmica conhecida como energia livre superficial. Essa energia em excesso precisa ser minimizada, portanto a energia livre superficial torna-se força motriz para a realização de fenômenos de superfície como molhabilidade e adesão (Finch, 2002).

Fowkes (1962) sugere que a energia livre superficial é uma soma das componentes resultantes das diferentes interações moleculares. Segundo Fowkes (1962), os materiais possuem uma parcela de energia livre superficial oriunda de interações dispersivas (forças de London) e outra parcela de interações não dispersivas (forças de Debye e Keesom). Com isso, a energia livre superficial total torna-se a soma destas componentes.

A análise dos tratamentos revela que todas as amostras apresentam uma fase dispersa mais proeminente do que a fase polar. Esse padrão é particularmente evidente no tratamento revestido exclusivamente com a dispersão de nanopartículas de lignina, o qual exibe uma concentração mais elevada desse material, uma vez que a estrutura molecular predominante da lignina é apolar.

Este tratamento demonstra uma energia livre superficial total mais elevada ($51,93 \text{ mNm}^{-1}$), com a fase dispersa atingindo $51,84 \text{ mNm}^{-1}$ e a fase polar $0,09 \text{ mNm}^{-1}$. Essa configuração favorece interações mais robustas com substâncias como 1-bromo-2-naftaleno e di-iodometano, que possuem caráter mais apolar. Esse comportamento é congruente com os resultados obtidos nos testes de resistência à graxa para o tratamento revestido com a dispersão de nanopartículas de lignina, nos quais não se observou capacidade de barreira para o kit de natureza hidrofóbica testado.

O revestimento produzido exclusivamente com a suspensão de amido exibe uma energia livre superficial total de $37,73 \text{ mNm}^{-1}$, com a fase dispersa alcançando $37,13 \text{ mNm}^{-1}$ e a fase polar $0,59 \text{ mNm}^{-1}$. Este valor é o menor entre todos os tratamentos, o que pode ser explicado pela interação da natureza hidrofílica do amido com as substâncias polares testadas. Esse comportamento justifica a eficácia da barreira à graxa nos papéis revestidos com amido, os quais apresentaram uma barreira significativa devido à sua falta de interação com o óleo.

Não foi observado um comportamento padrão da energia livre superficial total à medida que são incrementadas as concentrações de nanopartículas de lignina, conforme evidenciado nos tratamentos PT1, PT2, PT3, PT4 e PT5, apresentando valores de $37,00$; $40,27$; $36,00$; $39,17$ e $38,20 \text{ mNm}^{-1}$, respectivamente.

No que se refere à transmissão ao vapor de água e à permeabilidade ao vapor de água, não foram identificadas diferenças estatísticas entre os tratamentos, conforme evidenciado pelos valores apresentados na Tabela 7:

Tabela 7 - Taxa de Transmissão e Permeabilidade ao Vapor de Água dos tratamentos.

Tratamentos	TTVA ($\text{g/m}^2.\text{dia}$)	PVA ($\text{g.mm/dia.m}^2.\text{KPa}$)
Controle	$794.39 \pm 29,93 \text{ A}$	$18.26 \pm 0.69 \text{ A}$
P. Água	$781.15 \pm 47.79 \text{ A}$	$19.73 \pm 1.21 \text{ A}$
P. Lignina	$770.17 \pm 27.72 \text{ A}$	$19.18 \pm 0.69 \text{ A}$
P. Amido	$771.66 \pm 62.24 \text{ A}$	$19.58 \pm 1.58 \text{ A}$
PT1	$759.12 \pm 75.37 \text{ A}$	$18.77 \pm 1.86 \text{ A}$
PT2	$756.30 \pm 32.55 \text{ A}$	$18.77 \pm 0.81 \text{ A}$
PT3	$747.55 \pm 35.66 \text{ A}$	$18.49 \pm 0.88 \text{ A}$
PT4	$797.69 \pm 43.17 \text{ A}$	$19.66 \pm 1.06 \text{ A}$
PT5	$790.40 \pm 47.20 \text{ A}$	$19.64 \pm 1.17 \text{ A}$

Legenda: Letras iguais não representam diferença significativa ($p > 0,05$) entre as médias obtidas pelo teste de Tukey.

Fonte: Da autora (2023).

A permeabilidade dos filmes constitui uma característica intrinsecamente vinculada à dinâmica da interação entre o filme e o ambiente, sendo sensivelmente influenciada por variáveis específicas, como temperatura, umidade relativa, espessura e gradiente de pressão, conforme documentado por Dole *et al.* (2004).

Contrariamente às expectativas associadas à natureza hidrofóbica da lignina, a pesquisa de Spence *et al.* (2010b) revelou que filmes de Celulose Microfibrilada (CMF) com maiores teores de lignina apresentaram taxas superiores de transmissão de vapor de água. A explicação dada por Spence (2011) indicou que a presença de lignina na produção dos filmes de CMF resultou em poros mais longos, estreitos e interconectados, contribuindo para um aumento na taxa de transmissão de água.

Além disso, o estudo de Hu *et al.* (2000) destacou que poros mais amplos e lignificados propiciam um incremento na taxa de transmissão de vapor de água, devido à menor capacidade de adsorção. Esses resultados evidenciam a influência marcante da lignina na permeabilidade ao vapor de água em filmes, mostrando a relevância desse componente na modulação das propriedades de barreira desses materiais.

Geralmente, materiais porosos e polissacarídeos amorfos são altamente suscetíveis ao transporte de gases (Chi; Catchmark, 2018). Quanto à permeabilidade ao vapor de água, todos os tratamentos exibiram valores superiores, embora estatisticamente equivalentes, ao controle, indicando que os revestimentos não alteraram significativamente a propriedade de barreira à água do papel. Este aspecto realça a viabilidade dos filmes como potenciais revestimentos para preservação das propriedades de barreira à água em aplicações comerciais de papel.

Além disso, observou-se que, ao contrário do aumento esperado na permeabilidade, atribuído ao aumento do número de grupos hidrofílicos provenientes das cadeias do amido, conforme sugerido por Alves *et al.* (2007), esse comportamento não foi evidenciado neste estudo, indicando que os diferentes revestimentos não alteraram as propriedades de barreira ao vapor de água do papel.

Isso contradiz algumas das limitações geralmente associadas aos biofilmes à base de amido, como sua alta permeabilidade aos vapores de água e propriedades mecânicas menos robustas em comparação com os filmes convencionais, decorrentes de sua natureza hidrofílica e sensibilidade à umidade. Esses resultados fornecem *insights* valiosos para a potencial aplicação de biofilmes em contextos que demandam propriedades de barreira específicas.

Na análise de resistência à graxa dos papéis, as soluções do kit testado foram classificadas de 1 a 12 quanto à sua viscosidade ou agressividade, sendo 1 a substância menos

agressiva ou mais viscosa (óleo de mamona) e 12 a substância mais agressiva (tolueno e n-heptano).

Como resultado, resistência à graxa dos papéis revestidos com as dispersões de amido e LNPs, bem como para o revestimento feito apenas com a suspensão de amido, revelou uma classificação de barreira 9 na escala de avaliação. Santos *et al.* (2023) avaliando o revestimento do papel *Kraft* feito com amido catiônico, encontraram barreira 10 de resistência, para o mesmo kit testado.

Isso indica boa resistência ao óleo em comparação com o papel sem revestimento (controle), ao revestimento com água e em relação ao papel revestido apenas com a dispersão de LNPs, pois estes não apresentaram capacidade de barreira nem mesmo a solução menos agressiva do kit testado, o que pode ser justificado devido ao papel ser um material poroso que absorve óleo rapidamente (Santos *et al.*, 2023).

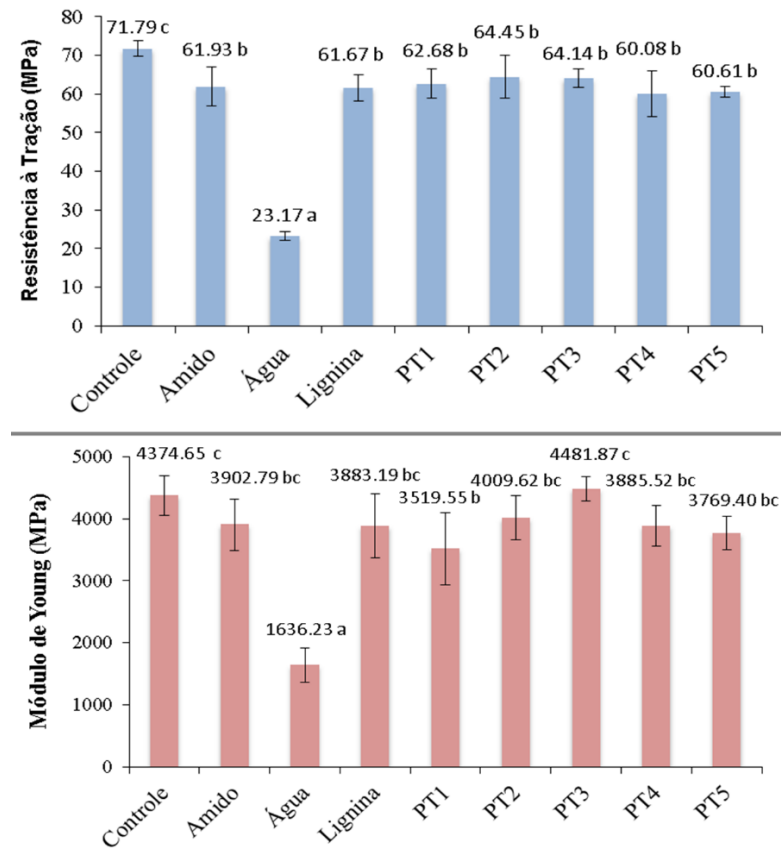
Os resultados também são justificados devido à característica hidrofóbica da lignina (Yamamoto *et al.*, 2020) e está diretamente associado à interação do material com substâncias oleosas do kit, que também são hidrofóbicas, o que permite interação entre a parte apolar da lignina e o kit testado, enquanto o oposto ocorre na presença das suspensões contendo amido, devido à natureza hidrofílica desse material (Rammak *et al.*, 2021). Essa melhoria é particularmente vantajosa ao considerar a aplicação do material no setor de embalagens, proporcionando uma eficiente barreira de proteção contra o óleo do conteúdo embalado.

O papel *Kraftliner* se destaca por sua alta resistência à tração, durabilidade e alto desempenho. Porém, apresenta características como porosidade e higroscopicidade e absorção de água que pode afetar negativamente suas propriedades mecânicas, bem como aumentar sua permeabilidade a gases e água (Santos *et al.*, 2023).

A resistência do papel a forças externas representa um parâmetro de significativa relevância, especialmente no contexto de embalagens. Além da composição intrínseca do papel, fatores como o método de produção e a aplicação de revestimentos desempenham papéis cruciais nas propriedades mecânicas do material (Domingos *et al.*, 2018).

Os resultados dos ensaios mecânicos de resistência à tração, expressos por meio dos parâmetros de Resistência à Tração e Módulo de Young, são apresentados na Figura 25. Esses indicadores proporcionam uma avaliação aprofundada das características mecânicas dos papéis em questão, incorporando considerações relativas à sua resistência e elasticidade, elementos críticos em aplicações que demandam desempenho estrutural e resistência a forças externas.

Figura 25 – Resistência à Tração (Mpa) e Módulo de Young (Mpa).



Legenda: Letras diferentes representam diferença significativa ($p > 0,05$) entre as médias obtidas pelo teste de Tukey.

Fonte: Da autora (2023).

Levando-se em consideração o baixo valor de resistência à tração apresentado pela amostra submetida ao contato com água, em relação ao papel sem revestimento e ao fato de que os demais revestimentos, a despeito do tratamento, apresentaram médias significativamente superiores ao papel submetido ao contato com água, pode-se atribuir o baixo desempenho mecânico ao efeito de hornificação, com ciclos de umidificação e secagem, que alteram as fibras presentes do papel.

Além disso, nota-se que a presença dos revestimentos incrementou as propriedades de resistência dos papéis, tendo em vista as diferenças observadas em relação ao papel em contato com água, sugerindo uma forte influência da aplicação de água na modificação da estrutura do papel por hornificação/histerese prejudicando as propriedades de resistência.

Porém, foi observado que a natureza aquosa da dispersão não alterou bruscamente as propriedades mecânicas do papel, como observado no papel submetido ao contato com água, o que pode estar relacionado à natureza hidrofóbica da lignina alinhada com a deposição de

partículas que auxiliam na ancoragem do papel no momento da secagem, minimizando a formação de defeitos.

Essa discrepância pode indicar uma influência positiva na resistência mecânica do papel revestido, destacando a importância desse procedimento para a otimização das propriedades mecânicas do material. Essas observações ressaltam a necessidade de considerar cuidadosamente o histórico de processamento e tratamento ao interpretar e comparar as propriedades mecânicas do papel em questão.

A análise dos dados referentes ao Módulo de Young e desvio padrão para cada tratamento fornecem informações sobre as propriedades elásticas dos materiais. O controle, apresenta resistência à deformação elástica de 4374,65 MPa, estabelecendo-se como referência.

O tratamento apenas com a suspensão de amido revela uma redução na resistência à deformação elástica para 3902,79 MPa, indicando influência negativa quanto a essa propriedade. Porém, o valor de resistência à deformação elástica obtido nesse tratamento não difere estatisticamente do controle. Por sua vez, o papel submetido ao contato com água demonstra uma considerável diminuição no Módulo de Young para 1636,23 MPa, apontando para uma notável redução na resistência à deformação elástica do material.

A presença de lignina, assim como a do amido, não altera significativamente os valores de resistência à deformação elástica se comparado ao controle, porém resulta em uma redução (3883.19 MPa), indicando um impacto adverso nessa propriedade. Os tratamentos específicos, identificados como PT2, PT3, PT4 e PT5, exibem variações não significativas em relação à testemunha, sendo o maior valor do Módulo de Young obtido no tratamento PT3.

Observa-se, portanto, que a água é o fator que mais influencia negativamente nas propriedades elásticas já que a capacidade de absorção de água do papel está diretamente relacionada com as propriedades mecânicas da embalagem (Rhim *et al.*, 2006). As folhas de papel são formadas por fibras celulósicas, estas por sua vez, têm características hidrofílicas e quando em contato com umidade formam ligações de hidrogênio com moléculas de água, reduzindo a resistência e rigidez (Domingos *et al.*, 2018).

6 CONCLUSÕES

Os resultados destacam o potencial das nanopartículas de lignina (LNPs) como revestimento para papel *Kraftliner*. Mesmo em concentrações mínimas, as LNPs melhoraram diversas propriedades do papel, evidenciando sua eficácia. A análise da morfologia revelou que as LNPs, com forma esférica, estão uniformemente distribuídas nas microfibrilas de celulose, promovendo uma aderência adequada ao papel.

As dispersões de LNPs demonstraram alta estabilidade ao longo de quatro semanas, com diâmetro hidrodinâmico médio das nanopartículas (por DLS) em torno de 168 nm e o potencial zeta maior que (\pm) 40 mV, indicando boa estabilidade e carga de superfície negativa.

A utilização de LNPs e amido como revestimento melhorou a resistência à graxa, crucial para embalagens, e o revestimento exclusivo com LNPs aumentou a hidrofobicidade do papel revestido. Esses resultados ressaltam o potencial das LNPs como revestimento de papel, oferecendo melhorias significativas em suas propriedades físicas e mecânicas.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, A. A.; SARBON, N. M. A comparative study: Physical, mechanical and antibacterial properties of bio-composite gelatin films as influenced by chitosan and zinc oxide nanoparticles incorporation. **Food Bioscience**, 43, 101250. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2021.101250>.
- ALVES, É. D.; PINHEIRO, O. S.; COSTA, A. O. S.; JUNIOR, E. F. C. Estudo do processo de obtenção celulose Kraft com ênfase no forno de cal. **Revista Liberato**, [S. l.], v. 16, n. 26, p. 205–218, 2015. Disponível em: <http://191.232.52.91/index.php/revista/article/view/368>. Acesso em: 29 abr. 2023.
- ALVES, V. D.; MALI, S.; BELÉIA, A.; GROSSMANN, M. V. E. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. **Journal of Food Engineering**. v. 78, n. 3, p. 941-946, 2007. ISSN 0260-8774. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.12.007>
- ARANTES, A. C. C.; SILVA, L. E.; WOOD, D. F. et al. Bio-based thin films of cellulose nanofibrils and magnetite for potential application in green electronics. **Carbohydrate Polymers**. v. 207, p. 100–107, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.11.081>
- ARAÚJO, D. J. C.; MACHADO, A.V.; VILARINHO, M. C. L. G. Disponibilidade e adequação de resíduos agroindustriais como matéria-prima para materiais à base de celulose: estudo de caso no Brasil. **Waste Biomass Valor**. v. 10, p. 2863–2878, 2019. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0291-0>.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. *ASTM D828 – 16 E 1 - Standard Test Method for Tensile Properties of Paper and Paperboard Using Constant-Rate-of-Elongation Apparatus*. 2016.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. *ASTM E-96 - Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials*. v. 04.06, p. 13. 2016.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. *E104-02: standard practice for maintaining constant relative humidity by means of aqueous solutions*. Philadelphia, 2012. 5p.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. *E1755 - 01- Standard Test Method For Ash In Biomass*. Philadelphia, Anal 6th Ed 01: p. 545-545-3, 2015.
- BES, K., LEMÕES, J. S., SILVA, C. F. L. et al. Extração e caracterização da lignina proveniente do pré-tratamento de biomassa para produção de etanol de 2ª geração. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 24, n. 1, p. 55–60, jan. 2019. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522019156352>.
- BHATTACHARJEE, S. DLS and zeta potential – What they are and what they are not? **Journal of controlled release : official journal of the Controlled Release Society**. v. 235, p. 337–351, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017>.
- BILIADERIS C. G. The structure and interactions of starch with food constituents. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**. v. 69, n. 1, p. 60-78, 1991. <https://doi.org/10.1139/y91-011>.

BOERIU, C. G.; BRAVO, D.; GOSSELINK, R. J. A. et al. Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. **Industrial Crops and Products**, v. 20, n. 2, p. 205-218, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.04.022>.

CAMILLA H. M. CAMARGOS, C. A. R. Antisolvent versus ultrasonication: Bottom-up and top-down approaches to produce lignin nanoparticles (LNPs) with tailored properties, **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 193, Part A, p. 647-660, 2021. ISSN 0141-8130. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.10.094>.

CAO, X. Q.; VASSEN, R.; SCHWARTZ, S. et al. Spray-drying of ceramics for plasma-spray coating. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 20, n. 14–15, p. 2433-2439, 2000. ISSN 0955-2219. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00112-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00112-6).

CHAKAR, F. S.; RAGAUSKAS, A. J. Revisão da química do processo de lignina kraft de madeira macia atual e futura. **Industrial Crops and Products**. v. 20, n. 2, p. 131–141, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.04.016>

CHI, K.; CATCHMARK, J. M. Improved eco-friendly barrier materials based on crystalline nanocellulose/chitosan/carboxymethyl cellulose polyelectrolyte complexes. **Food Hydrocolloids**. 80, 195–205, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.02.003>.

CHIO, C.; SAIN, M.; QIN, W. Lignin utilization, a review of lignin depolymerization from various aspects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, p. 232-249, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.008>

CLAYTON, K. N.; SALAMEH, J. W.; WERELEY, S. T. et al. Physical characterization of nanoparticle size and surface modification using particle scattering diffusometry. **Biomicrofluidics**. v. 10, n. 5, 054107, 2016. <https://doi.org/10.1063/1.4962992>.

CONNER, C. G.; VELEVA, A. N.; PAUNOV, V. N.; et al. Formation of Concentrated Monodisperse Lignin Nanoparticles by Recirculation-Enhanced Flash Nanoprecipitation. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 37, n. 7, 2000122, 2020. <https://doi.org/10.1002/ppsc.202000122>.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. Porto Alegre: EdIPUCRS, 2007. ISBN: 9788574307107. <https://hdl.handle.net/10923/22337>. Acesso em: 09 abr. 2023.

DOLE, P.; JOLY, C.; ESPUCHE, E. et al. Gas transport properties of starch based films. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, n. 3, p. 335-343, 2004. ISSN 0144-8617. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.08.002>

DOMINGOS, A.; PEREIRA, A.; NOLETTO, A. et al. Caracterização de revestimento biopolimérico visando aplicação em embalagens celulósicas. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 4, p. 0196-0201, 2018. <http://dx.doi.org/10.18540/jcecv4iss2pp0196-0201>.

DUVAL, A.; LAWOKO, M. A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials. **Reactive and Functional Polymers**, v. 85, p. 78-96, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2014.09.017>

EL-SAYED S. A.; MOSTAFA, M. E. Pyrolysis characteristics and kinetic parameters determination of biomass fuel powders by differential thermal gravimetric analysis (TGA/DTG). **Energy Conversion and Management**. v. 85, p. 165-172, 2014. ISSN 0196-8904. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.05.068>.

ENGEL, J. B.; MAC GINITY, M.; LUCHESE, et al. Reuse of Different Agroindustrial Wastes: Pinhao and Pecan Nutshells Incorporated into Biocomposites Using Thermocompression. **Journal of Polymers and the Environment**. v. 28, n. 5, p. 1431-1440, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01696-w>.

EVCIL, T.; SIMSIR, H.; UCAR, S. et al. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass and effects of combined Lewis and Bronsted acid catalysts. **Fuel**. v. 279, 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118458>.

FAIX, O. (1991) Classification of Lignins from Different Botanical Origins by FT-IR Spectroscopy. **Holzforschung**. v. 45, p. 21-27. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1991.45.s1.21>.

FERREIRA, S.R., SILVA, F.A., LIMA, R.L., et al., 2017. Effect of hornification on the structure, tensile behavior and fiber matrix bond of sisal, jute and curaua fiber cement based composite systems. **Construction and Building Materials**. v. 139, p. 551–5617. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.10.004>.

FIGUEIREDO, P.; LINTINEN, K.; HIRVONEN, J. T. et al. Propriedades e modificações químicas da lignina: Rumo a nanomateriais à base de lignina para aplicações biomédicas. **Progress in Materials Science**. v. 93, p. 233-269, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.12.001>.

FINCH, C. Adhesion and adhesives technology—an introduction. 2. ed. Munchen: AV Pocius. Carl Hanser Gardener Verlag, 2002. **Polymers International**, v. 53, p. 1394-1394, 2004. <https://doi.org/10.1002/pi.1458>.

FOWKES, F. M. Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces— The **Journal of Physical Chemistry**. v. 66, n. 2, p. 382-382, 1962. <https://doi.org/10.1021/j100808a524>.

GAO, W.; FATEHI, P. Lignin for polymer and nanoparticle production: current status and challenges. The **Canadian Journal of Chemical Engineering**. v. 97, n. 11, p. 2827–2842, 2019. <https://doi.org/10.1002/CJCE.23620>.

GARLAPATI, V. K.; CHANDEL, A. K.; KUMAR, S. P. J. et al. Circular economy aspects of lignin: Towards a lignocellulose biorefinery. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**. v. 130, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109977>.

GAUDENZI, E.; CARDONE, F.; LU, X. et al. The use of lignin for sustainable asphalt pavements: A literature review, **Construction and Building Materials**, v. 362, p. 129773, 2023. ISSN 0950-0618. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129773>.

GIUMMARELLA, N.; LINDGREN, C.; LINDSTRÖM, M. E. et al. Lignin prepared by ultrafiltration of black liquor: investigation of solubility, viscosity, and ash content. **BioResources**, v. 11, n. 2, p. 3494-3510, 2016. <http://dx.doi.org/10.15376/biores.11.2.3494-3510>.

GOMES, T. L.; SOUZA, M. C.; NASCIMENTO, I. C. et al. Obtenção de micro e nanocelulose a partir de biomassa lignocelulósica de resíduo do ingá-cipó (*Inga edulis* Mart.) via tratamento químico. **Peer Review**, v. 5, n. 5, p. 88–103, 2023. <https://doi.org/10.53660/291.prw603>

GUIMARÃES, M.; BOTARO, V. R.; NOVACKC, K. M. et al. eStarch/PVA-based nanocomposites reinforced with bamboo nanofibrils. **Industrial Crops and Products**. v. 70, p. 72–83, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.03.014>.

HATANAKA, J.; CHIKAMORI, H.; SATO, H. et al. Physicochemical and pharmacological characterization of alpha-tocopherol-loaded nano-emulsion system. **International Journal of Pharmaceutics**. v. 396, n. 1-2, p. 188-193, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2010.06.017>.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P.; Sarmento, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Food Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 231–240, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0101-20612008000100033>.

HERRERA R.; POOHPHAJAI F.; SANDAK, A. et al. Simultaneous Improvement of Surface Wettability and UV Resistance of Wood with Lignin-Based Treatments. **Polymers**. v. 15, n. 16, p. 3409, 2023. <https://doi.org/10.3390/polym15163409>.

HU, Y.; TOPOLKARAEV, V.; HILTNER, A. et al. Measurement of water vapor transmission rate in highly permeable film. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 81, p. 1624 – 1633, 2001. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1593>.

JAGANATHAN, G.; MANIVANNAN, K.; LAKSHMANAN, S. et al. 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. ISSN 2352-5541 <https://doi.org/10.1016/j.scp.2018.08.002>.

JAMRÓZ, E.; TKACZEWSKA, J.; KOPEĆ, M.; et al. Shelf-life extension of salmon using active total biodegradable packaging with tea ground waste and furcellaran-CMC double-layered films. **Food Chemistry**, v. 383, p. 132425, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132425>.

Journal of Controlled Release. V. 235, p. 337-351, 2016. ISSN 0168-3659. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017>.

KRISTANTO, J.; AZIS, M. M.; PURWONO, S. Multi-distribution activation energy model on slow pyrolysis of cellulose and lignin in TGA/DSC. **Heliyon**, v. 7, n. 7, p. e07669, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07669>.

LI, X.; SHEN, J.; WANG, B. et al. Acetone/Water Cosolvent Approach to Lignin Nanoparticles with Controllable Size and Their Applications for Pickering Emulsions. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**. v. 9, n. 15, p. 5470-5480, 2021. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01021>.

LI, Y. F.; LV, D. J.; JIANG, C. et al. Fabrication and Mechanical Properties of Wood-PMMA Composite. **Advanced Materials Research**, v. 160–162, p. 640–643, 2010. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.160-162.640>.

LIM, W. S.; OCK, S. Y.; PARK, G. D. et al. Heat-sealing property of cassava starch film plasticized with glycerol and sorbitol. **Food Packaging and Shelf Life**. v. 26, p. 100556, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100556>.

LIMA, L. S. *Efeito Tyndall*. **Revista de Ciência Elementar**. v. 2, n. 3, p. 233, 2014 <http://doi.org/10.24927/rce2014.233>.

LIN, B.; ZHOU, J.; QIN, Q. et al. Isoconversional kinetic analysis of overlapped pyrolysis reactions: The case of lignocellulosic biomass and blends with anthracite, **Journal of the Energy Institute**. v. 95, 143-153, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.joei.2021.01.011>

LIU, Y.; YANG, J.; ZHAO, Z. et al. Formation and characterization of natural polysaccharide hollow nanocapsules via template layer-by-layer self-assembly. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 379, n. 1, p. 130-140, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.04.058>

LIU, Y.; LI, S.; WANG, Z. et al. Ultrasound in cellulose-based hydrogel for biomedical use: From extraction to preparation. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 212, p. 112368. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2022.112368>.

LIU, Z. Edible films and coatings from starches. In: HAN, J. H. (Ed.). **Innovations in Food Packaging**. 19. ed. Academic Press, 2005. p. 318-337. ISBN 9780123116321. <https://doi.org/10.1016/B978-012311632-1/50051-6>

LOPES, T. A.; LOPES, N. F.; PORTILHO, G. R. et al. Nanopartículas de lignina e seus efeitos nas propriedades do adesivo ureia-formaldeído para colagem de madeira. In: **Engenharia Industrial Madeireira: Tecnologia, Pesquisa E Tendências**. Organizado por Fabricio Gomes Gonçalves. Guarujá - SP: Editora Científica, 2020. Capítulo 15, p. 219-242. DOI: 10.37885/201102049. <https://www.editoracientifica.com.br/articles/code/201102049>.

LUCKMAN, S. S.; CUNHA, A. B.; RIOS, P. D. et al. Influência da incorporação de Lignina Kraft à resina ureia-formaldeído nas propriedades tecnológicas de painéis aglomerados convencionais. **Scientia Forestalis**, v. 49 n. 131, e3527, 2021. <https://doi.org/10.18671/scifor.v49n131.10>

MAITAM, M. V.; JUNIOR, E.; COSTA, A. Modelagem fenomenológica e em regime estacionário do processo de recuperação Kraft. **Enciclopédia Biosfera**, v. 8, p. 2393-2402, 2012. <https://www.researchgate.net/publication/319163217>.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. et al. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. *Semina: Ciências Agrárias*, v. 31, n. 1, p. 137-155,

2010. ISSN: 1676-546X. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=445744095013>.

MASCARENHAS, A. R. P.; SCATOLINO, M. V.; DIAS, M. C.; et al. Association of cellulose micro/nanofibrils and silicates for cardboard coating: Technological aspects for packaging, **Industrial Crops and Products**. V. 188, Part A, 2022, 115667, ISSN 0926-6690. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115667>.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 37-46. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3).

MITCHELL, J. G.; KOGURE, K. Bacterial motility: links to the environment and a driving force for microbial physics. **FEMS Microbiology Ecology**. v. 55, n. 1, p. 3-16, 2006. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2005.00003.x>.

MONEDERO, E.; LAPUERTA, M.; PAZO, A. et al. Effect of hydrothermal carbonization on the properties, devolatilization, and combustion kinetics of Chilean biomass residues. **Biomass & Bioenergy**. v. 130, 105387, 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105387>.

NASCIMENTO, J. A.; DIONÍSIO, A. G. G.; NASCIMENTO, E. C. L. et al. Análise screening de vinhos empregando um analisador fluxo-batelada, espectroscopia UV-VIS e quimiometria. **Química Nova**. v. 33, n. 2, p. 351–357, 2010. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000200022>.

NI, S.; BIAN, H.; ZHANG, Y.; et al. Starch-Based Composite Films with Enhanced Hydrophobicity, Thermal Stability, and UV-Shielding Efficacy Induced by Lignin Nanoparticles. **Biomacromolecules**. v. 23, n. 3, p. 829-838, 2022. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.1c01288>.

NICHOLS, J. A.; KATTIYAR, S. K. Skin photoprotection by natural polyphenols: anti-inflammatory, antioxidant and DNA repair mechanisms. *Archives of Dermatological Research*, v. 302, p. 71–83, 2010. <https://doi.org/10.1007/s00403-009-1001-3>.

OMANOVIĆ-MIKLIČANIN, E.; BADNJEVIĆ, A.; KAZLAGIĆ, A. et al. Nanocompósitos: uma breve revisão. **Health Technology**. v. 10, p. 51–59, 2020. <http://doi.org/10.1007/s12553-019-00380-x>.

OYOM, W.; XU, H.; LIU, Z. et al. Effects of modified sweet potato starch edible coating incorporated with cumin essential oil on storage quality of ‘early crisp’. **LWT**. v. 153, p. 112475, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.112475>.

PANG, T. R.; WANG, G. H.; SUN, H. 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**. v. 8, n. 24, p. 9174-9183, 2020. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c02967>.

PANG, T.; WANG, G.; SUN, H. 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**. v. 8, n. 24, p. 9174-9183, 2020. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acssuschemeng.0c02967>.

PEREIRA, L. A. A.; GARCIA, R. C.; GÓMEZ, S. L. et al. Espalhamento de luz e o Efeito Tyndall: um laboratório instrucional a nível de graduação. **Revista Brasileira De Ensino De Física**. v. 44, e20220268, 2022. <https://doi.org/10.1590/1806-9126-RBEF-2022-0268>.

PEREIRA, R. C.; SOUSA, M. V. S.; MACÊDO, M. O. C. et al. 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. <https://doi.org/10.34117/bjdv.v7i5.30173>.

PETERSEN, K.; NIELSEN, P. V.; BERTELSEN, G. et al. Potential of biobased materials for food packaging. **Trends in Food Science & Technology**. Technol. v. 10, p. 52–68, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(99\)00019-9](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(99)00019-9).

POPESCU, C. M.; POPESCU, M. C.; SINGUREL G. et al. Spectral characterization of eucalyptus wood. **Applied Spectroscopy**. v. 61 n. 11 p. 1168-1177, 2007. <https://doi.org/10.1366/000370207782597076>.

POSTAWA, K.; FAŁTYNOWICZ, H.; SZCZYGIEL, J. et al. Analyzing the kinetics of waste plant biomass pyrolysis via thermogravimetry modeling and semi-statistical methods. **Bioresource Technology**. v. 344, Part B, p. 126181, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126181>.

RAMAN, A.; SANKAR, A.; D., A. S.; ANILKUMAR, A.; SARITHA, A. Insights into the Sustainable Development of Lignin-Based Textiles for Functional Applications. **Macromolecular Materials and Engineering**. v. 307, p. 2200114. 2022. <https://doi.org/10.1002/mame.202200114>

RAMMAK, T.; BOONSUK, P.; KAEWTATIP, K. Mechanical and barrier properties of starch blend films enhanced with kaolin for application in food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 192, p. 1013-1020, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.10.081>.

REIS, A. B. **Processo de revestimento à base de quitosana em papel kraft: propriedades mecânicas, de barreira e biodegradabilidade**. 2010. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. <https://doi.org/10.47749/T/UNICAMP.2010.480043>

RHIM, J.-W.; LEE, J.-H.; HONG, S.-I. Water resistance and mechanical properties of biopolymer (alginate and soy protein) coated paperboards. **LWT - Food Science and Technology**. v. 39, n. 7, p. 806-813, 2006. ISSN 0023-6438. <https://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2005.05.008>.

ROBAK, K.; BALCEREK, M. Revisão da produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa residual. **Food Technol Biotechnol**. v. 56, n. 2, p. 174-187, 2018. <https://dx.doi.org/10.17113%2Fftb.56.02.18.5428>.

RODRIGUES, J. S.; CARMO, K. P.; FREITAS, R. R. M. et al. Isolamento e Caracterização

de Lignina Acetossolve Extraída do Bagaço de Cana-de-Açúcar, Avaliação do Potencial Energético de Resíduos Agroindustriais, **Revista Virtual de Química**. 2020, v. 12, n. 4, p. 867-877, 2020. <https://rvq-sub.sbg.org.br/index.php/rvq/article/view/3213>. Acesso em: 04 de novembro de 2023.

RUEDEN, C. T.; SCHINDELIN, J.; HINER, M. C. et al. ImageJ2: ImageJ for the next generation of scientific image data. **BMC Bioinforma**. v. 18, p. 529, 2017. <https://doi.org/10.1186/s12859-017-1934-z>.

RUKMANIKRISHNAN, B.; RAMALINGAM, S.; RAJASEKHARAN, S. K. et al. Binary and ternary sustainable composites of gellan gum, hydroxyethyl cellulose and lignin for food packaging applications: Biocompatibility, antioxidant activity, UV and water barrier properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 153, p. 55-62, 2020. ISSN 0141-8130. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.016>.

SADEGHIFAR, H.; RAGAUSKAS, A. "Lignin as a UV Light Blocker—A Review". **Polymers**. v. 12, n. 5, p. 1134, 2020. <https://doi.org/10.3390/polym12051134>.

SADEGHIFAR, H.; RAGAUSKAS, A. Lignin as a bioactive polymer and heavy metal absorber- an overview. **Chemosphere**. v. 309, n. 1, p. 136564, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136564>.

SADEGHIFAR, H.; VENDITTI, R.; JUR, J. et al. "Cellulose-Lignin Biodegradable and Flexible UV Protection Film." **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**. v. 5, p. 625-631, 2017. <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.6B02003>.

SAMYN, N. Wetting and hydrophobic modification of cellulose surfaces for paper applications. **Journal of Materials Science**. v. 48, p. 6455–6498, 2013. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7519-y>.

SANTOS, A. A.; MATOS, L. C.; MENDONÇA, M. C. et al. Avaliação de papel revestido com misturas de amido catiônico e cera de carnaúba em relação às propriedades de barreira. **Industrial Crops and Products**. v. 203, p. 117177, 2023. ISSN 0926-6690. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117177>.

SANTOS, E. B.; MATOS, L. C.; MAZALI, I. O. síntese de nanopartículas de ouro e sensoriamento colorimétrico do sulfatazol: uma prática experimental para aulas interdisciplinares. **Química Nova**. v. 45 n. 5, p. 630–635, 2022. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170858>.

SARAK, S.; BOONSUK, P.; KANTACHOTE, D. et al. Film coating based on native starch and cationic starch blend improved postharvest quality of mangoes. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 209, Part A, p. 125-131, 2022. ISSN 0141-8130. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.04.014>.

SJÖSTRÖM, E.; ALÉN, R. Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking. **Springer Series in Wood Science**. 1999. ISBN : 978-3-642-08317-4 <https://doi.org/10.1007/978-3-662-03898-7>

SPENCE, K. L., VENDITTI, R. A., ROJAS, O. J. et al. The effect of chemical composition

on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications. **Cellulose**. v. 17, p. 835–848, 2010. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9424-8>.

SPENCE, K. L.; VENDITTI, R. A.; HABIBI, Y. et al. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: mechanical processing and physical properties. **Bioresource Technology**. v. 101, n. 15, p. 5961–8, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.104>.

SPENCE, K. L.; VENDITTI, R. A.; ROJAS, O. J. et al. Water vapor barrier properties of coated and filled microfibrillated cellulose composite films. **BioResources**. v. 6, n. 4, p. 4370–4388, 2011. <http://dx.doi.org/10.15376/biores.6.4.4370-4388>.

STEFFE, J. F. **Rheological methods in food process engineering**. 2. ed. Michigan: Freeman Press, 1996. <https://oldversion.stu.edu.vn/uploads/documents/030509-214140.pdf>. Acesso em: 28 abr. 2023.

TAMAI, Y.; ARATANI, K. Experimental study of the relation between contact angle and surface roughness. **The Journal of Physics Chemistry**. v. 76, n. 22, p. 3267–3271, 1972. <https://doi.org/10.1021/j100666a026>.

TANG, Q.; QIAN, Y.; YANG, D. et al. Nanopartículas à base de lignina: uma revisão sobre suas preparações e aplicações. **Polímeros**. v. 12, n. 11, p. 2471, 2020. <https://doi.org/10.3390/polym12112471>.

TAPPI Standard. T 458 cm-14, Surface wettability of paper (angle of contact method). In: **TAPPI**. Tappi, 2014.

TAPPI. Technical Association of the Pulp and Paper Industry T 211 om-12, Ash in wood, pulp, paper, and paperboard: combustion at 525°C. In: **TAPPI**. Tappi, 2012.

TAPPI. Water absorptiveness of sized (non-bibulous) paper, paperboard, and corrugated fiberboard (Cobb test). In: **TAPPI**. Tappi, 2009. p. 1-6.

TINGTING Y.; XU, F. Applications of Molecular Spectroscopic Methods to the Elucidation of Lignin Structure. Applications of Molecular Spectroscopy to Current Research in the Chemical and Biological Sciences. **InTech**. <http://dx.doi.org/10.5772/64581>.

TONOLI, G. H. D.; RODRIGUES FILHO, U. P.; SAVASTANO, H. et al. Cellulose modified fibres in cement based composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**. v. 40, n. 12, p. 2046–2053, 2009. ISSN 1359-835X. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.09.016>.

VANHOLME, R.; DE MEESTER, B.; RALPH, J. et al. Lignin biosynthesis and its integration into metabolism. **Current Opinion in Biotechnology**. v. 56, p. 230–239, 2019. ISSN 0958-1669. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2019.02.018>.

WANG, B.; Sun, D.; Wang, H. M. et al. Green and Facile Preparation of Regular Lignin Nanoparticles with High Yield and Their Natural Broad-Spectrum Sunscreens. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 2, p. 2658–2666, 2019.

<http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05735>.

WANG, F.; OUYANG, D.; ZHOU, Z. et al. Lignocellulosic biomass as sustainable feedstock and materials for power generation and energy storage. **Journal of Energy Chemistry**. v. 57, p. 247–280, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.08.060>

WANG, G.; CHEN, H. Fractionation of alkali-extracted lignin from steam-exploded stalk by gradient acid precipitation. **Separation and Purification Technology**. v. 105, p. 98–105, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2012.12.009>.

WANG, W.; GUO, T.; SUN, K. Lignin Redistribution for Enhancing Barrier Properties of Cellulose-Based Materials. **Polymers**. v. 11, n. 12 p 1929, 2019. <https://doi.org/10.3390/polym11121929>.

WANG, Y; Li, T; Ma, P; Bai, H.; Xie, Y.; Chen, M.; Dong, W. Simultaneous Enhancements of UV-Shielding Properties and Photostability of Poly(vinyl alcohol) via Incorporation of Sepia Eumelanin. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**. v. 4, n. 4, p. 2252–2258, 2016. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01734>.

WATKINS, D.; NURUDDIN, M.; HOSUR, M. et al. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. **Journal of Materials Research and Technology**. v. 4, n. 1, p. 26-32, 2015. ISSN 2238-7854. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.10.009>.

YAMAMOTO, M.; BLASCHEK, L.; SUBBOTINA, E. et al. Importance of Lignin Coniferaldehyde Residues for Plant Properties and Sustainable Uses. **Chemsuschem**. v. 13, n. 17, p. 4400-4408, 2020. <https://doi.org/10.1002/cssc.202001242>.

YANG, F.; XU, L.; DAI, G. et al. Conversion of Cellulose and Lignin Residues into Transparent UV-Blocking Composite Films. **Molecules**. v. 27, p. 1637, 2022. <https://doi.org/10.3390/molecules27051637>.

YANG, J., ZHAO, K., WANG, G. et al. Influence of coating thickness on microstructure, mechanical and LBE corrosion performance of amorphous AlCrFeTiNb high-entropy alloy coatings. **Surface and Coatings Technology**. v. 441, p. 128502, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128502>.

YAO, L.; HU, S.; WANG, X. et al. Facile preparation of lignin-containing cellulose nanofibrils from sugarcane bagasse by mild soda-oxygen pulping, **Carbohydrate Polymers**. v. 290, p. 119480, 2022. ISSN 0144-8617. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119480>.

ZHANG, Y.; NAEBE, M. Lignin: A Review on Structure, Properties, and Applications as a Light-Colored UV Absorber **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**. v. 9, n. 4, p. 1427-1442, 2021. <https://doi.org/10.1002/mame.202200114>.

ZHOU, X.-F. Structural characterization of Kraft lignin for its green utilization. **Wood Research**. v. 59, n. 4, p. 583-592, 2014. Disponível em: <http://www.centrumdp.sk/wr/201404/06.pdf>. Acesso em: 04 de novembro de 2023.