



**KARINA TEIXEIRA DA SILVA**

**APROVEITAMENTO SUSTENTÁVEL DE LIGNINA KRAFT  
PARA DESENVOLVIMENTO DE FILMES COM PROTEÇÃO  
ULTRAVIOLETA**

**LAVRAS-MG  
2025**

**KARINA TEIXEIRA DA SILVA**

**APROVEITAMENTO SUSTENTÁVEL DE LIGNINA KRAFT PARA  
DESENVOLVIMENTO DE FILMES COM PROTEÇÃO ULTRAVIOLETA**

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

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Lucia Bianchi  
Orientadora

**LAVRAS-MG  
2025**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da  
Biblioteca Universitária da UFLA**

Silva, Karina Teixeira da.

Aproveitamento sustentável de lignina Kraft para desenvolvimento de filmes com proteção ultravioleta / Karina Teixeira da Silva. - 2025.

77 p. : il.

Orientador(a): Maria Lucia Bianchi.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Lavras, 2025.

Bibliografia.

1. Nanopartículas de lignina Kraft. 2. Pectina. 3. Filmes. I. Bianchi, Maria Lucia. II. Título.

**KARINA TEIXEIRA DA SILVA**

**APROVEITAMENTO SUSTENTÁVEL DA LIGNINA KRAFT PARA  
DESENVOLVIMENTO DE FILMES COM PROTEÇÃO ULTRAVIOLETA**

**SUSTAINABLE UTILIZATION OF KRAFT LIGNIN FOR THE DEVELOPMENT OF  
UV-PROTECTIVE FILMS**

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

APROVADA em 17 de fevereiro de 2025  
Prof. Dr. Victor Augusto Araújo de Freitas - UFSJ  
Prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira - UFLA

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Lucia Bianchi  
Orientadora

**LAVRAS – MG  
2025**

## AGRADECIMENTOS

Esse trabalho não poderia ser terminado sem o precioso apoio e contribuição de diversas pessoas nessa jornada.

Primeiramente, não posso deixar de agradecer à minha orientadora, Malu, por ter me acolhido com o barco andando e por me presentear com a oportunidade de conhecer uma outra área que me levou a lugares e ideias novas que sozinha não teria chegado. Muito obrigada pela paciência, compreensão, pela motivação e por toda delicadeza durante esses últimos anos.

Desejo agradecer igualmente ao Grupo de Pesquisa em Lignina, que sempre muito unido, se propõe a contribuir com todos os trabalhos em andamento. Em especial à Cecília, que esteve ao meu lado me ajudando de forma prática, sendo uma grande amiga e inspiração de pessoa e de profissional. Sou extremamente grata por ter cruzado meu caminho com uma pessoa tão especial.

Também um agradecimento especial aos alunos de iniciação científica Beatriz, João e Ronald que acompanharam quase todo o desenvolvimento desse trabalho, contribuindo nos experimentos e me permitindo contribuir com os projetos individuais de cada um deles. Ser orientadora de vocês foi uma experiência extremamente construtiva que fortaleceu a minha vontade de continuar e me encheu de orgulho ao longo do caminho. Acredito muito no futuro de vocês e nos futuros químicos que estão sendo formados.

O presente trabalho só pode ser realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) com o apoio financeiro ao Laboratório de Química Inorgânica da UFLA, dessa forma meu muito obrigado.

Também um agradecimento sincero ao Laboratório de Química Inorgânica (LQI) que me proporcionou um ambiente de trabalho leve e acolhedor, e me permitiu fazer uma série de amizades que foram fundamentais para que esse trabalho fosse desenvolvido. Agradeço à Thamiris, à Laura, ao Tibúrcio, às Alines e demais colegas e professores que sempre estiveram presentes no dia a dia, tomando muito café e compartilhando muitos sorrisos e forças.

Agradecer também o Programa de Pós-graduação em Agroquímica por conceder um curso stricto sensu, ao Departamento de Química (DQI) e à Universidade Federal de Lavras pela

infraestrutura disponibilizada e por permitir que toda minha jornada acadêmica fosse construída até aqui desde a graduação.

Gostaria de expressar minha mais profunda gratidão às minhas amigas de e para uma vida toda Luísa, Maíra, Duda, Amanda, Júlia, Yasmin, Bárbara, Stella, Ana Laura, Carla, e todas as mulheres do grupo amizade que foram meu alicerce para enfrentar a pós-graduação e todas as outras coisas que a vida me fez encarar. Nada nessa vida é tão valioso como o vínculo feminino que construímos e cuidamos, vocês salvam minha vida todos os dias.

À minha mãe-vó, Sônia, que sempre acreditou em mim, mesmo nos momentos em que eu duvidava de minhas próprias capacidades, e seu exemplo de força e resiliência me inspirou a nunca desistir. Agradeço por cada sacrifício feito em prol do meu bem-estar e educação, por cada conselho dado com carinho e por ser meu porto seguro em todas as circunstâncias. Seu apoio foi fundamental para que eu pudesse alcançar meus objetivos e para ser quem eu sou.

Por fim, à todas as mulheres que ousaram não se subordinarem e fazer parte da construção do conhecimento científico. Os passos dados por vocês tornaram possível que eu também pudesse ocupar esse espaço e foi farol para compreensão da minha realidade e aceitação humana.

## RESUMO

As nanopartículas de lignina (LNPs) se destacam como uma forma verde de processar e converter recursos naturais renováveis em produtos de alto valor agregado, sendo cada vez mais estudadas dentro da comunidade científica. Com potencial para diversas aplicações, os plásticos a base de biopolímeros, como a pectina, possuem capacidade de transformação em filmes com algumas propriedades associadas. Dessa forma, é de grande interesse o desenvolvimento de filmes à base de pectina que associem suas propriedades com outras importantes como o bloqueio da radiação UV. Aliando as propriedades dos filmes à base de pectina às nanopartículas de lignina, pode ser possível obter um material com características complementares. Essa união permite a melhoria e incorporação de propriedades mecânicas, propriedades de hidrofobicidade e resistência à radiação UV aos filmes de pectina. Nesse trabalho foram sintetizadas nanopartículas de lignina Kraft (NPLKs) por precipitação antissolvente seguidos pela preparação de filmes a base de pectina com NPLKs com propriedades bloqueadoras de radiação na região do UV. Os filmes compósitos apresentaram excelente capacidade de bloqueio à radiação UV, atingindo 0% de transmitância sem comprometer a transparência dos filmes. Também apresentaram uma melhoria considerável na hidrofobicidade, com um aumento de até 38,52%. As propriedades mecânicas, especialmente o alongamento, foram significativamente aprimoradas, com um aumento de até 82,38% em relação aos filmes sem NPLKs. Embora outras propriedades mecânicas, como o Módulo de Young (MY), a Resistência à Tração (RT) e as propriedades térmicas não tenham mostrado alterações expressivas, isso pode ser atribuído à baixa concentração de NPLKs utilizadas. A potencial aplicação desses filmes em embalagens, especialmente para produtos sensíveis à radiação UV, representa uma contribuição relevante para a sustentabilidade e a valorização de resíduos industriais.

Palavras-chave: biomassa; pectina; nanopartículas; biopolímeros.

## ABSTRACT

Lignin nanoparticles (LNPs) stand out as a green approach to processing and converting renewable natural resources into high value-added products, being increasingly studied within the scientific community. With potential for various applications, biopolymer-based plastics, such as pectin, have the capacity to be transformed into films with specific associated properties. Therefore, developing pectin-based films that combine their intrinsic characteristics with additional functionalities, such as UV radiation blocking, is of great interest. By incorporating nanoparticles into pectin-based films, it is possible to obtain a material with complementary characteristics. This combination enhances mechanical properties, hydrophobicity, and UV radiation resistance in pectin films. In this study, Kraft lignin nanoparticles (KLNPs) were synthesized via antisolvent precipitation, followed by the preparation of pectin-based films incorporating KLNPs with UV-blocking properties. The composite films showed excellent UV radiation blocking capacity, reaching 0% transmittance without compromising film transparency. They also exhibited a considerable improvement in hydrophobicity, with an increase of up to 38.52%. The mechanical properties, especially elongation, were significantly enhanced, with an increase of up to 82.38% compared to films without KLNPs. Although other mechanical properties, such as Young's modulus (YM) and Tensile Strength (TS), as well as thermal properties, did not show significant changes, this can be attributed to the low concentration of KLNPs used. The potential application of these films in packaging, especially for products sensitive to UV radiation, represents a relevant contribution to sustainability and the valorization of industrial waste.

Keywords: biomass; pectin; nanoparticles; biopolymers.

## INDICADORES DE IMPACTO

O desenvolvimento de um filme de pectina com nanopartículas de lignina Kraft (NPLKs) apresenta impactos socioambientais e econômicos de significativa relevância. A lignina é obtida, principalmente, a partir de resíduos da indústria da celulose, podendo tornar-se um problema ambiental devido ao grande volume de material não aproveitado depositado no meio ambiente. Além disso, a lignina tem potencial para aplicação em produtos com alto valor agregado, devido suas excelentes propriedades físicas e químicas, sendo um desperdício de matéria prima nobre quando apenas queimada para produção de energia nas plantas industriais. A pectina, por sua vez, também está associada à resíduos de cascas de frutas e biomassa e é um material desperdiçado devido suas diversas potencialidades, como a propriedade de formação de filmes e candidato à substituição dos plásticos convencionais à base de petróleo em algumas aplicações. O desenvolvimento de um novo material à base dessas duas substâncias, como sugerido nesse projeto, oferece uma abordagem sustentável, com aproveitamento de resíduos e baixíssimo custo. A produção de filmes à base de pectina e sua modificação com as NPLKs, ambos materiais renováveis, contribui para a economia circular e promove o reaproveitamento e utilização de recursos naturais de forma responsável. Com resultados de ganho de propriedade de bloqueio da radiação UV de mais de 100% e diminuição da hidrofobicidade dos filmes desenvolvidos, o projeto demonstra grande eficiência para a aplicação desse nanocompósito em alguns setores, como na indústria de alimentos para embalagem. Do ponto de vista ambiental, o projeto contribui com o aproveitamento e agregação de valor de resíduos. O desenvolvimento de um novo material beneficia diretamente a população que pode ter acesso a um produto com potencial para aplicação no dia a dia, melhorando sua qualidade de vida e promovendo o desenvolvimento sustentável. Em termos econômicos, a tecnologia desenvolvida pode ser adotada por indústrias, especialmente do setor de embalagens, para o revestimento de alimentos sensíveis à radiação UV, reaproveitando resíduos da indústria alimentícia e transformando-os em matéria prima barata e eficiente. Além disso, o desenvolvimento de filmes à base de biopolímeros de baixo custo pode abrir oportunidades de negócios no setor de desenvolvimento de novos plásticos, beneficiando tanto empresas quanto órgãos reguladores. Assim, o projeto oferece uma solução eficiente e sustentável para o problema da desvalorização da lignina e da pectina, trazendo benefícios para a saúde pública, o meio ambiente e a economia.

## IMPACT INDICATORS

The development of a pectin film incorporating Kraft lignin nanoparticles (NPLKs) has significant socio-environmental and economic impacts. Lignin is primarily obtained from pulp industry waste and can become an environmental issue due to the large volume of unused material deposited in the environment. Additionally, lignin has great potential for application in high-value-added products due to its excellent physical and chemical properties, making it a waste of a noble raw material when it is merely burned for energy production in industrial plants. Pectin, in turn, is also derived from fruit peel and biomass waste and is often underutilized despite its various potentials, such as its film-forming ability and suitability as a candidate for replacing petroleum-based conventional plastics in certain applications. The development of a new material based on these two substances, as proposed in this project, offers a sustainable approach by utilizing waste materials at a very low cost. The production of pectin-based films and their modification with NPLKs—both renewable materials—contributes to the circular economy by promoting the responsible reuse and utilization of natural resources. With results showing an over 100% improvement in UV radiation blocking properties and a reduction in the hydrophilicity of the developed films, this project demonstrates high efficiency for the application of this nanocomposite in various sectors, such as the food packaging industry. From an environmental perspective, the project supports waste utilization and value addition. The development of a new material directly benefits the population by providing access to a product with potential everyday applications, improving quality of life, and promoting sustainable development. Economically, the developed technology can be adopted by industries, particularly in the packaging sector, for coating foods sensitive to UV radiation, thereby repurposing food industry waste into an inexpensive and efficient raw material. Moreover, the development of low-cost biopolymer-based films can create business opportunities in the emerging bioplastics sector, benefiting both companies and regulatory agencies. Thus, this project presents an efficient and sustainable solution to the undervaluation of lignin and pectin, generating benefits for public health, the environment, and the economy.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Precursores básicos da estrutura da macromolécula de lignina .....	18
Figura 2 – Alguns cromóforos da macromolécula de lignina que absorvem radiação nas regiões do UVA (315-400 nm) e do UVB (280-315 nm).....	21
Figura 3 – Estrutura química da pectina esterificada .....	26
Figura 4 – Distribuição de tamanho das NPLKs .....	47
Figura 5 – Micrografia da superfície dos filmes de pectina e de pectina com NPLKs com aumento de 2.000, 5.000, 10.000, 20.000 e 100.000x.....	50
Figura 6 – Micrografia da superfície dos filmes de pectina e de pectina com NPLKs com aumento de 2.000 x.....	52
Figura 7 – Espectros de FTIR dos filmes de pectina e NPLKs .....	53
Figura 8 – TGA e DTG da lignina Kraft .....	54
Figura 9 – TGA e DTG dos filmes de pectina e NPLKs em várias concentrações.....	55
Figura 10 – Aspecto visual do filme com NPLKs.....	60
Figura 11 – Propriedade de barreira UV dos filmes de pectina-NPLKs .....	61
Figura 12 – Espectros de FTIR da lignina Kraft .....	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição aproximada dos constituintes da parede celular de algumas biomassas lignocelulósicas .....	19
Tabela 2 – Concentrações de NPLKs das soluções filmogênicas. Filmes produzidos com 4 g de pectina cítrica e 1,2 g de glicerol. ....	43
Tabela 3 – Diâmetro hidrodinâmico das NPLKs .....	47
Tabela 4 – Temperatura máxima de degradação e % de resíduos.....	56
Tabela 5 – Espessura dos filmes.....	56
Tabela 6 – Resistência à tração (RT), Alongamento máximo na ruptura (AMR) e módulo de Young (MY) dos filmes de pectina com NPLKs.....	58
Tabela 7 – PVA obtidos dos filmes.....	59
Tabela 8 – Valores para ângulo de contato em 1s, 5s e 60s nos filmes de pectina e nos filmes de pectina com NPLKs .....	60
Tabela 9 – Atribuições para as bandas identificadas no FTIR .....	74

## SUMÁRIO

	<b>PRIMEIRA PARTE .....</b>	<b>14</b>
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>17</b>
<b>2.1</b>	<b>Biomassa Lignocelulósica.....</b>	<b>17</b>
<b>2.2</b>	<b>Lignina .....</b>	<b>18</b>
<b>2.3</b>	<b>Nanopartículas de lignina .....</b>	<b>22</b>
<b>2.4</b>	<b>Pectina.....</b>	<b>25</b>
<b>2.5</b>	<b>Pectina e Lignina.....</b>	<b>28</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>31</b>
	<b>SEGUNDA PARTE – ARTIGO 1 .....</b>	<b>40</b>
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>41</b>
<b>2</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>42</b>
<b>2.1</b>	<b>Lavagem da lignina Kraft.....</b>	<b>42</b>
<b>2.2</b>	<b>Obtenção das nanopartículas de lignina Kraft (NPLKs).....</b>	<b>42</b>
<b>2.3</b>	<b>Síntese dos filmes .....</b>	<b>43</b>
<b>2.4</b>	<b>Caracterizações .....</b>	<b>44</b>
<b>2.4.1</b>	<b>Espalhamento dinâmico da luz (DLS) e Potencial Zeta (<math>\zeta</math>).....</b>	<b>44</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Espessura do filme .....</b>	<b>44</b>
<b>2.4.3</b>	<b>Análise Termogravimétrica (TGA e DTG) .....</b>	<b>44</b>
<b>2.4.4</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</b>	<b>44</b>
<b>2.4.5</b>	<b>Ensaio mecânico.....</b>	<b>44</b>
<b>2.4.6</b>	<b>Propriedades ópticas .....</b>	<b>45</b>
<b>2.4.7</b>	<b>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) .....</b>	<b>45</b>
<b>2.4.8</b>	<b>Permeabilidade ao vapor de água .....</b>	<b>45</b>
<b>2.4.9</b>	<b>Ângulo de contato com água (AC) .....</b>	<b>46</b>
<b>2.5</b>	<b>Análise estatística.....</b>	<b>46</b>
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>47</b>
<b>3.1</b>	<b>Caracterização estrutural das NPLKs.....</b>	<b>47</b>
<b>3.2</b>	<b>Caracterização química e estrutural dos filmes.....</b>	<b>49</b>
<b>3.2.1</b>	<b>MEV .....</b>	<b>49</b>
<b>3.2.2</b>	<b>FTIR.....</b>	<b>52</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Análises térmicas .....</b>	<b>54</b>

3.2.4	Espessura dos filmes.....	56
3.2.5	Propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor de água (PVA) e o ângulo de contato com água (AC).....	57
3.2.6	Propriedade ópticas e bloqueio UV.....	60
4	CONCLUSÃO.....	61
	REFERÊNCIAS.....	63
	MATERIAL SUPLEMENTAR.....	74
	TERCEIRA PARTE.....	75
1	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	76

**PRIMEIRA PARTE**

## 1 INTRODUÇÃO

Estima-se que sejam produzidos cerca de 200 bilhões por ano de resíduos de origem vegetal em todo mundo. Dessa quantia, 90% são classificados como resíduos lignocelulósicos (POVEDA-GIRALDO; SOLARTE-TORO; ALZATE, 2021). Esses resíduos são ricos em compostos de lignina e outras biomacromoléculas. Porém, esses materiais são negligenciados e utilizados em aplicações de baixo valor, ignorando seu potencial (MOREIRA; MOREIRA; DOS SANTOS; GIMENES *et al.*, 2023).

Utilizados para diversas aplicações, os plásticos a base de produtos do petróleo ainda são amplamente empregados na indústria. Esses materiais estão associados a severos problemas ambientais resultantes do descarte inadequado e de sua natureza, em grande maioria, não biodegradável. Estima-se que cerca de 11 bilhões de toneladas métricas desses resíduos se acumulem no meio ambiente até 2025 (XIA; CHEN; YAO; LI *et al.*, 2021; ZHANG; FU; LI; WU *et al.*, 2023) tornando urgente o desenvolvimento de plásticos biodegradáveis (ZHANG; FU; LI; WU *et al.*, 2023; ZHANG; NAEBE, 2021).

A exploração excessiva de recursos naturais está associada a vários problemas ambientais fazendo com que pesquisas inovadoras relacionadas à conversão de biomassa em produtos de valor agregado e com menor impacto ambiental sejam impulsionadas (DAI; ZENG; YANG; YANG *et al.*, 2020). Nesse contexto, a biomassa lignocelulósica se destaca devido à sua característica de ser uma fonte renovável de carbono, gerando intenso interesse na comunidade científica (EVCIL; SIMSIR; UCAR; TEKIN *et al.*, 2020).

A lignina é o componente mais abundante da parede celular vegetal da biomassa depois da celulose (WANG; GONG; GONG, 2021). Geralmente obtida por meio do licor negro da polpação da indústria da celulose, estima-se que sejam produzidos mais de 70 milhões de toneladas de lignina todos os anos, sendo apenas 2% utilizadas em aplicações de valor agregado (CHEN; LI; ZHANG; WANG *et al.*, 2021; XU; LU; LI; ZHU *et al.*, 2021). Já a maior parte do licor negro produzido é concentrado e queimado como fonte de energia (MOREIRA; MOREIRA; DOS SANTOS; GIMENES *et al.*, 2023).

A biomassa lignocelulósica demonstra-se matéria prima promissora para diversas aplicações e campos como substituta de fontes de combustíveis fósseis e como proposta para desenvolvimento de novos materiais (GRAGLIA; KANNA; ESPOSITO, 2015; KAI; TAN; CHEE; CHUA *et al.*, 2016; RAGAUSKAS; WILLIAMS; DAVISON; BRITOVSEK *et al.*, 2006). Essa macromolécula possui aromaticidade, grupos funcionais reativos, resistência à radiação ultravioleta (UV) e à oxidação, alta estabilidade térmica, biocompatibilidade, é

biodegradável, de fonte renovável e tem baixo custo (LI; DENG; LIU; REN *et al.*, 2016; NORGREN; EDLUND, 2014).

A nanotecnologia pode ser utilizada para o processamento e aplicação da biomassa lignocelulósica. As nanopartículas de lignina (LPNs) se destacam como uma forma verde de processar e converter recursos naturais renováveis em produtos de alto valor agregado. Seu uso é relatado extensivamente como agente antimicrobiano e antioxidante, como sistema de encapsulamento, adsorvente, catalisador, entre outros (MOREIRA; MOREIRA; DOS SANTOS; GIMENES *et al.*, 2023), sendo um tema cada vez mais discutido dentro da comunidade científica. As LPNs não são tóxicas em ampla faixa de concentrações, e são potencialmente biodegradáveis. Porém, mesmo em crescente, o número de publicações sobre esse material aplicado à nanotecnologia ainda é baixo (MOREIRA; MOREIRA; DOS SANTOS; GIMENES *et al.*, 2023), carecendo de maiores explorações na pesquisa.

Para a indústria de alimentos, embalagens com proteção à passagem da radiação UV são de interesse já que essa propriedade evita a degradação de compostos fotossensíveis e a perda de nutrientes (LIU; LI; CHEN; HUANG *et al.*, 2020). Então, é de grande interesse o desenvolvimento de filmes à base de pectina que aliem suas propriedades com outras importantes como o bloqueio da radiação UV e capacidades antioxidante e antimicrobiana (ZHANG; CHENG; FU; LI *et al.*, 2023).

Aliando as propriedades dos filmes à base de pectina às nanopartículas de lignina, é possível obter um material com características complementares. As LNPs são morfologicamente estáveis e podem ser compatíveis com a pectina. Essa união permite a incorporação de propriedades mecânicas, propriedades de hidrofobicidade, bioatividade e resistência a radiação UV aos filmes de pectina (ZHANG; CHENG; FU; LI *et al.*, 2023). Nesse trabalho foram sintetizadas nanopartículas de lignina Kraft (NPLKs) por precipitação antissolvente, seguidas pela preparação de filmes a base de pectina com NPLKs, sendo avaliadas as propriedades bloqueadoras de radiação UV do material compósito.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Biomassa Lignocelulósica

Biomassa, refere-se a qualquer material orgânico de origem animal ou vegetal capaz de ser processado para geração de energia ou obtenção de bioprodutos. A biomassa lignocelulósica é uma das fontes renováveis mais utilizadas no mundo. Proveniente de resíduos agrícolas e de madeiras e florestas é o material biorrenovável mais difundido no planeta (SARAVANAN; YAASHIKAA; KUMAR; THAMARAI *et al.*, 2023). É abundante, acessível e tem perspectiva como fonte para desenvolvimento de combustíveis, produtos sustentáveis e na geração de produtos químicos com baixa, ou até mesmo nula, emissão de carbono (KIEIBASA; BAYAR; VAROL; SREŃSCEK-NAZZAL *et al.*, 2022). Além disso, a partir de sua utilização é prevista redução nas emissões de CO<sub>2</sub> e da poluição ambiental (USMAN; HO; BALOO; LAM *et al.*, 2022).

O Brasil é um país com alta produção agrícola e florestal, gerando altos volumes de biomassa (DA SILVA; ARANTES; DE ANDRADE; ANDRADE *et al.*, 2020). Estima-se que o país pode produzir mais de 298 milhões de toneladas anuais de resíduos lignocelulósicos advindos do processamento de resíduos agrícolas e florestais (BONASSA; SCHNEIDER; CANEVER; CREMONEZ *et al.*, 2018). Devido à grande disponibilidade desse material, faz-se necessário e de interesse desenvolver produtos de valor agregado para a biomassa, além da geração de energia. A biomassa lignocelulósica pode ser processada de várias formas, por processos mecânicos, térmicos, químicos e biológicos (MONEDERO; LAPUERTA; PAZO; DÍAZ-ROBLES *et al.*, 2019) e pode ser utilizada para o desenvolvimento de produtos químicos, fármacos e matrizes biopoliméricas (ENGEL; GINITY; LUCHESE; TESSARO *et al.*, 2020).

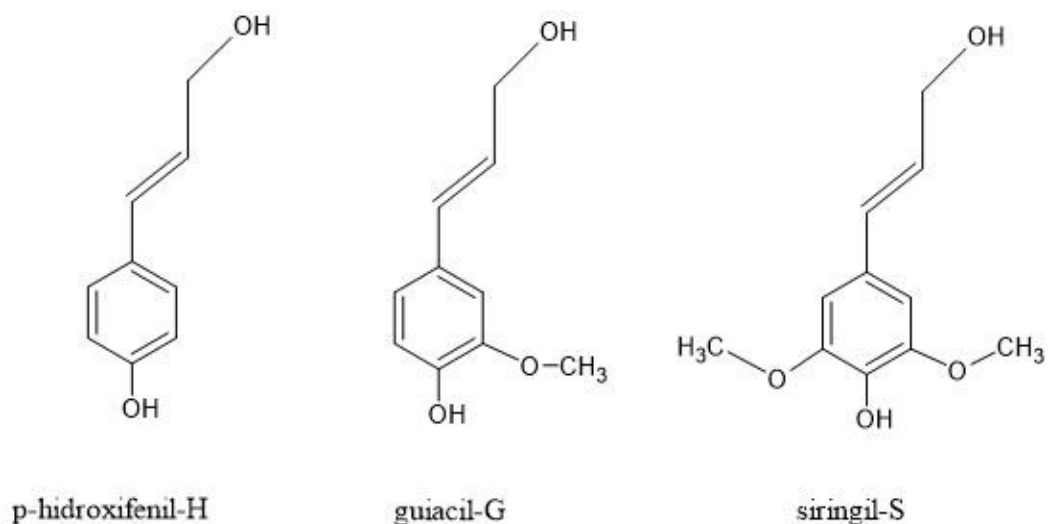
A biomassa lignocelulósica é um composto complexo, referente à matéria seca vegetal, constituída de celulose, hemiceluloses e compostos de lignina (COLLARD; BLIN, 2014; VAZ JÚNIOR; SOARES, 2014) podendo se organizar de diversas formas e dispondo de propriedades físicas e químicas únicas para sua composição (SARAVANAN; YAASHIKAA; KUMAR; THAMARAI *et al.*, 2023). As propriedades físicas e químicas da biomassa lignocelulósica incluem densidade, tamanho de partícula, propriedades térmicas, composição elementar, conteúdo energético, entre outras (SARAVANAN; YAASHIKAA; KUMAR; THAMARAI *et al.*, 2023).

## 2.2 Lignina

A palavra lignina vem do latim *lignum*, que significa madeira. A lignina é uma macromolécula complexa, componente principal da parede celular do tecido vascular de vegetais (LUCAS; GROOVER; LICHTENBERGER; FURUTA *et al.*, 2013). Este composto é um dos principais presentes nos tecidos de gimnospermas e angiospermas. Na biomassa lignocelulósica a lignina representa 15-30% em massa nos vegetais superiores. Esta molécula tem grande importância no transporte de água e metabólitos, além de ser responsável pela resistência mecânica e rigidez estrutural nesses organismos (DONALDSON, 2019; HALL, 1984; RENAULT; WERCK-REICHHART; WENG, 2019).

A lignina é composta basicamente por três monômeros fenilpropanóides chamados de monolignóis: o álcool *p*-cumarílico (*p*-hidroxifenil - H), o álcool coniferílico (guaiacil - G) e o álcool sinapílico (siringil - S) (GRABBER, 2005). Essas unidades H, G, S, também são chamadas de C<sub>9</sub> e se repetem irregularmente a partir da polimerização desidrogenativa do álcool coniferílico (SALIBA; RODRIGUEZ; MORAIS; PILÓ-VELOSO, 2001). Embora essas unidades possuam estrutura química semelhante, suas diferenças vão depender do grau de substituição de grupos funcionais metoxi nos anéis aromáticos (SETHUPATHY; MURILLO MORALES; GAO; WANG *et al.*, 2022). A Figura 1 apresenta a estrutura dos precursores da lignina.

Figura 1 – Precursores básicos da estrutura da macromolécula de lignina



Fonte: Da autora (2024)

Sua composição nas plantas varia de acordo com os grupos taxonômicos, mas, em geral, são encontrados três tipos principais de ligninas. A lignina com maiores quantidades dos grupos

G, encontrada em briófitas, licófitas e gimnospermas (RALPH, 2010); a lignina G-S, com quantidades maiores de S, predominante nas angiospermas (BARROS; SERK; GRANLUND; PESQUET, 2015); e a lignina G-H-S, encontrada nas gramíneas (RALPH, 2010). Porém a composição dessas moléculas varia devido à grande diversidade dos organismos vegetais.

Essas diferenças são determinantes para a escolha do pré-tratamento químico adequado da lignina, já que os resultados após a aplicação são dependentes da composição principal, da estrutura química e dos grupos funcionais da lignina. Além disso, a solubilidade da lignina em meios aquosos/orgânicos e a reação com catalisadores específicos também estão associadas à estrutura da macromolécula (SETHUPATHY; MURILLO MORALES; GAO; WANG *et al.*, 2022). A Tabela 1 apresenta a concentração dos constituintes majoritários de alguns tipos de organismos vegetais.

Tabela 1 – Composição aproximada dos constituintes da parede celular de algumas biomassas lignocelulósicas

Biomassa	Celulose (%)	Lignina (%)	Hemiceluloses (%)
Gimnospermas	42,1 ± 7,1	29,1 ± 1,7	25,1 ± 5,2
Angiospermas	50,8 ± 6,9	19,5 ± 4,1	29,7 ± 4,3
Milho	34,3 ± 2,5	15,2 ± 1,6	20,7 ± 2,0
Bagaço de cana-de-açúcar	28,9 ± 2,9	15,7 ± 1,7	16,7 ± 3,9

Fonte: Adaptado de Sethupathy *et al.* (2022)

Sua complexidade estrutural permite diversas combinações de ligações químicas em sua cadeia principal de monolignóis, mas a maior parte delas são de  $\beta$ -O-4, correspondendo a até 50% das ligações; 5-5 (ligação bifenil), de 3,5 a 25%;  $\beta$ -5, variando de 4 a 10% e  $\alpha$ -O-4 (PARTHASARATHI; ROMERO; REDONDO; GNANAKARAN, 2011).

Grande quantidade dessa macromolécula é gerada industrialmente como resíduo ou coproduto em diferentes processos. A lignina é obtida como subproduto do processo químico de produção da celulose (PYLYPCHUK; KARLSSON; LINDÉN; LINDSTRÖM *et al.*, 2023). No processo de polpação da madeira, a maior parte da lignina é removida na forma do licor negro. Mais de 50 milhões de toneladas de lignina são geradas na indústria de papel e celulose anualmente (GRAÇA; RUDNITSKAYA; FARIA; EVTUGUIN *et al.*, 2012; ROZITE; VARNA; JOFFE; PUPURS, 2013). Porém, a maior parte desse material é queimado para produção de energia térmica ou elétrica (AGARWAL; RANA; PARK, 2018; IRAVANI; VARMA, 2020; SETHUPATHY; MURILLO MORALES; GAO; WANG *et al.*, 2022).

Quimicamente associada a celulose e hemiceluloses na biomassa, a lignina demanda a separação por meio de processos químicos como kraft, sulfito, soda ou organosolv, ou processos bioquímicos como a polpação biológica. Cada método adotado altera a estrutura química e massa molar da lignina, conferindo características diferentes em seu desempenho como substrato para transformações químicas (AMIRI; DICK; QUESTELL-SANTIAGO; LUTERBACHER, 2023).

Uma das tecnologias pioneiras de polpação química foi a polpação sulfito. Nesse tipo, vários sulfitos metálicos ou de amônio são utilizados em condições levemente ácidas, neutras ou alcalinas para hidrolisar parcialmente as hemiceluloses e transformar a lignina em lignossulfonato. O lignossulfonato é solubilizado em seguida para liberação das fibras de celulose (MBOOWA, 2024).

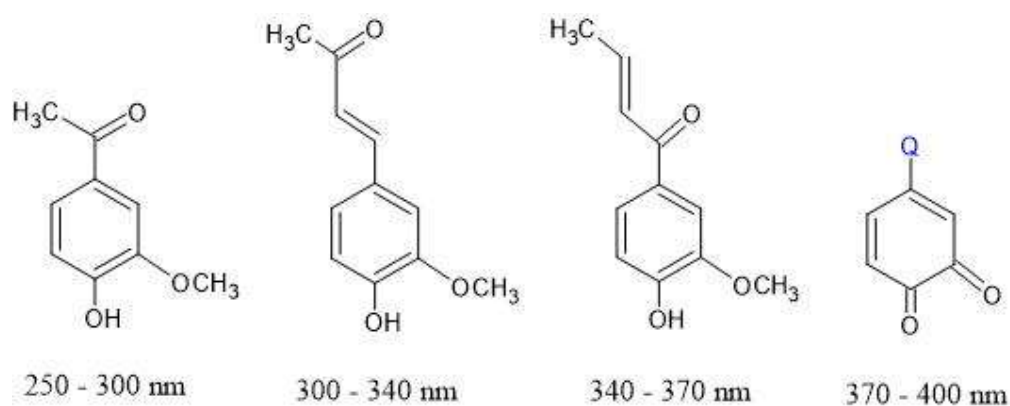
A polpação Kraft é a tecnologia de polpação dominante mundialmente, correspondendo 90% da polpação química da biomassa lignocelulósica porque o produto é de maior qualidade para a maioria das aplicações e envolvem menores custos na produção (DREBOT; GADZALO; VYSOCHANSKA, 2021; NIEMINEN; PAANANEN; SIXTA, 2014).

No processo Kraft, os cavacos de madeira são expostos a uma mistura de hidróxido de sódio e hidrossulfeto de sódio (licor branco) à aproximadamente 160 °C. Nessas condições, ocorre despolimerização parcial da lignina, separando-a da matriz da biomassa a partir da solubilização e formando o licor negro. O licor negro possui lignina (modificada) dissolvida, água e espécies de enxofre, além de uma concentração baixa de outros sais e matéria orgânica (DEMUNER; COLODETTE; DEMUNER; JARDIM, 2019). Após uma etapa de evaporação, o licor negro é introduzido em uma caldeira para recuperação dos reagentes e para geração de energia. A lignina é o principal agente energético no licor negro e a maior parte dela é queimada nessas caldeiras de recuperação (ARGYROPOULOS; CRESTINI; DAHLSTRAND; FURUSJö *et al.*, 2023).

Do restante da lignina não incinerada, apenas 2% são isoladas e utilizadas para obtenção de novos produtos com maior valor agregado como dispersantes industriais (LIN; ZHOU; WANG; LOU *et al.*, 2014; ZHOU; CHANG; WU; YANG *et al.*, 2015), agentes de limpeza e dopantes para alguns polímeros (QIAN; WANG; QIU; ZHAO *et al.*, 2016). Os outros 98% não têm destino certo. As razões para a baixa aplicabilidade dessa macromolécula estão relacionadas à coloração escura, cheiro forte, sua estrutura química complexa e heterogênea e a produção de mistura complexa de compostos aromáticos durante sua conversão (ZHANG, 2019).

Em termos de bioeconomia, a queima é um desperdício de matéria prima nobre, uma vez que a lignina demonstra ser um material bastante promissor para diversas aplicações, como substituta de fontes de combustíveis fósseis e como proposta para desenvolvimento de novos materiais e para a produção de etanol de segunda geração (GRAGLIA; KANNA; ESPOSITO, 2015; KAI; TAN; CHEE; CHUA *et al.*, 2016; RAGAUŠKAS; WILLIAMS; DAVISON; BRITOVSEK *et al.*, 2006; SETHUPATHY; MURILLO MORALES; GAO; WANG *et al.*, 2022). Essa macromolécula polifenólica possui grupos funcionais reativos, absorve radiação na região do ultravioleta (UV) devido à presença de cromóforos, tem alta estabilidade térmica, possui propriedades antimicrobianas e antioxidantes, é atóxica, biodegradável, de fonte renovável e tem baixo custo (LI; DENG; LIU; REN *et al.*, 2016; NORGRÉN; EDLUND, 2014). A Figura 2 apresenta algumas das estruturas cromóforas da macromolécula de lignina, com várias ligações duplas conjugadas e grupos fenólicos.

Figura 2 – Alguns cromóforos da macromolécula de lignina que absorvem radiação nas regiões do UVA (315-400 nm) e do UVB (280-315 nm)



Fonte: Da autora (2024)

Porém, diferente de uma cadeia de celulose, que consiste em unidades de glicoses unidas por uma ligação glicosídica, a macromolécula de lignina é complexa e heterogênea. São diferentes monômeros unidos por muitas ligações entre carbonos aromáticos e alifáticos, gerando inúmeras combinações que vão depender da origem do vegetal, da idade, do ambiente etc. Devido a isso, seu isolamento, purificação e caracterização estrutural tornam-se desafiadores (LIAO; ABD LATIF; TRACHE; BROSSE *et al.*, 2020). Mesmo com as dificuldades, é de suma importância desenvolver aplicações que deem valor a este material, de forma a acrescentar benefícios ambientais e econômicos (SETHUPATHY; MURILLO MORALES; GAO; WANG *et al.*, 2022).

Dessa maneira, a lignina tem sido proposta em muitas aplicações como em compósitos biodegradáveis, adesivos resistentes, hidrogéis, materiais com resistência a radiação ultravioleta (UV), tecidos, preparação de fibras, material antimicrobiano etc. (GAN; XING; JIANG; FANG *et al.*, 2019; OLIAEI; OLSÉN; LINDSTRÖM; BERGLUND, 2022).

Farhat *et al.* desenvolveram um hidrogel para liberação de fármacos a partir da extrusão reativas de amido, lignina e hemiceluloses. O estudo das taxas de degradação dos hidrogéis em solução fisiológica, em pH próximo à 7,4, foram avaliados durante 15 dias. Os autores argumentam que os hidrogéis demonstram grande capacidade de inchaço dependente do pH e podem ser utilizados para o controle da taxa de difusão de água e moléculas menores dentro e fora dos géis. Os resultados indicaram que o menor peso molecular e mais plastificante utilizado aumentam a taxa de perda de massa dos hidrogéis, para as três macromoléculas. A partir da extrusão na presença de catalisador houve redução na degradação e a análise mecânica dinâmica revelou que a degradação dos hidrogéis induz redução no módulo de compressão. Por meio desse estudo foi demonstrado o potencial de macromoléculas naturais, como a lignina, para aplicação em sistema de liberação de fármacos (FARHAT; VENDITTI; MIGNARD; TAHA *et al.*, 2017).

Lee *et al.* separaram lignina em temperatura ambiente com solventes neutros para evitar o escurecimento durante a deslignificação devido a mudanças estruturais no processo. A lignina obtida foi aplicada como ingrediente natural para protetor solar pela primeira vez. As ligninas isoladas de *Miscanthus sacchariflorus* (MWL-M) e de *Pinus densiflora* (MWL-P) foram comparadas a lignina organosolv (OL) técnica, e apresentaram melhor desempenho de filtro solar tanto em cor quanto em proteção UV. A absorção de UV do MWL-M de cor clara demonstrou-se tão alta quanto a OL escura. Os MWLs mostraram efeitos sinérgicos com um protetor solar comercial e a exposição do protetor solar adicionado com MWL à radiação UVA aumentou o valor de proteção solar do protetor (LEE; TRAN; CHOI; WON, 2019).

### **2.3 Nanopartículas de lignina**

A celulose é a principal macromolécula a revolucionar as embalagens e a produção de combustíveis devido sua facilidade de processamento e modificação. Já a hemicelulose e a lignina possuem estruturas mais complexas, com maiores dificuldades de processamento, sendo normalmente utilizadas como combustíveis. Porém, já estão sendo desenvolvidas estratégias para agregar valor à esses compostos, principalmente como membranas funcionalizadas e revestimentos (DEY; VICKRAM; THANIGAIVEL; SUBBAIYA *et al.*, 2022).

Algumas dessas aplicações envolve a nanotecnologia para o processamento desses

compostos complexos da biomassa lignocelulósica, a fim de tornar a funcionalização e a utilização de lignina e hemicelulose eficaz no desenvolvimento de produtos de interesse. As nanopartículas possuem propriedades que superam os potenciais dos materiais em escala original, como de tamanho e área de superfície (DEY; VICKRAM; THANIGAIVEL; SUBBAIYA *et al.*, 2022).

Os materiais em nanoescala possuem estruturas com dimensões de 1 a 100 nm e uma série de propriedades interessantes resultantes da sua elevada relação entre volume e área superficial. Porém, essa característica também pode levar à toxicidade, já que nanomateriais podem liberar compostos no meio ambiente, acarretando riscos ambientais e à saúde humana (BAHADAR; MAQBOOL; NIAZ; ABDOLLAHI, 2016; LAM; WONG; BIAN; CHUI *et al.*, 2017).

O desenvolvimento de nanopartículas de lignina (NPLs) é estimulado pela necessidade de valorização de coproduto industrial e para substituição de outras partículas sintéticas. Com o objetivo de reduzir e eliminar a utilização de compostos químicos em sua síntese, as nanopartículas de lignina podem ser desenvolvidas à base da nanotecnologia verde. A valorização da lignina pode ser considerada verde pois utiliza matéria-prima renovável e que está associada a um resíduo de alta disponibilidade (ÖSTERBERG; SIPPONEN; MATTOS; ROJAS, 2020).

As NPLs podem ser obtidas com diferentes propriedades ajustáveis como hidrofobicidade e densidade de carga, a depender da metodologia adotada (CONNER; VELEVA; PAUNOV; STOYANOV *et al.*, 2020).

A lignina Kraft, obtida da recuperação de produtos químicos na polpação kraft, possui grupos de enxofre adicionados à sua estrutura química (CONNER; VELEVA; PAUNOV; STOYANOV *et al.*, 2020). A lignina Kraft, por sua vez, produz nanopartículas altamente aniônicas, passíveis de carregamento por cátions através da atração de cargas (CONNER; VELEVA; PAUNOV; STOYANOV *et al.*, 2020; LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014; NASEEM; TABASUM; ZIA; ZUBER *et al.*, 2016).

Alguns trabalhos já utilizam essas propriedades para desenvolver compostos, como substitutos antimicrobianos. Richter; Brown; Bharti; Wang *et al.* utilizaram as nanopartículas de lignina para carregar cátions de prata, a partir da infusão de íons prata e com revestimento por poli(dialildimetil) amônio (PDAC). O PDAC facilitou a adesão das LNPs impregnadas em microorganismos com carga negativa, liberando íons de prata lentamente e promovendo a inativação desses organismos. Em seguida, apenas núcleos de lignina eram liberados no ambiente, que demonstram baixa toxicidade (RICHTER; BROWN; BHARTI; WANG *et al.*,

2015).

Li *et al.* prepararam nanopartículas de lignina (LNPs) de tamanho pré-definido utilizando o cossolvente acetona/água. A solubilidade da lignina na solução foi avaliada e a proporção 7:3 (v/v) de acetona para água foi determinada como solvente ideal. Os autores observaram correlação positiva entre o tamanho de LNP e a concentração de lignina, obtendo menores nanopartículas, com tamanho de  $28,5 \pm 5,4$  nm, a 5 g/L de lignina e identificando agregação crítica em concentrações acima de 100 g/L. Além disso, os autores observaram que a remoção da acetona por evaporação rotativa não influenciou o tamanho das LNPs. Nesse trabalho as LNPs foram utilizadas na preparação de emulsões Pickering de óleo em água. Os resultados apontaram para alta eficiência do material na estabilização das emulsões Pickering devido à adsorção irreversível na interface óleo-água das gotículas (LI; SHEN; WANG; FENG *et al.*, 2021).

Yang *et al.* desenvolveram uma abordagem simples e rápida para sintetizar nanopartículas de lignina (LNPs) com tamanho controlado, utilizando a nanoprecipitação titrimétrica. Por meio de uma técnica de automontagem camada por camada, de dentro para fora, orientadas pelas interações  $\pi$ - $\pi$ , eles obtiveram LNPs em formato esférico e superfície porosa, com tamanhos de partícula variando de 272 a 915 nm. O tamanho das partículas foi influenciado pela velocidade de agitação e diminuiu com o aumento do volume de água deionizada. Não foram observadas diferenças significativas nas características químicas das LNPs em comparação com a lignina original. O método de preparo de LNPs proposto é econômico e preserva as características tanto da lignina quanto dos nanomateriais, indicando seu potencial para aplicações de alto valor agregado da lignina (YANG; XU; ZHOU; WANG, 2022).

Amat *et al.* sintetizaram LNPs e nanopartículas de iodo-lignina (ILNPs) por nanoprecipitação. Os autores obtiveram tamanhos médios de partículas de 215 e 360 nm e ambas NPs apresentaram excelente eficiência antifúngica contra vários fungos, como o *Fusarium equiseti*, *Penicillium chermesinum*, *Aspergillus flavus* e *Trichoderma piluliferum*. As LNPs apresentaram efeitos de inibição de 25,81% a 65,29%, enquanto as ILNPs apresentaram efeitos superiores de 81,34% a 95,57%. Os autores desenvolveram nanopartículas ecologicamente corretas e com potenciais promissores de aplicação como nanofungicidas para fungos patogênicos de plantas (AMAT; CHIN; WASLI; NGIENG *et al.*, 2023).

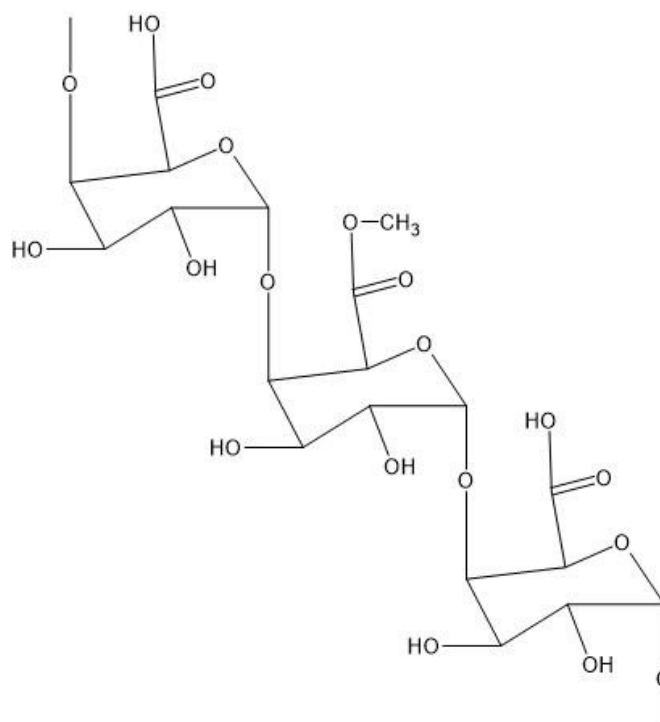
Almeida *et al.* propuseram uma síntese de LNPs com solventes verdes utilizando diferentes variáveis. Duas metodologias foram estudadas: o método A, antissolvente para solução de lignina; e o método B, solução de lignina para antissolvente. Outras variáveis

avaliadas foram o solvente de lignina (etanol e etilenoglicol), a vazão de adição do solvente/antissolvente, a concentração da solução de lignina e a lavagem (centrífuga x diálise). O método B permitiu a obtenção de LNPs de tamanhos entre 127,4 à 264,9 nm, enquanto o método A levou a formação de micropartículas de lignina, com tamanhos de 582,8 a 7820 nm. O etanol foi o solvente que permitiu o preparo de LNPs com menor diâmetro hidrodinâmico, de 127,4 nm para o método B, e o etilenoglicol as maiores partículas, de 7820 nm para o A. A diminuição da carga da solução de lignina permitiu a redução do tamanho das LNPs e do potencial zeta. As amostras submetidas à diálise tiveram redução no tamanho das LNPs, menor agregação e maior homogeneidade. Os autores também apontam que a diálise melhorou a estabilidade das LNPs e evitou a ocorrência do fenômeno de coalescência de partículas (ALMEIDA; MARGARIDA; SEIXAS; PINTO *et al.*, 2024).

## 2.4 Pectina

A pectina é um polissacarídeo heterogêneo natural, encontrado principalmente como sais de cálcio e magnésio, presente na lamela média da parede celular de organismos vegetais (BETTANI; DE OLIVEIRA RAGAZZO; SANTOS; KIECKBUSCH *et al.*, 2019; BIDHENDI; CHEBLI; GEITMANN, 2020). Trata-se de um carboidrato branco, amorfo, coloidal e de alta massa molar (VALDÉS; BURGOS; JIMÉNEZ; GARRIGÓS, 2015). É composta por unidades básicas de ácido D-galacturônico e, devido sua origem natural, possui variações na composição. Está associado a outros componentes da parede celular vegetal, como a celulose, as hemiceluloses e a lignina (ANURADHA; PADMA; VENKATESHWAR; REDDY, 2010; HARHOLT; SUTTANGKAKUL; VIBE SCHELLER, 2010). Esse polissacarídeo contribui para a sustentação e estrutura dos tecidos vegetais e está envolvido na resistência mecânica e na adesão intercelular. (CROMBIE; SCOTT; REID, 2003; PARRE; GEITMANN, 2005). A Figura 3 mostra a estrutura química da pectina esterificada.

Figura 3 – Estrutura química da pectina esterificada



Fonte: Da autora (2024)

Essa substância tem sido aplicada tradicionalmente na indústria de alimentos como gelificante, espessante, estabilizante e emulsificante, mas tem potencial para aplicações em diversas outras áreas como na medicina e na indústria farmacêutica (LARA-ESPINOZA; CARVAJAL-MILLÁN; BALANDRÁN-QUINTANA; LÓPEZ-FRANCO *et al.*, 2018; RASCÓN-CHU; DÍAZ-BACA; CARVAJAL-MILLÁN; LÓPEZ-FRANCO *et al.*, 2016; SUNDAR RAJ; RUBILA; JAYABALAN; RANGANATHAN, 2012).

A pectina possui excelentes propriedades físico-químicas, a tornando forte candidata para o desenvolvimento de embalagens ativas para alimentos (ROY; PRIYADARSHI; LOPUSIEWICZ; BISWAS *et al.*, 2023). Os revestimentos desenvolvidos à base desse biopolímero têm excelente barreira ao oxigênio e à óleos e promovem a preservação do aroma. Porém, devido sua natureza hidrofílica, não possuem eficácia contra a transferência de umidade através do filme (VALDÉS; BURGOS; JIMÉNEZ; GARRIGÓS, 2015). Pode ser aplicada diretamente nos alimentos, como revestimento, ou utilizada para desenvolvimento de filmes (SUHAG; KUMAR; PETKOSKA; UPADHYAY, 2020), apresentando atividade antioxidante. Além disso, a adição de cargas bioativas pode promover essas propriedades e conferir propriedades antimicrobianas (EZATI; RHIM, 2020; PANAHIRAD; DADPOUR; PEIGHAMBARDOUST; SOLTANZADEH *et al.*, 2021; XU; ZHANG; WATERHOUSE; ZHOU *et al.*, 2022).

Os grupos carboxila, metoxila e hidroxila da pectina possuem porções doadoras de elétrons que conferem atividade antioxidante a esse biopolímero (HOSSEINI ABARI; AMINI ROURANI; GHASEMI; KIM *et al.*, 2021; SMIRNOV; GOLOVCHENKO; VITYAZEVA; PATOVA *et al.*, 2017). Existem indícios de que a massa molar da pectina está relacionada a sua atividade antioxidante. Pectinas de baixa massa molar apresentam maiores potenciais redutores para eliminação de radicais livres (CHEN; JIN; TONG; LU *et al.*, 2016; HOSSEINI ABARI; AMINI ROURANI; GHASEMI; KIM *et al.*, 2021; OGUTU; MU, 2017).

Os revestimentos e filmes à base de pectina têm caráter sustentável, ecológico e são biodegradáveis, tornando esse material promissor para aplicação em embalagens de alimentos (ROY; PRIYADARSHI; LOPUSIEWICZ; BISWAS *et al.*, 2023).

Oliveira *et al.* extraíram pectina de cascas de romã e produziram filmes com diferentes teores de montmorilonita (MMT) como material de nanoreforço. Os resultados apontaram para melhorias nas propriedades mecânicas de 70% na resistência à tração e módulo dos filmes quando adicionados até 6% em peso de MMT. Quantidades maiores acarretaram a redução do efeito de reforço, provavelmente associado a problemas de dispersão do reforço à matriz de pectina. Observou-se redução na permeabilidade ao vapor de água com teores de até 8% de MMT, indicando maior tortuosidade do caminho permeante contribuindo para as propriedades de barreira dos filmes. Os filmes, no entanto, apresentaram valores de alongamento insatisfatórios devido a menor disponibilidade de glicerol e água na interação com a matriz (OLIVEIRA; ZEA-REDONDO; MOATES; WELLNER *et al.*, 2016)

Shankar *et al.* sintetizaram nanopartículas de prata (AgNPs) utilizando extrato aquoso de *Caesalpinia mimosoides*, como agente redutor e estabilizador, e incorporaram à pectina para produção de filmes antimicrobianos. Os filmes compostos apresentaram cor avermelhada e pico de absorção em 480 nm, característico das AgNPs. Houve aumento da capacidade de barreira à luz UV, maior estabilidade térmica e resistência mecânica e aumento da propriedade de barreira ao vapor de água. Os autores não identificaram alterações estruturais dos filmes de pectina com a adição das AgNPs. No entanto, essa adição conferiu atividade antibacteriana significativa contra bactérias patogênicas transmitidas por alimentos, como *E. coli* e *L. monocytogenes*. Os autores apontam para o potencial da aplicação do filme compósito para uso como embalagem ativa de alimentos, sugerindo maior segurança alimentar para o consumidor e como alternativa para prolongar a vida útil dos alimentos (SHANKAR; TANOMROD; RAWDKUEN; RHIM, 2016).

De Almeida *et al.* sintetizaram nanopartículas de ouro (AuNPs) *in situ* em soluções de pectina para produção de compósitos de hidrogel de AuNPs/quitosana revestidas com pectina.

O material apresentou características de biocompatibilidade, podendo ser utilizado para administração de medicamentos. O raio hidrodinâmico das nanopartículas revestidas por pectina variou de 510 a 721 nm, com potencial zeta de aproximadamente - 43 mV. Os autores discutem que os hidrogéis com maior teor de pectina (proporção pectina/quitosana de 4,12) possuem menor estabilidade, desintegrando-se 60% em 14 dias em solução tampão fosfato, que se assemelha à condição fisiológica de pH aproximadamente 7. Os compósitos com proporção pectina/quitosana de 3,75 desintegram-se de 25 a 30% após 14 dias em mesma condição. Os autores observaram também que as AuNPs reforçaram as estruturas do hidrogel, aumentando o módulo elástico e diminuindo a absorção de água (DE ALMEIDA; SABINO; SOUZA; BONAFÉ *et al.*, 2020).

Yang *et al.* prepararam nanopartículas de polifenóis extraídos de chá insolúvel em água (WI-TPN) para ativar filmes de pectina. Os autores justificam que o WI-TPN possui compatibilidade com a matriz polimérica de pectina, podendo formar filmes mais uniformes e estáveis por meio de ligações de hidrogênio. Os filmes compósitos possuem maior resistência a tração, de 22,36 MPa, estabilidade térmica e hidrofobicidade de 78,28°, comparados ao controle de pectina pura. Os filmes também apresentaram excelente capacidade de bloqueio da radiação UV, propriedades antioxidantes e antibacterianas, fazendo com que a vida útil de morangos fosse prolongada. Os autores apontam que o WI-TPN pode ser utilizado como nanoenchimento e como agente bioativo nos filmes de pectina, fazendo com que esses materiais possam ser aplicados em embalagens de alimentos (YANG; ZHANG; FENG; LI *et al.*, 2024).

## 2.5 Pectina e Lignina

Embora a pectina apresente uma série de propriedades funcionais para emprego no desenvolvimento de filmes para embalagens de alimentos, é necessário a incorporação de outros componentes funcionais à matriz do biopolímero como plastificantes, agentes bioativos funcionais e emulsificantes (HUANG; HU; HU; LI *et al.*, 2021; LAZARIDOU; BILIADERIS, 2020; ROY; RHIM, 2021). Os filmes ainda são frágeis e requerem a adição de outros componentes também para melhorar às propriedades mecânicas, principalmente para maior flexibilidade (ROY; PRIYADARSHI; LOPUSIEWICZ; BISWAS *et al.*, 2023).

De Oliveira Begali *et al.* produziram filmes de amido termoplástico com diferentes concentrações de pectina termoplástica e adição de 4%, em relação ao amido, de micropartículas de lignina para atuar como agente de reforço ativo. Os autores observaram aumento da capacidade de proteção à radiação UV em 100% para 320 nm e de 95,9% para 400 nm, melhora na estabilidade térmica das blendas com 25 e 50% de pectina termoplástica,

aumento de 75,8% no alongamento de ruptura e 34% na deformação dos filmes. Devido à coloração marrom das micropartículas de lignina, houve melhora de 100% na proteção contra a luz UV. Já sobre a permeabilidade, os filmes com 25% e 50% de pectina termoplástica apresentaram menor permeabilidade ao oxigênio, 48% e 65% respectivamente. Esses mesmos filmes também apresentaram aumento da atividade antioxidante de 2,7% para 71,08% e 4,1% para 79,28%, devido às micropartículas de lignina. Os autores concluem que os filmes compósitos com 25% de pectina termoplástica e incorporados com as micropartículas de lignina se mostraram boa alternativa para aplicação como embalagem de alimentos, principalmente os sensíveis ao oxigênio e a radiação UV (DE OLIVEIRA BEGALI; FERREIRA; DE OLIVEIRA; BORGES *et al.*, 2021).

Zhang *et al.* sintetizaram filmes compósitos de pectina e NPLs. Os autores apresentam que as NPLs foram compatíveis com a pectina, apresentando aumento de 164% na resistência à tração e 56% no ângulo de contato com água na concentração de 3% de NPLs. Mesmo os filmes com concentrações de 1% de NPLs apresentaram incremento nas propriedades mecânicas, hidrofobicidade e na permeabilidade ao vapor de água se comparado ao filme de pectina pura. Os autores observaram a formação de estruturas densas entre ambos os materiais e o aumento da capacidade de bloqueio à radiação UV. A adição das LNPs também aumentou o potencial antioxidante dos filmes, com capacidade de eliminação de radicais DPPH de até 6,33 vezes maior, e maior capacidade antibacteriana. Os filmes se mostraram promissores para aplicação na preservação de alimentos quando empregados em embalagens (ZHANG; CHENG; FU; LI *et al.*, 2023)

Bello e Peresin estudaram a interação da pectina de maçã, nanofibras de celulose e lignina (LCNF) utilizando microbalança de cristal de quartzo com monitoramento de dissipação (QCM\_D). As interações foram avaliadas para compreensão dos fatores de composição que influenciam a formação de filmes e o impacto de diferentes proporções desses materiais nas propriedades de resistência à radiação UV, hidrofobicidade e propriedades mecânicas. As autoras constataram que a pectina forma interações parcialmente irreversíveis com LCNF devido a mudanças de frequência após o estágio final de enxague e, pelos resultados do FTIR, devido à formação de fortes ligações de hidrogênio. Os filmes com >50% de LCNF apresentaram menor solubilidade em água comparado aos filmes baseados em pectina, devido a estrutura menos permeável graças a lignina hidrofóbica que interfere na ligação de hidrogênio com a água. Os filmes à base de pectina apresentaram alta transparência, com transmitância superior a 89% em 650 nm, e menor hidrofobicidade. Os cromóforos da lignina aumentaram a resistência à radiação UV nos filmes, apresentando bloqueio quase completo do espectro UV,

com transmitância quase 0 em 320 nm. Os autores discutem que o LCNF melhorou significativamente as propriedades mecânicas dos filmes, implicando em uma série de possíveis aplicações (BELLO; PERESIN, 2024).

Na literatura, há poucos trabalhos que utilizam nanopartículas de lignina obtidas de resíduos da indústria de polpação da celulose em filmes de pectina. Diante disso, este trabalho busca preencher essa lacuna, empregando lignina Kraft na síntese de NPLKs e sua incorporação em filmes de pectina. Além disso, o estudo tem como objetivo sintetizar e avaliar as propriedades das NPLKs e dos filmes compósitos. Também pretende investigar a interação entre a matriz polimérica da pectina e as nanopartículas, além de analisar o potencial dos filmes desenvolvidos para o bloqueio da radiação UV.

## REFERÊNCIAS

- AGARWAL, A.; RANA, M.; PARK, J.-H. Advancement in technologies for the depolymerization of lignin. **Fuel Processing Technology**, 181, p. 115-132, 2018.
- ALMASI, H.; AZIZI, S.; AMJADI, S. Development and characterization of pectin films activated by nanoemulsion and Pickering emulsion stabilized marjoram (*Origanum majorana* L.) essential oil. **Food Hydrocolloids**, 99, p. 105338, 2020.
- ALMEIDA, F.; MARGARIDA, A.; SEIXAS, N.; PINTO, R. J. *et al.* Sustainable Tailoring of Lignin Nanoparticles Assisted by Green Solvents. **ChemNanoMat**, p. e202400010, 2024.
- AMAT, M.; CHIN, S.-F.; WASLI, M. E.; NGIENG, N.-S. *et al.* Eco-friendly synthesis of lignin-based nanoparticles as antifungal agent. **Materials Letters**, 340, p. 134166, 2023/06/01/ 2023.
- AMIRI, M. T.; DICK, G. R.; QUESTELL-SANTIAGO, Y. M.; LUTERBACHER, J. S. Author Correction: Fractionation of lignocellulosic biomass to produce uncondensed aldehyde-stabilized lignin. **Nature protocols**, 18, n. 5, p. 1658, 2023.
- ANURADHA, K.; PADMA, P. N.; VENKATESHWAR, S.; REDDY, G. Fungal isolates from natural pectic substrates for polygalacturonase and multienzyme production. **Indian Journal of Microbiology**, 50, p. 339-344, 2010.
- ARGYROPOULOS, D. D.; CRESTINI, C.; DAHLSTRAND, C.; FURUSJÖ, E. *et al.* Kraft Lignin: A Valuable, Sustainable Resource, Opportunities and Challenges. **ChemSusChem**, 16, n. 23, p. e202300492, 2023.
- BAHADAR, H.; MAQBOOL, F.; NIAZ, K.; ABDOLLAHI, M. Toxicity of nanoparticles and an overview of current experimental models. **Iranian biomedical journal**, 20, n. 1, p. 1, 2016.
- BALAT, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: a review. **Energy conversion and management**, 52, n. 2, p. 858-875, 2011.
- BARROS, J.; SERK, H.; GRANLUND, I.; PESQUET, E. The cell biology of lignification in higher plants. **Annals of botany**, 115, n. 7, p. 1053-1074, 2015.
- BELLO, F.; PERESIN, M. S. Multifunctional pectin and lignin-containing cellulose nanofiber films with improved UV resistance and mechanical properties. **Food Hydrocolloids**, 157, p. 110378, 2024/12/01/ 2024.
- BETTANI, S. R.; DE OLIVEIRA RAGAZZO, G.; SANTOS, N. L.; KIECKBUSCH, T. G. *et al.* Sugarcane vinasse and microalgal biomass in the production of pectin particles as an alternative soil fertilizer. **Carbohydrate polymers**, 203, p. 322-330, 2019.
- BIDHENDI, A. J.; CHEBLI, Y.; GEITMANN, A. Fluorescence visualization of cellulose and pectin in the primary plant cell wall. **Journal of Microscopy**, 278, n. 3, p. 164-181, 2020.

BONASSA, G.; SCHNEIDER, L. T.; CANEVER, V. B.; CREMONEZ, P. A. *et al.* Scenarios and prospects of solid biofuel use in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 82, p. 2365-2378, 2018.

CHANDEL, V.; BISWAS, D.; ROY, S.; VAIDYA, D. *et al.* Current advancements in pectin: Extraction, properties and multifunctional applications. **Foods**, 11, n. 17, p. 2683, 2022.

CHEN, R.; JIN, C.; TONG, Z.; LU, J. *et al.* Optimization extraction, characterization and antioxidant activities of pectic polysaccharide from tangerine peels. **Carbohydrate Polymers**, 136, p. 187-197, 2016.

CHEN, X.; LI, Z.; ZHANG, L.; WANG, H. *et al.* Preparation of a novel lignin-based film with high solid content and its physicochemical characteristics. **Industrial crops and products**, 164, p. 113396, 2021.

COLLARD, F.-X.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 38, p. 594-608, 2014.

CONNER, C. G.; VELEVA, A. N.; PAUNOV, V. N.; STOYANOV, S. D. *et al.* Scalable Formation of Concentrated Monodisperse Lignin Nanoparticles by Recirculation-Enhanced Flash Nanoprecipitation. **Particle & Particle Systems Characterization**, 37, n. 7, p. 2000122, 2020.

CROMBIE, H.; SCOTT, C.; REID, J. *Advances in Pectin and Pectinase Research*; Voragen, AGJ, Schols, HA, Visser, RGF, Eds. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands 2003.

DA SILVA, S. B.; ARANTES, M. D. C.; DE ANDRADE, J. K. B.; ANDRADE, C. R. *et al.* Influence of physical and chemical compositions on the properties and energy use of lignocellulosic biomass pellets in Brazil. **Renewable Energy**, 147, p. 1870-1879, 2020.

DAI, L.; ZENG, Z.; YANG, Q.; YANG, S. *et al.* Synthesis of iron nanoparticles-based hydrochar catalyst for ex-situ catalytic microwave-assisted pyrolysis of lignocellulosic biomass to renewable phenols. **Fuel**, 279, p. 118532, 2020.

DE ALMEIDA, D. A.; SABINO, R. M.; SOUZA, P. R.; BONAFÉ, E. G. *et al.* Pectin-capped gold nanoparticles synthesis in-situ for producing durable, cytocompatible, and superabsorbent hydrogel composites with chitosan. **International journal of biological macromolecules**, 147, p. 138-149, 2020.

DE OLIVEIRA BEGALI, D.; FERREIRA, L. F.; DE OLIVEIRA, A. C. S.; BORGES, S. V. *et al.* Effect of the incorporation of lignin microparticles on the properties of the thermoplastic starch/pectin blend obtained by extrusion. **International Journal of Biological Macromolecules**, 180, p. 262-271, 2021/06/01/ 2021.

DEMUNER, I. F.; COLODETTE, J. L.; DEMUNER, A. J.; JARDIM, C. M. Biorefinery review: Wide-reaching products through kraft lignin. **BioResources**, 14, n. 3, p. 7543-7581, 2019.

DEY, N.; VICKRAM, S.; THANIGAIVEL, S.; SUBBAIYA, R. *et al.* Nanomaterials for transforming barrier properties of lignocellulosic biomass towards potential applications—A review. **Fuel**, 316, p. 123444, 2022.

DONALDSON, L. A. Wood cell wall ultrastructure The key to understanding wood properties and behaviour. **Iawa Journal**, 40, n. 4, p. 645-672, Nov 2019.

DREBOT, O.; GADZALO, A.; VYSOCHANSKA, M. Aspects of forecasting calculation of investment mechanism on the use of forest resources in context leadership of border territories in Ukraine. **Annals of the Romanian Society for Cell Biology**, p. 4914-4925, 2021.

ENGEL, J. B.; GINITY, M. M.; LUCHESE, C. L.; TESSARO, I. C. *et al.* Reuse of different agroindustrial wastes: Pinhão and pecan nutshells incorporated into biocomposites using thermocompression. **Journal of Polymers and the Environment**, 28, p. 1431-1440, 2020.

EVCIL, T.; SIMSIR, H.; UCAR, S.; TEKIN, K. *et al.* Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass and effects of combined Lewis and Brønsted acid catalysts. **Fuel**, 279, p. 118458, 2020.

EZATI, P.; RHIM, J.-W. pH-responsive pectin-based multifunctional films incorporated with curcumin and sulfur nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, 230, p. 115638, 2020.

FARHAT, W.; VENDITTI, R.; MIGNARD, N.; TAHA, M. *et al.* Polysaccharides and lignin based hydrogels with potential pharmaceutical use as a drug delivery system produced by a reactive extrusion process. **International journal of biological macromolecules**, 104, p. 564-575, 2017.

GAN, D.; XING, W.; JIANG, L.; FANG, J. *et al.* Plant-inspired adhesive and tough hydrogel based on Ag-Lignin nanoparticles-triggered dynamic redox catechol chemistry. **Nature communications**, 10, n. 1, p. 1487, 2019.

GRABBER, J. H. How do lignin composition, structure, and cross-linking affect degradability? A review of cell wall model studies. **Crop science**, 45, n. 3, p. 820-831, 2005.

GRAGLIA, M.; KANNA, N.; ESPOSITO, D. Lignin refinery: Towards the preparation of renewable aromatic building blocks. **ChemBioEng Reviews**, 2, n. 6, p. 377-392, 2015.

GRAÇA, M. P. F.; RUDNITSKAYA, A.; FARIA, F. A.; EVTUGUIN, D. V. *et al.* Electrochemical impedance study of the lignin-derived conducting polymer. **Electrochimica acta**, 76, p. 69-76, 2012.

HALL, G. S. WOOD - CHEMISTRY, ULTRASTRUCTURE, REACTIONS - FENGEL, D., WEGENER, G. **Nature**, 310, n. 5977, p. 521-521, 1984.

HARHOLT, J.; SUTTANGKAKUL, A.; VIBE SCHELLER, H. Biosynthesis of pectin. **Plant physiology**, 153, n. 2, p. 384-395, 2010.

HOSSEINI ABARI, A.; AMINI ROURANI, H.; GHASEMI, S. M.; KIM, H. *et al.* Investigation of antioxidant and anticancer activities of unsaturated oligo-galacturonic acids

produced by pectinase of *Streptomyces hydrogenans* YAM1. **Scientific reports**, 11, n. 1, p. 8491, 2021.

HUANG, J.; HU, Z.; HU, L.; LI, G. *et al.* Pectin-based active packaging: A critical review on preparation, physical properties and novel application in food preservation. **Trends in Food Science & Technology**, 118, p. 167-178, 2021.

IRAVANI, S.; VARMA, R. S. Greener synthesis of lignin nanoparticles and their applications. **Green Chemistry**, 22, n. 3, p. 612-636, 2020. Review.

ISHWARYA S, P.; NISHA, P. Advances and prospects in the food applications of pectin hydrogels. **Critical reviews in food science and nutrition**, 62, n. 16, p. 4393-4417, 2022.

KAI, D.; TAN, M. J.; CHEE, P. L.; CHUA, Y. K. *et al.* Towards lignin-based functional materials in a sustainable world. **Green Chemistry**, 18, n. 5, p. 1175-1200, 2016.

KIELBASA, K.; BAYAR, Ş.; VAROL, E. A.; SREŃSCEK-NAZZAL, J. *et al.* Thermochemical conversion of lignocellulosic biomass-olive pomace-into activated biocarbon for CO<sub>2</sub> adsorption. **Industrial Crops and Products**, 187, p. 115416, 2022.

LAM, P.-L.; WONG, W.-Y.; BIAN, Z.; CHUI, C.-H. *et al.* Recent advances in green nanoparticulate systems for drug delivery: efficient delivery and safety concern. **Nanomedicine**, 12, n. 4, p. 357-385, 2017.

LARA-ESPINOZA, C.; CARVAJAL-MILLÁN, E.; BALANDRÁN-QUINTANA, R.; LÓPEZ-FRANCO, Y. *et al.* Pectin and Pectin-Based Composite Materials: Beyond Food Texture. **Molecules**, 23, n. 4, Apr 2018.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in polymer science**, 39, n. 7, p. 1266-1290, 2014.

LAZARIDOU, A.; BILIADERIS, C. G. Edible films and coatings with pectin. **Pectin: Technological and physiological properties**, p. 99-123, 2020.

LEE, S. C.; TRAN, T. M. T.; CHOI, J. W.; WON, K. Lignin for white natural sunscreens. **International journal of biological macromolecules**, 122, p. 549-554, 2019.

LI, H.; DENG, Y.; LIU, B.; REN, Y. *et al.* Preparation of nanocapsules via the self-assembly of kraft lignin: A totally green process with renewable resources. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 4, n. 4, p. 1946-1953, 2016.

LI, X.; SHEN, J.; WANG, B.; FENG, X. *et al.* Acetone/water cosolvent approach to lignin nanoparticles with controllable size and their applications for pickering emulsions. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 9, n. 15, p. 5470-5480, 2021.

LIAO, J. J.; ABD LATIF, N. H.; TRACHE, D.; BROSSE, N. *et al.* Current advancement on the isolation, characterization and application of lignin. **International journal of biological macromolecules**, 162, p. 985-1024, 2020.

- LIN, X.; ZHOU, M.; WANG, S.; LOU, H. *et al.* Synthesis, structure, and dispersion property of a novel lignin-based polyoxyethylene ether from kraft lignin and poly (ethylene glycol). **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 2, n. 7, p. 1902-1909, 2014.
- LIU, C.; LI, M. C.; CHEN, W.; HUANG, R. *et al.* Production of lignin-containing cellulose nanofibers using deep eutectic solvents for UV-absorbing polymer reinforcement. **Carbohydrate Polymers**, 246, 2020. Article.
- LUCAS, W. J.; GROOVER, A.; LICHTENBERGER, R.; FURUTA, K. *et al.* The plant vascular system: evolution, development and functions f. **Journal of integrative plant biology**, 55, n. 4, p. 294-388, 2013.
- MARTINS, L. C.; MONTEIRO, C. C.; SEMEDO, P. M.; SÁ-CORREIA, I. Valorisation of pectin-rich agro-industrial residues by yeasts: potential and challenges. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 104, n. 15, p. 6527-6547, 2020/08/01 2020.
- MBOOWA, D. A review of the traditional pulping methods and the recent improvements in the pulping processes. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 14, n. 1, p. 1-12, 2024.
- MENDES, J.; MARTINS, J.; MANRICH, A.; NETO, A. S. *et al.* Development and physical-chemical properties of pectin film reinforced with spent coffee grounds by continuous casting. **Carbohydrate polymers**, 210, p. 92-99, 2019.
- MONEDERO, E.; LAPUERTA, M.; PAZO, A.; DÍAZ-ROBLES, L. *et al.* Effect of hydrothermal carbonization on the properties, devolatilization, and combustion kinetics of Chilean biomass residues. **Biomass and Bioenergy**, 130, p. 105387, 2019.
- MOREIRA, W. M.; MOREIRA, P. V. V.; DOS SANTOS, D. F.; GIMENES, M. L. *et al.* Nanogreen is the new future: the conversion of lignin and lignocellulosic wastes into nanomaterials. **Environmental Science and Pollution Research**, 30, n. 8, p. 19564-19591, Feb 2023. Review.
- MÜLLER-MAATSCH, J.; BENCIVENNI, M.; CALIGIANI, A.; TEDESCHI, T. *et al.* Pectin content and composition from different food waste streams. **Food Chemistry**, 201, p. 37-45, 2016.
- NASEEM, A.; TABASUM, S.; ZIA, K. M.; ZUBER, M. *et al.* Lignin-derivatives based polymers, blends and composites: A review. **International journal of biological macromolecules**, 93, p. 296-313, 2016.
- NIEMINEN, K.; PAANANEN, M.; SIXTA, H. Kinetic model for carbohydrate degradation and dissolution during kraft pulping. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 53, n. 28, p. 11292-11302, 2014.
- NORGREN, M.; EDLUND, H. Lignin: Recent advances and emerging applications. **Current opinion in colloid & interface science**, 19, n. 5, p. 409-416, 2014.
- OGUTU, F. O.; MU, T.-H. Ultrasonic degradation of sweet potato pectin and its antioxidant activity. **Ultrasonics Sonochemistry**, 38, p. 726-734, 2017.

OLIAEI, E.; OLSÉN, P.; LINDSTRÖM, T.; BERGLUND, L. A. Highly reinforced and degradable lignocellulose biocomposites by polymerization of new polyester oligomers. **Nature Communications**, 13, n. 1, p. 5666, 2022.

OLIVEIRA, T. Í. S.; ZEA-REDONDO, L.; MOATES, G. K.; WELLNER, N. *et al.* Pomegranate peel pectin films as affected by montmorillonite. **Food Chemistry**, 198, p. 107-112, 2016/05/01/ 2016.

ÖSTERBERG, M.; SIPPONEN, M. H.; MATTOS, B. D.; ROJAS, O. J. Spherical lignin particles: a review on their sustainability and applications. **Green Chemistry**, 22, n. 9, p. 2712-2733, 2020.

PANAHIRAD, S.; DADPOUR, M.; PEIGHAMBARDUST, S. H.; SOLTANZADEH, M. *et al.* Applications of carboxymethyl cellulose-and pectin-based active edible coatings in preservation of fruits and vegetables: A review. **Trends in Food Science & Technology**, 110, p. 663-673, 2021.

PARRE, E.; GEITMANN, A. Pectin and the role of the physical properties of the cell wall in pollen tube growth of *Solanum chacoense*. **Planta**, 220, p. 582-592, 2005.

PARTHASARATHI, R.; ROMERO, R. A.; REDONDO, A.; GNANAKARAN, S. Theoretical study of the remarkably diverse linkages in lignin. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, 2, n. 20, p. 2660-2666, 2011.

PETERS, D. Raw materials. **White biotechnology**, p. 1-30, 2007.

POVEDA-GIRALDO, J. A.; SOLARTE-TORO, J. C.; ALZATE, C. A. C. The potential use of lignin as a platform product in biorefineries: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 138, p. 110688, 2021.

PYLYPCHUK, I. V.; KARLSSON, M.; LINDÉN, P. A.; LINDSTRÖM, M. E. *et al.* Molecular understanding of the morphology and properties of lignin nanoparticles: unravelling the potential for tailored applications. **Green Chemistry**, 2023. Article.

QIAN, Y.; WANG, T.; QIU, X.; ZHAO, D. *et al.* Conductivity enhancement of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/lignosulfonate acid complexes via pickering emulsion polymerization. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 4, n. 12, p. 7193-7199, 2016.

RAGAUSKAS, A. J.; WILLIAMS, C. K.; DAVISON, B. H.; BRITOVSEK, G. *et al.* The path forward for biofuels and biomaterials. **science**, 311, n. 5760, p. 484-489, 2006.

RALPH, J. Hydroxycinnamates in lignification. **Phytochemistry Reviews**, 9, p. 65-83, 2010.

RASCÓN-CHU, A.; DÍAZ-BACA, J.; CARVAJAL-MILLÁN, E.; LÓPEZ-FRANCO, Y. *et al.* New use for an “old” polysaccharide: Pectin-based composite materials. **Handbook of Sustainable Polymers: Structure and Chemistry**; Thakur, VK, Thakur, MK, Eds, p. 72-107, 2016.

RENAULT, H.; WERCK-REICHHART, D.; WENG, J. K. Harnessing lignin evolution for biotechnological applications. **Current Opinion in Biotechnology**, 56, p. 105-111, Apr 2019.

RICHTER, A. P.; BROWN, J. S.; BHARTI, B.; WANG, A. *et al.* An environmentally benign antimicrobial nanoparticle based on a silver-infused lignin core. **Nature Nanotechnology**, 10, n. 9, p. 817+, Sep 2015.

ROY, S.; PRIYADARSHI, R.; LOPUSIEWICZ, L.; BISWAS, D. *et al.* Recent progress in pectin extraction, characterization, and pectin-based films for active food packaging applications: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, 239, Jun 2023.

ROY, S.; RHIM, J.-W. Fabrication of pectin/agar blended functional film: Effect of reinforcement of melanin nanoparticles and grapefruit seed extract. **Food Hydrocolloids**, 118, p. 106823, 2021.

ROZITE, L.; VARNA, J.; JOFFE, R.; PUPURS, A. Nonlinear behavior of PLA and lignin-based flax composites subjected to tensile loading. **Journal of thermoplastic composite materials**, 26, n. 4, p. 476-496, 2013.

SALIBA, E. D. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L. D.; PILÓ-VELOSO, D. Lignins: isolation methods and chemical characterization. **Ciência Rural**, 31, p. 917-928, 2001.

SARAVANAN, A.; YAASHIKAA, P. R.; KUMAR, P. S.; THAMARAI, P. *et al.* A comprehensive review on techno-economic analysis of biomass valorization and conversional technologies of lignocellulosic residues. **Industrial Crops and Products**, 200, Sep 2023.

SETHUPATHY, S.; MURILLO MORALES, G.; GAO, L.; WANG, H. *et al.* Lignin valorization: Status, challenges and opportunities. **Bioresource Technology**, 347, p. 126696, 2022/03/01/ 2022.

SHANKAR, S.; TANOMROD, N.; RAWDKUEN, S.; RHIM, J.-W. Preparation of pectin/silver nanoparticles composite films with UV-light barrier and properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, 92, p. 842-849, 2016/11/01/ 2016.

SISTA KAMESHWAR, A. K.; QIN, W. Structural and functional properties of pectin and lignin-carbohydrate complexes de-esterases: a review. **Bioresources and Bioprocessing**, 5, n. 1, p. 43, 2018/10/10 2018.

SMIRNOV, V. V.; GOLOVCHENKO, V. V.; VITYAZEVA, F. V.; PATOVA, O. A. *et al.* The antioxidant properties of pectin fractions isolated from vegetables using a simulated gastric fluid. **Journal of chemistry**, 2017, 2017.

SUHAG, R.; KUMAR, N.; PETKOSKA, A. T.; UPADHYAY, A. Film formation and deposition methods of edible coating on food products: A review. **Food Research International**, 136, p. 109582, 2020.

SUNDAR RAJ, A.; RUBILA, S.; JAYABALAN, R.; RANGANATHAN, T. A Review on Pectin: Chemistry due to General Properties of Pectin and its Pharmaceutical Uses. 1: 550 doi: 10.4172/scientificreports. 550 Page 2 of 4 Volume 1• Issue 12• 2012 in a chain-like configuration; this corresponds to average molecular weights from about 50,000 to 150,000

daltons. **Large differences may exist between samples and between molecules within a sample and estimates may differ between methods of measurement**, 2012.

USMAN, I. M. T.; HO, Y.-C.; BALOO, L.; LAM, M.-K. *et al.* A comprehensive review on the advances of bioproducts from biomass towards meeting net zero carbon emissions (NZCE). **Bioresource Technology**, p. 128167, 2022.

VALDÉS, A.; BURGOS, N.; JIMÉNEZ, A.; GARRIGÓS, M. C. Natural Pectin Polysaccharides as Edible Coatings. **Coatings**, 5, n. 4, p. 865-886, 2015.

VAZ JÚNIOR, S.; SOARES, I. P. Análise química da biomassa-uma revisão das técnicas e aplicações. **Química Nova**, 37, p. 709-715, 2014.

WANG, H.; GONG, X.; GONG, J. Current and future challenges of bio-based adhesives for wood composite industries. **Eco-Friendly Adhesives for Wood and Natural Fiber Composites: Characterization, Fabrication and Applications**, p. 147-164, 2021.

WU, W.; WU, Y.; LIN, Y.; SHAO, P. Facile fabrication of multifunctional citrus pectin aerogel fortified with cellulose nanofiber as controlled packaging of edible fungi. **Food Chemistry**, 374, p. 131763, 2022.

XIA, Q.; CHEN, C.; YAO, Y.; LI, J. *et al.* A strong, biodegradable and recyclable lignocellulosic bioplastic. **Nature Sustainability**, 4, n. 7, p. 627-635, 2021.

XU, F.; LU, Q.; LI, K.; ZHU, T.-T. *et al.* Green synthesis of magnetic mesoporous carbon from waste-lignin and its application as an efficient heterogeneous Fenton catalyst. **Journal of Cleaner Production**, 285, p. 125363, 2021.

XU, F.; ZHANG, S.; WATERHOUSE, G. I.; ZHOU, T. *et al.* Yeast fermentation of apple and grape pomaces affects subsequent aqueous pectin extraction: Composition, structure, functional and antioxidant properties of pectins. **Food Hydrocolloids**, 133, p. 107945, 2022.

YANG, W.; ZHANG, S.; FENG, A.; LI, Y. *et al.* Water-insoluble tea polyphenol nanoparticles as fillers and bioactive agents for pectin films to prepare active packaging for fruit preservation. **Food Hydrocolloids**, 156, p. 110364, 2024.

YANG, Y.; XU, J.; ZHOU, J.; WANG, X. Preparation, characterization and formation mechanism of size-controlled lignin nanoparticles. **International Journal of Biological Macromolecules**, 217, p. 312-320, 2022/09/30/ 2022.

ZHANG, C. Lignocellulosic ethanol: technology and economics. **Alcohol fuels-current technologies and future prospect**, 2019.

ZHANG, S.; CHENG, X.; FU, Q.; LI, Y. *et al.* Pectin-nanolignin composite films with water resistance, UV resistance, and antibacterial activity. **Food Hydrocolloids**, 143, p. 108783, 2023.

ZHANG, S.; FU, Q.; LI, H.; WU, P. *et al.* A pectocellulosic bioplastic from fruit processing waste: robust, biodegradable, and recyclable. **Chemical Engineering Journal**, 463, p. 142452, 2023.

ZHANG, Y.; NAEBE, M. Lignin: A Review on Structure, Properties, and Applications as a Light-Colored UV Absorber. **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, 9, n. 4, p. 1427-1442, Feb 2021.

ZHOU, H.; CHANG, Y.; WU, X.; YANG, D. *et al.* Horseradish peroxidase modification of sulfomethylated wheat straw alkali lignin to improve its dispersion performance. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 3, n. 3, p. 518-523, 2015.

ZHOU, Y.; WU, W.; WANG, L.; GOKSEN, G. *et al.* Multifunctional pectin films based on mussel-inspired modified 2D Ag nanosheets for long-lasting antibacterial and enhanced barrier properties. **Food Hydrocolloids**, 137, p. 108331, 2023.

**SEGUNDA PARTE – ARTIGO 1**

Norma NBR 6022 ABNT (2018)

## 1 INTRODUÇÃO

Estima-se que cerca de 200 bilhões de toneladas de resíduos de origem vegetal sejam produzidos anualmente no mundo, sendo 90% classificados como lignocelulósicos (POVEDA-GIRALDO; SOLARTE-TORO; ALZATE, 2021). Esses resíduos, ricos em lignina e outros componentes têm potencial negligenciado, sendo frequentemente destinados a aplicações de baixo valor ou descartados (MOREIRA; MOREIRA; DOS SANTOS; GIMENES *et al.*, 2023). Em contrapartida, a utilização de plásticos derivados do petróleo está associada à graves problemas ambientais, com previsão de 11 bilhões de toneladas de resíduos acumulados no meio ambiente até 2025 (XIA; CHEN; YAO; LI *et al.*, 2021; ZHANG; CHENG; FU; LI *et al.*, 2023). Assim, o desenvolvimento de plásticos biodegradáveis torna-se prioridade urgente (ZHANG; CHENG; FU; LI *et al.*, 2023; ZHANG; NAEBE, 2021). A problemática ambiental associada ao uso de plásticos derivados do petróleo destaca a necessidade de alternativas mais sustentáveis, como a biomassa lignocelulósica, que se destaca como fonte renovável de carbono, gerando intenso interesse científico por apresentar propriedades únicas e potenciais aplicações tecnológicas e ambientais inovadoras (EVCIL; SIMSIR; UCAR; TEKIN *et al.*, 2020). Entre seus componentes, a lignina é o segundo mais abundante, com produção estimada em mais de 70 milhões de toneladas anuais, quantidade essa advinda, principalmente, da polpação Kraft da madeira, sendo apenas 2% destinados a aplicações de valor agregado (CHEN; LI; ZHANG; WANG *et al.*, 2021; YANG; XU; ZHOU; WANG, 2022). Além da polpação Kraft, e associada à demanda global por formas alternativas de energia, as biorrefinarias de segunda geração são baseadas em biomassas lignocelulósicas que não são utilizadas como fonte de alimentos. Nas biorrefinarias são utilizadas novas tecnologias para conversão da biomassa em etanol e outros coprodutos com valor agregado (DEVI; BAJAR; KOUR; KOTHARI *et al.*, 2022). Em 2023, a estimativa de produção de etanol celulósico foi de 51 milhões de litros, apontando para o crescimento da indústria no Brasil para os próximos anos (DEGREENIA; WYNNE, 2023) e indicando maior lignina de resíduo, obtida do processo.

A maior parte do licor negro da polpação é queimado para geração de energia (MOREIRA; MOREIRA; DOS SANTOS; GIMENES *et al.*, 2023). Porém esse material apresenta propriedades únicas como capacidade antioxidante, absorção da radiação ultravioleta (UV), biodegradabilidade, estabilidade térmica e baixo custo, o tornando promissor para substituição de fontes fósseis para desenvolvimento de combustíveis e novos materiais (LI; DENG; LIU; REN *et al.*, 2016; MOREIRA; MOREIRA; DOS SANTOS; GIMENES *et al.*, 2023; NORGREN; EDLUND, 2014).

Entre as possibilidades de aproveitamento da lignina, destaca-se o desenvolvimento de nanopartículas de lignina (LNPs), que representam solução inovadora para a valorização desse material. Com grande área superficial e propriedades antimicrobianas, antioxidantes e com caráter biodegradável, as LNPs têm diversas aplicações como capacidade para encapsular substâncias para liberação controlada, adsorção e catálise. Embora apresente diversas potencialidades, a quantidade de estudos sobre as aplicações dessas nanopartículas ainda é limitada (ARGYROPOULOS; CRESTINI; DAHLSTRAND; FURUSJö *et al.*, 2023; MOREIRA; MOREIRA; DOS SANTOS; GIMENES *et al.*, 2023).

Nesse contexto, a integração de nanopartículas de lignina (LNPs) em matrizes poliméricas naturais, como a pectina, pode gerar materiais multifuncionais, ampliando as possibilidades de aplicação das ligninas residuais e gerando produtos de alto desempenho. Assim, neste trabalho, nanopartículas de lignina Kraft (NPLKs), foram sintetizadas por troca de solvente, incorporadas em filmes de pectina cítrica para produção de filmes compósitos de pectina-NPLKs e caracterizados. Esses filmes oferecem propriedades elevadas de bloqueio da radiação UV e resistência a água, mostrando grande potencial para aplicações em embalagens.

## **2 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 Lavagem da lignina Kraft**

A lignina Kraft em pó, com pH entre 4 e 5 e obtida da polpação Kraft dos cavacos de eucalipto, foi submetida a uma etapa de lavagem para remoção de impurezas solúveis em água e aumento do pH. Utilizando água destilada e uma bomba à vácuo, o material foi submetido à 5 etapas de lavagem, seguidas por medições de pH à cada etapa, até atingir pH entre 6 e 7. Posteriormente o material foi seco em estufa a 60 °C por 24 h.

### **2.2 Obtenção das nanopartículas de lignina Kraft (NPLKs)**

Para a síntese das nanopartículas de lignina Kraft (NPLKs) foi utilizada lignina Kraft obtida na etapa anterior, acetona P.A. (99,5%) (Química Moderna) e água destilada.

As nanopartículas foram obtidas a partir da metodologia de Li *et al.* (2021) adaptada. Foram pesadas 6 g de lignina Kraft, seguidas pela dissolução em 500 mL de solução 7/3 v/v acetona/água. Após agitação por 60 min, à temperatura ambiente e em frasco hermeticamente fechado, a solução foi centrifugada durante 10 min a 5000 rpm para separar material não dissolvido. O sobrenadante foi reservado em frasco hermético. Da solução obtida foram retirados 150 mL e acrescido 300 mL de água destilada, seguido de agitação por 24 h à

temperatura ambiente e sistema aberto para evaporação de acetona. Como a lignina é insolúvel em água, a adição de água e a evaporação da acetona promovem a formação das nanopartículas (LI; SHEN; WANG; FENG *et al.*, 2021).

A lignina coloidal aquosa resultante, com concentração de 3,2 g/mL, foi submetida ao ultrassom em um Sonicador de Ponteira Ultrassônico Eco-Sonics / Utronique (550 W) para conferir estabilidade ao sistema e quebrar possíveis aglomerados formados. Foi efetuada uma série de 10 minutos com 50% da potência e 5 minutos com 70% da potência do equipamento para obtenção da dispersão coloidal de NPLKs. O sistema foi mantido em banho de gelo durante toda a sonicação para evitar o superaquecimento da solução.

### 2.3 Síntese dos filmes

Para a obtenção dos filmes foram utilizados pectina cítrica (Êxodo Científica), glicerol (85%) (Merck KGaA) e as NPLKs obtidas em 2.2. A síntese dos filmes à base de pectina com nanopartículas de lignina seguiu a metodologia proposta por Zhang *et al.* (2023) adaptada.

4 g de pectina cítrica foram dissolvidos em 40 mL de diferentes concentrações, obtidas da diluição de 50, 100, 200, 400 e 600 vezes, da dispersão de NPLKs e acrescido de 1,2 g de glicerol, 30% em relação à massa de pectina. As misturas resultantes foram agitadas durante 24 h à temperatura ambiente com agitador magnético. 40 mL do líquido foram moldados em uma placa de vidro e seco em estufa à 60°C de 12 a 18h. As concentrações de NPLKs encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 – Concentrações de NPLKs das soluções filmogênicas. Filmes produzidos com 4 g de pectina cítrica e 1,2 g de glicerol.

FILME	NPLKs (mg/mL)
NK0	0
NK04	0,00475
NK09	0,00950
NK19	0,01900
NK38	0,03800
NK76	0,07600

Fonte: Da autora (2025)

## **2.4 Caracterizações**

### **2.4.1 Espalhamento dinâmico da luz (DLS) e Potencial Zeta ( $\zeta$ )**

As análises foram realizadas no equipamento Litesizer 500 (Anton Paar GmbH, Graz, Áustria), à 25°C.

### **2.4.2 Espessura do filme**

Para avaliação da espessura dos filmes de pectina-NPLKs sintetizados, foram realizadas medidas com micrômetro digital DIGIMESS – WESTERN (DIGIMESS Instrumentos de Precisão, São Paulo, Brasil) em, pelo menos, 10 locais aleatórios por amostra (GONÇALVES; ANTUNES; SILVEIRA; DE SOUZA *et al.*, 2019).

### **2.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA e DTG)**

Para avaliação de propriedades termodinâmicas dos filmes e das NPLKs foram feitas análises no equipamento Shimadzu DTG-60AH Simultâneos DTA-TG Apparatus (Shimadzu, Kyoto, Japão). As análises foram conduzidas com temperatura de 30 - 600°C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio.

### **2.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As micrografias foram obtidas em equipamento STEM-FEG CLARA-TESCAN 2021 (ESCAN ORSAY HOLDING, Brno, República Tcheca) de ultra-alta resolução, analítico, livre de campo para caracterização de materiais em nanoescala.

Para isso, as amostras dos filmes sintetizados foram banhadas à ouro e analisadas sob tensão de aceleração de 20 kV para coleta de todas as imagens.

### **2.4.5 Ensaio mecânico**

A fim de avaliar as propriedades mecânicas dos filmes foram realizados ensaios mecânicos de teste de compressão. A partir desse ensaio, medidas de resistência à tração (RT), Alongamento máximo na ruptura (AMR) e o módulo de Young (MY) foram obtidas por um analisador de textura Stable Microsystems do modelo TATX-plus (Stable Microsystems Ltd., Godalming, Reino Unido).

Os ensaios foram conduzidos seguindo a normativa ASTM D-882-00 (AMERICAM FOR TESTING AND MATERIALS 2000) com adaptações. Os filmes foram recortados em tiras retangulares com medidas de 1 x 10 cm e inseridos no equipamento com separação de garras inicial de 50 mm. Foram realizadas 3 medidas para cada amostra com velocidade de 1 mm/s.

Para o cálculo de RT foram utilizadas a razão entre a força máxima do momento de ruptura do filme e a área da seção transversal do filme a partir da relação

$$\theta = \frac{F}{A_o} \quad (1)$$

Enquanto o MY foi obtido pela relação entre a tensão de tração e a deformação sofrida pelas amostras, pela relação entre a tensão de tração e a deformação

$$E = \frac{\theta}{\varepsilon} \quad (2)$$

#### 2.4.6 Propriedades ópticas

Foi realizada varredura na faixa de 200 a 400 nm para avaliar o bloqueio do espectro nesse intervalo.

Para avaliar as propriedades de bloqueio da radiação UV, amostras de filmes 1 x 3 cm foram inseridas no porta amostras. O bloqueio da radiação foi avaliado pela transmitância de 200 a 400 nm, faixa da radiação UVA e UVB.

As análises foram feitas no equipamento (UV-vis) AJX – 3000 PC (AJX Scientific Instrumentos Analíticos, São Paulo, Brasil).

#### 2.4.7 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

As análises foram conduzidas no equipamento Bruker Vertex 70v (Bruker Corporation, Ettlingen, Alemanha), no modo ATR. Os espectros de absorção foram obtidos na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  com 32 varreduras e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  como sugerido por Zhang *et al.* (2023).

#### 2.4.8 Permeabilidade ao vapor de água

Para estimar a capacidade de permeação de água nos filmes, foram conduzidas análises de permeabilidade ao vapor de água de acordo com a norma adaptada ASTM E 96-80 (ASTM, 1980).

Os filmes foram dispostos em frasco de vidro âmbar de 50 mL e preenchidos com 15 mL de sílica. Os filmes foram cortados em dimensões de 5 cm de diâmetro e inseridos pela abertura feita nas tampas dos frascos, seladas com filme de vedação em seguida. Os frascos foram colocados em dessecador contendo solução salina de nitrato de magnésio sob temperatura de  $25 \pm 0,5$  °C durante 5 dias. Os frascos foram pesados duas vezes ao dia, nos mesmos horários, durante a execução do experimento para o cálculo da taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) (TONOLI; RODRIGUES FILHO; SAVASTANO JR; BRAS *et al.*, 2009)

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi calculada utilizando o valor de (TPVA). Esse valor foi multiplicado pela espessura da amostra e dividido pela pressão da saturação de água vezes a diferença de umidade relativa da amostra e da câmara de teste.

$$WVP = \frac{(TPVA \times e)}{(p \times UR_f - UR_i)} \quad (3)$$

#### **2.4.9 Ângulo de contato com água (AC)**

O ângulo de contato dos filmes foi avaliado de acordo com a norma TAPPI T 458 cm-14 (INDUSTRY, 2014). Foram recortadas amostras de dimensões 10 x 50 mm e fixadas em lâminas de vidro. Para a análise, 15 µL de água deionizada foram pingados sobre os filmes para o cálculo do ângulo de contato médio entre a gota de água e a superfície após 1 s, 5 s e 60 s.

As medidas foram conduzidas em um goniômetro Krüss DSA30 (Hamburgo, Alemanha),

#### **2.5 Análise estatística**

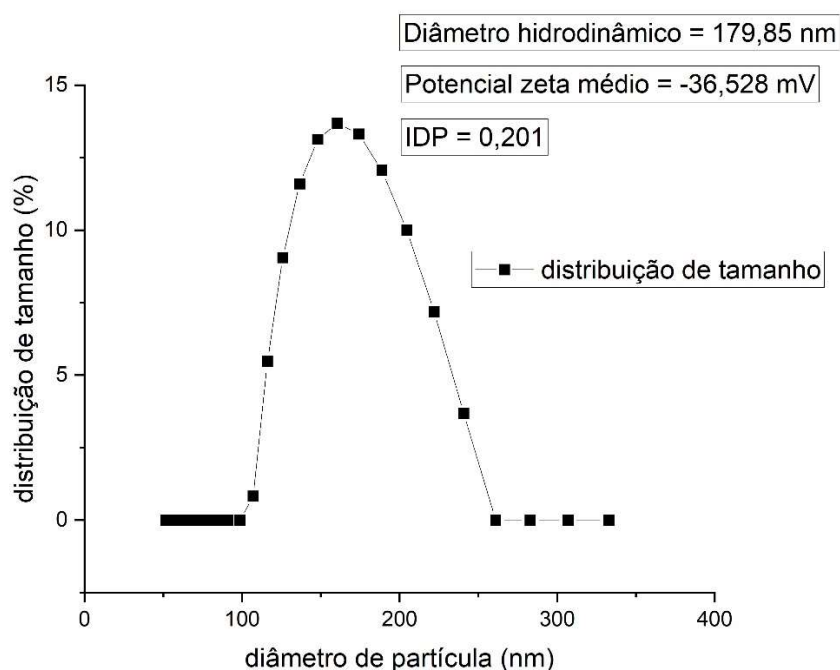
Os dados apresentados nas tabelas e figuras são as médias e desvios-padrão de pelo menos três repetições. A estatística dos dados foi analisada a partir da análise de variância (ANOVA) e testes de Tukey para múltiplas comparações em nível de significância de 5% utilizando o software Origin (Pro), versão 2025 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, EUA).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização estrutural das NPLKs

A síntese de nanopartículas produz material de diferentes tamanhos e formas e são necessárias algumas técnicas e ensaios para sua caracterização. A técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS) foi utilizada para avaliar o diâmetro hidrodinâmico médio das NPLKs produzidas. A Figura 4 e a Tabela 3 apresentam os resultados obtidos.

Figura 4 – Distribuição de tamanho das NPLKs



Fonte: Da autora (2025)

Tabela 3 – Diâmetro hidrodinâmico das NPLKs

Diâmetro de partícula (nm)	Distribuição de tamanho (%)
< 125,90	15,343
136,52	11,599
148,04	13,130
160,53	13,685
174,07	13,312
188,76	12,063
> 200,00	20,857

Fonte: Da autora (2025)

Cerca de 78,2% das partículas se encontram na faixa de tamanho entre 116 e 188,7 nm, apenas 3,7% têm tamanho de 240 nm. Esses resultados são semelhantes a outros relatados na literatura (FRANGVILLE; RUTKEVIČIUS; RICHTER; VELEV *et al.*, 2012; GILCA; POPA; CRESTINI, 2015; LI; SHEN; WANG; FENG *et al.*, 2021; QIAN; DENG; QIU; LI *et al.*, 2014).

As dispersões coloidais podem ser classificadas de acordo com o potencial Zeta ( $\zeta$ ) como altamente instáveis, com valores de  $\zeta$  de  $\pm 0$  a  $-10$  mV, relativamente estáveis, com  $\zeta \geq \pm 10$  a  $-20$  mV, e altamente estáveis, com  $\zeta \geq \pm 30$  mV (BHATTACHARJEE, 2016; MASCARENHAS; SCATOLINO; DIAS; MARTINS *et al.*, 2022). Altos valores de  $\zeta$ , sejam eles negativos ou positivos, indicam repulsão elétrica de dupla camada entre partículas adequada, evitando sua aglomeração. Além disso,  $\zeta$  é utilizado como indicador das cargas superficiais das partículas, associado à composição química, influenciando sua reatividade (FREITAS; CERQUEIRA; GONÇALVES; AZINHEIRO *et al.*, 2020). O valor médio obtido de  $-36,528$  mV indica alta estabilidade da partícula (LEE; PARK; CHOI; CHOI, 2020). Além disso, esse valor pode estar associado ao tamanho médio de partículas obtidas nessa síntese, já que quanto menor o tamanho, maior  $\zeta$ , indicando maior densidade de cargas em partículas menores (PYLYPCHUK; RIAZANOVA; LINDSTRÖM; SEVASTYANOVA, 2021). O valor negativo obtido para as NPLKs pode estar associado aos grupos fenóis negativamente carregados e à adsorção de hidroxilas (MATSAKAS; GERBER; YU; ROVA *et al.*, 2020). A metodologia de obtenção de NPLKs se mostrou efetiva para a síntese de nanopartículas de lignina com alta estabilidade associada.

O índice de polidispersibilidade (IDP) está associado à distribuição de tamanhos de partículas dentro de uma amostra. Os valores numéricos variam de 0, para amostras perfeitamente uniformes em tamanho, à 1, para amostras altamente polidispersas. Para nanomateriais poliméricos e similares, valores  $\leq 0,2$  são considerados homogêneos (DANAIEI; DEGHANKHOLD; ATAIEI; HASANZADEH DAVARANI *et al.*, 2018). As NPLKs apresentaram IDP de 0,2 confirmando sua distribuição homogênea. Esse resultado está em conformidade com demais trabalhos da literatura que obtiveram IDP entre 0,1 e 0,5 para diferentes formas de lignina (LIEVONEN; VALLE-DELGADO; MATTINEN; HULT *et al.*, 2016; MATSAKAS; GERBER; YU; ROVA *et al.*, 2020; MYINT; LEE; SEO; SON *et al.*, 2016).

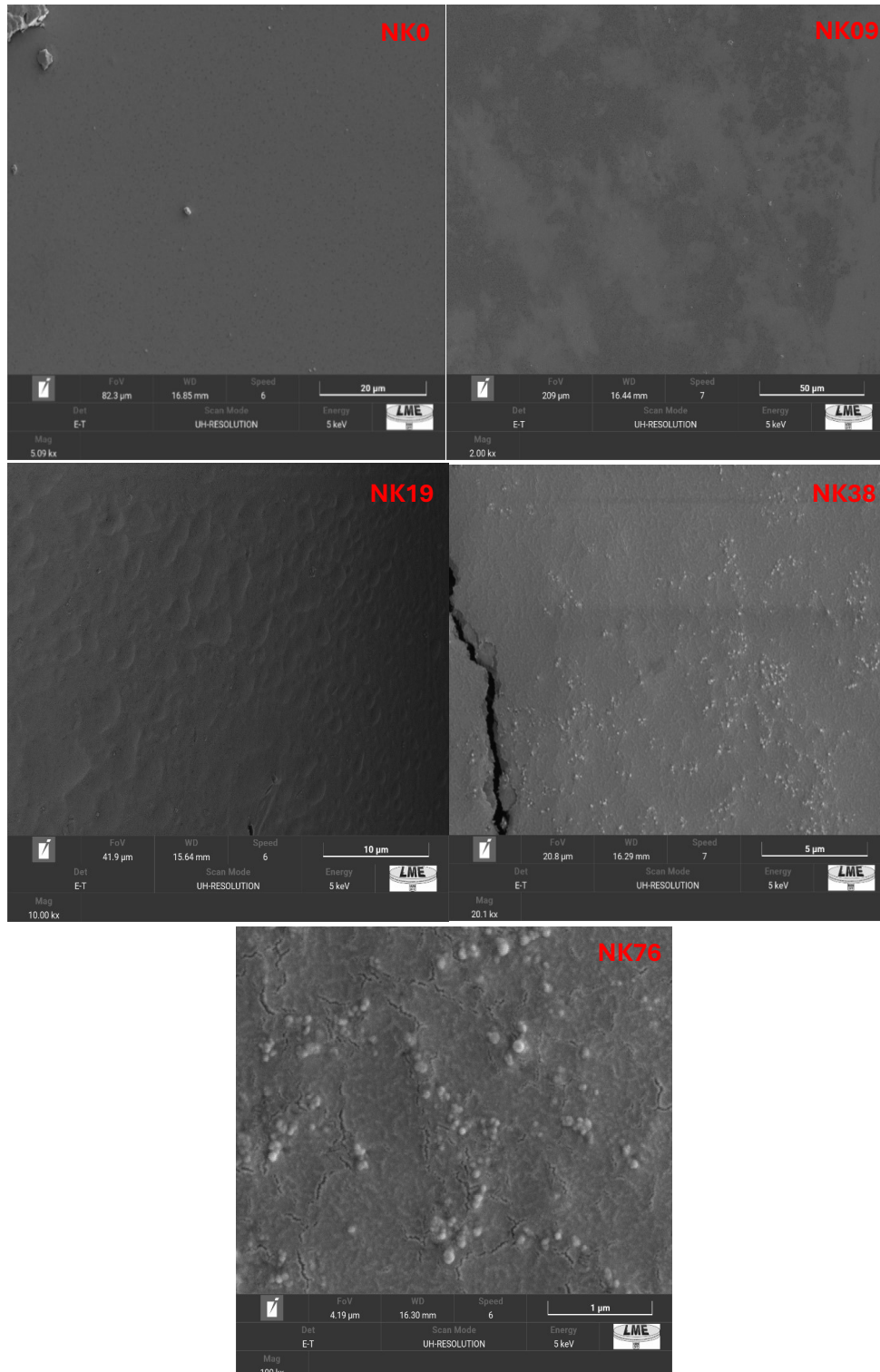
## 3.2 Caracterização química e estrutural dos filmes

### 3.2.1 MEV

Por meio da microscopia eletrônica de varredura é possível analisar a morfologia superficial e das seções transversais dos filmes, assim como a homogeneidade, presença de rupturas ou falhas estruturais. A Figuras 5 mostra a superfície dos filmes.

O filme de pectina puro possui uma superfície lisa, compacta, densa e homogênea, podem ser observadas algumas imperfeições, que correspondem a partículas de pectina não solubilizadas ou por partículas de poeira. Resultados similares são vistos na literatura (SHANKAR; TANOMROD; RAWDKUEN; RHIM, 2016; YANG; ZHANG; FENG; LI *et al.*, 2024; ZHANG; CHENG; FU; LI *et al.*, 2023)

Figura 5 – Micrografia da superfície dos filmes de pectina e de pectina com NPLKs com aumento de 2.000, 5.000, 10.000, 20.000 e 100.000x.



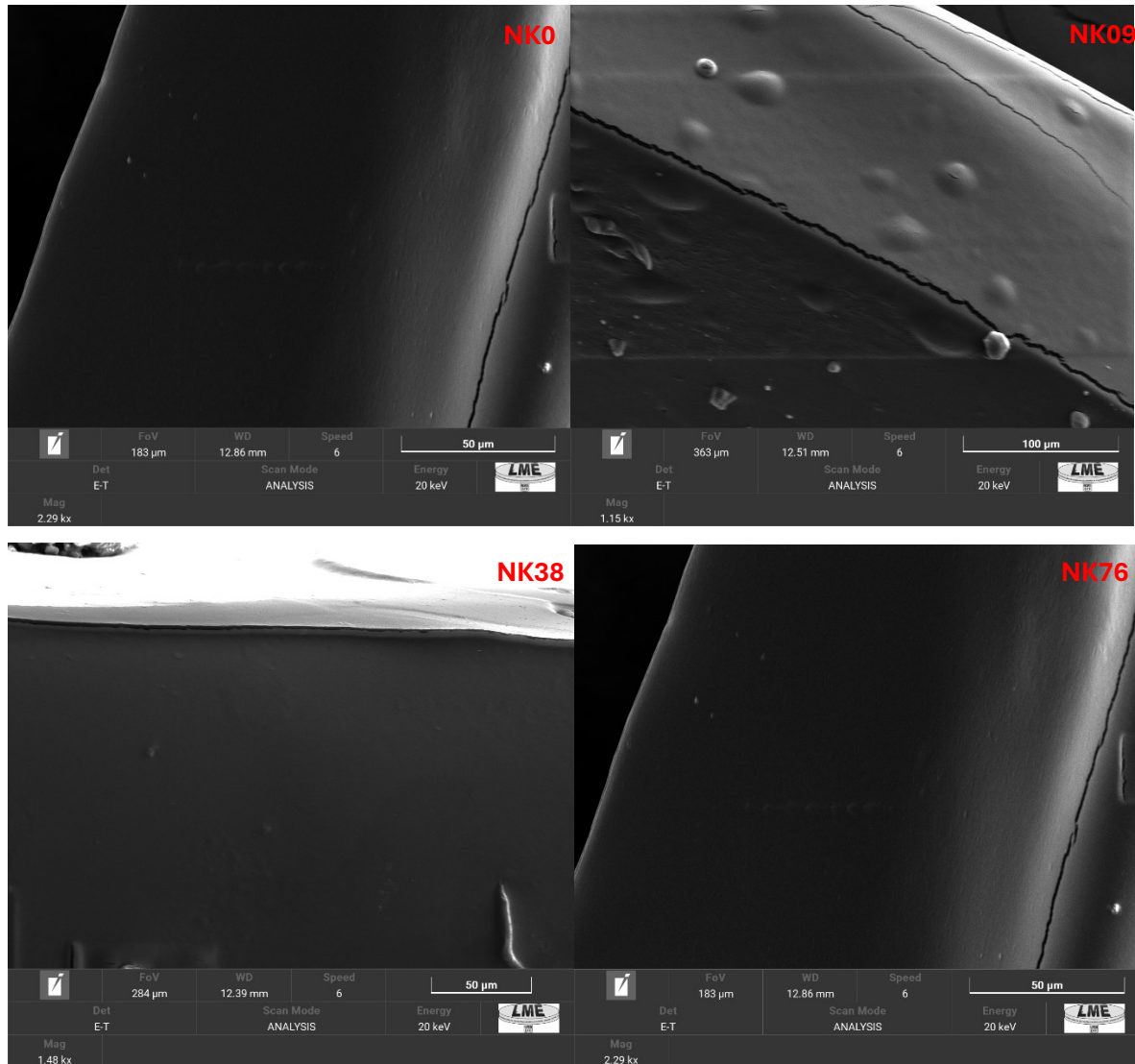
Fonte: Da autora (2025)

O filme NK09 possui concentrações de NPLKs intermediárias, ao compará-los com o filme NK0, controle, percebe-se que ele ainda possui uma superfície lisa e homogênea. É perceptível também que os aglomerados presentes na superfície dos filmes são mais evidentes à medida que aumenta a concentração de NPLKs.

Os aglomerados visíveis a partir do filme NK19 podem ocorrer devido à própria aglomeração das nanopartículas na matriz de pectina. Além disso, esse comportamento sugere que os filmes possuem superfície levemente mais áspera que o filme de pectina pura. Essa característica pode impactar positivamente nas propriedades de barreira e acrescer hidrofobicidade aos filmes (BIAN; GAO; WANG; LIU *et al.*, 2018; ZHANG; CHENG; FU; LI *et al.*, 2023).

As imagens das seções transversais dos filmes poliméricos, apresentados na Figura 6, não apresentam separação de fases, bolhas ou fissuras, e demonstram que os filmes apresentam características compactas sem imperfeições significativas. Essas características descritas podem ser benéficas aos filmes, já que sugerem boa microestrutura, podendo contribuir para as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes (BIAN; GAO; WANG; LIU *et al.*, 2018; HUANG; DONG; ZHANG; BIAN *et al.*, 2020; YANG; ZHANG; FENG; LI *et al.*, 2024). No entanto, os filmes com maior concentração de NPLKs, filmes NK19, NK38 e NK76, demonstraram uma tendência na formação de aglomerados e de trincas na superfície do filme, o que pode estar associado às interações intermoleculares entre as NPLKs. Resultados semelhantes foram observados em outros trabalhos com matrizes poliméricas diferentes e com diferentes concentrações e formas de lignina (CROUVISIER-URION; BODART; WINCKLER; RAYA *et al.*, 2016; GOMIDE; DE OLIVEIRA; LUVIZARO; YOSHIDA *et al.*, 2021; TAVARES; ITO; SALVADORI; DOS SANTOS *et al.*, 2018). Essa característica pode acarretar o decréscimo de propriedades mecânicas e de permeabilidade dos filmes.

Figura 6 – Micrografia da superfície dos filmes de pectina e de pectina com NPLKs com aumento de 2.000 x.

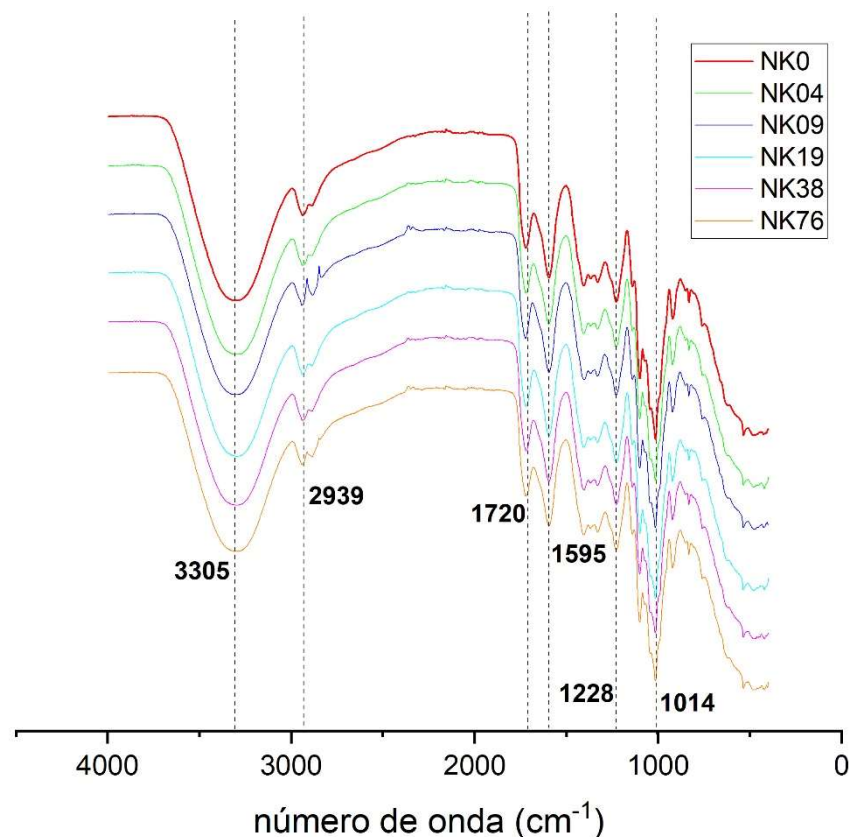


Fonte: Da autora (2025)

### 3.2.2 FTIR

O FTIR foi empregado para investigar a interação entre a pectina e a lignina kraft.

Figura 7 – Espectros de FTIR dos filmes de pectina e NPLKs



Fonte: Da Autora (2025)

Os espectros de FTIR dos filmes de pectina e pectina-NPLKs, representados na Figura 7, demonstram-se extremamente semelhantes, indicando que a adição das nanopartículas não alterou a composição química e estrutura da matriz polimérica de pectina. Isso sugere boa compatibilidade entre a pectina e as NPLKs (ZHANG; CHENG; FU; LI *et al.*, 2023). Observa-se uma banda larga em  $3305\text{ cm}^{-1}$ , associada às vibrações do grupo O-H, e outra menor em  $2939\text{ cm}^{-1}$  associadas às vibrações de estiramento dos grupos C-H (CHENG; LIANG; CHEN; GAO *et al.*, 2023). As bandas em  $1720\text{ cm}^{-1}$ ,  $1595\text{ cm}^{-1}$  e  $1369\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a vibração de alongamento dos grupos éster metílico, carboxila (alongamento assimétrico) e carboxila (alongamento simétrico) (EZATI; RHIM, 2020).

O sinal em  $1014\text{ cm}^{-1}$  corresponde às vibrações de deformação C-O da pectina, glicerol e/ou lignina (EZATI; RHIM, 2020; ZHANG; CHENG; FU; LI *et al.*, 2023). O enfraquecimento desse sinal está relacionado ao acréscimo das NPLKs devido ao aumento das interações de hidrogênio do filme e o aumento das interações hidrofóbicas dos anéis aromáticos e hidrocarbonetos não polares na lignina (ZHANG; CHENG; FU; LI *et al.*, 2023; ZHANG; HE;

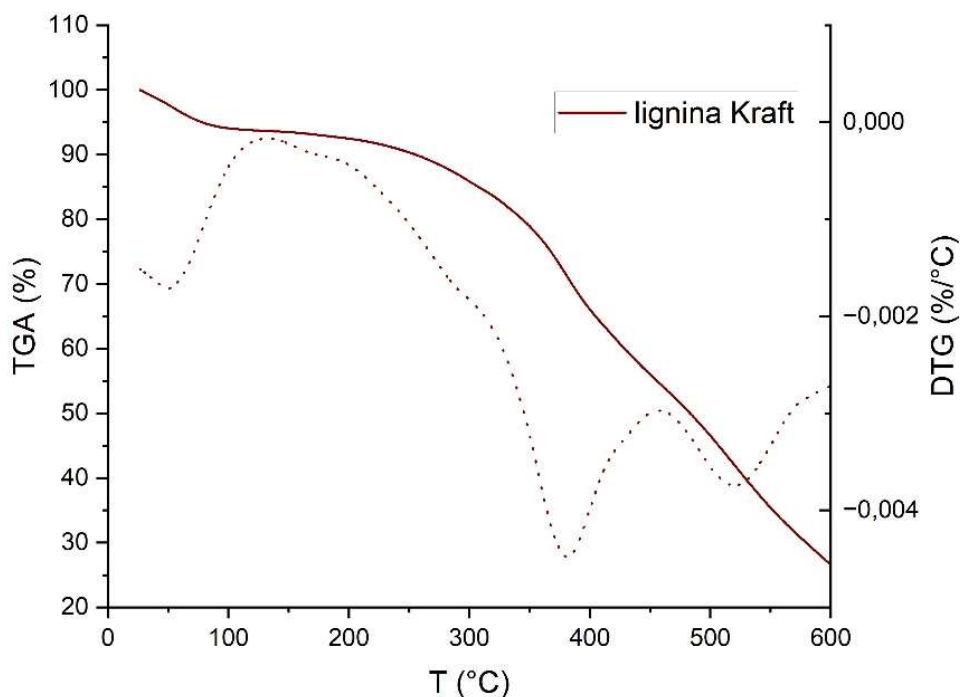
XU; CHENG *et al.*, 2022).

### 3.2.3 Análises térmicas

A estabilidade térmica dos filmes e da lignina Kraft foram obtidos a partir da análise termogravimétrica (TGA) e pela derivada da curva TGA (DTG). A curva TGA descreve a variação da massa (%) em função da temperatura (°C) por meio da degradação térmica. A curva DTG mostra a taxa de perda de massa (%/°C) em função da temperatura. Os picos negativos apontam a temperatura em que a taxa de degradação é máxima.

Quando comparada à celulose e às hemiceluloses, presentes na biomassa, a lignina apresenta a maior estabilidade térmica (SANTOS *et al.*, 2011). Essa maior estabilidade ocorre devido sua composição baseada em macromoléculas tridimensionais, amorfas e ramificadas exigindo maior quantidade de energia para degradá-la (PEREIRA *et al.*, 2013). A Figura 8 mostra a curva termogravimétrica da lignina Kraft.

Figura 8 – TGA e DTG da lignina Kraft



Fonte: Da Autora (2025)

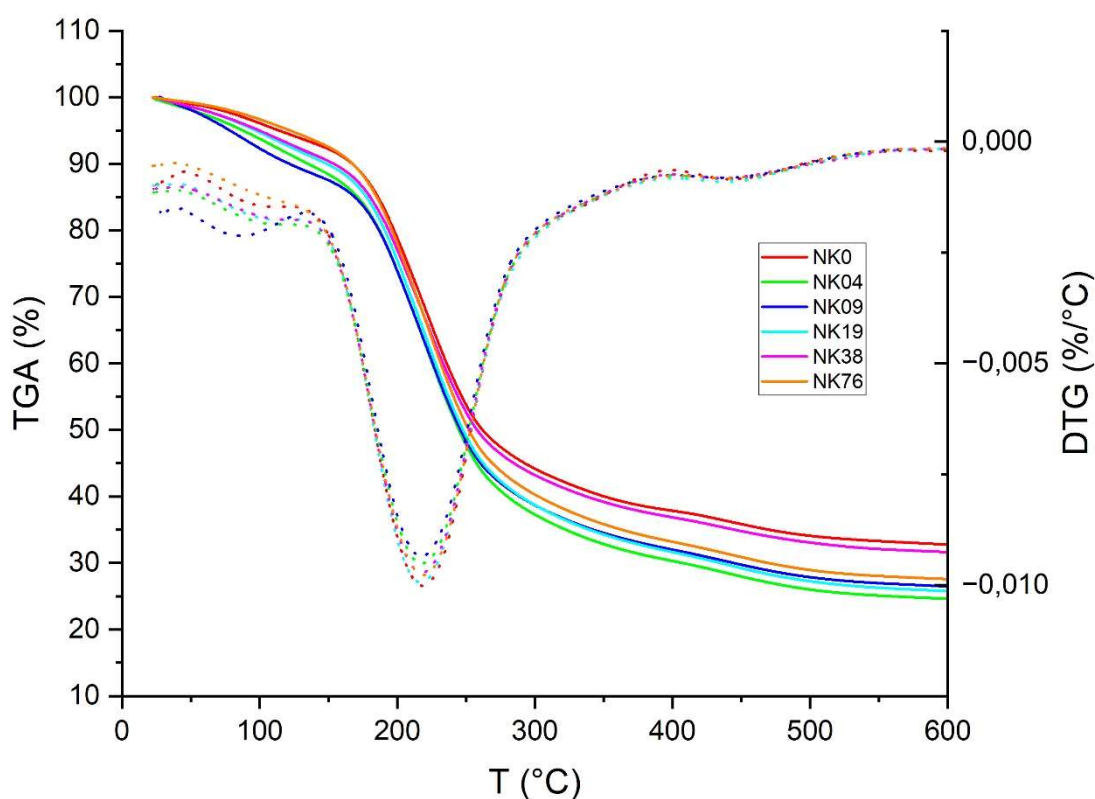
A degradação da lignina pode ser dividida em 4 estágios. No primeiro a perda de massa ocorreu entre 50 °C e 100 °C principalmente devido à perda de água. No segundo estágio, entre 180 e 380 °C, ocorre a degradação de substâncias de baixa massa molar. Essa degradação está

associada à quebra de grupos funcionais carboxila (COOH) e cetona (C=O), resultando na liberação de gases como o CO e CO<sub>2</sub>.

O terceiro estágio, entre 380 e 500 °C, relaciona-se à decomposição da lignina, caracterizada pela ruptura das ligações entre unidades fenilpropanóides e resultam na perda de fenóis monoméricos (WATKINS; NURUDDIN; HOSUR; TCHERBI-NARTEH *et al.*, 2015). Houve a sobreposição de eventos associados ao segundo e terceiro estágio, uma vez que a ocorrência desses provavelmente aconteceu em um intervalo contínuo. O quarto e último estágio ocorre acima de 500°C devido à decomposição dos anéis aromáticos presentes na estrutura da lignina (BREBU; VASILE, 2010).

Na Figura 9 estão representadas as curvas termogravimétricas obtida para os filmes de pectina pura e os filmes de pectina-NPLKs.

Figura 9 – TGA e DTG dos filmes de pectina e NPLKs em várias concentrações.



Fonte: Da Autora (2025)

A perda de massa inicial dos filmes, entre 50°C e 140°C, está relacionada à perda de água adsorvida nos filmes. O segundo estágio, entre 180 e 300 °C está atribuído à degradação do glicerol e da pectina, que se decompõe rapidamente devido à ruptura térmica da estrutura

polimérica, e é o principal estágio de perda de massa dos filmes (YANG; ZHANG; FENG; LI *et al.*, 2024). A adição de NPLKs não parece influenciar a estabilidade térmica dos filmes, uma vez que com o aumento da concentração de lignina não há deslocamento dos eventos térmicos. A baixa concentração de lignina adicionada aos filmes pode não ter sido suficiente para os reforçar termicamente.

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

Tabela 4 – Temperatura máxima de degradação e % de resíduos

Filme	Temperatura máxima de degradação (°C)	Resíduo (%)
NK0	212,9	32,76
NK04	213,2	24,62
NK09	214,0	26,55
NK19	210,7	25,82
NK38	214,9	31,59
NK76	213,1	27,74

Fonte: Da autora (2025)

Observa-se que, de fato, a adição de lignina não influenciou a estabilidade térmica. A TGA e a DTG permitiram obter informações sobre a temperatura máxima de degradação, que foi de aproximadamente 213°C para os filmes.

### 3.2.4 Espessura dos filmes

A avaliação da espessura é importante para compreensão de propriedades mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água. A Tabela 5 apresenta os valores obtidos para a espessura dos filmes

Tabela 5 – Espessura dos filmes

Filme	Espessura (mm)
NK0	0,3319 ± 0,043 <sup>a</sup>
NK04	0,3002 ± 0,022 <sup>a</sup>
NK09	0,2916 ± 0,062 <sup>a</sup>
NK19	0,3672 ± 0,075 <sup>a</sup>
NK38	0,3321 ± 0,012 <sup>a</sup>
NK76	0,3336 ± 0,042 <sup>a</sup>

Fonte: Da autora (2025)

Todos os resultados são expressos como média  $\pm$  DP,  $n = 8$ . Letras minúsculas iguais na mesma coluna indicam que não há diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ).

A adição da NPLKs não influenciou significativamente na espessura dos filmes, corroborando com a homogeneidade dos materiais desenvolvidos. Esse resultado já era esperado, uma vez que a concentração de lignina acrescida foi extremamente baixa e a espessura dos filmes está relacionada diretamente à concentração do conteúdo da solução filmogênica (MEHRAJ; SISTLA, 2022).

### **3.2.5 Propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor de água (PVA) e o ângulo de contato com água (AC)**

O estudo das propriedades mecânicas e de barreira dos filmes é de extrema importância, principalmente para algumas aplicações. Para embalagens de alimentos, essas características são relevantes para garantir a integridade dos produtos embalados e prevenir ao máximo a deterioração do conteúdo (ALIAS; WAN; SARBON, 2022).

Observando a Tabela 6 nota-se que a adição das NPLKs diminuiu a resistência à tração (RT) dos filmes, entretanto, existe uma tendência de aumento da RT com o aumento da quantidade de nanopartículas adicionadas. Os filmes NP0 e NP16 tiveram redução significativa estatisticamente, mas a partir do aumento da concentração, observado nos filmes NP38 e NP76, a resistência à tração novamente voltava a aumentar, mas ainda assim abaixo do obtido para o filme de pectina pura. Esse comportamento de redução é consistente com a literatura para outras matrizes reforçadas com NPLs ou outras formas de lignina (CROUVISIER-URION; BODART; WINCKLER; RAYA *et al.*, 2016; GREGOR-SVETEC; LESKOVŠEK; LESKOVAR; STANKOVIĆ ELESINI *et al.*, 2021; NÚÑEZ-FLORES; GIMÉNEZ; FERNÁNDEZ-MARTÍN; LÓPEZ-CABALLERO *et al.*, 2013; XIONG; PANG; ZHOU; LI *et al.*, 2020). O módulo de Young ou módulo de elasticidade (MY) segue a mesma tendência da RT, apesar de não apresentar diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ). Esse efeito pode ser explicado devido à formação de ligações de hidrogênio entre as NPLKs e a pectina, enfraquecendo a combinação molecular entre as moléculas de pectina (BIAN; GAO; WANG; LIU *et al.*, 2018). Outro fator que pode estar associado à diminuição da RT é a rigidez inerente à própria estrutura da lignina (ZHANG; CHENG; FU; LI *et al.*, 2023).

Tabela 6 – Resistência à tração (RT), Alongamento máximo na ruptura (AMR) e módulo de Young (MY) dos filmes de pectina com NPLKs.

Filme	RT (Mpa)	AMR (%)	MY (Mpa/%)
NK0	9,120 ± 1,76 <sup>a</sup>	27,686 ± 8,93 <sup>b</sup>	0,310 ± 0,07 <sup>a</sup>
NK04	5,693 ± 2,27 <sup>b</sup>	22,278 ± 10,13 <sup>b</sup>	0,233 ± 0,03 <sup>a</sup>
NK09	6,543 ± 1,76 <sup>ab</sup>	25,078 ± 8,17 <sup>b</sup>	0,252 ± 0,05 <sup>a</sup>
NK19	5,018 ± 1,24 <sup>b</sup>	19,638 ± 4,13 <sup>b</sup>	0,231 ± 0,05 <sup>a</sup>
NK38	7,536 ± 1,91 <sup>ab</sup>	31,702 ± 10,15 <sup>b</sup>	0,217 ± 0,04 <sup>a</sup>
NK76	8,830 ± 2,22 <sup>a</sup>	50,494 ± 6,67 <sup>a</sup>	0,278 ± 0,12 <sup>a</sup>

Fonte: Da autora (2025)

Todos os resultados são expressos como média ± DP, n = 8. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ).

Para o alongamento máximo na ruptura (AMR) o acréscimo de NPLKs contribuiu para a melhoria da propriedade. À medida que a concentração de lignina aumenta observa-se uma tendência de ganho de elasticidade. Houve ganho de 14,50% de AMR no filme NK38 e de 82,38% no filme NK76, material com maior concentração de NPLKs. As NPLKs podem também estar atuando como um agente plastificante, interferindo nas ligações de hidrogênio entre cadeias de pectinas, diminuindo a resistência, ao mesmo tempo que aumentam a mobilidade das cadeias poliméricas (ALMASI; AZIZI; AMJADI, 2020).

A alta permeabilidade ao vapor de água de filmes de pectina é umas das principais limitações para seu emprego, principalmente em embalagens de alimentos (LONG; ZHANG; ZHAO; RUAN, 2023). A adição de NPLKs não alterou significativamente a permeabilidade ao vapor de água dos filmes ( $p < 0,005$ ). Provavelmente devido à baixa concentração de NPLKs adicionada ao material. Além disso, as micrografias mostram (Figura 5) que os filmes com maiores concentrações de nanopartículas possuem leves rachaduras e aglomerações de partículas. A Tabela 7 apresenta os valores de PVA obtidos para todos os filmes.

Tabela 7 – PVA obtidos dos filmes

Filme	PVA ( $10^{-5} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ )
NK0	$8,59 \pm 0,24^a$
NK04	$10,01 \pm 2,59^a$
NK09	$8,03 \pm 0,58^a$
NK19	$10,61 \pm 0,27^a$
NK38	$8,86 \pm 1,33^a$
NK76	$8,79 \pm 2,67^a$

Fonte: Da autora (2025)

Todos os resultados são expressos como média  $\pm$  DP,  $n = 8$ . Letras minúsculas iguais na mesma coluna indicam que não há diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ).

Os valores de ângulo de contato são fundamentais para avaliação da resistência à água, a hidrofobicidade e molhabilidade dos filmes. Para avaliação dessas propriedades, é adotado como limite  $\theta = 65^\circ$ , em que valores inferiores indicam hidrofiliabilidade e superiores características de hidrofobicidade (MIAO; TIAN; JIANG, 2022). A pectina é um polissacarídeo rico em hidroxilas, resultando em forte hidrofiliabilidade e polaridade (ZHANG; CHENG; FU; LI *et al.*, 2023). Neste trabalho, o ângulo de contato para os filmes de pectina foi de  $56,544^\circ$ , indicando hidrofiliabilidade. A adição de NPLKs conferiu propriedades hidrofóbicas significativas aos filmes. Os filmes já atingiram características de superfície hidrofóbica a partir do filme NK09, com AC de  $66,870^\circ$ . O filme NK38 teve a maior mudança, com aumento de 38,519% no AC. Há o indicativo de aumento do número de ligações de hidrogênio entre a pectina e as NPLKs, interferindo na formação de ligações de hidrogênio entre a matriz do filme e água (ZHANG; CHENG; FU; LI *et al.*, 2023). Dessa forma, é evidente que a adição de NPLKs aos filmes de pectina pode melhorar significativamente a hidrofobicidade. A mudança do AC também foi avaliada em 5 s e 60 s sendo possível perceber comportamento hidrofóbico para os filmes NK19, NK38 e NK76 após 60 s, como apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 – Valores para ângulo de contato em 1s, 5s e 60s nos filmes de pectina e nos filmes de pectina com NPLKs

Filme	AC (°) em 1s	AC (°) em 5 s	AC (°) em 60 s
NK0	56,544 ± 7,56 <sup>e</sup>	55,384 ± 7,22 <sup>e</sup>	51,517 ± 6,95 <sup>d</sup>
NK04	64,053 ± 4,25 <sup>d</sup>	62,321 ± 4,04 <sup>d</sup>	58,447 ± 4,17 <sup>c</sup>
NK09	66,870 ± 4,95 <sup>cd</sup>	64,450 ± 4,14 <sup>cd</sup>	55,944 ± 5,45 <sup>cd</sup>
NK19	76,433 ± 2,27 <sup>ab</sup>	73,489 ± 2,09 <sup>ab</sup>	68,013 ± 2,11 <sup>ab</sup>
NK38	78,324 ± 4,84 <sup>a</sup>	76,448 ± 4,07 <sup>a</sup>	71,401 ± 4,10 <sup>a</sup>
NK76	72,887 ± 1,78 <sup>bc</sup>	70,456 ± 1,89 <sup>bc</sup>	65,144 ± 1,53 <sup>b</sup>

Fonte: Da autora (2025)

Todos os resultados são expressos como média ± DP, n = 10. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ).

### 3.2.6 Propriedade ópticas e bloqueio UV

Propriedades ópticas de filmes, como cor e transparência, são fundamentais para aceitação do consumidor, principalmente quando utilizados em embalagens de alimentos (ALMASI; AZIZI; AMJADI, 2020). Devido à boa compatibilidade das NPLs com a matriz de pectina (ZHANG; CHENG; FU; LI *et al.*, 2023), os filmes exibiram superfícies homogêneas, sem a presença de agregação significativa ou visual (Figura 10). O aumento da concentração de NPLKs nos filmes intensifica a coloração marrom devido aos cromóforos da lignina com ligações duplas conjugadas (WANG; WANG; LIU; ZHANG *et al.*, 2019).

Figura 10 – Aspecto visual do filme com NPLKs

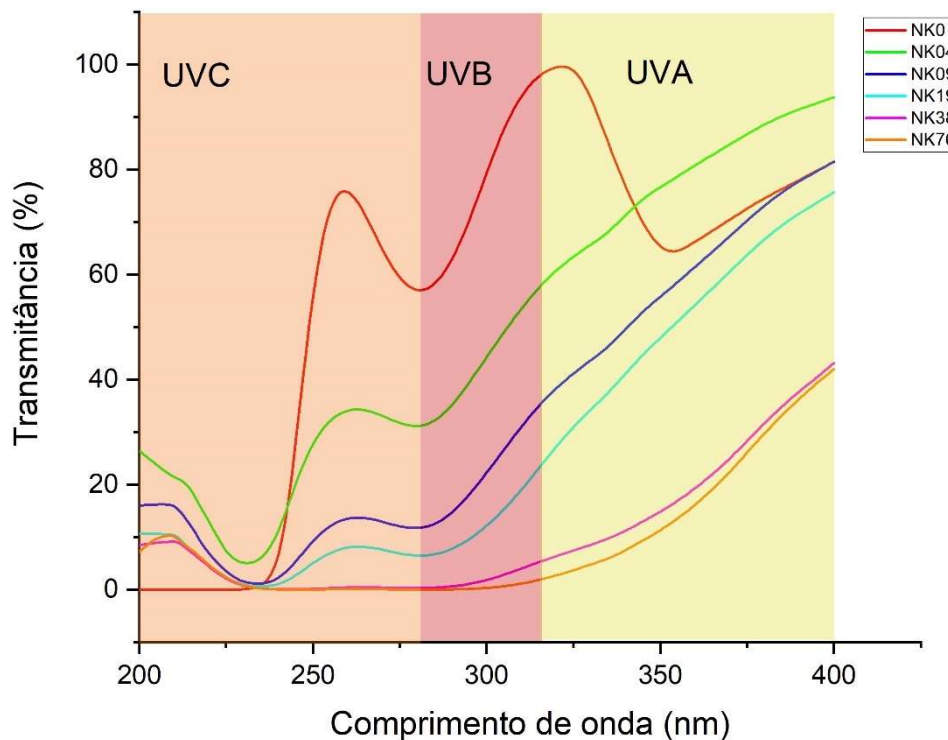


Fonte: Da autora (2025)

Os filmes sem as NPLK possuem elevada transparência em comprimentos de onda na região do visível, mas também em algumas regiões do espectro UV (ZHANG; CHENG; FU;

LI *et al.*, 2023). A adição de NPLKs incorporou melhora significativa no bloqueio da transmissão da radiação UV, já em baixíssimas concentrações (Figura 11). O filme NK04, apresentou redução de 52,56% na transmitância, enquanto os filmes mais concentrados, NK38 e NK76, apresentaram bloqueio quase total da radiação UVB. Esse comportamento pode ser explicado devido aos grupos cromóforos da lignina que absorvem energia em comprimentos de onda na região do espectro UV (SADEGHIFAR; RAGAUSKAS, 2022). Além disso, as baixas concentrações de NPLKs incorporadas, contribuíram para que a transparência dos filmes não fosse prejudicada, mesmo os com maiores concentrações, mas que houvesse acréscimo significativo de proteção UV.

Figura 11 – Propriedade de barreira UV dos filmes de pectina-NPLKs



Fonte: Da autora (2025)

#### 4 CONCLUSÃO

Neste estudo, nanopartículas de lignina Kraft (NPLKs) foram sintetizadas por precipitação com um antissolvente a partir de lignina obtida do processo de polpação Kraft. Essas NPLKs foram incorporadas à pectina na preparação de filmes compósitos de pectina-NPLKs. Os filmes resultantes exibiram excelente capacidade de bloqueio à radiação UVA e

UVB, atingindo 0% de transmitância, o que indica bloqueio total da luz UV, sem comprometer a transparência dos filmes. Além disso, os filmes compósitos apresentaram uma melhora significativa na hidrofobicidade, com um aumento de até 38,52%. As propriedades mecânicas também foram aprimoradas com a adição das nanopartículas nos filmes, com um aumento de até 82,38% no alongamento em comparação com filmes sem NPLK. Outras propriedades mecânicas, como o Módulo de Young (MY) e a Resistência à Tração (RT), bem como a permeabilidade ao vapor de água (PVA) e propriedades térmicas, não apresentaram mudanças significativas. Esse comportamento é atribuído à baixa concentração de NPLKs incorporadas, que também não impactaram significativamente as características químicas estruturais dos filmes. A incorporação de NPLKs em filmes de pectina mostrou-se eficaz em melhorar diversas propriedades dos filmes, sem sacrificar sua transparência e flexibilidade. O desenvolvimento desse material oferece novas possibilidades para aplicações em embalagens, especialmente para produtos sensíveis à radiação UV, promovendo a reutilização de resíduos e a sustentabilidade.

## REFERÊNCIAS

- AGARWAL, A.; RANA, M.; PARK, J.-H. Advancement in technologies for the depolymerization of lignin. **Fuel Processing Technology**, 181, p. 115-132, 2018.
- ALIAS, A. R.; WAN, M. K.; SARBON, N. M. Emerging materials and technologies of multi-layer film for food packaging application: A review. **Food Control**, 136, p. 108875, 2022/06/01/ 2022.
- ALMASI, H.; AZIZI, S.; AMJADI, S. Development and characterization of pectin films activated by nanoemulsion and Pickering emulsion stabilized marjoram (*Origanum majorana* L.) essential oil. **Food Hydrocolloids**, 99, p. 105338, 2020.
- ALMEIDA, F.; MARGARIDA, A.; SEIXAS, N.; PINTO, R. J. *et al.* Sustainable Tailoring of Lignin Nanoparticles Assisted by Green Solvents. **ChemNanoMat**, p. e202400010, 2024.
- AMAT, M.; CHIN, S.-F.; WASLI, M. E.; NGIENG, N.-S. *et al.* Eco-friendly synthesis of lignin-based nanoparticles as antifungal agent. **Materials Letters**, 340, p. 134166, 2023/06/01/ 2023.
- AMIRI, M. T.; DICK, G. R.; QUESTELL-SANTIAGO, Y. M.; LUTERBACHER, J. S. Author Correction: Fractionation of lignocellulosic biomass to produce uncondensed aldehyde-stabilized lignin. **Nature protocols**, 18, n. 5, p. 1658, 2023.
- ANURADHA, K.; PADMA, P. N.; VENKATESHWAR, S.; REDDY, G. Fungal isolates from natural pectic substrates for polygalacturonase and multienzyme production. **Indian Journal of Microbiology**, 50, p. 339-344, 2010.
- ARGYROPOULOS, D. D.; CRESTINI, C.; DAHLSTRAND, C.; FURUSJÖ, E. *et al.* Kraft Lignin: A Valuable, Sustainable Resource, Opportunities and Challenges. **ChemSusChem**, 16, n. 23, p. e202300492, 2023.
- ASTM, E., 1980, **96-80**.
- BAHADAR, H.; MAQBOOL, F.; NIAZ, K.; ABDOLLAHI, M. Toxicity of nanoparticles and an overview of current experimental models. **Iranian biomedical journal**, 20, n. 1, p. 1, 2016.
- BARROS, J.; SERK, H.; GRANLUND, I.; PESQUET, E. The cell biology of lignification in higher plants. **Annals of botany**, 115, n. 7, p. 1053-1074, 2015.
- BELLO, F.; PERESIN, M. S. Multifunctional pectin and lignin-containing cellulose nanofiber films with improved UV resistance and mechanical properties. **Food Hydrocolloids**, 157, p. 110378, 2024/12/01/ 2024.
- BETTANI, S. R.; DE OLIVEIRA RAGAZZO, G.; SANTOS, N. L.; KIECKBUSCH, T. G. *et al.* Sugarcane vinasse and microalgal biomass in the production of pectin particles as an alternative soil fertilizer. **Carbohydrate polymers**, 203, p. 322-330, 2019.

BHATTACHARJEE, S. DLS and zeta potential—what they are and what they are not? **Journal of controlled release**, 235, p. 337-351, 2016.

BIAN, H.; GAO, Y.; WANG, R.; LIU, Z. *et al.* Contribution of lignin to the surface structure and physical performance of cellulose nanofibrils film. **Cellulose**, 25, n. 2, p. 1309-1318, 2018/02/01 2018.

BIDHENDI, A. J.; CHEBLI, Y.; GEITMANN, A. Fluorescence visualization of cellulose and pectin in the primary plant cell wall. **Journal of Microscopy**, 278, n. 3, p. 164-181, 2020.

BONASSA, G.; SCHNEIDER, L. T.; CANEVER, V. B.; CREMONEZ, P. A. *et al.* Scenarios and prospects of solid biofuel use in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 82, p. 2365-2378, 2018.

BREBU, M.; VASILE, C. Thermal degradation of lignin—a review. **Cellulose Chemistry & Technology**, 44, n. 9, p. 353, 2010.

CHEN, R.; JIN, C.; TONG, Z.; LU, J. *et al.* Optimization extraction, characterization and antioxidant activities of pectic polysaccharide from tangerine peels. **Carbohydrate Polymers**, 136, p. 187-197, 2016.

CHEN, X.; LI, Z.; ZHANG, L.; WANG, H. *et al.* Preparation of a novel lignin-based film with high solid content and its physicochemical characteristics. **Industrial crops and products**, 164, p. 113396, 2021.

CHENG, Y.; LIANG, K.; CHEN, Y.; GAO, W. *et al.* Effect of molecular structure changes during starch gelatinization on its rheological and 3D printing properties. **Food Hydrocolloids**, 137, p. 108364, 2023.

COLLARD, F.-X.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 38, p. 594-608, 2014.

CONNER, C. G.; VELEVA, A. N.; PAUNOV, V. N.; STOYANOV, S. D. *et al.* Scalable Formation of Concentrated Monodisperse Lignin Nanoparticles by Recirculation-Enhanced Flash Nanoprecipitation. **Particle & Particle Systems Characterization**, 37, n. 7, p. 2000122, 2020.

CROMBIE, H.; SCOTT, C.; REID, J. *Advances in Pectin and Pectinase Research*; Voragen, AGJ, Schols, HA, Visser, RGF, Eds. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands 2003.

CROUVISIER-URION, K.; BODART, P. R.; WINCKLER, P.; RAYA, J. *et al.* Biobased composite films from chitosan and lignin: antioxidant activity related to structure and moisture. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 4, n. 12, p. 6371-6381, 2016.

DA SILVA, S. B.; ARANTES, M. D. C.; DE ANDRADE, J. K. B.; ANDRADE, C. R. *et al.* Influence of physical and chemical compositions on the properties and energy use of lignocellulosic biomass pellets in Brazil. **Renewable Energy**, 147, p. 1870-1879, 2020.

DAI, L.; ZENG, Z.; YANG, Q.; YANG, S. *et al.* Synthesis of iron nanoparticles-based hydrochar catalyst for ex-situ catalytic microwave-assisted pyrolysis of lignocellulosic biomass to renewable phenols. **Fuel**, 279, p. 118532, 2020.

DANAEI, M.; DEGHANKHOLD, M.; ATAEI, S.; HASANZADEH DAVARANI, F. *et al.* Impact of particle size and polydispersity index on the clinical applications of lipidic nanocarrier systems. **Pharmaceutics**, 10, n. 2, p. 57, 2018.

DE ALMEIDA, D. A.; SABINO, R. M.; SOUZA, P. R.; BONAFÉ, E. G. *et al.* Pectin-capped gold nanoparticles synthesis in-situ for producing durable, cytocompatible, and superabsorbent hydrogel composites with chitosan. **International journal of biological macromolecules**, 147, p. 138-149, 2020.

DE OLIVEIRA BEGALI, D.; FERREIRA, L. F.; DE OLIVEIRA, A. C. S.; BORGES, S. V. *et al.* Effect of the incorporation of lignin microparticles on the properties of the thermoplastic starch/pectin blend obtained by extrusion. **International Journal of Biological Macromolecules**, 180, p. 262-271, 2021/06/01/ 2021.

DEGREENIA, J.; WYNNE, G. **Biofuels Annual Brazil**. <p data-pm-slice="1 1 []">United States Department of Agriculture (USDA). Brazil, p. 37. 2023.

DEMUNER, I. F.; COLODETTE, J. L.; DEMUNER, A. J.; JARDIM, C. M. Biorefinery review: Wide-reaching products through kraft lignin. **BioResources**, 14, n. 3, p. 7543-7581, 2019.

DEVI, A.; BAJAR, S.; KOUR, H.; KOTHARI, R. *et al.* Lignocellulosic biomass valorization for bioethanol production: a circular bioeconomy approach. **Bioenergy Research**, 15, n. 4, p. 1820-1841, 2022.

DEY, N.; VICKRAM, S.; THANIGAIVEL, S.; SUBBAIYA, R. *et al.* Nanomaterials for transforming barrier properties of lignocellulosic biomass towards potential applications—A review. **Fuel**, 316, p. 123444, 2022.

DONALDSON, L. A. Wood cell wall ultrastructure The key to understanding wood properties and behaviour. **Iawa Journal**, 40, n. 4, p. 645-672, Nov 2019.

DREBOT, O.; GADZALO, A.; VYSOCHANSKA, M. Aspects of forecasting calculation of investment mechanism on the use of forest resources in context leadership of border territories in Ukraine. **Annals of the Romanian Society for Cell Biology**, p. 4914-4925, 2021.

ENGEL, J. B.; GINITY, M. M.; LUCHESE, C. L.; TESSARO, I. C. *et al.* Reuse of different agroindustrial wastes: Pinhão and pecan nutshells incorporated into biocomposites using thermocompression. **Journal of Polymers and the Environment**, 28, p. 1431-1440, 2020.

EVCIL, T.; SIMSIR, H.; UCAR, S.; TEKIN, K. *et al.* Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass and effects of combined Lewis and Brønsted acid catalysts. **Fuel**, 279, p. 118458, 2020.

EZATI, P.; RHIM, J.-W. pH-responsive pectin-based multifunctional films incorporated with curcumin and sulfur nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, 230, p. 115638, 2020.

- FARHAT, W.; VENDITTI, R.; MIGNARD, N.; TAHA, M. *et al.* Polysaccharides and lignin based hydrogels with potential pharmaceutical use as a drug delivery system produced by a reactive extrusion process. **International journal of biological macromolecules**, 104, p. 564-575, 2017.
- FRANGVILLE, C.; RUTKEVIČIUS, M.; RICHTER, A. P.; VELEV, O. D. *et al.* Fabrication of environmentally biodegradable lignin nanoparticles. **ChemPhysChem**, 13, n. 18, p. 4235-4243, 2012.
- FREITAS, F. M.; CERQUEIRA, M. A.; GONÇALVES, C.; AZINHEIRO, S. *et al.* Green synthesis of lignin nano-and micro-particles: Physicochemical characterization, bioactive properties and cytotoxicity assessment. **International Journal of Biological Macromolecules**, 163, p. 1798-1809, 2020.
- GAN, D.; XING, W.; JIANG, L.; FANG, J. *et al.* Plant-inspired adhesive and tough hydrogel based on Ag-Lignin nanoparticles-triggered dynamic redox catechol chemistry. **Nature communications**, 10, n. 1, p. 1487, 2019.
- GILCA, I. A.; POPA, V. I.; CRESTINI, C. Obtaining lignin nanoparticles by sonication. **Ultrasonics Sonochemistry**, 23, p. 369-375, 2015/03/01/ 2015.
- GOMIDE, R. A. C.; DE OLIVEIRA, A. C. S.; LUVIZARO, L. B.; YOSHIDA, M. I. *et al.* Biopolymeric films based on whey protein isolate/lignin microparticles for waste recovery. **Journal of Food Process Engineering**, 44, n. 1, p. e13596, 2021.
- GONÇALVES, S. S.; ANTUNES, L. B.; SILVEIRA, M. F. A.; DE SOUZA, A. R. M. *et al.* Efeito do glicerol nas propriedades mecânicas de filmes a base de quitosana. **DESAFIOS-Revista Interdisciplinar Da Universidade Federal Do Tocantins**, 6, n. Especial, p. 110-117, 2019.
- GRABBER, J. H. How do lignin composition, structure, and cross-linking affect degradability? A review of cell wall model studies. **Crop science**, 45, n. 3, p. 820-831, 2005.
- GRAGLIA, M.; KANNA, N.; ESPOSITO, D. Lignin refinery: Towards the preparation of renewable aromatic building blocks. **ChemBioEng Reviews**, 2, n. 6, p. 377-392, 2015.
- GRAÇA, M. P. F.; RUDNITSKAYA, A.; FARIA, F. A.; EVTUGUIN, D. V. *et al.* Electrochemical impedance study of the lignin-derived conducting polymer. **Electrochimica acta**, 76, p. 69-76, 2012.
- GREGOR-SVETEC, D.; LESKOVŠEK, M.; LESKOVAR, B.; STANKOVIĆ ELESINI, U. *et al.* Analysis of PLA composite filaments reinforced with lignin and polymerised-lignin-treated NFC. **Polymers**, 13, n. 13, p. 2174, 2021.
- HALL, G. S. WOOD - CHEMISTRY, ULTRASTRUCTURE, REACTIONS - FENGEL, D, WEGENER, G. **Nature**, 310, n. 5977, p. 521-521, 1984.
- HARHOLT, J.; SUTTANGKAKUL, A.; VIBE SCHELLER, H. Biosynthesis of pectin. **Plant physiology**, 153, n. 2, p. 384-395, 2010.

HOSSEINI ABARI, A.; AMINI ROURANI, H.; GHASEMI, S. M.; KIM, H. *et al.* Investigation of antioxidant and anticancer activities of unsaturated oligo-galacturonic acids produced by pectinase of *Streptomyces hydrogenans* YAM1. **Scientific reports**, 11, n. 1, p. 8491, 2021.

HUANG, C.; DONG, H.; ZHANG, Z.; BIAN, H. *et al.* Procuring the nano-scale lignin in prehydrolyzate as ingredient to prepare cellulose nanofibril composite film with multiple functions. **Cellulose**, 27, n. 16, p. 9355-9370, 2020. Article.

HUANG, J.; HU, Z.; HU, L.; LI, G. *et al.* Pectin-based active packaging: A critical review on preparation, physical properties and novel application in food preservation. **Trends in Food Science & Technology**, 118, p. 167-178, 2021.

INDUSTRY, T. A. O. T. P. A. P. **Surface wettability of paper (angle of contact method)**. TAPPI, 2014.

IRAVANI, S.; VARMA, R. S. Greener synthesis of lignin nanoparticles and their applications. **Green Chemistry**, 22, n. 3, p. 612-636, 2020. Review.

KAI, D.; TAN, M. J.; CHEE, P. L.; CHUA, Y. K. *et al.* Towards lignin-based functional materials in a sustainable world. **Green Chemistry**, 18, n. 5, p. 1175-1200, 2016.

KIELBASA, K.; BAYAR, Ş.; VAROL, E. A.; SREŃSCEK-NAZZAL, J. *et al.* Thermochemical conversion of lignocellulosic biomass-olive pomace-into activated biocarbon for CO<sub>2</sub> adsorption. **Industrial Crops and Products**, 187, p. 115416, 2022.

LAM, P.-L.; WONG, W.-Y.; BIAN, Z.; CHUI, C.-H. *et al.* Recent advances in green nanoparticulate systems for drug delivery: efficient delivery and safety concern. **Nanomedicine**, 12, n. 4, p. 357-385, 2017.

LARA-ESPINOZA, C.; CARVAJAL-MILLÁN, E.; BALANDRÁN-QUINTANA, R.; LÓPEZ-FRANCO, Y. *et al.* Pectin and Pectin-Based Composite Materials: Beyond Food Texture. **Molecules**, 23, n. 4, Apr 2018.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in polymer science**, 39, n. 7, p. 1266-1290, 2014.

LAZARIDOU, A.; BILIADERIS, C. G. Edible films and coatings with pectin. **Pectin: Technological and physiological properties**, p. 99-123, 2020.

LEE, J. H.; PARK, S. Y.; CHOI, I.-G.; CHOI, J. W. Investigation of molecular size effect on the formation of lignin nanoparticles by nanoprecipitation. **Applied Sciences**, 10, n. 14, p. 4910, 2020.

LEE, S. C.; TRAN, T. M. T.; CHOI, J. W.; WON, K. Lignin for white natural sunscreens. **International journal of biological macromolecules**, 122, p. 549-554, 2019.

LI, H.; DENG, Y.; LIU, B.; REN, Y. *et al.* Preparation of nanocapsules via the self-assembly of kraft lignin: A totally green process with renewable resources. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 4, n. 4, p. 1946-1953, 2016.

LI, X.; SHEN, J.; WANG, B.; FENG, X. *et al.* Acetone/water cosolvent approach to lignin nanoparticles with controllable size and their applications for pickering emulsions. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 9, n. 15, p. 5470-5480, 2021.

LIAO, J. J.; ABD LATIF, N. H.; TRACHE, D.; BROSSE, N. *et al.* Current advancement on the isolation, characterization and application of lignin. **International journal of biological macromolecules**, 162, p. 985-1024, 2020.

LIEVONEN, M.; VALLE-DELGADO, J. J.; MATTINEN, M.-L.; HULT, E.-L. *et al.* A simple process for lignin nanoparticle preparation. **Green Chemistry**, 18, n. 5, p. 1416-1422, 2016.

LIN, X.; ZHOU, M.; WANG, S.; LOU, H. *et al.* Synthesis, structure, and dispersion property of a novel lignin-based polyoxyethylene ether from kraft lignin and poly (ethylene glycol). **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 2, n. 7, p. 1902-1909, 2014.

LIU, C.; LI, M. C.; CHEN, W.; HUANG, R. *et al.* Production of lignin-containing cellulose nanofibers using deep eutectic solvents for UV-absorbing polymer reinforcement. **Carbohydrate Polymers**, 246, 2020. Article.

LONG, J.; ZHANG, W.; ZHAO, M.; RUAN, C.-Q. The reduce of water vapor permeability of polysaccharide-based films in food packaging: A comprehensive review. **Carbohydrate Polymers**, 321, p. 121267, 2023/12/01/ 2023.

LUCAS, W. J.; GROOVER, A.; LICHTENBERGER, R.; FURUTA, K. *et al.* The plant vascular system: evolution, development and functions f. **Journal of integrative plant biology**, 55, n. 4, p. 294-388, 2013.

MASCARENHAS, A. R. P.; SCATOLINO, M. V.; DIAS, M. C.; MARTINS, M. A. *et al.* Association of cellulose micro/nanofibrils and silicates for cardboard coating: Technological aspects for packaging. **Industrial Crops and Products**, 188, p. 115667, 2022/11/15/ 2022.

MATSAKAS, L.; GERBER, M.; YU, L.; ROVA, U. *et al.* Preparation of low carbon impact lignin nanoparticles with controllable size by using different strategies for particles recovery. **Industrial Crops and Products**, 147, p. 112243, 2020.

MBOOWA, D. A review of the traditional pulping methods and the recent improvements in the pulping processes. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 14, n. 1, p. 1-12, 2024.

MEHRAJ, S.; SISTLA, Y. S. Optimization of process conditions for the development of pectin and glycerol based edible films: Statistical design of experiments. **Electronic Journal of Biotechnology**, 55, p. 27-39, 2022/01/01/ 2022.

MIAO, W.; TIAN, Y.; JIANG, L. Bioinspired superspreading surface: from essential mechanism to application. **Accounts of Chemical Research**, 55, n. 11, p. 1467-1479, 2022.

- MONEDERO, E.; LAPUERTA, M.; PAZO, A.; DÍAZ-ROBLES, L. *et al.* Effect of hydrothermal carbonization on the properties, devolatilization, and combustion kinetics of Chilean biomass residues. **Biomass and Bioenergy**, 130, p. 105387, 2019.
- MOREIRA, W. M.; MOREIRA, P. V. V.; DOS SANTOS, D. F.; GIMENES, M. L. *et al.* Nanogreen is the new future: the conversion of lignin and lignocellulosic wastes into nanomaterials. **Environmental Science and Pollution Research**, 30, n. 8, p. 19564-19591, Feb 2023. Review.
- MYINT, A. A.; LEE, H. W.; SEO, B.; SON, W.-S. *et al.* One pot synthesis of environmentally friendly lignin nanoparticles with compressed liquid carbon dioxide as an antisolvent. **Green Chemistry**, 18, n. 7, p. 2129-2146, 2016.
- NASEEM, A.; TABASUM, S.; ZIA, K. M.; ZUBER, M. *et al.* Lignin-derivatives based polymers, blends and composites: A review. **International journal of biological macromolecules**, 93, p. 296-313, 2016.
- NIEMINEN, K.; PAANANEN, M.; SIXTA, H. Kinetic model for carbohydrate degradation and dissolution during kraft pulping. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 53, n. 28, p. 11292-11302, 2014.
- NORGREN, M.; EDLUND, H. Lignin: Recent advances and emerging applications. **Current opinion in colloid & interface science**, 19, n. 5, p. 409-416, 2014.
- NÚÑEZ-FLORES, R.; GIMÉNEZ, B.; FERNÁNDEZ-MARTÍN, F.; LÓPEZ-CABALLERO, M. *et al.* Physical and functional characterization of active fish gelatin films incorporated with lignin. **Food Hydrocolloids**, 30, n. 1, p. 163-172, 2013.
- OGUTU, F. O.; MU, T.-H. Ultrasonic degradation of sweet potato pectin and its antioxidant activity. **Ultrasonics Sonochemistry**, 38, p. 726-734, 2017.
- OLIAEI, E.; OLSÉN, P.; LINDSTRÖM, T.; BERGLUND, L. A. Highly reinforced and degradable lignocellulose biocomposites by polymerization of new polyester oligomers. **Nature Communications**, 13, n. 1, p. 5666, 2022.
- OLIVEIRA, T. Í. S.; ZEA-REDONDO, L.; MOATES, G. K.; WELLNER, N. *et al.* Pomegranate peel pectin films as affected by montmorillonite. **Food Chemistry**, 198, p. 107-112, 2016/05/01/ 2016.
- PANAHIRAD, S.; DADPOUR, M.; PEIGHAMBARDoust, S. H.; SOLTANZADEH, M. *et al.* Applications of carboxymethyl cellulose-and pectin-based active edible coatings in preservation of fruits and vegetables: A review. **Trends in Food Science & Technology**, 110, p. 663-673, 2021.
- PARRE, E.; GEITMANN, A. Pectin and the role of the physical properties of the cell wall in pollen tube growth of *Solanum chacoense*. **Planta**, 220, p. 582-592, 2005.
- PARTHASARATHI, R.; ROMERO, R. A.; REDONDO, A.; GNANAKARAN, S. Theoretical study of the remarkably diverse linkages in lignin. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, 2, n. 20, p. 2660-2666, 2011.

POVEDA-GIRALDO, J. A.; SOLARTE-TORO, J. C.; ALZATE, C. A. C. The potential use of lignin as a platform product in biorefineries: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 138, p. 110688, 2021.

PYLYPCHUK, I. V.; KARLSSON, M.; LINDÉN, P. A.; LINDSTRÖM, M. E. *et al.* Molecular understanding of the morphology and properties of lignin nanoparticles: unravelling the potential for tailored applications. **Green Chemistry**, 2023. Article.

PYLYPCHUK, I. V.; RIAZANOVA, A.; LINDSTRÖM, M. E.; SEVASTYANOVA, O. Structural and molecular-weight-dependency in the formation of lignin nanoparticles from fractionated soft- And hardwood lignins. **Green Chemistry**, 23, n. 8, p. 3061-3072, 2021. Article.

QIAN, Y.; DENG, Y.; QIU, X.; LI, H. *et al.* Formation of uniform colloidal spheres from lignin, a renewable resource recovered from pulping spent liquor. **Green Chemistry**, 16, n. 4, p. 2156-2163, 2014.

QIAN, Y.; WANG, T.; QIU, X.; ZHAO, D. *et al.* Conductivity enhancement of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/lignosulfonate acid complexes via pickering emulsion polymerization. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 4, n. 12, p. 7193-7199, 2016.

RAGAUSKAS, A. J.; WILLIAMS, C. K.; DAVISON, B. H.; BRITOVSEK, G. *et al.* The path forward for biofuels and biomaterials. **science**, 311, n. 5760, p. 484-489, 2006.

RALPH, J. Hydroxycinnamates in lignification. **Phytochemistry Reviews**, 9, p. 65-83, 2010.

RASCÓN-CHU, A.; DÍAZ-BACA, J.; CARVAJAL-MILLÁN, E.; LÓPEZ-FRANCO, Y. *et al.* New use for an “old” polysaccharide: Pectin-based composite materials. **Handbook of Sustainable Polymers: Structure and Chemistry; Thakur, VK, Thakur, MK, Eds**, p. 72-107, 2016.

RENAULT, H.; WERCK-REICHHART, D.; WENG, J. K. Harnessing lignin evolution for biotechnological applications. **Current Opinion in Biotechnology**, 56, p. 105-111, Apr 2019.

RICHTER, A. P.; BROWN, J. S.; BHARTI, B.; WANG, A. *et al.* An environmentally benign antimicrobial nanoparticle based on a silver-infused lignin core. **Nature Nanotechnology**, 10, n. 9, p. 817+, Sep 2015.

ROY, S.; PRIYADARSHI, R.; LOPUSIEWICZ, L.; BISWAS, D. *et al.* Recent progress in pectin extraction, characterization, and pectin-based films for active food packaging applications: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, 239, Jun 2023.

ROY, S.; RHIM, J.-W. Fabrication of pectin/agar blended functional film: Effect of reinforcement of melanin nanoparticles and grapefruit seed extract. **Food Hydrocolloids**, 118, p. 106823, 2021.

ROZITE, L.; VARNA, J.; JOFFE, R.; PUPURS, A. Nonlinear behavior of PLA and lignin-based flax composites subjected to tensile loading. **Journal of thermoplastic composite materials**, 26, n. 4, p. 476-496, 2013.

SADEGHIFAR, H.; RAGAUSKAS, A. Lignin as a bioactive polymer and heavy metal absorber-an overview. **Chemosphere**, p. 136564, 2022.

SALIBA, E. D. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L. D.; PILÓ-VELOSO, D. Lignins: isolation methods and chemical characterization. **Ciência Rural**, 31, p. 917-928, 2001.

SARAVANAN, A.; YAASHIKAA, P. R.; KUMAR, P. S.; THAMARAI, P. *et al.* A comprehensive review on techno-economic analysis of biomass valorization and conversional technologies of lignocellulosic residues. **Industrial Crops and Products**, 200, Sep 2023.

SETHUPATHY, S.; MURILLO MORALES, G.; GAO, L.; WANG, H. *et al.* Lignin valorization: Status, challenges and opportunities. **Bioresource Technology**, 347, p. 126696, 2022/03/01/ 2022.

SHANKAR, S.; TANOMROD, N.; RAWDKUEN, S.; RHIM, J.-W. Preparation of pectin/silver nanoparticles composite films with UV-light barrier and properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, 92, p. 842-849, 2016/11/01/ 2016.

SMIRNOV, V. V.; GOLOVCHENKO, V. V.; VITYAZEVA, F. V.; PATOVA, O. A. *et al.* The antioxidant properties of pectin fractions isolated from vegetables using a simulated gastric fluid. **Journal of chemistry**, 2017, 2017.

SUHAG, R.; KUMAR, N.; PETKOSKA, A. T.; UPADHYAY, A. Film formation and deposition methods of edible coating on food products: A review. **Food Research International**, 136, p. 109582, 2020.

SUNDAR RAJ, A.; RUBILA, S.; JAYABALAN, R.; RANGANATHAN, T. A Review on Pectin: Chemistry due to General Properties of Pectin and its Pharmaceutical Uses. 1: 550 doi: 10.4172/scientificreports. 550 Page 2 of 4 Volume 1• Issue 12• 2012 in a chain-like configuration; this corresponds to average molecular weights from about 50,000 to 150,000 daltons. **Large differences may exist between samples and between molecules within a sample and estimates may differ between methods of measurement**, 2012.

TAVARES, L.; ITO, N.; SALVADORI, M.; DOS SANTOS, D. *et al.* PBAT/kraft lignin blend in flexible laminated food packaging: Peeling resistance and thermal degradability. **Polymer Testing**, 67, p. 169-176, 2018.

TONOLI, G. H. D.; RODRIGUES FILHO, U. P.; SAVASTANO JR, H.; BRAS, J. *et al.* Cellulose modified fibres in cement based composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, 40, n. 12, p. 2046-2053, 2009.

USMAN, I. M. T.; HO, Y.-C.; BALOO, L.; LAM, M.-K. *et al.* A comprehensive review on the advances of bioproducts from biomass towards meeting net zero carbon emissions (NZCE). **Bioresource Technology**, p. 128167, 2022.

- VALDÉS, A.; BURGOS, N.; JIMÉNEZ, A.; GARRIGÓS, M. C. Natural Pectin Polysaccharides as Edible Coatings. **Coatings**, 5, n. 4, p. 865-886, 2015.
- VAZ JÚNIOR, S.; SOARES, I. P. Análise química da biomassa-uma revisão das técnicas e aplicações. **Química Nova**, 37, p. 709-715, 2014.
- WANG, H.; GONG, X.; GONG, J. Current and future challenges of bio-based adhesives for wood composite industries. **Eco-Friendly Adhesives for Wood and Natural Fiber Composites: Characterization, Fabrication and Applications**, p. 147-164, 2021.
- WANG, X.; WANG, S.; LIU, W.; ZHANG, L. *et al.* Facile fabrication of cellulose composite films with excellent UV resistance and antibacterial activity. **Carbohydrate Polymers**, 225, 2019. Article.
- WATKINS, D.; NURUDDIN, M.; HOSUR, M.; TCHERBI-NARTEH, A. *et al.* Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. **Journal of materials research and technology**, 4, n. 1, p. 26-32, 2015.
- XIA, Q.; CHEN, C.; YAO, Y.; LI, J. *et al.* A strong, biodegradable and recyclable lignocellulosic bioplastic. **Nature Sustainability**, 4, n. 7, p. 627-635, 2021.
- XIONG, S.-J.; PANG, B.; ZHOU, S.-J.; LI, M.-K. *et al.* Economically competitive biodegradable PBAT/lignin composites: Effect of lignin methylation and compatibilizer. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 8, n. 13, p. 5338-5346, 2020.
- XU, F.; LU, Q.; LI, K.; ZHU, T.-T. *et al.* Green synthesis of magnetic mesoporous carbon from waste-lignin and its application as an efficient heterogeneous Fenton catalyst. **Journal of Cleaner Production**, 285, p. 125363, 2021.
- XU, F.; ZHANG, S.; WATERHOUSE, G. I.; ZHOU, T. *et al.* Yeast fermentation of apple and grape pomaces affects subsequent aqueous pectin extraction: Composition, structure, functional and antioxidant properties of pectins. **Food Hydrocolloids**, 133, p. 107945, 2022.
- YANG, W.; ZHANG, S.; FENG, A.; LI, Y. *et al.* Water-insoluble tea polyphenol nanoparticles as fillers and bioactive agents for pectin films to prepare active packaging for fruit preservation. **Food Hydrocolloids**, 156, p. 110364, 2024.
- YANG, Y.; XU, J.; ZHOU, J.; WANG, X. Preparation, characterization and formation mechanism of size-controlled lignin nanoparticles. **International Journal of Biological Macromolecules**, 217, p. 312-320, 2022/09/30/ 2022.
- ZHANG, C. Lignocellulosic ethanol: technology and economics. **Alcohol fuels-current technologies and future prospect**, 2019.
- ZHANG, S.; CHENG, X.; FU, Q.; LI, Y. *et al.* Pectin-nanolignin composite films with water resistance, UV resistance, and antibacterial activity. **Food Hydrocolloids**, 143, p. 108783, 2023.

ZHANG, S.; FU, Q.; LI, H.; WU, P. *et al.* A pectocellulosic bioplastic from fruit processing waste: robust, biodegradable, and recyclable. **Chemical Engineering Journal**, 463, p. 142452, 2023.

ZHANG, S.; HE, Z.; XU, F.; CHENG, Y. *et al.* Enhancing the performance of konjac glucomannan films through incorporating zein–pectin nanoparticle-stabilized oregano essential oil Pickering emulsions. **Food Hydrocolloids**, 124, p. 107222, 2022.

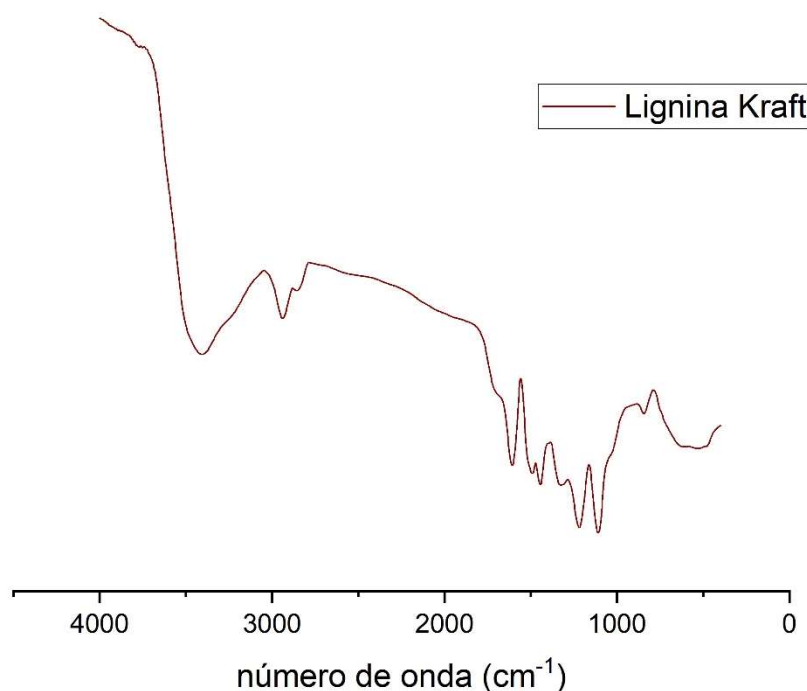
ZHANG, Y.; NAEBE, M. Lignin: A Review on Structure, Properties, and Applications as a Light-Colored UV Absorber. **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, 9, n. 4, p. 1427-1442, Feb 2021.

ZHOU, H.; CHANG, Y.; WU, X.; YANG, D. *et al.* Horseradish peroxidase modification of sulfomethylated wheat straw alkali lignin to improve its dispersion performance. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 3, n. 3, p. 518-523, 2015.

ÖSTERBERG, M.; SIPPONEN, M. H.; MATTOS, B. D.; ROJAS, O. J. Spherical lignin particles: a review on their sustainability and applications. **Green Chemistry**, 22, n. 9, p. 2712-2733, 2020.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

Figura 12 – Espectros de FTIR da lignina Kraft



Fonte: Da Autora (2025)

No espectro da lignina Kraft a banda em  $3410\text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento da ligação OH atribuída a presença de grupos hidroxila em estruturas aromáticas e alifáticas (ROY *et al.*, 2021). A banda em  $2935\text{ cm}^{-1}$  indica o estiramento da ligação C-H de grupos metila, a banda em  $1714\text{ cm}^{-1}$  indica a presença de grupos C=O aromáticos. As bandas presentes no espectro da lignina em  $1608$ ,  $1514$ ,  $1458$  e  $1425\text{ cm}^{-1}$  correspondem a vibrações do anel aromático do fenilpropano (RAI; DUTTA; MEHROTRA, 2017). A banda em  $1205\text{ cm}^{-1}$  é referente ao alongamento de ligações éter (ROY *et al.*, 2021).

Tabela 9 – Atribuições para as bandas identificadas no FTIR

Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições	Referências
3410	OH de aromáticos e alifáticos	ROY <i>et al.</i> , 2021
2935	C-H de metila	
1714	C=O de aromáticos	
1608, 1514, 1458 e 1425	Vibrações do anel aromático	RAI; DUTTA; MEHROTRA,2017
1205	-O-C-O-	ROY <i>et al.</i> , 2021

Fonte: Da autora (2025)

**TERCEIRA PARTE**

## 1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foi demonstrado que a incorporação de nanopartículas de lignina Kraft (NPLKs) em filmes de pectina pode melhorar significativamente suas propriedades funcionais. A síntese das NPLKs por precipitação com antissolvente, utilizando lignina do processo de polpação Kraft, resultou em nanopartículas esféricas com excelentes tamanhos, variando de 116 a 240 nm. A acetona utilizada pode ser recuperada por condensação, tornando a metodologia mais sustentável, de acordo com os princípios da química verde. Além disso, houve o aproveitamento de um resíduo da indústria de celulose, a lignina Kraft, o que promove o fortalecimento de uma economia circular.

Os filmes compósitos apresentaram excelente capacidade de bloqueio à radiação UV, atingindo 0% de transmitância sem comprometer a transparência dos filmes. Também apresentaram uma melhoria considerável na hidrofobicidade, com um aumento de mais de 38%. As propriedades mecânicas, especialmente o alongamento, foram significativamente aprimoradas, com um aumento de até 82% em relação aos filmes sem NPLKs. Embora outras propriedades mecânicas, como o Módulo de Young (MY) e a Resistência à Tração (RT), e as propriedades térmicas não tenham mostrado alterações expressivas, isso pode ser atribuído à baixa concentração de NPLKs utilizadas.

Este estudo sugere que a adição de NPLKs em filmes de pectina é uma abordagem promissora para o desenvolvimento de materiais com propriedades melhoradas, sem sacrificar a transparência e a flexibilidade. A potencial aplicação desses filmes em embalagens, especialmente para produtos sensíveis à radiação UV, representa uma contribuição relevante para a sustentabilidade e a valorização de resíduos industriais.