

THAYANA ZANELLI MEIRELES

**AVALIAR FRAÇÕES DE LIGNINA KRAFT EM BIOFILMES DE ACETATO DE
CELULOSE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientadora: Deusanilde de Jesus Silva

Coorientador: José Mauro de Almeida

**VIÇOSA – MINAS GERAIS
2022**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

M514a Meireles, Thayana Zanelli, 1996-
2022 Avaliar frações de lignina kraft em biofilmes de acetato de
celulose / Thayana Zanelli Meireles. – Viçosa, MG, 2022.
1 dissertação eletrônica (112 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Deusanilde de Jesus Silva.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Química, 2022.

Referências bibliográficas: f. 87-112.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.188>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Acetato de celulose - Refinação. 2. Biofilmes.
3. Plásticos degradáveis. 4. Biodegradação. I. Silva, Deusanilde
de Jesus, 1963-. II. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química. III. Título.

CDD 22. ed. 668.411

Bibliotecário(a) responsável: Alice Regina Pinto CRB6 2523

THAYANA ZANELLI MEIRELES

**AVALIAR FRAÇÕES DE LIGNINA KRAFT EM BIOFILMES DE ACETATO DE
CELULOSE**

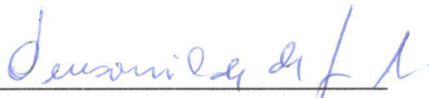
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 24 de fevereiro de 2022.

Assentimento:



Thayana Zanelli Meireles
Autora



Deusanilde de Jesus Silva
Orientadora

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por sempre guiar meu caminho.

Aos meus pais e aos meus irmãos, por sempre estarem do meu lado me apoiando. Vocês são a minha base!

Ao meu namorado, Paulo Henrique, pelo companheirismo, paciência e dedicação.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pelas oportunidades concebidas.

À Professora Deusanilde, pela orientação, confiança e conhecimentos compartilhados durante todo o período de convivência.

Ao Professor José Mauro, pela coorientação e auxílio no trabalho.

Aos membros da banca, Professores José Mauro e Reinaldo Cantarutti, pelas considerações que foram fundamentais para a conclusão desta etapa.

Aos demais professores do Programa de Pós-Graduação.

Em especial aos professores Renê Chagas, Alvaro Vianna, Marisa Alves e Reinaldo Cantarutti, por serem sempre solícitos.

Aos colegas de laboratório, Bárbara, Renan, Ana Luísa, Maurino, Walas, Ruan, Clara, Maria Teresa, Anne, Sarah, Noé, Kairon e Helder, pela amizade e por tornar o ambiente de trabalho mais leve e divertido.

Ao Ébio e demais funcionários do DEQ, por estarem sempre disponíveis para ajudar.

Ao Daniel e ao Grupo Rodhia Solvay, que tornaram possível a realização deste trabalho.

À FAPEMIG, pela bolsa de mestrado concedida.

Aos órgãos de fomento FAPEMIG, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

A todos aqueles que colaboraram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho: Muito obrigada!

RESUMO

MEIRELES, Thayana Zanelli, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2022. **Avaliar frações de lignina kraft em biofilmes de acetato de celulose.** Orientadora: Deusanilde de Jesus Silva. Coorientador: José Mauro de Almeida.

As embalagens poliméricas de base biológica têm sido utilizadas como alternativa aos polímeros à base de petróleo. No conceito de biorrefinaria, a utilização da biomassa lignocelulósica pode ser potencialmente convertida em biomateriais. A lignina vem se destacando, bem como os derivados da celulose, para atender a esse conceito. O acetato de celulose (AC) destaca-se na área de embalagem, porém requer a adição de auxiliares de processamento, como plasticizantes ou agentes de reforço. Esse trabalho teve como objetivo o fracionamento da lignina kraft por precipitação ácida sequencial do licor negro kraft de madeira dura para propor novas aplicações de valor agregado e avaliação do efeito da lignina kraft precipitada em diferentes concentrações (0,3 %; 0,6 %; 0,9 % e 1,2 %), na presença ou ausência do plasticizante glicerol, adicionados à matriz de AC. A precipitação foi realizada sequencialmente por acidificação com ácido sulfúrico 98 % em três faixas de pH (13-9, 9-6 e 6-3). As diferentes frações de lignina kraft foram caracterizadas em termos de rendimento total e por fração; teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre; espectroscopia no infravermelho (FTIR), poder calorífico, tamanho de partículas por espalhamento de luz dinâmico e por imagens em MEV. As ligninas kraft precipitadas apresentaram distribuição de tamanhos de partículas específica, em duas populações, atribuída a fragmentos de lignina isolados e agrupados, e características químicas semelhantes, em proporções diferentes. Os biofilmes desenvolvidos foram caracterizados por meio de ensaios de resistência mecânica, imagens em MEV, espessura, transmitância, permeabilidade ao vapor d'água, hidrofilicidade e biodegradabilidade. Algumas propriedades dos biofilmes de AC aumentaram com a adição do glicerol, como opacidade, permeabilidade ao vapor d'água e biodegradabilidade. A presença de lignina kraft de modo geral, melhorou as propriedades mecânicas dos biofilmes, atuando como um agente de reforço e também como plasticizante e auxiliar de plasticizante. Além disso, foram obtidos biofilmes mais hidrofóbicos e com permeabilidade ao vapor d'água e biodegradabilidade reduzidas, com superfície lisa e homogênea. Ou seja, atuou de forma oposta aos biofilmes com a presença de glicerol. Esses resultados indicaram que o uso da lignina kraft bem como sua concentração, faixa de pH de precipitação do licor negro kraft e adição do

plasticizante glicerol poderão ser utilizados como variáveis de acordo com a finalidade de aplicação.

Palavras-chave: Biorrefinaria. Material de reforço. Plasticizante. Auxiliar de plasticizante. Biodegradabilidade.

ABSTRACT

MEIRELES, Thayana Zanelli, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2022. **To evaluate kraft lignin fractions in cellulose acetate biofilms.** Adviser: Deusanilde de Jesus Silva. Co-adviser: José Mauro de Almeida.

Bio-based polymeric packaging has been used as an alternative to petroleum-based polymers. In the biorefinery concept, the use of lignocellulosic biomass can potentially be converted into biomaterials. Lignin has been standing out, as well as cellulose derivatives, to meet this concept. Cellulose acetate (CA) stands out in the packaging area, but requires the addition of processing aids, such as plasticizers or reinforcing agents. This work aimed to fractionate kraft lignin by sequential acid precipitation of kraft hardwood black liquor to propose new value-added applications and evaluate the effect of kraft lignin precipitated at different concentrations (0.3%; 0.6%; 0.9% and 1.2%, in the presence or absence of the plasticizer glycerol, added to the CA matrix. Precipitation was carried out sequentially by acidification with 98% sulfuric acid in three pH ranges (13-9, 9-6 and 6-3). The different kraft lignin fractions were characterized in terms of total yield and by fraction; carbon, hydrogen, nitrogen and sulfur contents; infrared spectroscopy (FTIR), calorific value, particle size by dynamic light scattering and by SEM imaging. The precipitated kraft lignins showed a specific particle size distribution, in two populations, attributed to isolated and grouped lignin fragments, and similar chemical characteristics, in different proportions. The developed biofilms were characterized by mechanical strength tests, SEM images, thickness, transmittance, water vapor permeability, hydrophilicity and biodegradability. Some properties of AC biofilms increased with the addition of glycerol, such as opacity, water vapor permeability and biodegradability. The presence of kraft lignin generally improved the mechanical properties of biofilms, acting as a reinforcing agent and also as a plasticizer and plasticizer aid. In addition, more hydrophobic biofilms with reduced water vapor permeability and biodegradability were obtained, with a smooth and homogeneous surface. That is, it acted in the opposite way to biofilms with the presence of glycerol. These results indicated that the use of kraft lignin as well as its concentration, pH range of precipitation of kraft black liquor and addition of the plasticizer glycerol can be used as variables according to the purpose of application.

Keywords: Biorefinery. Reinforcement material. Plasticizer. Plasticizer assistant. Biodegradability.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas

AC- Acetato de Celulose

ANOVA- Análise de Variância

ASTM- Sociedade Americana de Testes e Materiais

DESs- Solventes Eutéticos Profundos

DIC- Delineamento Inteiramente Casualizado

DLS- Espalhamento de Luz Dinâmico

E2G- Etanol de Segunda Geração

FTIR- Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

GS- Grau de Substituição

HBA-Receptores de Ligação de Hidrogênio

HBD- Doadores de Ligação de Hidrogênio

HPMC- Quitosana/Hidroxipropilmetilcelulose

ILs- Líquidos Iônicos

LCC- Complexo Lignina Carboidrato

LLC- Liquid Lignin Company

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

NCC- Nanocristais de Celulose

PBS- Succinato de Polibutileno

PCS- Poder Calorífico Superior

pH- Potencial Hidrogeniônico

PHB- Polihidroxibutirato

PLA- Ácido Polilático

PVA- Acetato de Polivinila

RMN- Ressonância Magnética Nuclear

SPI- Proteína de Soja Modificado Enzimaticamente

UR- Umidade Relativa

UV- Radiação Ultravioleta

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura espacial da celulose, hemicelulose e lignina nas paredes celulares da biomassa lignocelulósica	19
Figura 2. Representação química de uma unidade de repetição de cadeia de celulose contendo duas unidades de glicose ligados por uma ligação β -1,4 glicosídica	20
Figura 3. Representação da estrutura da hemicelulose de madeira dura	21
Figura 4. Estrutura do polímero lignina	22
Figura 5. Precursores da lignina e principal ligação entre as unidades de fenilpropano	22
Figura 6. Fluxograma do processo LignoBoost	32
Figura 7. Diagrama de blocos da obtenção das três frações de lignina kraft	47
Figura 8. Esquema da produção de biofilmes para o Grupo A, sem adição de glicerol	51
Figura 9. Rotas de produção de biofilmes para avaliação dos comportamentos plasticizante, auxiliar de plasticizante e como material de reforço das frações de lignina, para o Grupo B	52
Figura 10. Aparelhagem desenvolvida para a medição do ângulo de contato dos biofilmes (a) e demonstração da gota d'água e da lâmina com a amostra do biofilme (b).....	55
Figura 11. Ligninas kraft do processo de precipitação ácida em gradiente	60
Figura 12. Espectros FTIR das frações de lignina kraft isoladas e obtidas do licor negro kraft e precipitadas em nas três faixas de pH	62
Figura 13. Diâmetro hidrodinâmico das frações de ligninas kraft L/9; L/6 e L/3	66
Figura 14. Imagens MEV das ligninas kraft L/9 (a); L/6 (b) e L/3 (c)	67
Figura 15. Papel impresso (a) e fotografia dos biofilmes controle AC (b); e dos biofilmes do Grupo A	69
Figura 16. Papel impresso (a) e fotografia dos biofilmes controle ACG (b'); e dos biofilmes do Grupo B	69

Figura 17. Taxa de transmissão de luz UV dos biofilmes produzidos, com destaque para o comprimento de onda de 280 nm	70
Figura 18. Imagens MEV dos biofilmes produzidos	71
Figura 19. Espessura média dos biofilmes sem plasticizante (Grupo A) e plasticizados com glicerol (Grupo B), para as distintas concentrações de lignina kraft e frações de ligninas kraft precipitadas	73
Figura 20. Resistência à tração dos biofilmes sem plasticizante (Grupo A) e plasticizados com glicerol (Grupo B), para as distintas concentrações de lignina kraft e frações de ligninas kraft precipitadas.....	74
Figura 21. Módulo de elasticidade médio dos biofilmes sem plasticizante (Grupo A) e plasticizados com glicerol (Grupo B), para as distintas concentrações de lignina kraft e frações de ligninas kraft precipitadas.....	76
Figura 22. Alongamento médio dos biofilmes sem plasticizante (Grupo A) e plasticizados com glicerol (Grupo B), para as distintas concentrações de lignina kraft e frações de ligninas kraft precipitadas	78
Figura 23. Permeabilidade ao vapor d'água média dos biofilmes sem plasticizante (Grupo A) e plasticizados com glicerol (Grupo B), para as distintas concentrações de lignina kraft e frações de ligninas kraft precipitadas	79
Figura 24. Ângulo de contato médio dos biofilmes sem plasticizante (Grupo A) e plasticizados com glicerol (Grupo B), para as distintas concentrações de lignina kraft e frações de ligninas kraft precipitadas	82
Figura 25. Biodegradabilidade média dos biofilmes plasticizados com glicerol (Grupo B), para as distintas concentrações de lignina kraft e frações de ligninas kraft precipitadas	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Teor de lignina para diferentes biomassas lignocelulósicas	26
Tabela 2. Atribuições das bandas vibracionais características da estrutura da lignina kraft	34
Tabela 3. Rendimento relativo, teores de C, H e S e poder calorífico das três frações de lignina kraft.....	59
Tabela 4. Atribuições das principais bandas vibracionais para as frações de ligninas kraft precipitadas	63

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
	2.1. BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	18
	2.1.1. Composição química	18
	2.1.2. Componentes da parede celular do material fibroso	19
	2.1.2.1 Carboidratos	19
	2.1.2.2 Lignina	21
	2.2. BIORREFINARIA DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS COM FOCO NA LIGNINA	23
	2.3. FONTES DE LIGNINA	24
	2.4. PROCESSOS PARA EXTRAÇÃO DE LIGNINA.....	27
	2.4.1. Processo Sulfito	28
	2.4.2. Klason.....	28
	2.4.3. Soda	29
	2.4.4. Organosolv	29
	2.4.5. Líquidos Iônicos	29
	2.4.6. Solventes Eutéticos Profundos	30
	2.4.7. Processo Kraft	30
	2.5. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE LIGNINAS.....	32
	2.6. MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA LIGNINA	35
	2.6.1. Fragmentação ou despolimerização da lignina	36
	2.6.2. Modificação por meio da criação de novos sítios quimicamente ativos	36
	2.7. APLICAÇÕES COMERCIAIS DA LIGNINA.....	37
	2.7.1. Aplicação em polímeros.....	38
	2.7.1.1. Plasticizante ou auxiliar de plasticizante	39
	2.7.1.2. Agente de reforço.....	40
	2.7.1.3. Agente antimicrobiano.....	42
3	HIPÓTESE.....	44
4	OBJETIVOS.....	45
	4.1. OBJETIVO GERAL	45
	4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	45
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
	5.1. MATERIAIS	46
	5.2. MÉTODOS	46
	5.2.1. Extração das frações de lignina do licor negro kraft industrial.....	46
	5.2.2. Quantificação e caracterização das frações de lignina extraídas	47
	5.2.2.1. Rendimento Total.....	48

5.2.2.2. Rendimento por fração	48
5.2.2.3. Teores de C, H, N e S	48
5.2.2.4. Poder Calorífico	48
5.2.2.5. Análise em espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	49
5.2.2.6. Imagens em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	49
5.2.2.7. Determinação do diâmetro hidrodinâmico das frações de ligninas	49
5.2.3. Confecção de biofilmes de acetato de celulose	50
5.2.4. Caracterização dos biofilmes	52
5.2.4.1. Aspecto visual	52
5.2.4.2. Transmitância	53
5.2.4.3. Espessura	53
5.2.4.4. Propriedades mecânicas	53
5.2.4.5. Imagens em microscopia eletrônica de Varredura	53
5.2.4.6. Permeabilidade ao Vapor d'água (PVA)	54
5.2.4.7. Teste de hidrofiliçidade	54
5.2.4.8. Teste de biodegradabilidade	55
5.2.5. Análises estatística	56
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
6.1. CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES DE LIGNINA	58
6.1.1. Rendimentos	58
6.1.2. Aspecto Visual	59
6.1.3. Espectros vibracionais em FTIR	60
6.1.4. Teores de C, H e S	63
6.1.5. Poder Calorífico	64
6.1.6. Tamanho de partículas	65
6.1.7. Imagens das frações de lignina kraft em MEV	67
6.2. EFEITO DA ADIÇÃO DE LIGNINA NAS CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DOS BIOFILMES DE ACETATO DE CELULOSE	68
6.2.1. Aspecto Visual	68
6.2.2. Transmitância dos biofilmes	70
6.2.3. Imagens em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	71
6.2.4. Espessura	72
6.2.5. Propriedades mecânicas	74
6.2.6. Permeabilidade ao vapor d'água	79
6.2.7. Análise de hidrofiliçidade	81
6.2.8. Biodegradabilidade	83
7 CONCLUSÕES	85
8 CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	86
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

1 INTRODUÇÃO

A produção de biomassa lignocelulósica anualmente é cerca de 200 bilhões de toneladas, da qual apenas cerca de 3 % são eficientemente utilizadas e incorporadas à bioeconomia circular (BANU et al., 2021). A bioeconomia circular tem despertado a atenção nos últimos anos devido às novas políticas de vários países na valorização e sustentabilidade da biomassa como matéria-prima, além do seu reaproveitamento. Contudo, o processamento de biomassas e a integração entre a bioeconomia circular com o conceito de biorrefinaria é uma estratégia tecnológica, com diferentes tecnologias de conversão, como termoquímica e bioquímica, atraente para produção sustentável de compostos de alto valor agregado (QIN et al., 2021; UBANDO; FÉLIX; CHEN, 2020). Nesta linha se encontra, potencialmente, produtos, como biocombustíveis, produtos químicos, energia, biomateriais (GOMES; TEIXEIRA; DOMINGUES, 2021; SHAHID et al., 2021; RODIONOVA et al., 2022)

A matriz lignocelulósica, biomassa vegetal, compreende uma estrutura tridimensional amorfa com um esqueleto de celulose revestido por hemiceluloses e lignina, com composição relativa variável dependendo da espécie (SRIVASTAVA et al., 2021). Trata-se de um recurso renovável com ampla gama de matérias-primas, como gramíneas, subprodutos agrícolas, resíduos florestais e da indústria alimentícia. Consiste em uma das principais fontes renováveis de carbono que pode compensar ou substituir as matérias-primas derivadas dos recursos fósseis (RODIONOVA et al., 2022).

O principal componente estrutural das paredes celulares das plantas é a celulose, um homopolímero de cadeia longa e linear composto por unidades de glicose ligadas covalentemente por ligações glicosídicas (HALDAR; PURKAIT, 2021; MANKAR et al., 2021). As hemiceluloses são formadas por polissacarídeos heterogêneos compostos de várias hexoses (manose, galactose), pentoses (xilose, arabinose) e ácidos de açúcares (ácidos urônicos). Sua composição difere dependendo do tipo de madeira, por exemplo, em madeira dura, a hemicelulose mais representativa é a xilanas (HUANG et al. 2021). A lignina é uma biomacromolécula tridimensional aromática mais complexa, que fornece reforço estrutural e resistência ao tecido vegetal. Contém vários grupos funcionais, como os metoxílicos e os fenólicos não carboidratadas, contribuindo com 10 a 25 % da biomassa lignocelulósica (ASHOKKUMAR et al., 2022).

A celulose é matéria-prima para produção de derivados como o acetato de celulose. Também, nas diversas estruturas que o polímero celulose se apresenta como fibras, microfibrila, nanofibrila e nanocristal, estudos vêm sendo desenvolvidos com essas estruturas para a produção de compósitos com resultados satisfatórios (FIEP, 2017). Recentemente, o interesse para os derivados de celulose em aplicações de embalagens se intensificou sendo que o acetato de celulose tem potencial específico devido à sua natureza biodegradável, excelente clareza óptica, biocompatibilidade e alta tenacidade (LIU et al., 2021; SHARMA; MANDAL; GOSWAMI, 2021). Este é produzido, principalmente, através da esterificação de materiais celulósicos e tem encontrado aplicações em membranas, implantes médicos, membranas de purificação de água, separação de gases, filtros de cigarro e, atualmente, em embalagens de alimentos. No entanto, devido à sua sensibilidade à água e fragilidade, geralmente, são adicionados materiais de reforço ou plasticizantes (DEL GAUDIO et al., 2021). Geralmente, os plasticizantes são compostos não voláteis e de baixa massa molar que são incorporados a uma matriz polimérica para melhorar sua flexibilidade, distensibilidade e trabalhabilidade (VIEIRA et al., 2011).

Dentro da linha de utilização de materiais lignocelulósicos para a produção de produtos mais sustentáveis e de alto valor agregado, a lignina vem se destacando. Por ser uma macromolécula tridimensional originada de precursores compostos de um anel fenólico e uma cadeia linear de três carbonos com vários sítios ativos, o fenilpropano, vários estudos com diferentes alternativas para a sua aplicação vêm sendo realizados (BHAT et al., 2013; TANG et al., 2020; SADEGHIFAR; RAGAUSKAS, 2020; AKOND; LYNAM, 2020). Outro aspecto importante é a sua diversidade de estrutura apresentada a depender do processo de isolamento utilizado, resultando em vários tipos de lignina, como por exemplo as obtidas a partir de vários processos de polpação: kraft, soda, sulfito ácido etc. Dentre as aplicações, podem ser citadas aquelas para melhoria das propriedades em filmes plásticos como as de barreira (HULT et al., 2013; SHANKAR; REDDY; RHIM, 2015; NAIR et al., 2017; NAIR et al., 2018), as mecânicas (ABDELWAHAB et al., 2021; BHAT et al., 2013; BARTOLOME et al., 2020; MAMUN et al., 2016; ATIFI; MIAO; HAMAD, 2017; NAIR et al., 2017) e como antioxidante (LOURENÇON et al., 2021; ESPINOSA et al., 2019; SIRVIO et al., 2020; YANG et al., 2016; YANG et al., 2018). Neste estudo, a lignina será objeto de avaliação como material de reforço, plasticizante e auxiliar de plasticizante, reduzindo o consumo de matérias-primas de fonte fóssil, aumentando a resistência de filmes (NARITA; OKAHISA; YAMADA, 2019; MIAO; HAMAD, 2016; NAIR et al., 2017; NAIR et al., 2018). Dessa forma, trazendo potenciais

benefícios ambientais, como menor emissão de gases de efeito estufa, maior conservação de ecossistemas e biodiversidade com redução da quantidade de poluentes prejudiciais ao meio ambiente (SHOGREN et al., 2019).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

2.1.1. Composição química

As biomassas vegetais são compostas principalmente por fibras, células estruturais, e outros elementos celulares em menores proporções com funções específicas. A parede celular das fibras vegetais é composta por três componentes químicos principais: os carboidratos que compreendem a celulose e as hemiceluloses, e a lignina. A composição química dessas substâncias está diretamente relacionada ao tipo de solo, ao clima, à fonte vegetal, à idade e à localização ao longo da planta. Além desses componentes, as biomassas apresentam outros em menores proporções como a pectina e os extrativos (gorduras, proteínas, lipídeos, resinas, sais orgânicos e compostos fenólicos), que apresentam funções de reserva e proteção (LI; TABIL; PANIGRAHI, 2007).

A biomassa lignocelulósica pode ser classificada em resíduos de culturas (palha de arroz, palha de trigo, talo de algodão, aveia, arroz, palha de milho etc.); culturas energéticas específicas (erva-doce, capim timóteo, capim-elefante, salgueiro, choupo etc.) e biomassa florestal. As matérias-primas lignocelulósicas não são comestíveis e não possuem qualquer competição com culturas alimentares e terras aráveis (SINGH; NANDA; BERRUTI, 2020).

Klock e Andrade (2013) apresentaram a composição química básica média para folhosas, sendo, 45 ± 2 % de celulose; 30 ± 5 % de hemiceluloses; 20 ± 4 % de lignina, e 3 ± 2 % de extrativos. Considerando a madeira de coníferas, os valores médios foram 42 ± 2 % de celulose; 27 ± 2 % de hemiceluloses; 28 ± 2 % de lignina e 5 ± 3 % de extrativos. A composição percentual dos três componentes diferentes pode variar significativamente com base na fonte da matéria-prima de biomassa (MANKAR et al., 2021), em que, por exemplo, para a lignina, a madeira de conífera apresenta maior percentual quando comparada à madeira de folhosa.

Geralmente, a celulose e as hemiceluloses na biomassa representam cerca de 70 % de toda a biomassa. Uma característica interessante é que a lignina contribui para a recalcitrância da biomassa (WANG et al., 2021).

2.1.2. Componentes da parede celular do material fibroso

Os constituintes da madeira estão dispostos em uma matriz complexa e tridimensional (Figura 1). Em sua organização estrutural, a madeira confere dificuldade de acesso a esses componentes pelos reagentes químicos na etapa de polpação da madeira, necessitando de condições suficientemente drásticas de temperatura, pressão e carga de reagentes químicos para obtenção de produtos comerciais de qualidade de forma economicamente viável.

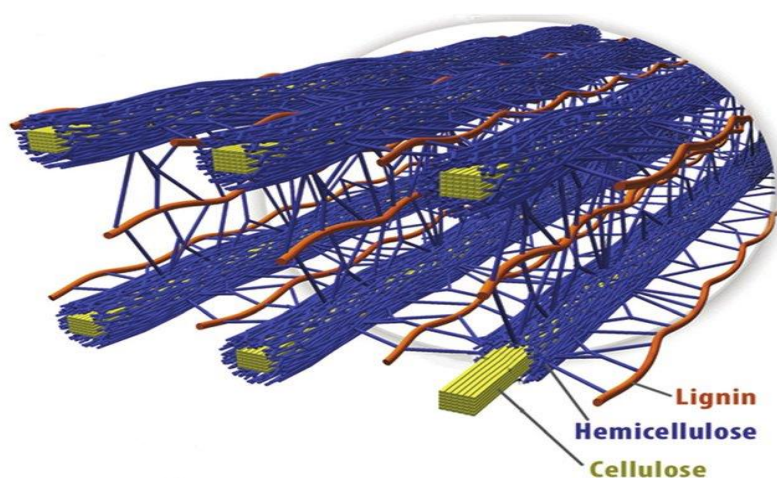


Figura 1. Estrutura espacial da celulose, hemicelulose e lignina nas paredes celulares da biomassa lignocelulósica.

Fonte: Brandt et al. (2013).

2.1.2.1 Carboidratos

A celulose é composta por açúcares de seis carbonos, a glicose, representados pela fórmula química $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde “n” é o número de monômeros de glicose presentes em uma molécula, ou grau de polimerização. A cadeia de celulose se constitui em um polímero natural hidrofílico linear formado pelas repetições do monômero de glicose (β -glicose) unidos por ligações β -1,4 glicosídicas (Figura 2), com alto grau de polimerização e orientação molecular, sendo responsável pela resistência das fibras (MOON et al., 2011; BRINCHI et al., 2013). A estrutura semicristalina, o alto grau de polimerização e a presença de uma rede de grupos hidroxila ligados inter e intramolecularmente por ligações de hidrogênio, são responsáveis pela natureza recalcitrante da biomassa lignocelulósica e confere resistência à parede celular da

planta. É o recurso renovável mais abundante e tem potencial para ser utilizado como matéria-prima para a produção de açúcar, produtos químicos, materiais multifuncionais, como hidrogéis, aerogéis, filmes, membranas, bioplásticos, na indústria farmacêutica e de cosméticos, híbridos inorgânicos e fibras artificiais usadas nas indústrias têxtil e de vestuário (OKOLIE et al., 2021).

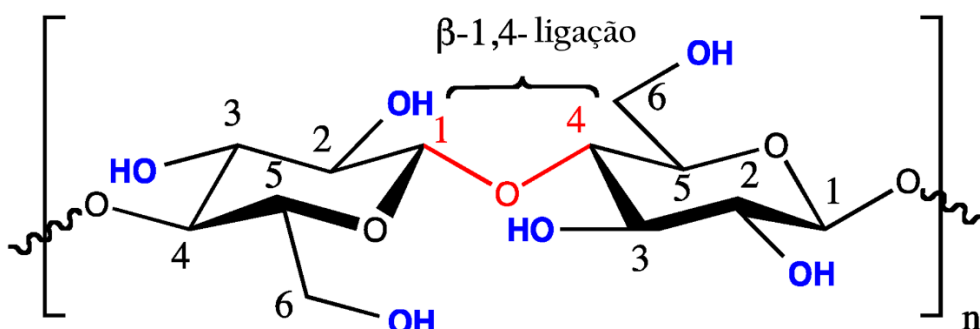


Figura 2. Representação química de uma unidade de repetição de cadeia de celulose contendo duas unidades de glicose ligados por uma ligação β -1,4 glicosídica.

Fonte: Sunasse; Hemraz (2018).

As hemiceluloses são polissacarídeos, também conhecidas como polioses, compostos por açúcares de cinco carbonos, as pentoses, como arabinose e xilose, e açúcares de seis carbonos, as hexoses, como a manose, glucose e galactose, e os ácidos urônicos, como α -D-glucurônico, ácido α -D-galacturônico e α -D-4-O-metilgalacturônico (QASEEM; SHAHEEN; WU, 2021). Possuem baixo grau de polimerização e são, predominantemente, amorfas, devido à sua natureza heterogênea e ramificações laterais. A fração hemicelulose atua como um agente de ligação entre as frações de celulose e de lignina e tem função de rigidez à matriz de biomassa em geral. Ao contrário da celulose, as hemiceluloses são mais propensas a se decomporem em unidades monoméricas devido ao baixo grau de polimerização e natureza amorfa, portanto, apresentando maior acessibilidade e reatividade quando comparada à celulose (HALDAR; PURKAIT, 2021). As hemiceluloses possuem aplicações na produção de álcool, por fermentação, e de sorbitol, por redução, que tem aplicações em cremes dentais, cosméticos, fabricação de papel, embalagens de alimentos, emulsificantes e fabricação de explosivos. São usadas também para produzir levedura alimentar, ácido fúrico, xilose e xilitol, a partir da pentose. Além disso, os xilooligossacarídeos, sendo um dos produtos de degradação das

hemiceluloses, são amplamente usados em alimentos funcionais e no campo farmacêutico (HUANG et al., 2021; LIU; LUAN; LI, 2019).

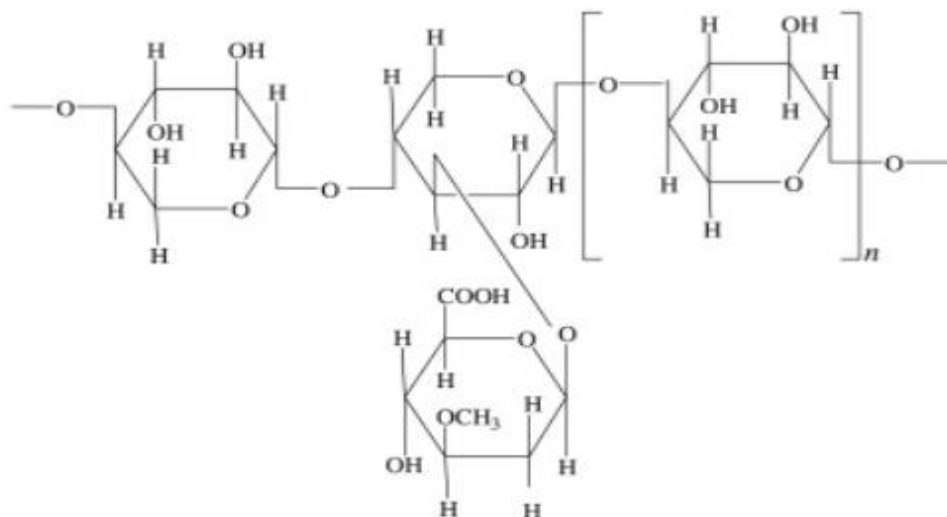


Figura 3. Representação da estrutura de uma hemicelulose de madeira dura.
Fonte: Gregory; Bolwell (1999).

2.1.2.2 Lignina

A lignina, segundo maior componente em massa na natureza e maior componente aromático natural, é uma macromolécula constituída principalmente de fenilpropanoides contendo grupos hidroxil, metoxil e outros grupos quimicamente ativos (Figura 4). É completamente amorfa e hidrofóbica e se apresenta em uma rede tridimensional interligada, com elevada massa molar (BOERJAN; RALPH; BAUCHER, 2003; CLEMONS; CAULFIELD, 2005). É a parte com menor utilização da biomassa. A lignina é uma macromolécula derivada de três precursores, álcoois *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico (Figura 5), os quais reagem entre si com liberação de hidrogênio catalisada por *via* enzimática (SANTOS et al., 2012). A depender da origem da biomassa, um determinado tipo de lignina se apresenta em maior proporção em sua estrutura. Lignina tipo *p*-cumaril (derivada do álcool *p*-cumarílico), em gramíneas; tipo guaiacil (derivada do álcool coniferílico), em coníferas, e ligninas dos tipos guaiacil e siringil (derivadas dos álcoois coniferílico e sinapílico, respectivamente), em folhosas. A principal ligação existente entre as unidades de fenilpropano

é a éter β -O-4. A presença e a quebra do maior número dessas ligações durante a etapa de polpação contribuem para a maior seletividade da etapa.

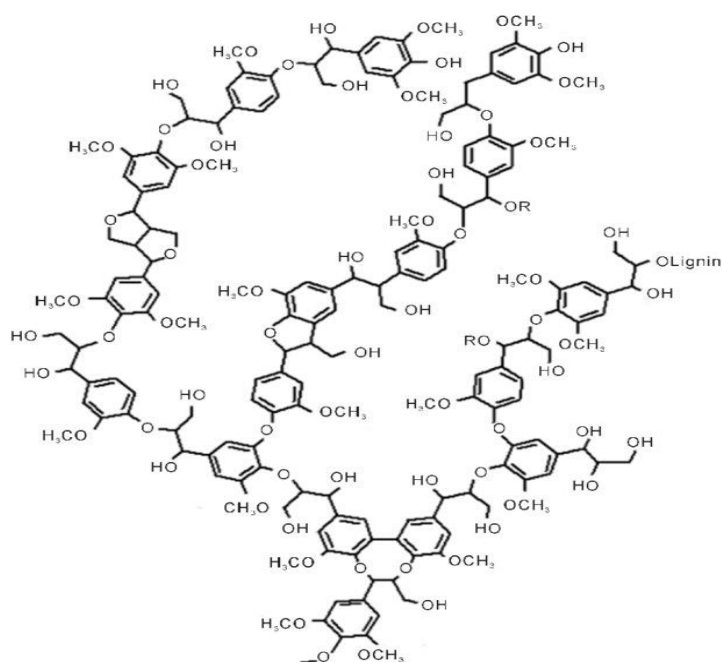


Figura 4. Estrutura do polímero lignina.
Fonte: Gadhave; Mahanwar; Gadekar (2018).

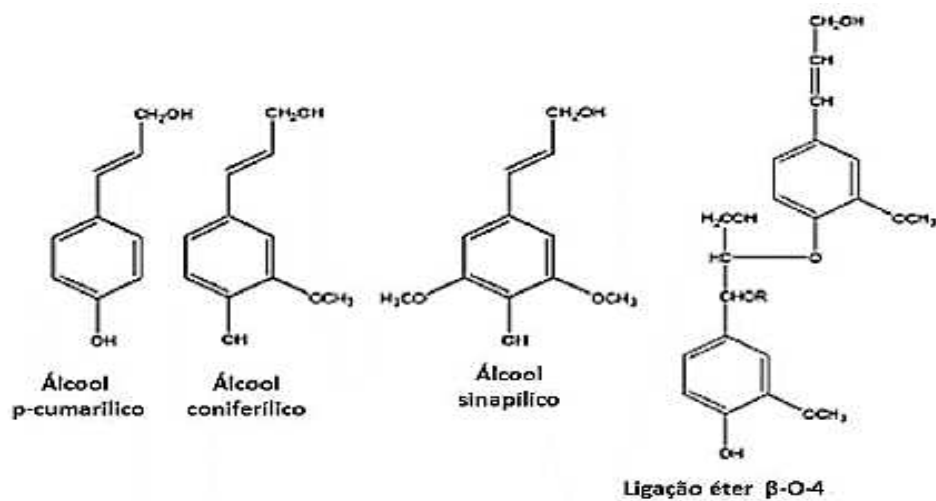


Figura 5. Álcoois precursores da lignina, à esquerda, e principal ligação entre as unidades de fenilpropano, à direita.

Fonte: Adaptado de Santos et al. (2012).

Dentre as biomacromoléculas, a lignina é heterogênea, pois suas ligações entre várias unidades e estrutura variam com a espécie da planta, tipo de planta, idade, condições de crescimento e procedimento de isolamento empregado para sua extração (SINGH; DHEPE, 2016). Dessa forma, existe a possibilidade de se obter estruturas de lignina com tamanhos e características químicas diferentes, mesmo sendo da mesma biomassa. Este fato, de certa forma, é interessante pois, além de contribuir para a sua separação em estruturas com propriedades semelhantes, apresenta um potencial de aplicação maior.

A lignina pode ser classificada como lignina nativa e lignina técnica. A lignina nativa é a estrutura original na matriz lignocelulósica, sem qualquer modificação. Enquanto, a técnica é referida à lignina extraída da biomassa ou recuperada como subproduto industrial (CHIO, SAIN, QIN, 2019), ou seja, aquela que foi submetida a algum tipo de operações físicas ou transformações químicas, como é o caso das ligninas utilizadas neste trabalho.

2.2. BIORREFINARIA DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS COM FOCO NA LIGNINA

O conceito de biorrefinaria corresponde a um processo ou a integração de processos de conversão de biomassa em vários outros produtos de maior valor agregado, incluindo energia, produtos químicos, combustíveis e biomateriais (KASSAYE; PANT; JAIN, 2017).

A biomassa lignocelulósica pode ser utilizada para produção de produtos químicos devido à sua abundância, baixo custo, distribuição uniforme e neutralidade de carbono (KASSAYE; PANT; JAIN, 2017). Também, bioplásticos podem ser produzidos a partir de biomassa lignocelulósica, que quando comparados aos plásticos de base petroquímica, são biodegradáveis. Além de complementar e substituir gradualmente os plásticos convencionais.

Os componentes da parede celular têm sido estudados como fonte de matéria-prima para obtenção de produtos de alto valor agregado. Em termos de elementos estruturais, considerando os carboidratos, as empresas estão desenvolvendo novos produtos, além da polpa branqueada comercial. Estes novos produtos compreendem estruturas de tamanho reduzido, naturalmente presentes na parede celular, como as nanofibrilas e os nanocristais de celulose, os quais dão origem à celulose nanofibrilada e à celulose nanocristalina. Para a celulose

nanofibrilada, já existem aplicações comerciais como, por exemplo, agente de reforço no papel de embalagens e como agente espessante de produtos a base de gel (JIN et al., 2021). Por outro lado, a celulose nanocristalina ainda se encontra em estudo com potencial de aplicação na indústria automobilística e de embalagens, especialmente, como material de reforço em matrizes poliméricas e para o desenvolvimento de propriedades de barreira (SOLIN et al., 2020; ZAABA; JAAFAR; ISMAIL, 2021). Considerando a composição qualitativa dos carboidratos, os açúcares que os compreendem estão sendo comercialmente utilizados para a produção de biocombustíveis, o etanol de segunda geração (E2G). Duas usinas comerciais já estão operando no Brasil, a GranBio e a Raízen (NETO; GUIMARÃES; FREIRE, 2018). Em relação à lignina, esta já vem sendo utilizada para energia na etapa de recuperação dos reagentes químicos de fábricas de celulose kraft, sendo a sua utilização como combustível um aspecto importante considerando a viabilidade econômica e ambiental do processo. Com o desenvolvimento de novas aplicações para a lignina, no conceito de biorrefinaria, parte da lignina que seria transformada em energia, está sendo direcionada à produção de ligninas específicas e, portanto, visando aplicações também específicas, e com maior valor agregado.

A biomassa requer pré-tratamentos antes do processamento para transformação em produtos mais valiosos. Esta etapa busca enfraquecer a estrutura recalcitrante da biomassa, tornando-se a celulose, as hemiceluloses e a lignina mais acessíveis para tratamentos químicos e enzimáticos posteriores. O pré-tratamento químico envolve o uso de substratos orgânicos ou inorgânicos que causam a ruptura da estrutura nos materiais lignocelulósicos. Já o pré-tratamento físico envolve incrementos de temperatura e, ou, pressão levando a uma mudança estrutural do material lignocelulósico e facilitando a desconstrução da biomassa. Ambos os processos podem ser combinados, podendo aumentar notavelmente a digestibilidade da biomassa (KAZZAZ; FATEHI, 2020).

A maior parte das biorrefinarias que operam no mundo são baseadas em açúcares (celulose e hemiceluloses) para produção bioquímica e bioenergética (BHATIA et al., 2017; FLORES-GÓMEZ et al., 2018).

2.3. FONTES DE LIGNINA

Além dos carboidratos, a lignina tem sido estudada para várias aplicações. Diferentemente da celulose e das hemiceluloses, de certa forma, estruturas de lignina com potencial para diversas aplicações já se encontram disponíveis no licor negro originadas no processo kraft de produção de polpa de celulose. Neste caso, a lignina é originalmente utilizada como fonte de energia renovável naquele processo.

A lignina nativa é considerada a estrutura original, sem modificações, e que está presente na matriz de biomassa lignocelulósica, de forma independente na natureza. A biosfera contém, aproximadamente, 1.850-2.400 bilhões de toneladas de biomassa lignocelulósica, sendo que, um quinto dessa quantidade, é representado pela lignina (FEOFILOVA; MYSYAKINA, 2016; BAJWA et al., 2019; ARAFAT et al., 2019). Na Tabela 1, são apresentadas várias biomassas com o seu respectivo teor de lignina. É notável a grande variabilidade no teor de lignina entre as diversas fontes, variando na faixa entre 12 e 35,4 %.

Tabela 1. Teor de lignina para diferentes biomassas lignocelulósicas

Matéria-prima, biomassa	Lignina (% em peso)	Referências
Palha de arroz	26,35	(PIATEK; LISOWSKI; DABROWSKA, 2021)
Bagaço de cana	20	(STRASSBERGER; TANASE; ROTHENBERG, 2014)
Bambu	25,7	(KHALIL et al., 2020)
Caule de milho	17,5	(YANG; CHING; CHUAH, 2019)
Palha de trigo	12-20	(YANG; CHING; CHUAH, 2019)
Faia	22	(TRIBOT et al., 2019)
Eucalipto	26,2	(SANTOS et al., 2012)
Carvalho	35,4	(SANTOS et al., 2012) (TRIBOT et al., 2019)
Seringueira	27,58	(TRIBOT et al., 2019)
Pinho	26,8	(TRIBOT et al., 2019) (GELLERSTEDT, 2015)
Cedro japonês	33,5	(GELLERSTEDT, 2015)
Tamarah	29	(TRIBOT et al., 2019) (GELLERSTEDT, 2015)
Sisal	11	(MAHIR et al., 2019)
Casca de amendoim	28	(KAULDHAR; YADAV, 2018)
Grãos de café	24,52	(KAULDHAR; YADAV, 2018)

Atualmente, a produção de lignina anual ultrapassa 50 milhões de toneladas, a partir de processos de obtenção de polpa de celulose e de bioetanol no mundo. Cerca de 95 % dessa lignina é queimada como combustível e apenas 5 % restantes são utilizadas em outras aplicações potenciais, como aditivos, aglutinantes, dispersantes e surfactantes (NORGREN; EDLUND, 2014; KAI et al., 2016; SUN, 2020).

Os principais grupos e empresas que operam no mercado de lignina incluem a Borregaard LignoTech, MeadWestvaco Co., Tembec Inc., Domtar Co., Domsjö Fabriker AB, Changzhou Shanfeng Chemical Industry Co. Ltd, Nippon Paper Industries Co. Ltd., UPM Kymmene Co., Asian Lignin Manufacturing Unip. Ltd., Lignol Energy Co., Green Value e Liquid Lignin Company (LLC) (MANDLEKAR et al., 2018; AGRAWAL; KAUSHIK; BISWAS, 2014). Bajwa e colaboradores destacam alguns dos desenvolvimentos relacionados à utilização de lignina em escala industrial, bem como a localização e os preços (BAJWA et al., 2019).

Na indústria de polpa kraft branqueada comercial, a polpação da madeira na forma de cavacos com reagentes de cozimento, quebra a macromolécula de lignina gerando fragmentos menores e solúveis no licor negro. Esse licor, contendo compostos orgânicos dissolvidos da madeira e compostos inorgânicos, é enviado para o sistema de recuperação, onde esse licor é concentrado e queimado, tendo sido aproveitado o seu potencial energético e recuperado parte dos reagentes necessários ao processo. Nesse processo, a lignina tem sido utilizada como combustível gerando calor na caldeira de recuperação e vapor, também utilizado, para produzir energia elétrica nos turbogeradores (WONGTANYAWAT et al., 2018).

No conceito de biorrefinaria, a lignina kraft representa um importante subproduto da indústria de polpa de celulose, devido à grande quantidade produzida anualmente e ao seu potencial para reações de modificações e aplicações em diversos segmentos industriais (LORA; GLASSER, 2002). A proposta de alternativas envolvendo a valorização da lignina é muito importante para o retorno econômico das futuras biorrefinarias lignocelulósicas (POVEDA-GIRALDO; SOLARTE-TORO; ALZATE, 2021). No Brasil já existem duas plantas para produção de lignina kraft purificada isolada do licor negro, sendo a Suzano S.A. em Limeira-SP, a pioneira, em seguida, a Indústrias Klabin S.A., em Telêmaco Borba-PR (SUZANO, 2021).

2.4. PROCESSOS PARA EXTRAÇÃO DE LIGNINA

As ligninas se diferem do processo de extração e podem ser isoladas de várias fontes vegetais. Diversos estudos buscam a separação ou isolamento da lignina como estruturas menos condensadas e com alta pureza. Esse procedimento de deslignificação, através da destruição

das ligações do complexo lignina carboidrato (LCC) para separar lignina dos carboidratos pode ser realizado por distintos métodos: como tratamentos térmicos, químicos e bioquímicos. As ligninas obtidas são classificadas em ligninas contendo enxofre e sem enxofre. O processo principal é o de polpação comercial de madeira quando se obtém a lignina kraft e os lignossulfonatos. Os principais processos são o organosolv, o soda e o klason, sendo que, nestes, a obtenção das ligninas ainda não é realizada de forma comercial, embora, sejam processos potenciais para se obter ligninas diferenciadas. A busca por metodologias mais diretas e ecologicamente corretas, fez com que surgissem outros métodos de deslignificação, incluindo tratamento com líquidos iônicos e solventes eutéticos profundos, produzindo ligninas extraídas com “solventes verdes” (SUN, 2020).

2.4.1. Processo Sulfito

O processo sulfito pode ser realizado em ambientes ácidos e de pH neutro ou alcalino. Envolve o cozimento de sais de sulfitos (SO_3^{2-}) ou bissulfatos (HSO_4^-) e uma base, de cálcio, magnésio, amônio ou sódio, atuando como contra-íons. Dependendo da mistura de produtos químicos e de sua dosagem, o pH do sistema pode variar entre 2 e 12. Possui duração de até 5 horas, em temperaturas entre 120-180 °C. Nessas condições, o processo de deslignificação sulfito leva a clivagem das ligações α -éter e β -éter da lignina, permitindo sua hidrólise e dissolução, enquanto a celulose permanece no estado sólido (GALKIN; SAMEC, 2016). As ligninas lignossulfonadas, quando comparadas às ligninas kraft, apresentam massa molar média superior, maior teor de cinzas, enxofre, carboidratos e impurezas que modificam a estrutura da lignina (LIAO et al., 2020).

2.4.2. Klason

Outro método, o Klason, utiliza ácidos minerais fortes para atingir um alto rendimento em lignina. Ocorre a clivagem das ligações éster entre hemiceluloses e macromoléculas de lignina. No entanto, geralmente acontece sob condições drásticas e, consequentemente, causam reações irreversíveis, que podem alterar significativamente a estrutura da lignina isolada (LI et al., 2015). Consiste em um método simples, de baixo custo e rápido, separando a lignina como um material insolúvel pela despolimerização/solubilização de hemiceluloses e celulose em ácido sulfúrico 72 %, seguido pela hidrólise dos polissacarídeos dissolvidos (GANESH SARATALE et al., 2021; INTAPUN et al., 2021)

2.4.3. Soda

Outro método convencional de polpação para remoção de lignina é o processo de cozimento soda, o qual consiste num tratamento hidrolítico com soluções alcalinas com hidróxido de sódio. Na deslignificação alcalina, o ânion hidróxila ataca e hidrolisa a ligação α -éter sob alta pressão a 140-170 °C, produzindo fragmentos solúveis. É amplamente utilizado para fibras não lenhosas, como plantas herbáceas, bagaço, cânhamo, palha de trigo e sisal. Devido aos baixos rendimentos de isolamento para diferentes tipos de biomassa, esse processo é realizado em diferentes temperaturas, concentração de soda e tempos de reação. Esse processo é semelhante ao processo kraft, porém, não utiliza Na_2S , obtendo-se uma deslignificação menos eficiente. Nesse caso, a lignina obtida será isenta de enxofre, o que permite estudos para a síntese de produtos essenciais, como polímeros ou substâncias de baixa massa molar (CARVAJAL; GÓMEZ; CARDONA, 2016; FIGUEIREDO et al., 2018; LAUWAERT et al., 2019; LIAO et al., 2020).

2.4.4. Organosolv

O fracionamento organosolv é um processo promissor que utiliza um solvente orgânico para dissolver a lignina das paredes das células vegetais. Consiste em um processo alternativo para a tecnologia de polpação. A excelente solubilidade da lignina resulta em pouca modificação química por meio dessa extração, quebrando, principalmente, as ligações de éter α -arílico, enquanto as ligações de éter β -arílico são clivadas em uma quantidade menor (LANCEFIELD et al., 2017; XU et al., 2020). Normalmente, a polpação organosolv é realizada a temperaturas de 100-250°C, de 30-90 minutos, com razão de licor madeira na faixa de 4:1 a 10:1 (ZHAO; CHENG; LIU, 2009; RINALDI et al., 2016). Geralmente, a lignina obtida por meio da extração organosolv, possui menor contaminação quando comparadas aos outros processos, com baixa massa molar e livre de enxofre. Além disso, solventes orgânicos não tóxicos podem ser recuperados (XU et al., 2020).

2.4.5. Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos (ILs) são reconhecidos como solventes verdes e estão sendo avaliados como uma abordagem alternativa para o fracionamento de biomassa em substituição

às substâncias orgânicas e inorgânicas convencionais. Além disso, são conhecidos como sais com ponto de fusão abaixo de 100 °C e, devido a pressão de vapor desprezível, eles se alinham com os princípios da “química verde”. São capazes de perturbar a estrutura da matriz lignocelulósica, bem como dissolver parcialmente a lignina (DAI; PATTI; SAITO, 2016; WASSERSCHIED; WELTON, 2018). Ainda, por sua ótima capacidade de destruir a estrutura cristalina da celulose e remover lignina, estão sendo considerados. São compostos principalmente de cátions (geralmente orgânicos) e ânions (orgânicos e inorgânicos) (DAI; PATTI; SAITO, 2016). São referidos como “solventes de design”, porque é possível selecionar cátion e ânions diferentes para produzir um líquido iônico específico. O interesse em ILs para utilização em lignina, surgiu pela boa solubilidade desta nesses líquidos, proporcionando oportunidades para obter um material homogêneo e, elucidação estrutural de lignina sem derivatização e fracionamento da matriz lignocelulósica. Se necessário, a matriz pode ser funcionalizada para conversão catalítica e alta estabilidade termoquímica das estruturas (ZHU et al., 2018).

2.4.6. Solventes Eutéticos Profundos

Assim como os líquidos iônicos, os solventes eutéticos profundos (DESs), são sugeridos como novos solventes de *design* ecológico, alternativos aos solventes orgânicos. Questões como, baixa biodegradabilidade, toxicidade e alto custo, restringem a implementação dos ILs, surgindo interesse nos DESs (MA et al., 2018). Essa nova geração de solventes foi introduzida na última década por Abbott e colaboradores (2003) e consiste em solventes verdes com baixo custo, alta eficiência atômica e capacidade de ajuste de suas propriedades físico-químicas, além de características técnicas e econômicas viáveis. São sintetizados no estado líquido, à temperatura ambiente, pela associação de um ou mais doadores de ligação de hidrogênio (HBD), geralmente sais de amônio quaternário e receptores de ligação de hidrogênio (HBA), como álcoois ou ácidos carboxílicos (XU et al., 2020; LIU et al., 2017).

2.4.7. Processo Kraft

Anualmente, a produção de lignina com o processo kraft, de aproximadamente 130 milhões de toneladas, é a maior entre os demais processos de produção, sendo destinadas, principalmente, à geração de energia. Isso torna a lignina kraft a forma de lignina mais usada globalmente (TRIBOT et al., 2019).

No processo kraft, a biomassa na forma de cavacos recebe um tratamento com sulfeto de sódio (Na_2S) e hidróxido de sódio (NaOH), denominado de licor branco, ou licor de cozimento, em uma faixa de temperatura de 150-170 °C. Após um período de tempo, ocorre a quebra das ligações que ligam a lignina às hemiceluloses. Quase 90 % da lignina presente na madeira se torna solúvel durante a deslignificação, formando uma mistura líquida chamada de licor negro fraco (MANDLEKAR et al., 2018; WANG; KELLEY; VENDITTI, 2016; CHIO, SAIN; QIN, 2019). A recuperação dessa lignina é feita com a adição de ácido para valores próximos a pH 5 ou inferior. No entanto, a principal aplicação atual da lignina kraft ainda é como combustível para a produção de energia na própria fábrica. O principal motivo de seu uso como combustível está relacionado ao seu elevado poder calorífico e que, no processo, a lignina é o componente da madeira que necessita ser removido para obtenção de fibras individualizadas e de polpa branqueada comercial (MANDLEKAR et al., 2018; WANG; KELLEY; VENDITTI, 2016). Vem sendo usada na produção de outras substâncias como fertilizantes, pesticidas, fibras de carbono, aglutinantes, resinas, nanocompósitos, espumas de carbono, surfactantes, adsorventes, filmes para embalagens e hidrogéis (CULEBRAS et al., 2018; SZABÓ et al., 2021; PETRIE et al., 2021; SOARES et al., 2021; FANG et al., 2021; MONTEIRO et al., 2021, RICO-GARCÍA et al., 2021), assim como, para produtos químicos, como a vanilina, aromáticos hidroxilados, quinina, aldeídos e ácidos graxos (ALMADA et al., 2021; VU et al., 2021; WALCH et al., 2021).

Para algumas fábricas de polpa celulósica, o aumento da produtividade fica limitado pela capacidade de alguns equipamentos do sistema de recuperação da unidade. Neste sentido, o processo conhecido como LignoBoost, da Innventia e Chalmers University of Technology, foi desenvolvido com o objetivo de remover parte da lignina presente no licor, tornando viável o aumento da produção sem comprometer a matriz energética da fábrica, pois, esta lignina pode ser queimada para gerar energia em outros equipamentos, e não a caldeira de recuperação. Como base nesse processo, a lignina está sendo extraída para outros fins que não o aumento da capacidade de produção de uma fábrica. Originalmente, o processo utiliza os gases de saída da chaminé do forno de cal, rico em dióxido de carbono, para acidificação do licor e remoção da lignina precipitada (Figura 6). Atualmente, grande quantidade de lignina kraft do licor negro é precipitada em escala comercial por acidificação com ácido sulfúrico e, ou, gás carbônico. O Fluxograma do processo LignoBoost é apresentado na Figura 6 (TOMANI, 2010; TEM E VERMERRIS, 2015).

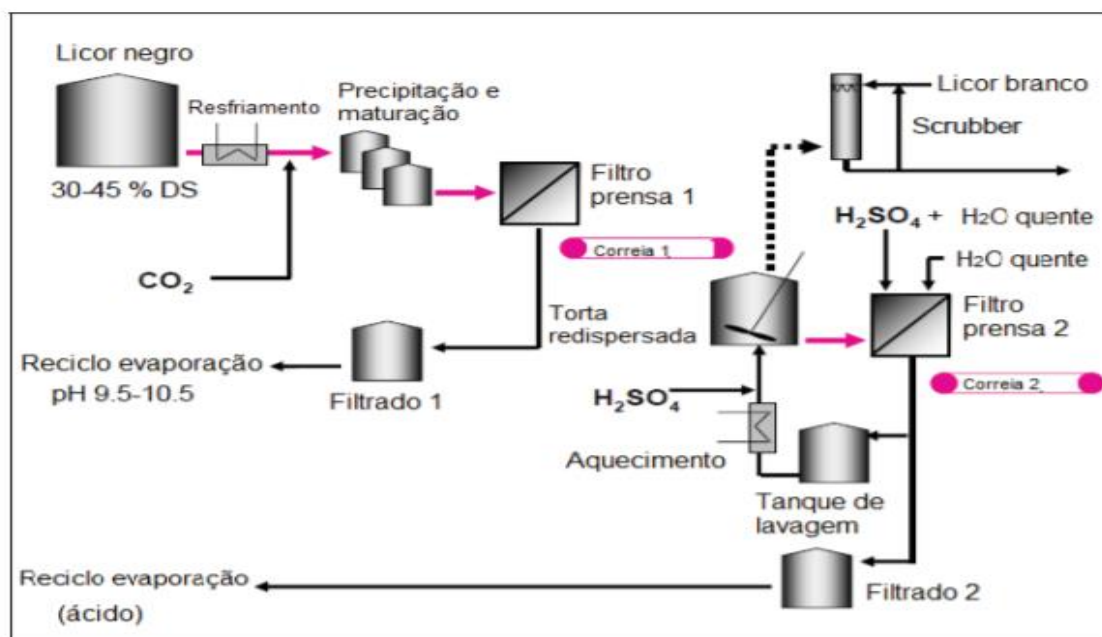


Figura 6. Fluxograma do processo LignoBoost
Fonte: Tomani (2010).

2.5. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE LIGNINAS

As ligninas técnicas apresentam estruturas complexas e a caracterização das mesmas é de extrema importância para o seu entendimento e possíveis modificações e aplicações. Sua complexidade se deve tanto às diferentes ligninas nativas provenientes de diferentes matérias-primas, quanto aos diferentes processos industriais de isolamento disponíveis. O completo entendimento das propriedades físicas e químicas ainda é um desafio devido à complexidade inerente à elevada variação natural. Algumas técnicas de química úmida foram desenvolvidas para detalhar os grupos funcionais e as proporções entre as unidades de fenil-propano dos diferentes tipos de lignina, como a oxidação em nitrobenzeno, acidólise, tioacidólise, derivatização seguida de clivagem reductiva. No entanto, esses métodos são demorados e trabalhosos, além de requererem grandes quantidades de amostras e fazerem uso de produtos químicos perigosos (FAGERSTEDT et al., 2015; NARON et al., 2017). Por outro lado, métodos analíticos avançados estão disponíveis na literatura para entender a estrutura, propriedades e composições reais das ligninas nativas e técnicas (CONSTANT et al., 2016; NARON et al., 2017; SUOTA et al., 2021). Métodos não destrutivos incluem os espectroscópicos, como microscopia UV, espectroscopia FTIR, espectroscopia Raman e

técnicas de RMN. Metodologias avançadas de RMN (2D-HSQC e ^{31}P RMN) são mais utilizadas na caracterização de frações de ligninas isoladas (SUN et al., 2020).

A espectroscopia no infravermelho médio FTIR consiste em uma técnica qualitativa confiável, relativamente fácil, e se tornou um instrumento poderoso para determinar a estrutura, bem como identificar a presença dos grupos funcionais, compostos orgânicos puros, impurezas, interações e formação de ligações dos compostos de lignina. É uma técnica muito útil para determinar diferenças entre compostos lignocelulósicos (VAZ JÚNIOR, 2020; YAN et al., 2015), além de necessitar de quantidade reduzida e de ser não destrutiva. Na Tabela 2, são apresentadas as atribuições das bandas características da estrutura da lignina kraft, extraídas das referências Lin e Dence (1992) e Sathawong; Sridach; Techato (2018).

Tabela 2. Atribuições das bandas vibracionais características da estrutura da lignina kraft

Posição (cm⁻¹)	Atribuições
3400	Vibração de Alongamento O-H
2940	Alongamento C-H em metil e grupos metileno simétrico.
2840	Alongamento C-H em metil e grupos metileno assimétrico
1720-1715	Alongamento C=O em cetonas não conjugadas, carbonilas e em grupo éster (frequentemente de origem de carboidratos).
1590-1600	Vibrações esqueléticas aromáticas mais alongamento C=O.
1515	Vibrações esqueléticas aromáticas.
1457	Deformações C-H em CH ₃ e -CH ₂ -
1420-1425	Vibrações esqueléticas aromáticas combinadas com C-H em deformações planas
1360	Estiramento C-H alifático em CH ₃
1330	Vibração do anel S (siringil) mais anel G (guaiacil) condensado
1270-1280	Vibração do anel G mais extensão C=O
1210-1215	Vibração do anel G mais extensão C=O
1100-1115	Vibração do anel S (siringil)
1030-1035	C-H aromático em deformação plana; mais álcoois secundários e extensão C=O.
910-915	C-H fora do plano; aromático
825-830	C-H fora do plano, na posição 2, 5 e 6.
635-615	Ligações C-S (carbono- enxofre)

A lignina nativa biossintetizada na natureza é quase incolor, ao contrário da lignina técnica (soda, kraft, lignossulfonato, organosolv). Durante a deslignificação, uma série de

reações e interações podem ocorrer incluindo formação de novos grupos funcionais, hidrólise catalisada, eliminação de grupos funcionais da lignina nativa e condensação de fragmentos de lignina. Além disso, o processo de extração desempenha um papel de destaque no conteúdo de grupos funcionais carboxila, hidroxila, fenólicos e sulfonato e afetam a química e a estrutura da lignina, como a introdução de grupos cromóforos (parte da molécula responsável por sua cor), que conferem a cor marrom e mudanças estruturais, além de alterar a sua massa molar. A lignina nativa sofre modificações durante o processo de polpação e tem o seu teor de grupos cromóforos aumentado, resultando na cor marrom escuro da polpa celulósica e do licor negro (NORGREN; EDLUND, 2014).

No caso de aplicação da lignina kraft para fins energéticos, uma característica é extremamente importante: o poder calorífico superior (PCS) que representa a quantidade de calor liberado na queima do combustível por determinada unidade de massa (ARAÚJO et al., 2020).

A determinação da massa molar também é de extrema importância para determinar a aplicação de cada tipo de lignina extraída. Quando as soluções de lignina são submetidas à determinação de massa molar, o maior problema é a solubilidade em solventes orgânicos. Geralmente, uma solução ideal de lignina dificilmente é obtida e a porção insolúvel necessariamente coexiste tendo que ser removida. Desse modo, a incerteza é inevitável e vem do fato de que a porção solúvel da lignina é comparativamente menor do que a insolúvel (BRUNOW; LUNDQUIST, 2010).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) somente não fornece informações químicas quantitativas e qualitativas, apenas gera um imageamento de superfícies, sendo a técnica microscópica mais utilizada na avaliação de polímeros e biomassas (VAZ JÚNIOR, 2020). Entretanto, a título de comparação entre fragmentos de lignina, pode ser útil.

2.6. MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA LIGNINA

Frequentemente, a lignina é submetida a várias modificações, para a criação de sistemas avançados com propriedades únicas e melhorar o alcance de aplicações. Existem duas estratégias de modificação principais: 1) fragmentação ou despolimerização da lignina; e 2)

modificação por meio da criação de novos sítios quimicamente ativos para aumentar a reatividade de grupos funcionais ou cumprir requisitos específicos no processamento de síntese.

2.6.1. Fragmentação ou despolimerização da lignina

A fragmentação ou despolimerização é um método importante para transformar matérias-primas da lignina, convertendo-se as moléculas em pequenos compostos destinados à aplicações específicas, como combustíveis e produtos químicos. Dentre os métodos estudados, destacam-se a pirólise (JIANG et al., 2018; KIM et al., 2018), a oxidação (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014; FIGUEIREDO et al., 2018; GOMES; RODRIGUES, 2020), a hidrogenólise (FIGUEIREDO et al., 2018; PANDEY; KIM, 2011), a hidrólise (ISLAM et al., 2018; COCERO et al., 2018) e a gaseificação (KANG et al., 2013; GUO et al., 2010).

2.6.2. Modificação por meio da criação de novos sítios quimicamente ativos

A lignina é composta de grupos funcionais (hidroxilas, metoxilas, carbonilas e carboxilas) que podem ser modificados para aplicações específicas, aumentando-se o valor agregado deste material. Essas modificações são realizadas por meio da síntese de novas estruturas, aumentando a reatividade dos grupos hidroxila ou alterando a natureza dos sítios quimicamente ativos. Desse modo, a processabilidade da lignina é melhorada, aumenta a solubilidade em solventes orgânicos e a reatividade química. As modificações químicas para introduzir novos sítios químicos na estrutura da lignina são: a hidroxialquilação (YANG et al., 2015; LEE; CHOI; KIM, 2021), a aminação (JIAO et al., 2019; ZHANG et al., 2018; NIKAFSHAR; FANG; NEJAD, 2020; SUOTA et al., 2021), a nitração (SUOTA et al., 2021; LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014; LI et al., 2020), a sulfometilação (ERAGUI KAZZAZ; FEIZI; FATEHI, 2019; HE, FATEHI, 2015) e a sulfonação (ARO; FATEHI, 2017; OUYANG et al., 2009; GAO; ALKHALIFA; FATEHI, 2021).

Várias reações têm sido estudadas para modificações nos grupos hidroxila, podendo levar à formação de derivados poliol da lignina. As reações para funcionalizar a lignina com diferentes grupos funcionais incluem reações de alquilação/desalquilação (ERAGUI KAZZAZ; FEIZI; FATEHI, 2019; JIANG et al., 2022), de esterificação (MATSUSHITA, 2015;

LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014), de eterificação (LEE; CHOI; KIM, 2021; SUOTA et al., 2021; LIAO et al., 2020), de fenolação (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014; JIANG et al., 2018) e de uretanização (MAHMOOD et al., 2016).

2.7. APLICAÇÕES COMERCIAIS DA LIGNINA

Conforme mencionado anteriormente, a lignina é amplamente disponível como um subproduto principal de várias indústrias de celulose sendo utilizada majoritariamente para geração de energia. É considerada um recurso renovável aromático vital, com alta abundância, baixa massa (considerando os seus fragmentos em relação à macromolécula), com natureza antioxidante, antimicrobiana, biodegradável e com potencial para ser utilizada como material de reforço, tornando-se um material em potencial perfeito para o desenvolvimento de biocompósitos em matriz polimérica (MAMUN et al., 2016). Portanto, o desenvolvimento de tecnologias e metodologias que promovam a valorização e a utilização eficiente dessa biomacromolécula torna-se um aspecto essencial para os processos que utilizam matéria-prima de fonte renovável, especialmente seguindo o conceito de biorrefinaria (POVEDA-GIRALDO; SOLARTE-TORO; ALZATE, 2021).

A lignina é uma fonte atraente para a obtenção de produtos valiosos e ecológicos, para uma variedade de aplicações. Tal molécula/estrutura foi utilizada em sistemas de distribuição de drogas (FARHAT et al., 2017; FIGUEIREDO et al., 2017), aplicações biomédicas (LIU et al., 2020), produtos farmacêuticos (GIL-CHÁVEZ et al., 2021; PENG et al., 2020); materiais eletroquimicamente (ZHU et al., 2020), biocompósitos para impressão 3D (TANASE-OPEDAL et al., 2019; VAIDYA et al., 2019), flocculantes para tratamento de águas residuais (ALDAJANI et al., 2021; CHEN et al., 2020; GREINDA et al., 2020; GANGULY et al., 2020), transportadores de liberação lenta e materiais de revestimento para fertilizantes (CHEN et al., 2020; RIBEIRO et al., 2020), produtos químicos aromáticos (ZHANG; WANG, 2020), adesivos à prova de água e de detecção para pele (WANG et al., 2021), nanocompósitos (YANG et al., 2020), emulsificante (YAQOOB et al., 2021), filmes (CHEN et al., 2021), aditivos para cimento (AKOND; LYNAM, 2020), como um componente de fluidos de perfuração para poços de petróleo subaquáticos (ORELLA et al., 2019).

A lignina pode ser usada como agentes de dispersão de corantes e agentes de curtimento na indústria de couro, pois, são agentes usados para dispersar as partículas do corante uniformemente na água, o que torna o tingimento mais uniforme ao reagir com grupos ativos do colágeno. Esse recurso também melhora a maciez do grão do couro e reduz o uso de agentes de curtimento ao cromo. No campo de combustíveis fósseis, produtos modificados de lignina têm sido aplicados com sucesso como agentes redutores e agentes de perda de fluido. Na indústria de carvão, pode reduzir a viscosidade da mistura carvão-água, proporcionando boa liquidez como dispersante da pasta, melhorando a eficiência da combustão. No setor de materiais de construção, é usada como redutor de água do concreto e agente de trituração do cimento. Ao aumentar a resistência do concreto, a lignina pode retardar a pega do concreto e melhorar as suas propriedades de retenção de água nas reações de hidratação, o que pode aumentar sua capacidade de atender aos requisitos de construção. Na agricultura, pode ser aplicada como drogas de liberação controlada, fertilizantes e condicionadores de solo. Por meio da carga efetiva de moléculas de pesticidas e do controle de sua liberação, a taxa de utilização de pesticidas pode aumentar. Os fertilizantes à base de lignina têm três propriedades principais: dissolução lenta, liberação controlada e não volatilidade (HUANG; FU; GAN, 2019). No campo da medicina, agentes anticâncer, inibidores de vírus e agentes anti-inflamatórios (HUANG; FU; GAN, 2019; TAKAHASHI et al., 2018).

Novas estratégias de conversão de lignina têm um enorme potencial para atender a economia verde para o consumo sustentável. Por ser uma macromolécula aromática abundante e promissora, pode ser utilizada como substituta de matérias-primas tóxicas para a fabricação de aerogéis. Além de funcionar como materiais de reforço em matrizes de polímeros termoplásticos e termofixos, apresentar potencial para produção de nanofibras de carbono compostas à base de lignina como um material de engenharia único e como matéria-prima alternativa sustentável em espumas poliméricas comuns (FARUK; SAIN, 2016).

2.7.1. Aplicação em polímeros

A heterogeneidade e o alto grau de polimerização da lignina fazem dela uma fonte ou precursora para a biossíntese de outros polímeros. Consiste em um composto promissor na indústria termoplástica, reduzindo custos e minimizando o consumo de recursos não renováveis para a fabricação de termoplásticos sintéticos. Dentre as metodologias de polimerização utilizadas para a fabricação de polímeros à base de lignina, as principais são: a polimerização

com transferência de cadeia por adição-fragmentação reversível; polimerização via radicalar mediada por metal; polimerização de transferência de cadeia catalisada por cobalto, e polimerização por abertura de anel (POVEDA-GIRALDO; SOLARTE-TORO; ALZATE, 2021).

Sistemas termoplásticos baseados em lignina com propriedades mecânicas prontamente ajustáveis são altamente desejáveis para o fornecimento de novos plásticos de engenharia, compósitos, materiais de amortecimento, espumas semirrígidas, membranas ou termoplásticos reforçados com fibra natural (DORRSTEIN et al., 2018).

A busca pela incorporação de lignina, como um componente principal ou aditivo, em bioplásticos atraiu a atenção devido à sua ampla disponibilidade, biodegradabilidade, forte capacidade de reforço mecânico, renovabilidade, diversas modificações baseadas em sua estrutura química, além de possuir boa estabilidade térmica. Pode ser usada na forma bruta ou modificada quimicamente (MARIANA et al., 2021). A lignina foi incorporada ao amido (ZHANG et al., 2020; WU et al., 2020; BEGALI et al., 2021), proteínas de soja e peixe (PRADYAWONG et al., 2019; ZADEH; O'KEEFE; KIM, 2018), acetato de celulose (DE MELO et al., 2018; HASSAN et al., 2019), derivados de celulose (EWULONU et al., 2019; HUANG et al., 2018), gelatina (MEHTA; KUMAR, 2019), ácido polilático (WANG et al., 2015; KUMAR et al., 2019) e polihidroxibutirato (KAI et al., 2019; KUMAR et al., 2021). Geralmente ajuda a reduzir a sensibilidade à água, possui melhor estabilidade térmica, resistência à radiação UV e melhora a rigidez, atua como antioxidante, reforçador ou aglutinante, melhorando as propriedades dos biopolímeros para aplicações industriais, como sensores e embalagens funcionais (BASS; EPPS, 2021; XIA et al., 2021).

2.7.1.1. Plasticizante ou auxiliar de plasticizante

A lignina tem sido usada como plasticizante ou auxiliar de plasticizante. Os autores Narita, Okahisa e Yamada (2019) estudaram o efeito plasticizante da lignina sobre a laca oriental (urushi), como materiais verdes. Foram preparados filmes com a lignina com 12 % de grupo metoxila e 7,4 % de água e laca. Para a preparação dos filmes de lignina/urushi, a lignina em pó foi usada a 10 % em massa base urushi e a solução foi agitada com agitador magnético. No estudo, foi observado que a lignina atuou como plasticizante, pois o módulo de elasticidade dos filmes de laca com lignina nanodispersa foi 8 % menor do que os filmes de laca somente.

Miranda et al. (2015), com o objetivo de desenvolver misturas degradáveis a partir de aditivos naturais, avaliaram as propriedades térmicas, mecânicas e de barreira de filmes termoplásticos flexíveis de amido de milho utilizando glicerol, lignina isolada de piaçava como plasticizantes e nanocristais de celulose (NCC), isolados de fibra de gravata, como material de reforço. Os fragmentos de fibra de piaçava foram tratados por 2 horas em solução alcalina a 5 % a 80°C. A solução com o licor de lignina foi precipitada com ácido sulfúrico concentrado. Em seguida, centrifugado, lavado com água destilada e seco em forno a 50°C. Os filmes foram preparados misturando 10 g de amido de milho, 3 g de glicerol e 2 g de lignina (20 % base amido), em uma suspensão contendo 185 mL de água destilada. Os distintos bionanocompósitos de amido de milho plasticizados com glicerol e lignina, variando-se os teores de NCC de 0, 0,5, 1, 2 e 3 % em massa. As amostras foram aquecidas a 80°C e secas a 40°C por 24 horas. Os autores observaram que a presença de lignina aumentou, efetivamente, a tensão máxima e o módulo de elasticidade em cerca de 265 %, quando comparado ao filme contendo apenas glicerol, bem como uma melhora nas propriedades de barreira e na estabilidade térmica do material. Contudo, à incorporação de lignina em polímeros naturais, geralmente reduzem a sensibilidade à água, enquanto melhora suas propriedades mecânicas. Ou seja, atuam como plasticizantes com melhor flexibilidade quando incorporados ao amido (BAUMBERGER et al., 1997), ao glúten (DUVAL; MOLINA-BOISSEAU; CHIRAT, 2013), à policaprolactona (PUCCIARIELLO et al., 2010) ou ao poli (hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (LEMES et al., 2010).

A lignina sulfonada, separada na etapa de polpação da madeira no processo kraft, pode ter a capacidade de servir como um plasticizante de cimento para reduzir a água necessária para a trabalhabilidade, aumentando-se à compressão da pasta do cimento endurecido resultante. Akond e Lynam (2020), avaliaram o efeito da adição da lignina extraída do bagaço da cana-de-açúcar e da palha de café usando solventes eutéticos na trabalhabilidade do cimento e na subsequente resistência à compressão e porosidade. Os autores verificaram que as ligninas extraídas se mostraram eficientes como plasticizantes, pois aumentaram a trabalhabilidade da pasta de cimento, quando utilizadas 0,3 % em peso.

2.7.1.2. Agente de reforço

A lignina também tem sido usada como enchimento, ou agente de reforço, em alguns materiais compósitos (THIELEMANS et al., 2001; SPIRIDON; TEACA; BODIRLAU, 2011). A valorização da lignina como material de reforço em biopolímeros é um campo de pesquisa

relativamente novo e emergente. Extensas gamas de polímeros reforçados com lignina foram classificadas e investigadas. Diversos estudos conduziram a incorporação da lignina em biopolímeros, como amido, derivados de celulose, quitosana, Ácido Polilático (PLA), Polihidroxibutirato (PHB), Acetato de Polivinila (PVA) (CHEN et al., 2018; KAI et al., 2016; YANG et al., 2020). Sahoo e colaboradores (2011), confeccionaram compósitos de succinato de polibutileno (PBS) com a incorporação de material natural à base de lignina, usando um processo de mistura por fusão. No estudo, confirmaram o efeito de reforço da lignina com a incorporação de até 65 %, em massa, de lignina na matriz de PBS. Zadeh e colaboradores (2018) investigaram o uso da lignina em filme de embalagem biopolimérica sustentável. Diferentes concentrações de lignina foram adicionadas ao filme biopolimérico isolado de proteína de soja modificado enzimaticamente (SPI) com o intuito de melhorar as propriedades físicas e funcionais. Observaram-se que a adição da lignina melhorou a resistência à tração e a estabilidade térmica dos filmes, quando comparados ao filme controle (sem lignina). Além disso, a permeabilidade ao vapor de água dos filmes contendo lignina diminuiu em 50 %, devido ao papel de enchimento na matriz desse composto. Zhang et al. (2021) prepararam resina epóxi à base de lignina carboxilada, como um co-endurecedor, com anidrido succínico, como agente de cura. A lignina foi extraída da madeira de choupo pelo processo organosolv com o objetivo de atingir massa molar inferior e melhor solubilidade em solventes orgânicos. A reação de carboxilação da lignina foi em excesso de anidrido succínico. As propriedades mecânicas da resina epóxi pura (sem lignina) e das resinas epóxi à base de lignina, com dois processos de preparação, foram comparadas. Os resultados mostraram que o alongamento na ruptura aumentou de 2,2 para 5,7 % e a resistência à flexão aumentou de 23,3 para 101 MPa, com adição de até 20 % em massa de lignina, base seca. O maior aumento na resistência à tração foi obtido para a resina à base de lignina com um teor de lignina de 10 % em massa, base seca. Anugwom et. al. (2019) examinaram o uso da lignina e lignina modificada como substitutas de aditivos base óleo em biocompósitos. Esses foram produzidos a partir de ácido polilático (PLA) e madeira. A lignina utilizada foi recuperada dos resíduos de construção de demolição por extração com solvente eutético e a parte da lignina recuperada foi modificada por esterificação com anidrido maleico. Os resultados mostraram que a lignina atua mais como um agente de acoplamento do que como lubrificante. Os melhores resultados de resistência à tração alcançados nesse estudo foram de 7,68 e 7,71 MPa para materiais que incluíam agente de acoplamento comercial e lignina esterificada, respectivamente, portanto, semelhantes. Thielemans e Wool (2005) apresentaram que nos compósitos termofixos insaturados, a lignina

kraft butirada incorporada desempenhou função de reforço e plastizante e influenciou, de forma positiva, na cinética de cura da resina polimerizante.

A lignina pode ter diferentes quantidades de grupos funcionais, fenólicos, hidroxila, carboxila e sulfonato, e propriedades físicas, variando em relação à fonte e ao processo de extração. Geralmente, apresenta temperatura de transição vítrea mais alta, estando entre 90 e 180 °C, quando comparada a maioria dos polímeros termoplásticos, além de ser antimicrobiana, resistente ao ataque químico e biológico, pode absorver radiação ultravioleta e tem propriedades retardadoras de fogo. Outros aspectos úteis incluem sua característica hidrofóbica, bom comportamento reológico e viscoelástico (DONG et al., 2011; KAI et al., 2016; LI; MCDONALD, 2014; PARIT et al., 2018; WANG et al., 2018; MANDLEKAR et al., 2017; DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011).

2.7.1.3. Agente antimicrobiano

Até o momento, dezenas de efeitos benéficos para a saúde humana foram relatados para a lignina. As ligninas de várias fontes foram evidenciadas com capacidades antioxidantes, antivirais, anticoagulantes e antimicrobianas. A lignina como agente antimicrobiano está sendo usada em materiais médicos, embalagens de alimentos, medicamentos, uso em tratamento de água e têxtil (SOLIHAT et al., 2021). A capacidade antimicrobiana da lignina se correlaciona com os grupos fenólicos (KLEIN et al., 2019).

Em um estudo de Yang et al. (2018), resíduo de lignina derivado de um processo de produção de etanol da biomassa de *Arundo donax* L., durante o pré-tratamento de explosão a vapor, foi usado como agente antimicrobiano. A lignina obtida foi eficaz na supressão das cepas de *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* e *Staphylococcus epidermidis*. Suas descobertas mostraram que as nanopartículas de lignina preparadas podem ser usadas em curativos, já que os microrganismos estudados infectam principalmente feridas. Além do uso em embalagens de alimentos e liberação de medicamentos.

Em um estudo publicado em 2019, compostos de quitosana/hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) com proporção variável de até 30 % de ligninas Kraft (isoladas de licor negro e purificadas por extração com solvente) foram preparadas e testadas contra bactérias deterioradoras que crescem em baixas temperaturas. Os resultados revelaram a atividade contra

B. thermosphacta e *P. fluorescens* para amostras com 30 % de lignina. Em filmes de HPMC/lignina/quitosana, a adição de 5 % exibiu atividade contra *B. thermosphacta* e *P. fluorescens* (ALZAGAMEEM et al., 2019).

Vários estudos usaram a lignina kraft para desinfecção de várias bactérias. Por exemplo, em um estudo de Yang et al. (2016), os autores verificaram que a lignina kraft tem potencial antimicrobiano contra *Erwinia carotovora* e *Xanthomonas vesicatoria*, mas não mostrou efeitos antibacterianos contra *Pseudomonas syringae* e *Bacillus polymyxa*. Posteriormente, os estudos se concentraram nos efeitos antimicrobianos da lignina contra microrganismos patogênicos como *Escherichia coli* (MARULASIDDESHWARA et al., 2017) e *Listeria monocytogenes* (GUO et al., 2018) com atividades antimicrobianas significativas.

3 HIPÓTESE

A lignina kraft pode alterar positivamente ou favorecer as características desejáveis em biofilmes de acetato de celulose, atuando como material de reforço, plasticizante ou auxiliar de plasticizante.

4 OBJETIVOS

4.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho é avaliar frações de lignina kraft como plasticizantes, auxiliar de plasticizantes e material de reforço em matrizes de acetato de celulose.

4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos propostos para este trabalho foram:

- Obter frações de lignina kraft por precipitação e quantificar as frações;
- Avaliar as propriedades físico-mecânicas e de barreira dos biofilmes;
- Avaliar a hidrofobicidade e da biodegradabilidade dos biofilmes.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. MATERIAIS

Três frações de lignina provenientes de amostra de licor negro kraft do sistema de recuperação de fábrica de polpa branqueada de eucalipto, foram utilizadas neste trabalho. Acetato de celulose (GS = 2,5; MM = 2.024.000 g.mol⁻¹), cedida pelo Grupo Rhodia Solvay, foi utilizado na confecção dos biofilmes. Glicerina P.A. (Proquímios), 99,5 %, foi usada como plasticizante na confecção dos biofilmes. Acetona P.A. (Alphatec), 99,5 %, foi usada como solvente no preparo dos biofilmes de acetato de celulose. Hidróxido de amônio 28-30 % (Sigma-Aldrich), foi utilizado na preparação de amostras de lignina para determinação do diâmetro hidrodinâmico. Ácido sulfúrico P.A. (CRQ Química), 98 %, foi usado na preparação das soluções para uso na etapa de precipitação das frações da lignina. Água destilada foi utilizada em todos os procedimentos necessários do trabalho. Quando for diferente, será especificado.

5.2. MÉTODOS

5.2.1. Extração das frações de lignina do licor negro kraft industrial

Sucessivas etapas de precipitação, maturação, centrifugação e lavagens, foram realizadas para obtenção de três frações de lignina, L/9, L/6 e L/3, nas faixas de pH 13-9; 9-6, e 6-3, respectivamente, a partir de amostra de licor negro kraft 69 % de sólidos, conforme esquema mostrado na Figura 7 (procedimento adaptado de Takahashi et al., 2018). Antes de ocorrer a precipitação, o licor negro kraft foi diluído em água destilada até que atingisse um teor de 40 % de sólidos. Em um béquer com capacidade para 2L, contendo 800 g de amostra de licor negro com teor de sólidos 40 % (m/m), solução de ácido sulfúrico 4 mol.L⁻¹ foi gotejada com o auxílio de uma bureta sob agitação constante, à temperatura 60°C (LUCADEMA Modelo 01/09- 450 Wats), até que o licor, inicialmente com valor de pH ~13,0 (pH Meter INSTRUTHERM PH-1900), atingisse valor final de pH ~9,0. Depois de 10 min de maturação, foi realizada centrifugação a 3500 rpm (Centrífuga Excelsa FANEM) por 10 minutos para separação do precipitado e do sobrenadante. O precipitado foi lavado com água acidificada (H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹

¹), seguida de água destilada para purificação. As lavagens foram realizadas por centrifugação (3.500 rpm, 10 min), sendo o decantado a fração de lignina precipitada. O precipitado foi seco em estufa $105 \pm 3^\circ\text{C}$, triturado com o auxílio de grau de porcelana e classificado em peneira 200 mesh. A fração de lignina foi acondicionada em fracos de vidro para posterior caracterização e uso na confecção de biofilmes (fração de lignina L/9). Os sobrenadantes das lavagens foram descartados. Por outro lado, o sobrenadante da primeira etapa de centrifugação sofreu nova precipitação até valor de pH $\sim 6,0$ e maturação por 10 min. O precipitado foi tratado da mesma forma que o anterior para se obter a fração de lignina L/6. O sobrenadante desta etapa teve o mesmo tratamento até alcançar valor de pH 3, correspondendo a lignina L/3.

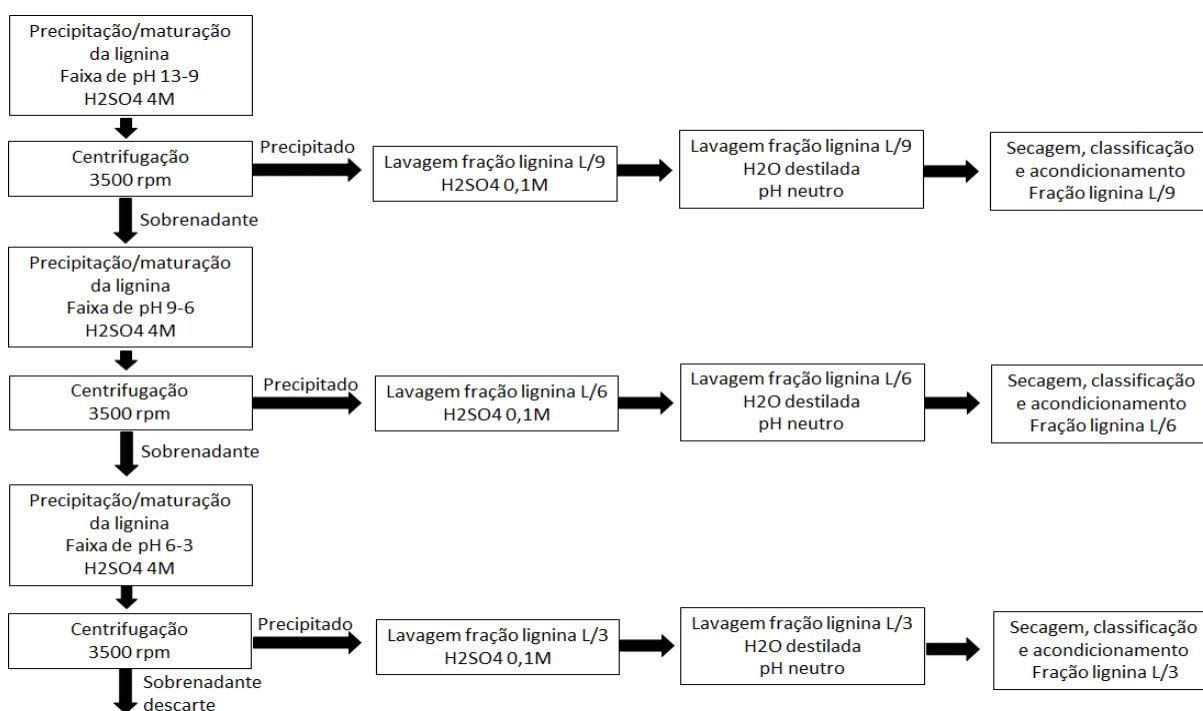


Figura 7. Diagrama de blocos da obtenção das três frações de lignina kraft.
Fonte: Produzido pela autora

5.2.2. Quantificação e caracterização das frações de lignina extraídas

As frações de lignina foram avaliadas na forma seca, para rendimento e análise em espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e na forma de suspensão em $\text{pH } 7 \pm 0,5$, para tamanho de partículas e análise elementar. Inicialmente, suspensão das frações de lignina 1 % (m/v) em água foram preparadas sob agitação por 30 min à temperatura de 60°C . Essas amostras foram resfriadas e realizadas as análises.

5.2.2.1. *Rendimento Total*

O rendimento total das extrações foi determinado a partir da relação percentual da massa total, todas as massas consideradas foram base seca, obtida pelo somatório das três frações e a massa de partida presente no licor negro, conforme a Equação 1.

$$\text{Rendimento Total} = \frac{\text{Massa total obtida (g)} \times 100}{\text{Massa de partida (g)}} \quad (1)$$

5.2.2.2. *Rendimento por fração*

O rendimento percentual de cada fração foi determinado computando a massa de cada fração, tendo como base o total de lignina obtido nas três frações.

5.2.2.3. *Teores de C, H, N e S*

A determinação dos teores de C, H e N foi realizada em analisador elementar, modelo Perkin Elmer-CHN modelo 2400, utilizando metodologia sugerida para o equipamento. As amostras foram transferidas, individualmente, para pequenos tubos de vidro e acondicionadas em dessecador. Após a estabilização, as amostras foram submetidas à análise. Para a determinação do elemento enxofre, as amostras foram submetidas a decomposição por via úmida com ácido nítrico concentrado; e, em seguida, foram diluídas em 100 vezes com água ultrapura; após a diluição, as amostras foram submetidas à análise multielementar por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES), modelo Spectro Arcos.

5.2.2.4. *Poder Calorífico*

O poder calorífico superior das frações de lignina, foi determinado de acordo com a metodologia descrita pela norma da ABNT NBR 8633 (ABNT, 1984), utilizando-se uma

bomba calorimétrica adiabática. As amostras de lignina foram secas em estufa a $103\pm 2^{\circ}\text{C}$, até massa constante, para a determinação do poder calorífico superior.

5.2.2.5. *Análise em espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)*

A análise foi realizada no equipamento FTIR Spectrometer Varian 660-IR, com acessório Gladi-ATR fabricado por PIKE Technologies. O espectro vibracional obtido para cada fração foi avaliado na faixa no infravermelho médio de 4.000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com 16 varreduras e 4 cm^{-1} de resolução espectral. Espectros em FTIR das frações de lignina foram comparados com espectros de ligninas semelhantes encontrados na literatura. Os espectros foram obtidos a partir da amostra seca.

5.2.2.6. *Imagens em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

As micrografias das ligninas precipitadas foram obtidas em Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo JEOL-JSM-6010LA, operando com voltagem de aceleração de 10 kV. As amostras de cada lignina, em pó, foram fixadas em *stubs*, com auxílio de pinça, em fita condutora de carbono dupla-face. As amostras foram revestidas com ouro usando um metalizador Quorum Q150R S. Para fins de comparação, aumento das micrografias obtidas foi fixada em 3000x.

5.2.2.7. *Determinação do diâmetro hidrodinâmico das frações de ligninas*

As curvas com a função de correlação da intensidade espalhada foram obtidas pela técnica de espalhamento de luz dinâmico (*Dynamic Light Scattering* – DLS), utilizando o equipamento BROOKHAVEN Co. com um correlacionador TurboCorr de 512 canais. Os diâmetros hidrodinâmicos foram obtidos usando o método NNLS (*non-negative least squares*), para ajuste das curvas e obtenção das distribuições de intensidade. O laser utilizado foi de hélio-neônio, usando ângulo de espalhamento fixo de 90° e operando em comprimento de onda de 632,8 nm, na temperatura ambiente, 25°C . Os dados foram obtidos em triplicatas. As frações de lignina

foram solubilizadas em hidróxido de amônio 28-30 % (Sigma-Aldrich) e mantidas em repouso por 24 horas. A solução obtida foi então filtrada por meio de filtro de seringa de 0,22 μm para remoção do material não dissolvido e impurezas. Foram submetidas ao banho de ultrassom Quimis Modelo Q33502 (70 W), durante 5 minutos, para a realização das medidas.

A determinação da viscosidade dinâmica e do índice de refração do solvente, necessários para as medidas de espalhamento de luz foram realizadas no Laboratório de Processos Industriais e Materiais (LABPIM) do Departamento de Química (DEQ) e no Laboratório de Química e Bioquímica de Produtos Naturais (BIONAT) do Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular, respectivamente. A viscosidade foi determinada com o auxílio do viscosímetro de Ostwald e o índice de refração por meio do Refratômetro de bancada Biobrix (RAYAPROLU et al., 2018).

5.2.3. Confecção de biofilmes de acetato de celulose

Os biofilmes foram produzidos em dois grupos: o Grupo A (Figura 8), com acetato de celulose e lignina kraft, sem adição do plasticizante glicerol e o Grupo B (Figura 9), com acetato de celulose, lignina kraft e adição de glicerol, 40 % base teor de acetato de celulose. Para cada grupo, o polímero acetato de celulose constituiu a matriz polimérica, correspondendo a 10 % da formulação filmogênica (m/v). As três frações de lignina precipitadas foram estudadas em cinco níveis diferentes: 0,0; 0,3; 0,6; 0,9, e 1,2 %, base massa de acetato de celulose.

Para os biofilmes do Grupo A, o acetato de celulose foi disperso em acetona 10 % (m/v), sem agitação, durante 24 horas, em frasco hermeticamente fechado. A lignina seca foi inicialmente solubilizada em acetona (4 mL), à temperatura ambiente, sob agitação (LUCADEMA Modelo 01/09- 450 Watts), durante 4 horas. Foram preparadas misturas de lignina e acetona nos níveis 0,3 %; 0,6 %, 0,9 % e 1,2 % (em relação a massa do polímero) para cada fração de lignina precipitada (Figura 7). Posteriormente, a mistura lignina e acetona foi adicionada a solução filmogênica e homogeneizada em um agitador magnético (LUCADEMA Modelo 01/09- 450 Watts) por 24 horas, à temperatura ambiente. Os biofilmes do Grupo B foram produzidos com dispersão do acetato de celulose e glicerol (40 % em relação a massa do polímero) em acetona 10 % (m/v) durante 24 horas, sem agitação, em frasco hermeticamente

fechado. A lignina foi adicionada em concentrações e procedimento análogos ao Grupo A (Figura 8).

A solução filmogênica preparada para ambos os grupos, foram conduzidas ao banho de ultrassom (Quimis Modelo Q33502 70 W) e vertidas em placas de vidro (22,7 x 45 cm), onde permaneceram em câmaras de secagem fechadas e com evaporação controlada do solvente (25 °C). Os biofilmes foram armazenados a vácuo em embalagens de polietileno/náilon para avaliação posterior. Foram confeccionados 6 biofilmes para cada nível de lignina estudado, totalizando 144 biofilmes. Foram confeccionados biofilmes referências sem lignina e sem glicerol (AC) e sem lignina e com 40 % de glicerol (ACG), totalizando 12 biofilmes.

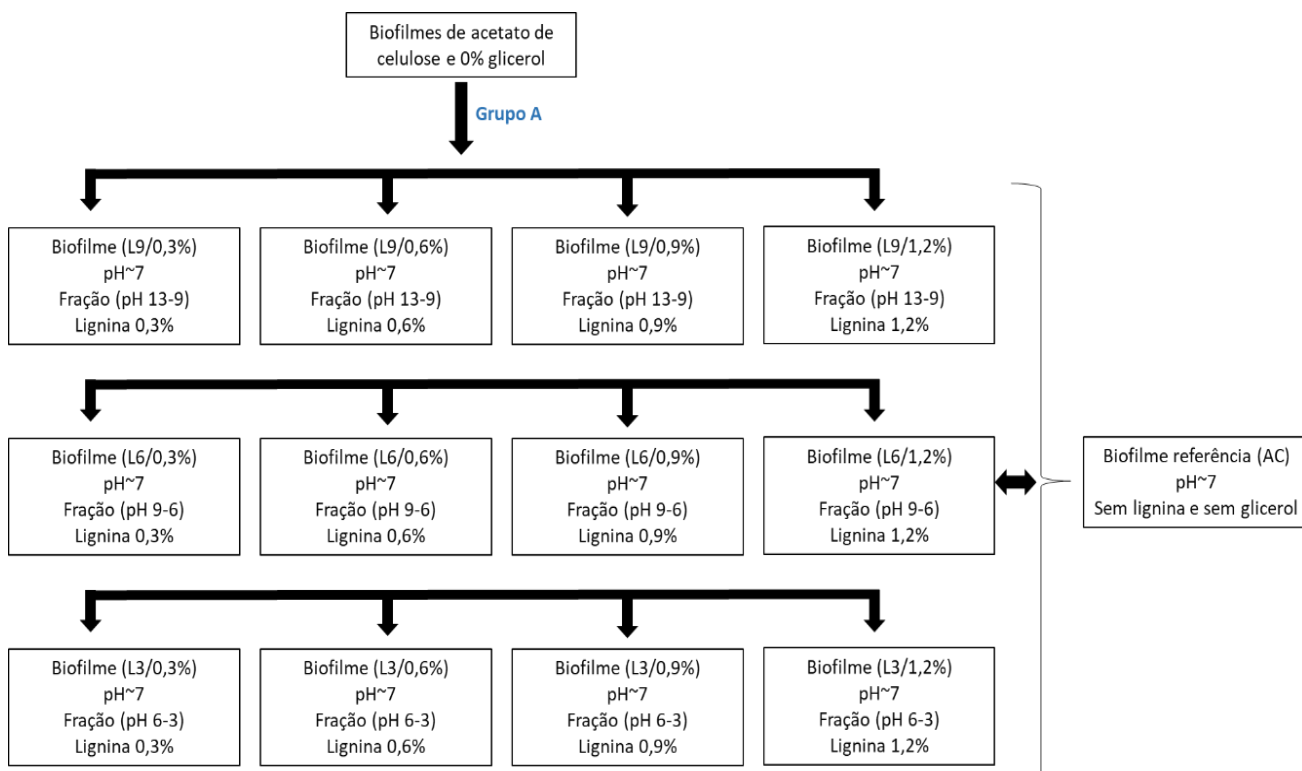


Figura 8. Esquema da produção de biofilmes para o Grupo A, sem adição de glicerol. Legenda: AC, biofilme com 0 % de lignina e 0 % de glicerol; L9/0,3 %, L9/0,6 %, L9/0,9 % e L9/1,2 %, biofilmes com a lignina precipitada em pH 9 com 0,3 %, 0,6 %, 0,9 % e 1,2 % de lignina, respectivamente. L6/0,3 %, L6/0,6 %, L6/0,9 % e L6/1,2 %, biofilmes com a lignina precipitada em pH 6 com 0,3 %, 0,6 %, 0,9 % e 1,2 % de lignina, respectivamente. L3/0,3 %, L3/0,6 %, L3/0,9 % e L3/1,2 %, biofilmes com a lignina precipitada em pH 3 com 0,3 %, 0,6 %, 0,9 % e 1,2 % de lignina, respectivamente.

Fonte: Produzido pela autora

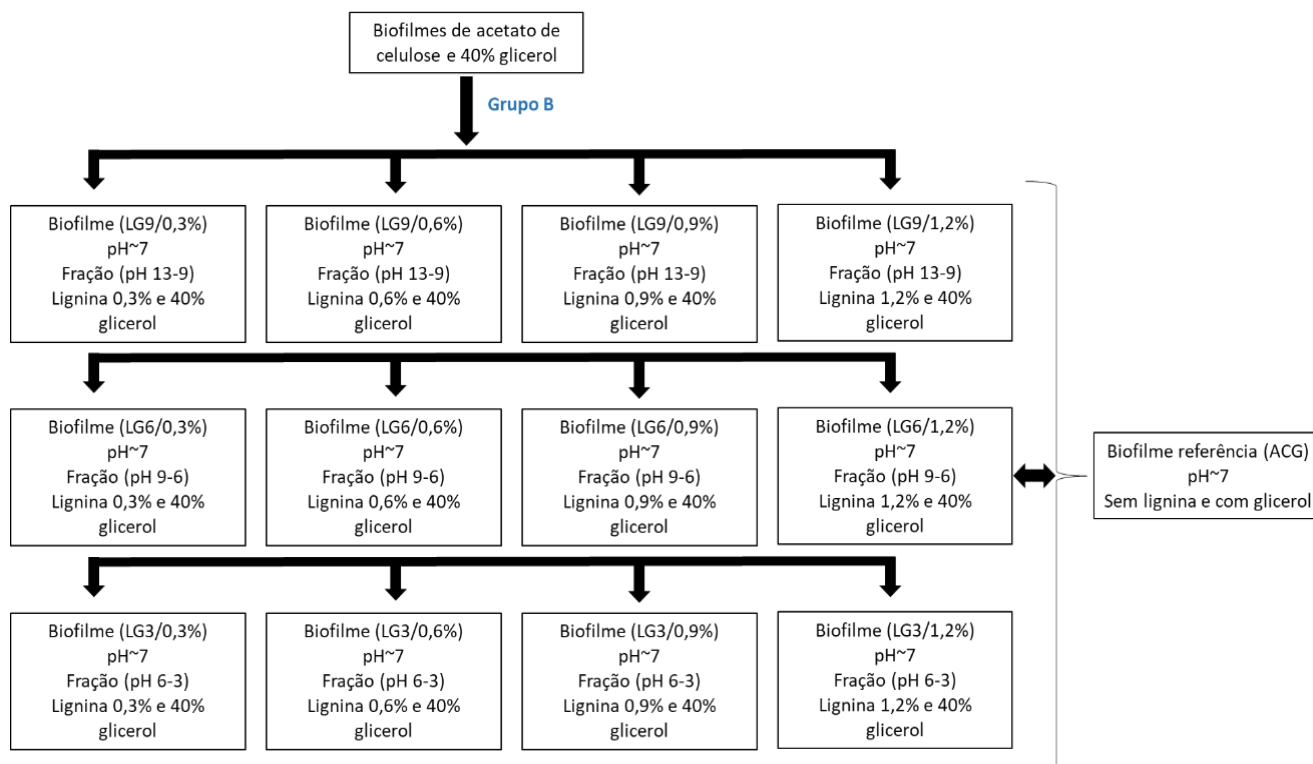


Figura 9. Rotas de produção de biofilmes para avaliação dos comportamentos plasticizante, auxiliar de plasticizante e como material de reforço das frações de lignina, para o Grupo B. Legenda: ACG, biofilme com 0 % de lignina e 40 % de glicerol; LG9/0,3 %, LG9/0,6 %, LG9/0,9 % e LG9/1,2 %, biofilmes com a lignina precipitada em pH 9 com 0,3 %, 0,6 %, 0,9 % e 1,2 % de lignina e 40% de glicerol, respectivamente. LG6/0,3 %, LG6/0,6 %, LG6/0,9 % e LG6/1,2 %, biofilmes com a lignina precipitada em pH 6 com 0,3 %, 0,6 %, 0,9 % e 1,2 % de lignina e 40 % de glicerol, respectivamente. LG3/0,3 %, LG3/0,6 %, LG3/0,9 % e LG3/1,2 %, biofilmes com a lignina precipitada em pH 3 com 0,3 %, 0,6 %, 0,9 % e 1,2 % de lignina e 40 % de glicerol, respectivamente.

Fonte: Produzido pela autora

5.2.4. Caracterização dos biofilmes

5.2.4.1. Aspecto visual

Para todos os biofilmes produzidos, foram realizadas análises qualitativas visuais e táteis, com o intuito de utilizar apenas aqueles que fossem uniformes quanto à coloração e não tivessem partículas insolúveis e bolhas de ar em suas estruturas. Os biofilmes que apresentassem rupturas ou zonas quebradiças, foram descartados.

5.2.4.2. *Transmitância*

A transmitância dos biofilmes (20 mm x 40 mm), para todos os tratamentos, foi analisada em um espectrofotômetro ultravioleta-visível (UV-2600, Shimadzu, Japão) com comprimento de onda de 200 nm a 700 nm.

5.2.4.3. *Espessura*

A espessura dos biofilmes foi determinada com o auxílio de um micrômetro digital (Mitutoyo Corporation, Japão), com precisão de 0,001 mm. A espessura correspondeu à média aritmética de 10 medidas em pontos aleatórios de cada corpo de prova, para todos os tratamentos. Seis repetições por tratamento foram realizadas.

5.2.4.4. *Propriedades mecânicas*

A resistência à tração (MPa), o módulo de elasticidade (E) e o alongamento dos biofilmes foram determinados utilizando uma Máquina de Ensaio Mecânicos Universal (Instron Series IX Automated Materials Testing System 1.01) de acordo com a norma ASTM D882-02 (2012), com distância inicial entre garras e velocidade de tração de 125 mm e 12,5 mm/min, respectivamente. As dimensões dos corpos de prova foram de 17,5 mm de comprimento e 2,0 cm de largura conforme norma ASTM D882-02 (2012). Seis repetições por tratamento foram realizadas na análise mecânica.

5.2.4.5. *Imagens em microscopia eletrônica de Varredura*

As micrografias dos biofilmes foram obtidas em Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo JEOL-JSM-6010LA, operando com voltagem de aceleração de 10 kV. As amostras de cada biofilme, com dimensões de (2 x 2) cm², foram fixadas em *stubs* em fita condutora de carbono dupla-face com auxílio de pinça. As amostras foram revestidas com ouro usando um metalizador Quorum Q150R S. A título de comparação, foram obtidas imagens com aumento de 4.000x.

5.2.4.6. Permeabilidade ao Vapor d'água (PVA)

Os testes de permeabilidade ao vapor de água foram conduzidos usando o método ASTM E-96-95 (1996) e o sugerido por Olivato et al. (2013) com algumas modificações. Cada amostra de biofilme foi fixada na abertura circular de cada célula de permeação com diâmetro interno de 3,46 cm, para garantir que a migração de umidade ocorresse apenas através do biofilme. No interior de cada célula continha solução saturada de cloreto de magnésio preparada com 24 gramas em 5 mL de água destilada (MgCl 32,8 % UR). Todas as células de permeação foram armazenadas em dessecador hermeticamente fechado contendo uma solução saturada de cloreto de sódio preparada com 35 g de NaCl e 100 mL de água destilada (NaCl 75 % UR), promovendo um gradiente de 42 % UR entre os ambientes. As amostras foram pesadas a cada 90 minutos, durante 24 horas. Foi plotado um gráfico com as variações de massa de cada célula em função do tempo. A inclinação da reta foi calculada por regressão linear ($R^2 > 0,99$). A taxa de permeação ao vapor d'água (TPVA) foi obtida pela Equação 2.

$$TPVA = \left(\frac{m}{t}\right) * \left(\frac{1}{A}\right) \quad \text{Equação 2}$$

Em que, m/t é o coeficiente angular da reta ($\text{g} \cdot \text{dia}^{-1}$) e A (m^2) é a área de permeação da amostra. O PVA ($\text{g} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia} \cdot \text{KPa}$) foi calculado pela Equação 3.

$$PVA = \frac{PRVA * st}{sp * (UR_1 - UR_2)} \quad \text{Equação 3}$$

Em que, st , é a espessura média da amostra (μm); sp , é a pressão de saturação de vapor de água na temperatura do ensaio (KPa); UR_1 é a umidade relativa no interior do dessecador e UR_2 é a umidade relativa do interior da célula de permeação. Os testes foram realizados em duplicata para cada tratamento.

5.2.4.7. Teste de hidrofiliabilidade

A hidrofiliabilidade dos biofilmes, com e sem adição de lignina, e/ou glicerol, foi feita por meio de medidas de ângulo de contato, em temperatura ambiente. Foi desenvolvido uma aparelhagem no laboratório com adaptações do procedimento sugerido por Da Silva et al., (2020). As amostras de biofilmes (40 mm, comprimento, e 10 mm, largura) foram fixadas em lâminas de vidro por meio de fita adesiva dupla face, sendo essa lâmina colocada no suporte do

aparelho (Figura 10). No método, uma gota de água destilada (4 μ L), com o auxílio de uma seringa de 1,0 mL e agulha, foi depositada na superfície do biofilme que distava da agulha por 1,5 cm. Após cinco segundos, foram captadas três fotos da gota sobre a superfície com o auxílio de uma câmera de Smartphone Iphone 8. Todo o sistema foi mantido inalterado até que todas as fotos, de todos os tratamentos, tivessem sido obtidas. O procedimento teve duração aproximada de quatro horas. O ângulo de contato foi obtido entre a gota e a superfície, por meio do software gratuito *ImageJ*, medindo-se os ângulos externos da direita e da esquerda de cada foto. As medidas foram as médias obtidas em dois pontos diferentes de cada amostra e, para cada ponto, foram considerados os ângulos à esquerda e à direita para cada gota. Foram utilizadas três amostras de filme do lado que estava em contato com o vidro na secagem do biofilme, para cada tratamento.

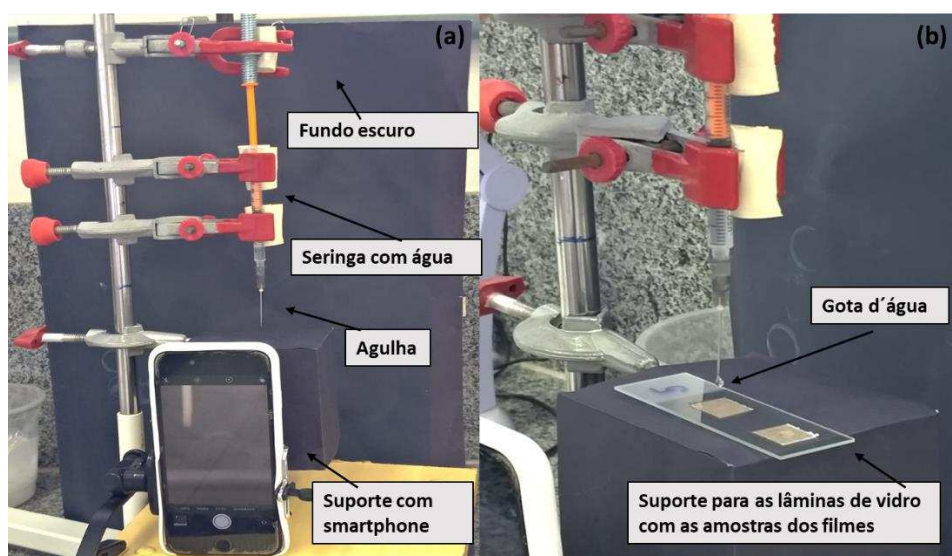


Figura 10. Aparelhagem desenvolvida para a medição do ângulo de contato dos biofilmes (a) e demonstração da gota d'água e da lâmina com a amostra do biofilme (b).

Fonte: Produzido pela autora

5.2.4.8. Teste de biodegradabilidade

O teste de biodegradabilidade foi realizado com três repetições de acordo com procedimento adaptado de Rajeswari et al. (2020). A biodegradabilidade dos biofilmes foi avaliada em amostra de solo coletada na área do Departamento de Zootecnia, da Universidade Federal de Viçosa, na camada de 0 a 20 cm. O solo seco foi peneirado em peneira de 4 mesh com o objetivo de remover impurezas e de uniformizar seus grãos. Após, a amostra de solo foi umedecida até próximo à sua capacidade de campo adicionando 22 % de água (v/m) e

permaneceu em repouso por 24 horas em sacos de polietileno para equalização da umidade e novamente foi peneirado em peneira de 4 mesh para uniformizar seus grãos. Em seguida, o solo foi uniformizado e distribuído em três bandejas de plástico com dimensões aproximadas de 26 x 39 cm e 7 cm de profundidade, com aproximadamente 6 kg de solo úmido e uniforme por bandeja. Amostras de biofilmes com dimensões 5 x 2 cm, foram deixadas em dessecador hermeticamente fechado por duas horas para equalização de umidade, em seguida, tiveram suas massas determinadas em balança analítica com precisão de 0,0001g (Shimadzu Modelo ATY224- Marte Científica). Cada amostra foi acondicionada em bolsas de tecido poliéster com trama fechada de 7 x 4 cm, disposta sob o solo a 4 cm de profundidade e distantes entre si de 2 cm. As amostras permaneceram nestas condições por 45 dias. Para manter a umidade, a cada 10 dias, o volume de água era restituído por pulverização de água destilada retornando a massa inicial. O experimento foi montado em uma sala fechada, com temperatura média 25 ± 2 °C. Para reduzir a evaporação da água do solo, dois baldes de 7 L, com soluções saturadas de NaCl (75 % de UR), foram colocados próximos ao experimento. Ao final dos 45 dias, os biofilmes foram retirados do solo, limpos manualmente com papel higiênico, deixado em estufa com circulação forçada (Nova Ética) por 2h, seguida de dessecador também por 2h. Após, todos os biofilmes tiveram suas massas determinadas em balança analítica.

O teste de biodegradabilidade foi calculado de acordo com a Equação (4).

$$\text{Perda de Massa (\%)} = [(M_0 - M)/M_0] * 100 \quad (4)$$

Em que:

M_0 : Massa da amostra de biofilme antes do teste

M : Massa da amostra de biofilme depois do teste

5.2.5. Análises estatística

As análises foram realizadas seguindo o delineamento inteiramente casualizado (DIC) com repetições por tratamento. Os resultados foram submetidos a Análise de variância (ANOVA) e os efeitos médios dos tratamentos foram comparados pelo teste de Tukey, a 5 % de probabilidade, utilizando-se o software estatístico R Core Team versão 3.2.2 (The R Foundation, 2021).

Os biofilmes produzidos foram divididos em dois grupos, conforme Figura 8 e 9. Para cada grupo foi realizado uma ANOVA e teste de média, por fatorial duplo, analisando-se o efeito do fator frações de ligninas kraft precipitadas e o efeito do fator concentração de lignina em cada fração de lignina kraft. Para o Grupo A, foi utilizado o biofilme referência AC e para o Grupo B, o biofilme referência ACG.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES DE LIGNINA

6.1.1. Rendimentos

O licor industrial reduzido a teor de sólidos 40 % (m/m), apresentou valor de pH próximo de 13. O rendimento total obtido, correspondente ao somatório das três faixas de pH de precipitação, foi de 35,12 % estando, portanto, abaixo do teor de sólidos de partida (Tabela 3). Neste caso, os sólidos presentes licor não são apenas atribuídos à lignina, podem ser também, resíduos de carboidratos como as hemiceluloses, como foi encontrado por Alekhina et al. (2015) e Cademartori et al. (2013). Os resultados encontrados na literatura para rendimento em lignina para etapa de precipitação, se apresentaram numa faixa ampla, 20 a 30 %. Mesmo sendo ligninas provenientes do processo kraft, semelhante ao utilizado neste trabalho, a comparação deve ser feita com ressalva, pois, vários fatores podem influenciar, inclusive, os relacionados ao procedimento de laboratório como faixa de pH adotada e perdas no processo, além do tipo de madeira utilizado. Ainda assim, fazendo uma comparação, o resultado alcançado neste trabalho foi superior aos rendimentos encontrados por Garcia et al. (2009) que obtiveram 20 % de lignina quando o licor negro de *M. Sinensis* foi acidificado com ácido sulfúrico do pH inicial de 12,64 até pH 6-5, e por Andrade (2010), que alcançou 30 % na precipitação de lignina de licor negro residual do processo de obtenção de polpa celulósica de *Pinus* spp. utilizando H_2SO_4 , do pH inicial 13 até pH 2.

Considerando o rendimento para as frações de lignina kraft, observou-se uma tendência de queda com a redução da faixa de pH. Fato este reportado na literatura (ZHU; THELIANDER, 2015). Segundo Garcia et al. (2009), o teor de lignina recuperada varia em função do pH. Resultados semelhantes foram encontrados por Lourençon et al. (2015), quando observaram uma diminuição gradual do rendimento em função da redução de pH, na precipitação ácida sequencial simples, utilizando ácido clorídrico. Considerando as frações obtidas neste trabalho, o maior rendimento obtido foi para a lignina kraft L/9, 64,2 % e o menor rendimento foi obtido para a lignina kraft L/6, cerca de 16,0 %. O rendimento em lignina kraft na menor faixa de pH (6-3), embora próximo, foi maior do que o rendimento alcançado na faixa intermediária (pH 9-6), 19,8 %, Tabela 3, ao contrário dos resultados alcançados na literatura (GARCIA et al., 2009; DOS SANTOS et al., 2014; LOURENÇON et al., 2015). Uma hipótese

seria erro experimental no controle de pH ou perdas durante as etapas do processo de separação e purificação das frações de lignina kraft que também podem ter influenciado o rendimento (HUBBE et al, 2019).

Tabela 3. Rendimento relativo, teores de C, H e S e poder calorífico das três frações de lignina kraft.

Amostra	Rendimento Total (%)	Rendimento por frações (%)	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Enxofre (%)	Poder Calorífico (Kcal.kg ⁻¹)
L/9	35,12	64,2	47,2	4,4	2,6	5.096
L/6		16,0	31,3	3,1	8,9	3.446
L/3		19,8	43,1	4,0	7,1	4.442

Fonte: Produzido pela autora

6.1.2. Aspecto Visual

A lignina, que é quase incolor na madeira, quando sujeita às mudanças químicas e estruturais durante o processo kraft de isolamento das fibras da madeira, torna-se escura. As reações de descoloração podem ser aumentadas por temperaturas elevadas e ácidos/bases fortes. Vários cromóforos são introduzidos em suas estruturas, conferindo-lhes várias tonalidades da cor marrom (YAO et al., 2012; KIM et al., 2014; LIAO et al., 2020). Durante a deslignificação, uma série de reações e interações podem acontecer, incluindo eliminação de grupos funcionais da lignina nativa, condensação de fragmentos de lignina, hidrólise catalisada, formação de novos grupos funcionais, entre outras (BERLIN; BALAKSHIN, 2014). Dessa forma, todas essas transformações podem conferir aos fragmentos de lignina diferentes aspectos de forma a ampliar o potencial de aplicação dos mesmos. Ainda, considerando o grande número de sítios ativos (Figura 4), essas estruturas podem ser modificadas ampliando ainda mais o seu potencial de aplicação.

A cor escura do licor negro kraft é derivada dos grupos funcionais cromóforos, incluindo grupos carbonila, carboxílicos, hidroxila fenólicos, entre outros, que são gerados durante a degradação da lignina, os quais são solúveis em meio alcalino. Conforme mostrado na Figura 11, as ligninas kraft precipitadas se apresentam como um pó fino e homogêneo com coloração em tons de marrom, a depender da faixa de pH, sendo a faixa de pH menor (6-3), a mais clara.

Não foi objeto deste trabalho estudar quais grupos cromóforos predominavam em cada fração. Entretanto, em trabalho desenvolvido por Bes e colaboradores (2019), esses autores inferiram a presença de grupos fenólicos e carboxílicos para valores de pH menores (4-1). Aspecto este que pode ser verificado na análise da composição química das frações de lignina kraft por FTIR discutido no Tópico 6.1.3. Dessa forma, fica evidente que o processo de precipitação ácida em gradiente afetou a cor das frações de lignina kraft, as quais devem apresentar composições químicas diferentes. Observação semelhante foi relatada Alekhina e colaboradores (2015), García et al. (2009), Bes et al. (2019) e Cao et al. (2021).

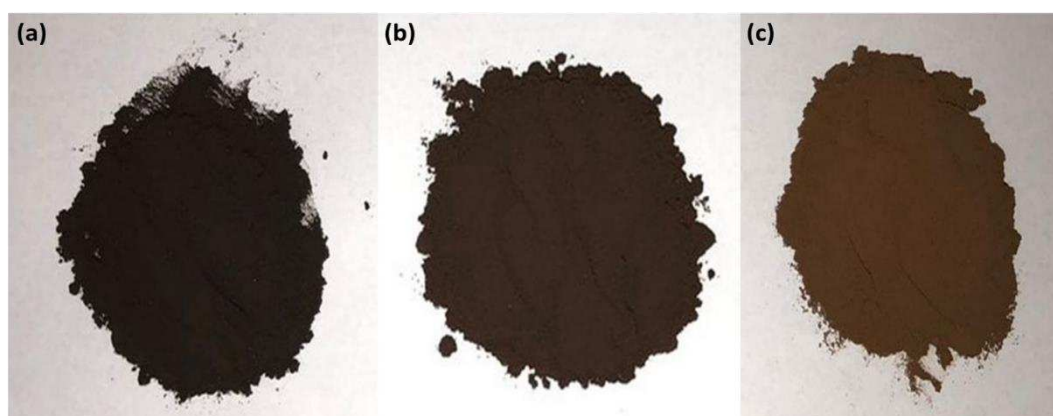


Figura 11. Ligninas kraft do processo de precipitação ácida em gradiente, em que (a) faixa pH 13-9; (b) faixa pH 9-6 e (c) faixa pH 6-3.

Fonte: Produzido pela autora

A precipitação ácida consome menos energia e é considerada mais fácil de ser utilizada em larga escala e, quando realizada em diferentes valores de pH, pode ser um método eficiente para fracionar ligninas kraft de madeira dura (LOURENÇON et al., 2015).

6.1.3. Espectros vibracionais em FTIR

As ligninas kraft apresentaram espectros semelhantes, com pequenas variações em algumas bandas (Figura 12). De acordo com os espectros das frações de lignina kraft, as estruturas apresentaram grupos funcionais semelhantes. A fração de lignina kraft de L/3 apresentou maior intensidade da banda em 3400 cm^{-1} , referente ao alongamento de O-H. A hidroxila pode ser proveniente dos grupos fenólicos, de grupos álcoois, aldeído e carboxílicos e pode inferir a presença de estruturas de lignina mais fragmentada nesta fração, conforme literatura (ALEKHINA et al., 2015; LIN; DENCE, 1992). As bandas em 2940 e 2840 cm^{-1} , representam o alongamento C-H simétrico e assimétrico nos grupos metil e metileno,

respectivamente. Observou-se um aumento nos teores dos grupos metil e metileno com a diminuição do pH de precipitação. Em todas as amostras de lignina kraft foram identificadas unidades de fenilpropano com bandas típicas de vibrações do esqueleto aromático em 1600 e 1515 cm^{-1} . Ainda, com a presença de vibração em 1030-1035 cm^{-1} , corresponde a deformação plana aromática de C-H, associada com o alongamento C=O e C-O em álcoois primários.

A maior diferença encontrada na intensidade de absorção entre as bandas, foi em 1715 cm^{-1} , que é atribuída ao alongamento C=O dos grupos cetona não conjugadas, carbonilas e éster. Essa banda apareceu para a fração de lignina kraft na faixa de pH mais baixo (L/3), o que sugere uma tendência crescente para grupos carbonila/carboxila com a diminuição da massa molar (COLOM et al., 2003). No entanto, de acordo com Cademartori et al. (2013), os grupos carboxílicos são os grupos funcionais mais abundantes na hemicelulose que podem estar presentes na lignina como uma impureza.

Sinais atribuídos a unidades de guaiacil (G), 1270 e 1215 cm^{-1} , podem ser observados em todas as amostras, indicando anel de guaiacil e alongamento C=O. As vibrações em 1100 e 1330 cm^{-1} estão associadas com a unidade siringil (S). A banda em 1030 cm^{-1} consiste em uma vibração complexa associada a deformação C-H aromática na estrutura guaiacil e a deformação C-O em álcoois primários. Portanto, essas bandas nos espectros vibracionais podem elucidar, em parte, a presença de estruturas de ligninas kraft precipitadas de madeira de dura (eucalipto), compostas por unidades siringil (S) e guaiacil (G), categorizando-se como tipo de ligninas GS. Os picos associados aos grupos siringil e guaiacil na lignina kraft, tornaram-se mais evidentes na fração de menor valor de pH (L/3), comportamento semelhante foi observado por García et al. (2009).

A banda em 825 cm^{-1} foi devido à vibração do C-H aromático fora do plano nas posições 2, 5 e 6. As bandas fracas em 635 e 615 cm^{-1} , são características da lignina kraft que surgem das ligações carbono-enxofre (CS). Os resultados encontrados para estas bandas foram coerentes com trabalhos anteriores (YUAN et al., 2009; GARCÍA et al., 2009; NADA; EL-SAKHAWY; KAMEL, 1998; TEJADO et al., 2007; SATHAWONG; SRIDACH; TECHATO, 2018; DOS SANTOS et al., 2014; MONTEIRO et al., 2021).

As bandas observadas em 1030–620 cm^{-1} foram atribuídas à contribuição de resíduos de hemiceluloses e silicatos. (GARCÍA et al., 2009). O aumento do ácido, com redução do pH de

precipitação diminuiu a proporção de hemicelulose que co-precipitou com a lignina kraft, como observou Alekhina e colaboradores (2015).

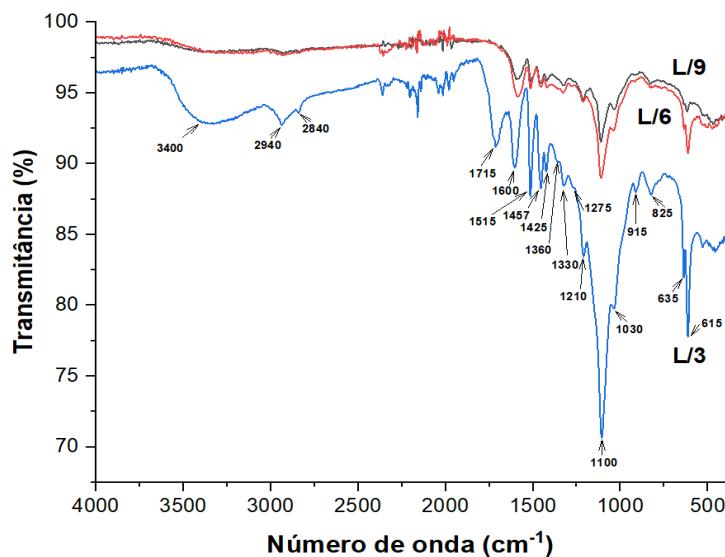


Figura 12. Espectros FTIR das frações de lignina kraft isoladas e obtidas do licor negro kraft e precipitadas em nas três faixas de pH.

Fonte: Produzido pela autora

Na Tabela 4 é apresentado um compilado da literatura para as principais bandas presentes em estruturas de lignina kraft e suas atribuições identificadas neste trabalho.

Tabela 4. Atribuições das principais bandas vibracionais para as frações de ligninas kraft precipitadas

Posição (cm ⁻¹)	Atribuições
3400	Vibração de Alongamento O-H
2940	Alongamento C-H em metil e grupos metileno simétrico.
2840	Alongamento C-H em metil e grupos metileno assimétrico
1590-1600	Vibrações esqueléticas aromáticas mais alongamento C=O.
1270-1280	Vibração do anel guaiacil (G) mais extensão C=O
1210-1215	Vibração do anel G mais extensão C=O
1100-1115	Vibração do anel sinrigil (S)
1030-1035	C-H aromático em deformação plana; mais álcoois secundários e extensão C=O.
635-615	Ligações CS

Fonte: Produzido pela autora

6.1.4. Teores de C, H e S

Na Tabela 3, são mostrados os resultados dos teores dos elementos carbono, hidrogênio e enxofre presentes nas frações de ligninas kraft precipitadas. Pode-se observar que o somatório dos percentuais dos elementos não resulta 100 %. Ainda, na estrutura da lignina kraft, existe naturalmente o oxigênio que não foi computado. Este elemento pode está presente em grupos fenólicos livre ou ligados, metoxílicos, alcoólicos, aldeídos e carboxílicos. Adicionalmente, devido à precipitação das frações de lignina kraft com ácido sulfúrico, grupos sulfônicos poderiam ser encontrados, conforme o teor de enxofre apresentado (Tabela 3). Portanto, os resultados serão avaliados em termos comparativos.

O maior teor de elemento presente nas ligninas kraft foi o carbono, seguido do hidrogênio. Essa tendência é comum para lignina kraft (VAZ JÚNIOR et al., 2020). Em termos de aplicação para energia, a fração de lignina kraft com alto teor de carbono seria mais adequada, pois, possui elevado poder calorífico (CHLEBNIKOVAS et al., 2021).

Dentre os contaminantes que podem impedir o uso da lignina kraft, os mais danosos são os sulfurados (DANIEL et al., 2019). O cozimento kraft degrada a lignina em oligômeros de baixa massa molar com alto grau de substituição de enxofre. O teor de enxofre da lignina kraft varia entre 1 a 3 % da massa seca do polímero (MANDLEKAR et al., 2018). O valor para teor de enxofre encontrado neste trabalho para a fração L/9 foi próximo ao valor reportado (2,6 %). Entretanto, as demais frações de ligninas (L/6 e L/3), apresentaram valores superiores, em torno de 7 e 9 %. A tendência do teor de enxofre nas ligninas kraft de madeira dura é aumentar para as frações provenientes de pH mais baixos, o quê também foi observado por Lourençon et al. (2015), Dodd et al. (2014) e Helander et al. (2013). A presença de enxofre é detectada em lignina kraft, em função do Na_2S presente durante a polpação e, possivelmente, devido aos íons SO_4^{2-} do ácido sulfúrico que são introduzidos na estrutura de lignina do licor negro (Na^+ , OH^- , CO_3^{2-} , HS^-), formando Na_2SO_4 , Na_2S , H_2S ou Na_2CO_3 (SILVA; GORDOBIL; LABIDI, 2020).

6.1.5. Poder Calorífico

A influência da composição química no poder calorífico da madeira se deveu, principalmente, ao maior poder calorífico do componente lignina em relação à celulose e à hemicelulose. A lignina kraft possui poder calorífico em torno de 5.555,6 – 6.109,7 Kcal.kg⁻¹, que representa 30 % a mais do que o poder calorífico da celulose e hemicelulose (DOMINGOS et al., 2020; OKOLIE et al., 2021).

A lignina kraft L/9 foi a que apresentou maior poder calorífico, seguida de L/3 e L/6, com valores de 5.096; 4.442 e 3.446 Kcal.kg⁻¹, respectivamente (Tabela 3). Observa-se que os valores encontrados no presente trabalho estão menores do que os encontrados na literatura. Guo e colaboradores (2021), encontraram poder calorífico para a lignina kraft de 6355,2 Kcal.kg⁻¹, com o mesmo teor de carbono de L/9 (64,2 %). Uma hipótese seria a presença de residual de hemicelulose nas frações (ALEKHINA et al., 2015; CADEMARTORI et al., 2013).

O teor de carbono está relacionado ao poder calorífico, portanto quanto maior o teor de carbono de um composto, maior será o seu potencial energético. Correlacionando os dados da Tabela 3, os resultados para poder calorífico das ligninas kraft precipitadas podem ser explicados.

Licores negros originais apresentam poder calorífico inferiores a 3800 Kcal.kg⁻¹ e as ligninas kraft L/9 e L/3 apresentaram ganhos de poder calorífico. Contudo, mostra que a

precipitação ácida eliminou consideravelmente substâncias que apresentam poder calorífico inferiores ao da lignina kraft, como os carboidratos (BONFATTI JÚNIOR et al., 2019) e, ao mesmo tempo, as frações poderiam ser segregadas por esta propriedade.

O resultado do poder calorífico para as frações de lignina kraft pode ser interessante e esta relação pode ser útil quando se considera a queima do licor negro em fábricas de celulose. Dessa forma, a remoção de fração de lignina kraft do licor de uma fábrica, a depender da quantidade, certamente, irá impactar na sua matriz energética. A relação entre massa molar e poder calorífico mostra que frações de lignina kraft com maior capacidade calorífica são adequadas para queima, enquanto as demais poderiam ser separadas para preparar produtos de maior valor agregado conforme o conceito de biorrefinaria (ARAÚJO et al., 2020).

6.1.6. Tamanho de partículas

O diâmetro hidrodinâmico de cada fração de lignina kraft precipitada é mostrado na Figura 13. Podem ser observadas duas populações de tamanho para as três frações, uma em torno de 50 nm e outra em torno de 5000 nm de diâmetros. O pH de precipitação das ligninas kraft teve influência significativa na distribuição dos tamanhos de partículas.

As estruturas maiores aumentam com a redução do pH de precipitação, enquanto as estruturas menores apresentaram comportamento contrário. Esse comportamento foi inesperado e contrário ao encontrado na literatura. A precipitação de fragmentos de alta massa molar ocorre em pH mais elevados, enquanto valores de pH mais baixos ocorrem a precipitação de fragmentos de baixa massa molar, conforme anteriormente apontados por outros autores (ALEKHINA et al., 2015; MONTEIRO et al., 2021; LOURENÇON et al., 2015; LOURENÇON et al., 2021).

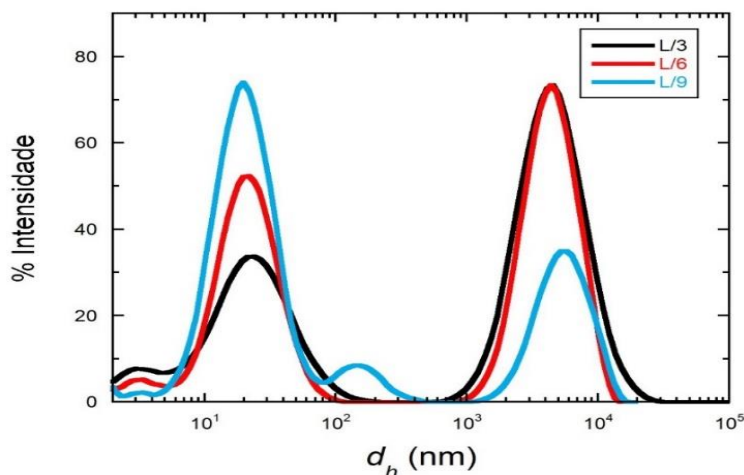


Figura 13: Diâmetro hidrodinâmico das frações de ligninas kraft L/9; L/6 e L/3.
Fonte: Produzido pela autora

Muitos estudos de ligninas em solução invocam fenômenos de associação e agregação para explicar seu comportamento em solução (CONTRERAS et al., 2008). O tamanho de partículas das frações de pH inferiores pode ser explicado pela formação de autoagregados de estruturas coloidais que crescem tanto em número quanto em tamanho (NORGREN et al., 2001). Observa-se que a estrutura da solução da lignina é dinâmica, fenômeno já relatado anteriormente (CONTRERAS et al., 2008; YANG et al., 2019), além disso, a forte associação entre as moléculas de lignina dificulta a análise de dados. Portanto, as ligações de hidrogênio, as forças intermoleculares de Van der Waals, as interações hidrofóbicas ou iônicas podem contribuir para a associação de moléculas de lignina e a propensão a se associar é essencialmente determinada pela sua estrutura química. De acordo com alguns trabalhos já realizados, a lignina pode existir em tipos de estruturas em soluções: subunidades individuais de lignina e seus agregados (CONTRERAS et al., 2008; YANG et al., 2019). No presente estudo, o espalhamento de luz mostrou que, possivelmente, as estruturas de lignina kraft se apresentaram em estruturas de partículas pequenas e grandes coexistentes. Resultados semelhantes também foram encontrados por Yang et al. (2019). Estes autores utilizaram o espalhamento dinâmico de luz para entender a dissolução da lignina kraft em etilenoglicol e obtiveram dois tamanhos de partículas. Estudos de espalhamento mostraram a presença de moléculas de lignina kraft com tamanhos de alguns nanômetros em solução (CHENG et al., 2012; RATNAWEERA et al., 2015; ZHAO et al., 2016). Isso está consistente com medições de massas molares, onde geralmente, a lignina kraft extraída tem valores numéricos médios menores que $10.000 \text{ g.mol}^{-1}$.

A precipitação ácida em diferentes valores de pH pode ser um método eficiente para fracionar ligninas kraft de madeiras duras em moléculas de diferentes tamanhos de partículas, além de propriedades distintas. Esse processo de fracionamento purifica as frações de lignina kraft, podendo o processo ser dimensionado para aplicações industriais e as frações de ligninas kraft precipitadas no pH correspondente serão caracterizadas para aplicações específicas. As estruturas com diâmetro hidrodinâmico diferentes podem, por exemplo, ser separadas por centrifugação.

6.1.7. Imagens das frações de lignina kraft em MEV

As imagens em MEV mostraram a morfologia das ligninas kraft precipitadas (Figura 14). As amostras não apresentaram diferenças significativas.

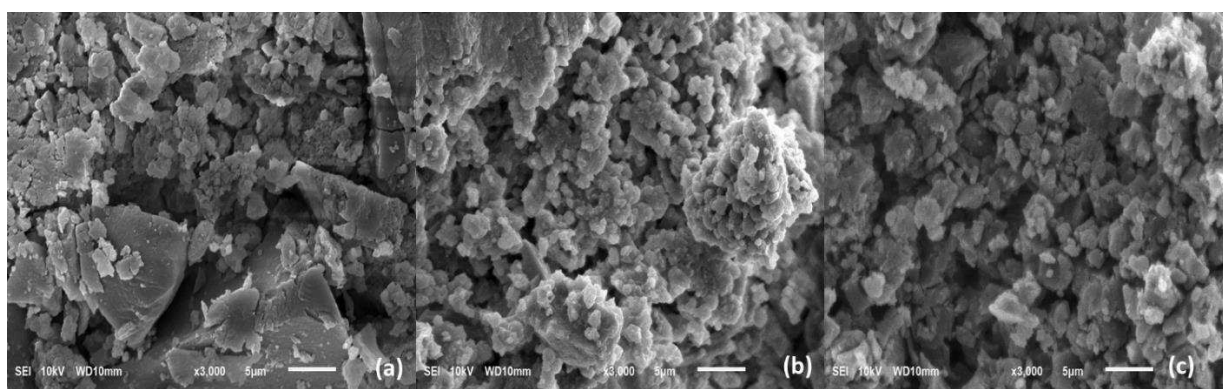


Figura 14: Imagens MEV das ligninas kraft L/9 (a); L/6 (b) e L/3 (c)

Fonte: Produzido pela autora

Em todas as imagens, as ligninas kraft apresentaram morfologias globulares e irregulares, com partículas com diâmetros diferentes, formando aglomerados. Esse tipo de arranjo é conhecido como “cachos de uva” (BRAZIL et al., 2018). Podkoscielna et al. (2015) e Gkartzou et al. (2017), em seus trabalhos com lignina kraft, observaram imagens semelhantes. Ainda, de acordo com a literatura, as estruturas de lignina kraft têm a tendência de apresentar micropartículas no formato esférico (JEONG et al., 2018; KÖHNKE et al., 2019).

6.2. EFEITO DA ADIÇÃO DE LIGNINA NAS CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DOS BIOFILMES DE ACETATO DE CELULOSE

Este trabalho também teve como objetivos estudar as propriedades de biofilmes de acetato de celulose com a presença de lignina precipitadas em quatro níveis para cada fração. Os resultados foram estudados em biofilmes sem glicerol (Grupo A) e com glicerol (Grupo B), sendo este composto normalmente utilizado como plasticizante. Um fato importante mencionar, é que os biofilmes foram preparados em valores de pH neutros.

6.2.1. Aspecto Visual

Todos os biofilmes produzidos se apresentaram uniformes, sem partículas insolúveis e bolhas de ar em suas estruturas. O índice de aproveitamento dos biofilmes foi de, aproximadamente, 97 %, ou seja, praticamente não houve descarte dos biofilmes confeccionados.

Para facilitar a avaliação do aspecto visual, as amostras de biofilme foram posicionadas sobre um papel impresso (Figura 15, a). O biofilme referência, AC (somente acetato de celulose), se apresentou totalmente transparente e incolor (Figura 15, b). Assim como os biofilmes do Grupo A (com lignina kraft e sem glicerol), que apresentaram coloração levemente amarelada por influência do maior teor de lignina kraft (Figura 15 ‘f’, ‘j’ e ‘n’). No entanto, acetato de celulose e lignina kraft, ambos de natureza hidrofóbica, apresentam uma boa interação entre si. Por outro lado, os biofilmes com a presença do glicerol se apresentaram opacos (Figura 16) mostrando que a presença do glicerol não permitiu a interação entre os constituintes de forma satisfatória, resultando em um arranjo menos organizado. Além disso, o glicerol foi adicionado em 40 % e se trata de uma substância hidrofílica, ou seja, com características de miscibilidade diferentes do acetato e da lignina kraft, ambos mais hidrofóbicos (VILLALOBOS et al., 2005).

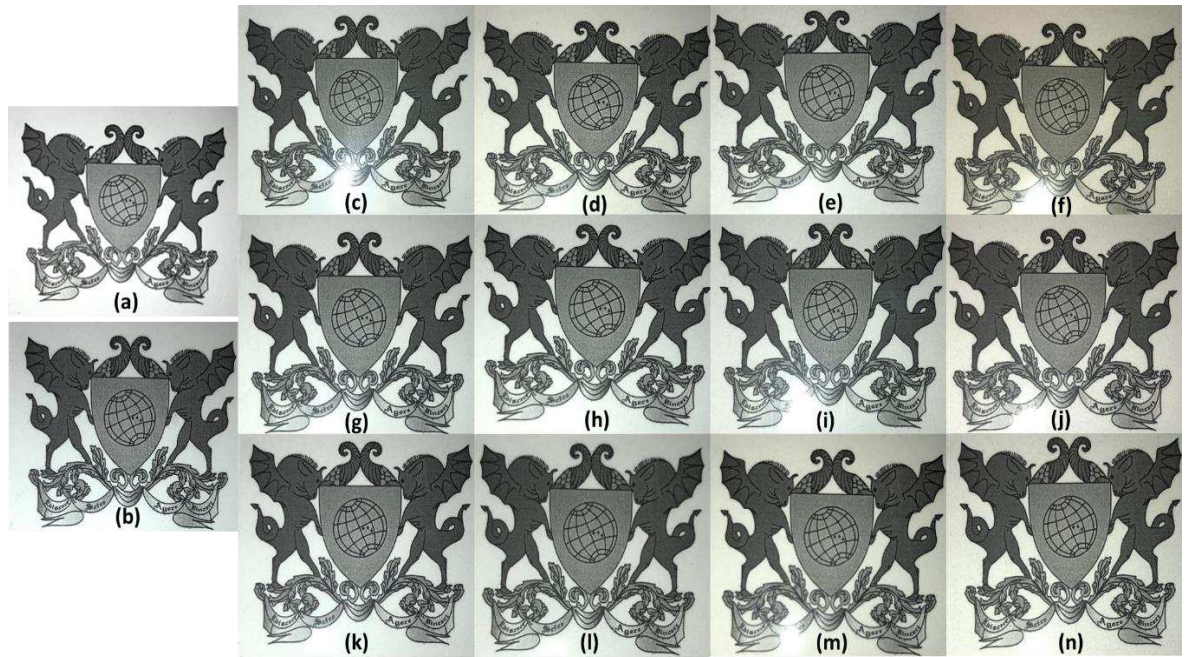


Figura 15. Papel impresso (a) e fotografia dos biofilmes controle, AC (b); e dos biofilmes do Grupo A: L9/0,3 % (c); L9/0,6 % (d); L9/0,9 % (e); L9/1,2 % (f); L6/0,3 %; (g) L6/0,6 %; (h) L6/0,9 %; (i) L6/1,2 %; (j); L3/0,3 % (k); L3/0,6 % (l); L3/0,9 % (m) e L3/1,2 % (n)

Fonte: Produzido pela autora

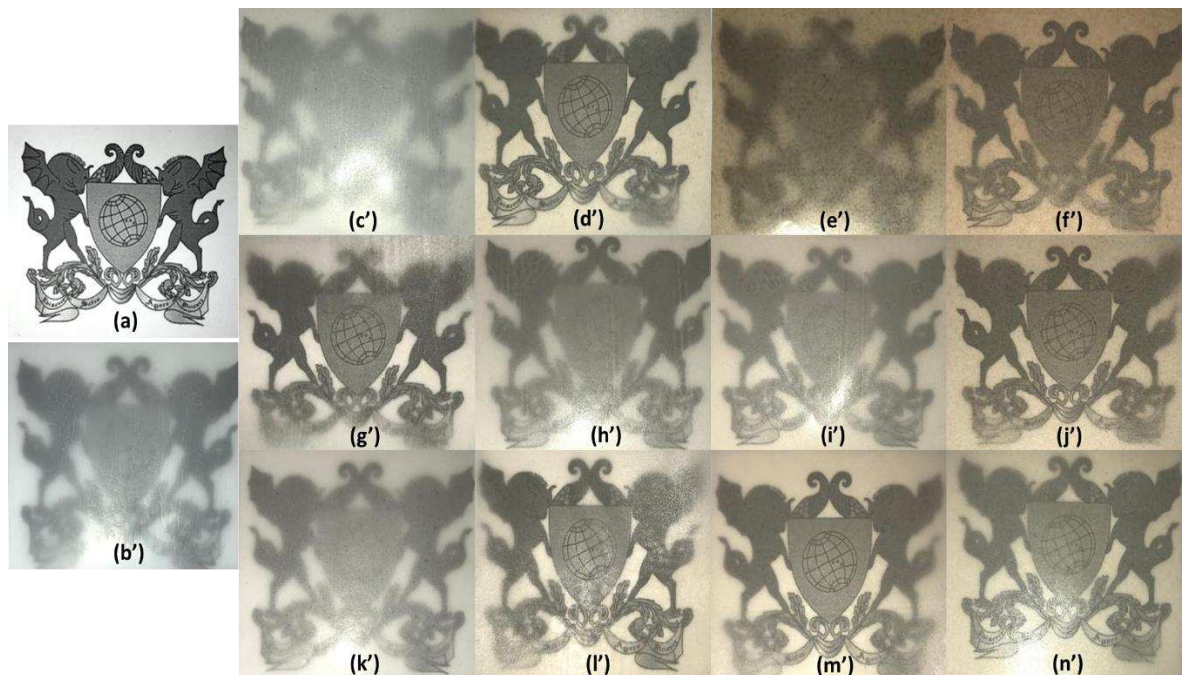


Figura 16. Papel impresso (a) e fotografia dos biofilmes controle, ACG (b'); e dos biofilmes do Grupo B: LG9/0,3 % (c'); LG9/0,6 % (d'); LG9/0,9 % (e'); LG9/1,2 % (f'); LG6/0,3 %; (g') LG6/0,6 %; (h') LG6/0,9 %; (i') LG6/1,2 %; (j'); LG3/0,3 % (k'); LG3/0,6 % (l'); LG3/0,9 % (m') e LG3/1,2 % (n')

Fonte: Produzido pela autora

Para os biofilmes com lignina kraft e sem glicerol, a redução na transmitância pode ser explicada pela forte tendência de absorção de luz ultravioleta da lignina kraft atribuída aos grupos cromóforos, cetona e fenólicos presentes em sua estrutura (LI et al., 2017; SIPPONEN et al., 2019). Shankar, Reddy e Rhim (2015); Sadeghifar et al. (2017) e Monteiro et al. (2021), observaram o mesmo comportamento em biofilmes de ágar e lignina, celulose-lignina e PVA e lignina kraft, respectivamente.

A transparência dos biofilmes está relacionada com a transmitância e se trata de uma propriedade importante. A transparência pode estar relacionada com o menor número de descontinuidades na estrutura do biofilme (VILLALOBOS et al., 2005). Quanto maior a transmitância, maior a capacidade da luz visível de passar pelo biofilme (THERIAS et al., 2012). Os biofilmes sem glicerol são mais transparentes do que os biofilmes que contém o plasticizante, no entanto, os biofilmes sem glicerol oferecem uma menor proteção contra a transmissão de luz UV. Já os biofilmes que possuem o glicerol na matriz, evitam o efeito de foto-oxidação por serem mais opacos (DICK et al., 2015).

6.2.3. Imagens em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 18 são apresentadas as imagens de superfície dos biofilmes referências (AC e ACG), os biofilmes sem glicerol (Grupo A) e com glicerol (Grupo B) com as frações de lignina kraft para o pH 9 de precipitação. Os outros biofilmes seguiram o mesmo comportamento.

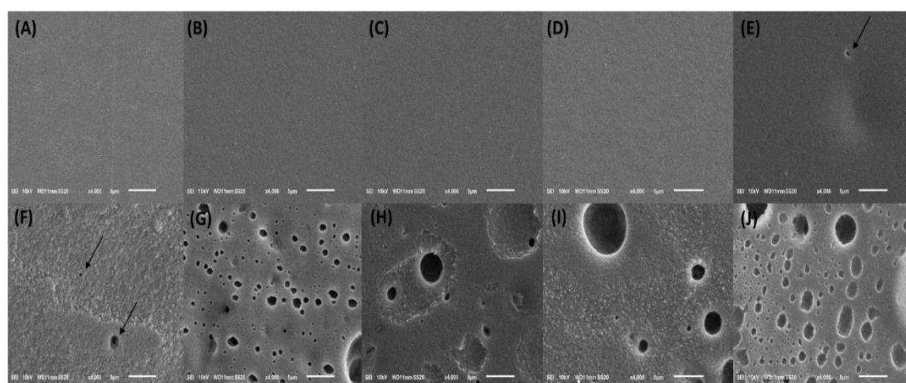


Figura 18. Imagens MEV dos biofilmes produzidos (A) AC, (B) L9/0,3 %, (C) L9/0,6 %, (D) L9/0,9 %, (E) L9/1,2 %, (F) ACG, (G) LG9/0,3 %, (H) LG9/0,6 %, (I) LG9/0,9 % e (J) LG9/1,2 %. As imagens estão magnificadas em 4.000x. Setas indicam poros ou irregularidades nos biofilmes

Fonte: Produzido pela autora

De acordo com as imagens em MEV, o biofilme não plasticizado (AC) apresentou superfície lisa e homogênea (Figura 18, A), enquanto os biofilmes incorporados com glicerol apresentaram alterações na superfície, que, por sua vez, foram caracterizados por estruturas semelhantes a poros com formatos diferentes. O biofilme controle (ACG) apresentou poros e depressões pequenas e uniformes (Figura 18, F). Assim, o glicerol impediu as interações entre as cadeias de acetato. Os resultados corroboraram com Gonçalves et al. (2020), Gonçalves et al. (2019) e Teixeiras et al. (2021), que observou alterações morfológicas internas causadas pela presença de glicerol na matriz de acetato de celulose, que refletiu com o aparecimento de microporos.

Com relação à adição de lignina kraft nos biofilmes, para os não plasticizados (Grupo A), a superfície se mostrou lisa e homogênea, com exceção para a maior concentração (1,2 %), que apresentou pequenos poros. As três frações de lignina kraft precipitadas apresentaram os mesmos resultados. Essa homogeneidade dos biofilmes indica compatibilidade da lignina kraft com a estrutura do acetato de celulose.

Os biofilmes do Grupo B, com plasticizante, apresentaram estruturas semelhantes a poros para todas as concentrações de lignina kraft, com distintos tamanhos. De Melo et al. (2018), observaram certa homogeneidade superficial e baixa porosidade para os biofilmes de acetato de celulose incorporados com lignina extraída do endocarpo de macaúba e, após a adição de glicerol, observaram-se presença significativa de poros.

6.2.4. Espessura

A falta de transparência apresentada pelos biofilmes contendo glicerina (Grupo B), explicada neste trabalho pela hipótese de esses biofilmes apresentarem menor interação entre seus constituintes, resultando em uma estrutura mais desorganizada e aberta, está de acordo com os resultados de espessura dos mesmos, quando comparados aos biofilmes sem glicerol, Grupo A, independente da presença de lignina kraft (Figura 19). A análise estatística entre os biofilmes referências (AC e ACG) não foi realizada, mas é visível a diferença. A adição de glicerol nos biofilmes de acetato de celulose contribuiu para aumentar a espessura. Estes resultados também foram observados por Farias et al. (2012), Gonçalves et al. (2019) e Gonçalves et al. (2020). Os biofilmes de AC puro apresentaram 41,5 µm de espessura, enquanto o biofilme ACG 81,6 µm, ou seja, um aumento de 97 %. Portanto, a presença do glicerol pode

ter causado modificação nas interações intra e intermoleculares, gerando distanciamento da cadeia e consequentemente aumento da espessura. Para os Grupos A e B, sem e com glicerol, a presença de lignina kraft contribuiu para compactação dos biofilmes (Figura 19). De certa forma, a lignina kraft atuou como agente de interação entre os constituintes do biofilme.

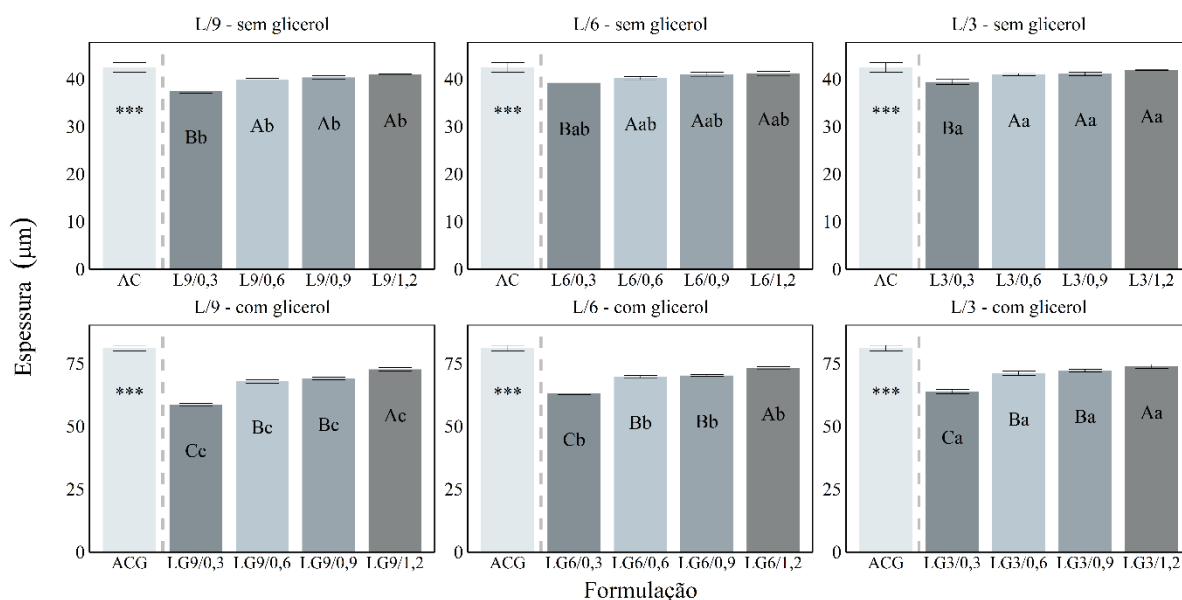


Figura 19. Espessura média dos biofilmes sem plasticizante (Grupo A) e plasticizados com glicerol (Grupo B) para as distintas concentrações de lignina kraft e frações de ligninas kraft precipitadas.

As letras Maiúsculas acima das barras representam a comparação das médias em relação às concentrações de lignina kraft para o mesmo pH.

As letras Minúsculas acima das barras representam a comparação das médias em relação a fração de lignina kraft precipitada (para uma concentração fixa).

As médias seguidas das mesmas letras não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P < 0,05$).

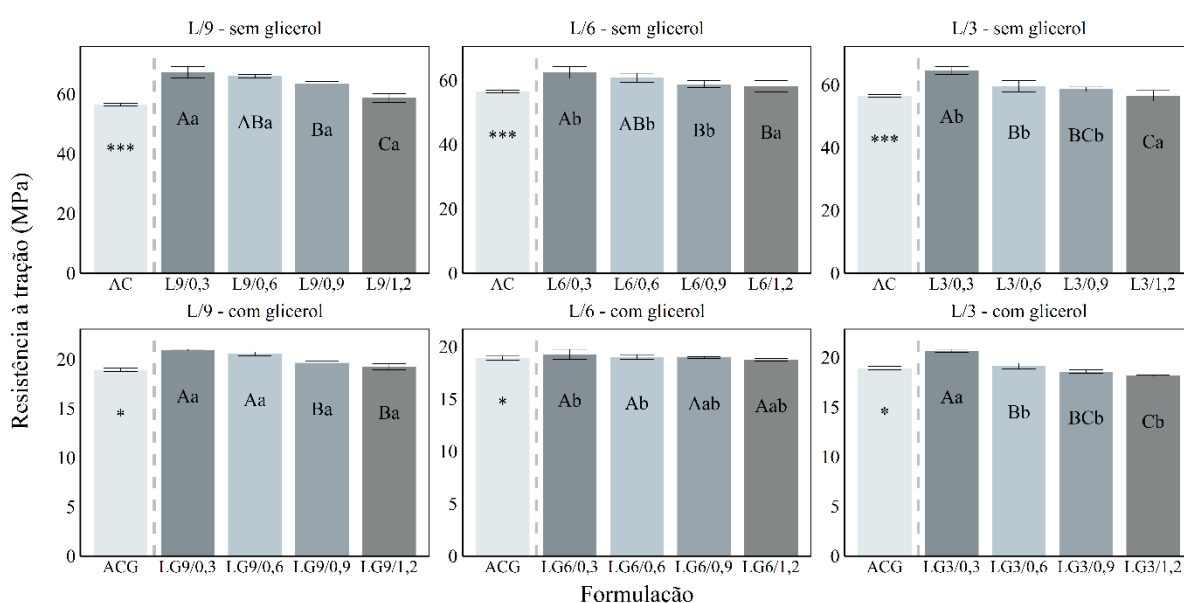
*** Teste significativo à 0,1 %.

Na ausência do glicerol, para todas as frações (L/9, L/6 e L/3), o teor mais baixo de lignina kraft (0,3 %), resultou em biofilmes com menores espessuras. Neste caso, pequenas quantidades de lignina kraft foram suficientes para promover a interação entre os constituintes do biofilme. Para concentrações maiores que 0,3 %, não houve diferença significativa (Figura 19). A compactação dos biofilmes para o teor mais baixo de lignina kraft também foi observada na presença do glicerol. Por outro lado, a presença do glicerol contribuiu para que houvesse uma tendência de aumento de espessura com o aumento do teor de lignina kraft nos biofilmes, independente da fração de lignina kraft.

A espessura média dos biofilmes (Grupo A) não teve variações acentuadas, quando comparados aos biofilmes do Grupo B que foram mais representativos.

6.2.5. Propriedades mecânicas

O reflexo dos resultados de espessura dos biofilmes (Figura 19) pode ser observado nos resultados de propriedades de resistência à tração (Figura 20), mostrando um comportamento inverso. Ou seja, a presença de glicerol e o aumento do teor de lignina kraft, para as três frações estudadas, afetou de forma negativa esta propriedade (Figura 20). Ainda, a presença de poros nos biofilmes com glicerol e o aumento das dimensões dos mesmos com o aumento do teor de lignina kraft observado na Figura 18, também explica a tendência de redução da resistência à tração dos biofilmes (Figura 20).



Fonte: produzido pela autora.

Figura 20. Resistência à tração dos biofilmes sem plasticizante (Grupo A) e plasticizados com glicerol (Grupo B) para as distintas concentrações de lignina kraft e frações de ligninas kraft precipitadas.

As letras Maiúsculas acima das barras representam a comparação das médias em relação às concentrações de lignina kraft para o mesmo pH.

As letras Minúsculas acima das barras representam a comparação das médias em relação a fração de lignina kraft precipitada (para uma concentração fixa).

As médias seguidas das mesmas letras não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P < 0,05$).

*** Teste significativo à 0,1 %; * Teste significativo à 5 %.

Os valores de resistência à tração do AC puro, está na faixa de valores de AC comercial, independente da espécie da madeira examinada (41 a 87 MPa) (SPANIC et al., 2019). Comparando-se os biofilmes referências, observa-se que a adição de glicerol na matriz polimérica AC diminuiu a resistência máxima à tração de 56,46 MPa para 18,96 MPa. A inserção do plasticizante, ocasionou o afastamento entre as cadeias da matriz polimérica dos biofilmes, proporcionando a liberdade das mesmas, e consequentemente melhoria na flexibilidade dos biofilmes, tornando-os menos rígidos. Este fenômeno pode ser explicado pela

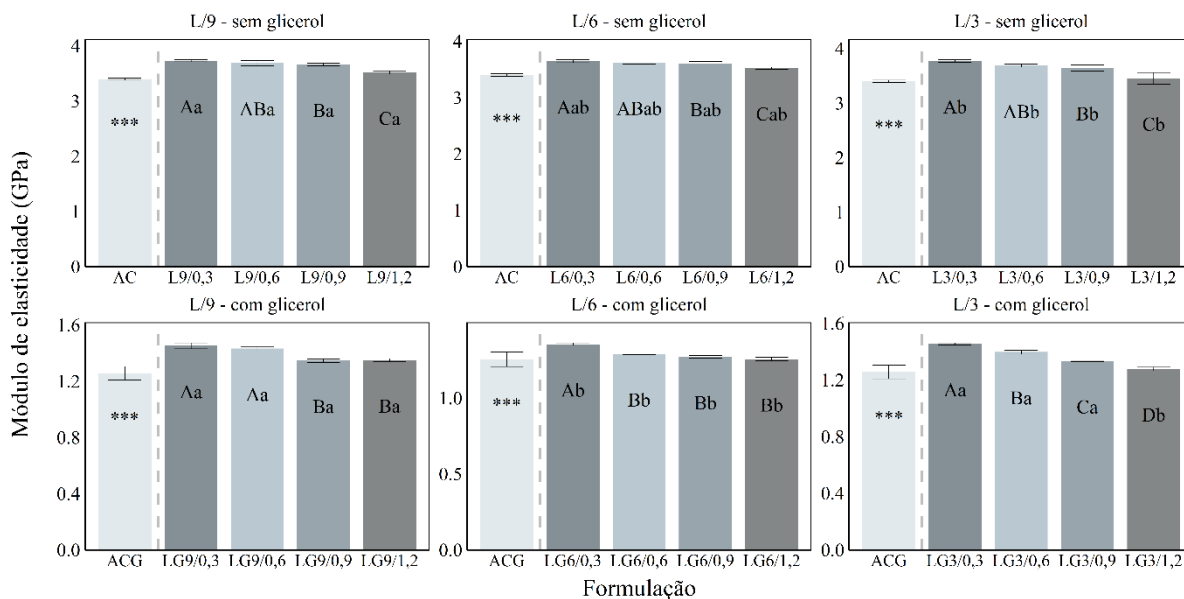
diminuição da forte atração intramolecular entre as cadeias do acetato de celulose. Liang e Wang (2018), Sanyang et al. (2015), observaram resultados semelhantes para a presença de glicerol em filmes de goma *Artemisia sphaerocephala* Krasch e amido de palma de açúcar, respectivamente.

Avaliando-se o efeito das distintas concentrações de lignina kraft, para cada fração de lignina kraft precipitada, no Grupo A (sem glicerol), observa-se uma tendência de diminuição da resistência à tração dos biofilmes, à medida que aumenta a quantidade de lignina kraft adicionada. O Grupo B (com glicerol) seguiu o mesmo comportamento, exceto para o pH 6, que o teor de lignina kraft não acarretou em mudanças na propriedade de resistência à tração dos biofilmes, se manteve constante.

Ao adicionar a lignina kraft nos biofilmes, houve alteração em suas propriedades mecânicas, com aumento da resistência à tração, comparado aos biofilmes controle. Resultados semelhantes foram obtidos por Spiridon e Tanase (2018), com a adição de lignina no PLA puro. Anwer et al. (2015), também observaram uma redução na resistência máxima à tração com o aumento do teor de lignina kraft incorporada em compósitos poliméricos à base de PLA preparados por moldagem por injeção.

De acordo com os resultados apresentados, os biofilmes com concentração de lignina kraft de 1,2 %, para os biofilmes com e sem glicerol, resultou em biofilmes com menores resistência mecânica, quando comparados às demais concentrações. Resultados que podem ter sido influenciados pela estrutura porosa desses biofilmes (1,2 % de lignina kraft). Portanto, a presença desses poros na superfície, como destacado nas imagens em MEV (Figura 18), pode ser reflexo da falta de interação interfacial entre o acetato de celulose e a lignina kraft, tornando o material mais vulnerável às forças no ensaio mecânico (DICK et al., 2017).

Ainda sobre as propriedades mecânicas dos biofilmes, a Figura 21 mostra os valores do Módulo de elasticidade (E) para todas as formulações desenvolvidas. A diferença entre os biofilmes controle (AC e ACG) é visível também para esse parâmetro. O biofilme AC teve módulo de 3,4 GPa, sendo maior do que ACG com 1,3 GPa.



Fonte: produzido pela autora.

Figura 21. Módulo de elasticidade médio dos biofilmes sem plasticizante (Grupo A) e plasticizados com glicerol (Grupo B) para as distintas concentrações de lignina kraft e frações de ligninas kraft precipitadas.

As letras Maiúsculas acima das barras representam a comparação das médias em relação às concentrações de lignina kraft para o mesmo pH.

As letras Minúsculas acima das barras representam a comparação das médias em relação a fração de lignina kraft precipitada (para uma concentração fixa).

As médias seguidas das mesmas letras não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P < 0,05$).

*** Teste significativo à 0,1 %.

O Grupo A apresentou tendência decrescente com o aumento no teor de lignina kraft adicionada nos biofilmes, para as três faixas de pH de precipitação da lignina. Resultados análogos foram observados para o Grupo B.

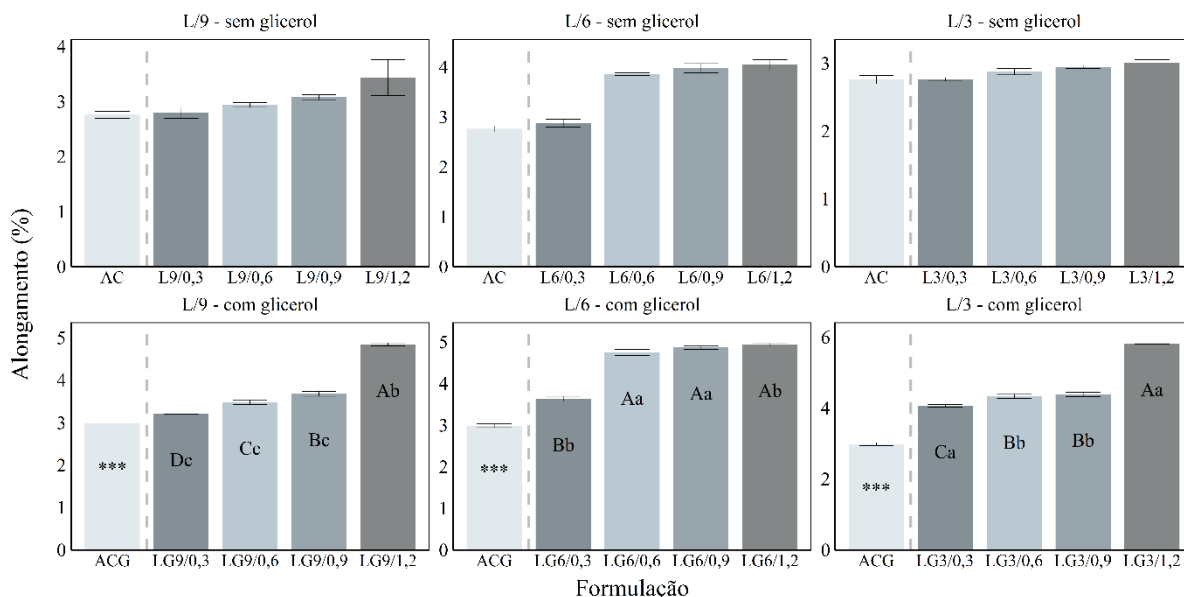
Analisando-se as frações de lignina kraft precipitadas, para o Grupo A, os biofilmes produzidos com a lignina kraft precipitada na faixa de pH 13-9 apresentou os maiores valores, seguidos dos biofilmes com a lignina kraft precipitada na faixa de pH 9-6 e, posteriormente, dos biofilmes com a lignina kraft precipitada na faixa de pH 6-3. Para o Grupo B os biofilmes produzidos com a lignina kraft L/6 apresentaram os menores módulos de elasticidade, para as distintas concentrações. Entre as frações L/9 e L/3, somente a 1,2 % de lignina kraft que houve variação entre as médias.

Pradyawong et al. (2019) utilizaram lignina para melhorar a resistência à água de adesivos de proteína de soja. Os autores obtiveram seus adesivos de proteína de soja e lignina com maior estabilidade térmica e módulo de elasticidade mais forte. Outro estudo feito por Bhat e colaboradores (2013), produziram filmes de embalagem de alimentos à base de amido de sagu

incorporando lignina. Os resultados mostram um aumento na resistência à tração e valores de módulo de elasticidade maiores em relação aos filmes controle. A lignina kraft demonstrou aumento na resistência à tração e no módulo de elasticidade, principalmente para a concentração de lignina kraft menor (0,3 %).

Assim, a incorporação de lignina kraft na matriz de acetato de celulose em baixos teores atuou como material de reforço, melhorando a resistência à tração e o módulo de elasticidade dos biofilmes (SUN et al., 2015; ANWER et al., 2015). A lignina kraft se mostrou como um aditivo interativo que pode melhorar o desempenho mecânico do biofilme e propriedades específicas para diferentes aplicações.

O alongamento na ruptura consiste na extensibilidade do comprimento do filme desde o comprimento inicial até o ponto de ruptura. Este parâmetro é importante para determinar a flexibilidade e elasticidade dos filmes (SANYANG et al., 2015). O alongamento dos biofilmes também foi determinado (Figura 22) e observou-se um comportamento inverso à resistência à tração e módulo de elasticidade. Comparando-se os biofilmes controle, não houve diferença significativa entre eles.



Fonte: produzido pela autora.

Figura 22. Alongamento médio dos biofilmes sem plasticizante (Grupo A) e plasticizados com glicerol (Grupo B) para as distintas concentrações de lignina kraft e frações de ligninas kraft precipitadas.

As letras Maiúsculas acima das barras representam a comparação das médias em relação às concentrações de lignina kraft para o mesmo pH.

As letras Minúsculas acima das barras representam a comparação das médias em relação a fração de lignina kraft precipitada (para uma concentração fixa).

As médias seguidas das mesmas letras não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P < 0,05$).

*** Teste significativo à 0,1 %.

O Grupo A, sem glicerol, não foi realizado o teste de média Tukey devido à normalidade dos resíduos, não dando credibilidade a análise estatística e não podendo afirmar a diferença entre as médias. Porém, é visível uma tendência de aumento do alongamento dos biofilmes, à medida que o teor de lignina kraft aumenta.

O Grupo B seguiu a mesma tendência, com as maiores porcentagens de alongamento para os biofilmes com 1,2 % de lignina kraft, para as três frações de ligninas kraft precipitadas, tornando os biofilmes mais flexíveis. Além disso, a presença do glicerol fez com que aumentasse ainda mais o alongamento, quando se compara a mesma concentração de lignina kraft do Grupo A com o Grupo B. Resultados semelhantes foram observados por Acosta et al. (2015), Bhat et al. (2013) e Kargarzadeh et al. (2020).

A melhoria da flexibilidade dos biofilmes pode ser atribuída a atuação da lignina kraft como plasticizante, para o Grupo A, e auxiliar de plasticizante, para o Grupo B. No geral, a

partir dos resultados, as propriedades mecânicas dos biofilmes de acetato de celulose foram melhoradas pela presença de lignina kraft na matriz dos biofilmes.

6.2.6. Permeabilidade ao vapor d'água

As propriedades de barreira são importantes, especialmente, no estudo de filmes para aplicação em embalagens. Neste trabalho, a permeabilidade ao vapor d'água (PVA) é a propriedade de barreira que será utilizada como variável resposta para o estudo das formulações com as três faixas de lignina. Os resultados de permeabilidade ao vapor d'água estão exibidos na Figura 23. Nesta figura, a distinção entre os resultados de permeabilidade ao vapor d'água para os biofilmes controle de acetato de celulose sem (AC) e com glicerol (ACG) é notável, 91,2 g.µm.m⁻².dia⁻¹.Kpa⁻¹ e 275,9 g.µm.m⁻².dia⁻¹.Kpa⁻¹, respectivamente.

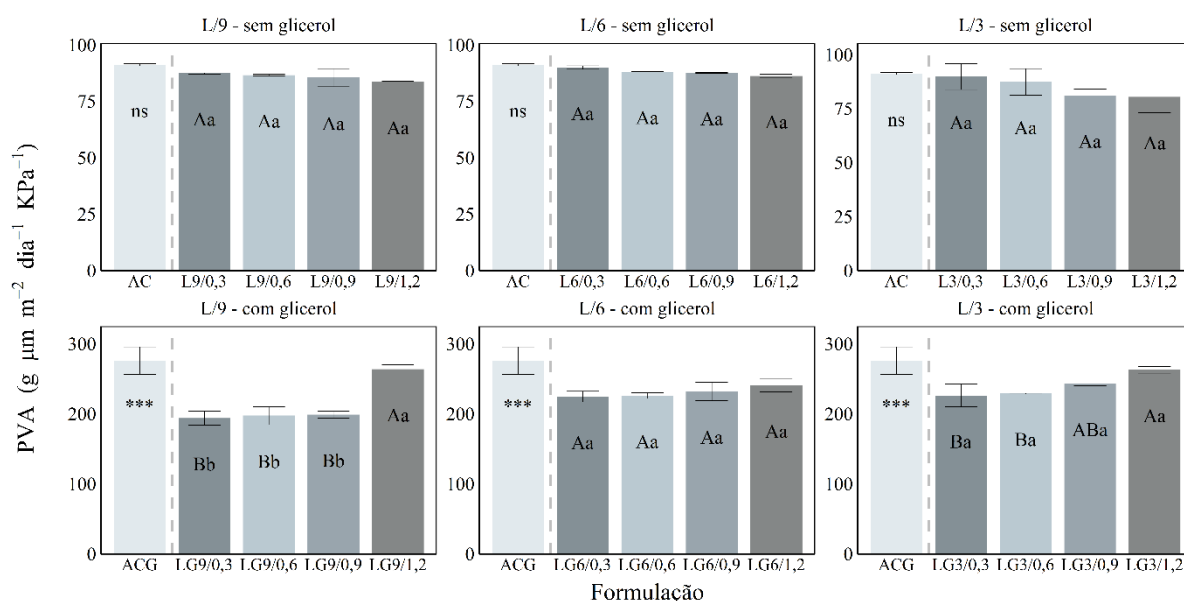


Figura 23. Permeabilidade ao vapor d'água média dos biofilmes sem plasticizante (Grupo A) e plasticizados com glicerol (Grupo B) para as distintas concentrações de lignina kraft e frações de ligninas kraft precipitadas.

As letras Maiúsculas acima das barras representam a comparação das médias em relação às concentrações de lignina kraft para o mesmo pH.

As letras Minúsculas acima das barras representam a comparação das médias em relação a fração de lignina kraft precipitada (para uma concentração fixa).

As médias seguidas das mesmas letras não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P < 0,05$).

*** Teste significativo à 0,1 %; ns- não significativo

A adição de glicerol proporcionou uma distância suficiente entre as cadeias poliméricas e a formação de poros, facilitando a passagem do vapor d'água. Além disso, o glicerol é um plasticizante hidrofílico capaz de absorver quantidades significativas de água para a estrutura do biopolímero, devido a sua propriedade higroscópica (RHIM; LEE; HONG, 2011). Resultados semelhantes foram relatados na literatura por Liang e Wang (2018), Sanyang et al. (2015), Teixeira et al. (2021) e Gonçalves et al. (2020) para biofilmes produzidos com goma *Artemisia sphaerocephala* Krasch, amido de palma de açúcar, acetato de celulose e acetato de celulose incorporando óleo essencial de erva doce, respectivamente.

Os biofilmes sem plasticizante (Grupo A), não tiveram diferenças entre as médias pelo Teste de Tukey, nem para o fator fração de lignina kraft precipitada, nem em relação à concentração de lignina kraft, embora possa ser observado uma tendência de redução dessa propriedade. Ao adicionar glicerol aos biofilmes de acetato de celulose com lignina kraft (Grupo B), observou-se que houve diferenças entre as médias para a fração de lignina kraft e também para a concentração de lignina kraft adicionada, sendo que o comportamento foi inverso, tendência de aumento do PVA com o aumento do teor de lignina kraft, ou seja, a presença de lignina kraft varia o valor de PVA, na presença de glicerol.

Em relação à fração de precipitação (Grupo B), a fração L/9 foi o que apresentou menores permeabilidade ao vapor d'água, com exceção para a concentração 1,2 % que foi igual para as outras frações precipitadas. Entre as frações L/6 e L/3, não houve diferença entre as médias.

A hidrofobicidade da lignina diminui a absorção de água do biofilme, em comparação ao acetato de celulose puro. A forte interação entre o acetato de celulose e a lignina kraft confere maior estabilidade e resistência aos biofilmes, ou seja, as fortes ligações são difíceis de serem quebradas pelas moléculas de água. Efeito semelhante foi relatado por Zadeh e colaboradores (2018), ao investigar a lignina para uso em filme de embalagem biopolimérica sustentável. A lignina kraft e o lignossulfonato foram adicionados ao filme isolado de proteína de soja enzimaticamente modificado em distintas concentrações. A permeabilidade ao vapor d'água dos biofilmes contendo lignina diminuiu para 50 % do controle, devido ao papel de enchimento na matriz que a lignina desempenhou. Em um outro estudo, a lignina kraft (5-15 % em massa) foi usada como reforço no amido de mandioca reticulado com ureia pelo método de fundição por solvente. Os autores observaram melhoria na barreira à água ao adicionar a lignina (SARWONO et al., 2015). Arancibia e colaboradores (2014), Aqlil et al. (2017) observaram

redução da permeação do vapor d'água nos biofilmes de blenda de proteína de soja ativa com lignina.

A lignina kraft e o glicerol são diferentes em termos de propriedades físico-químicas, enquanto o glicerol é composto por grupos hidroxila e, portanto, apresenta carácter hidrofílico. A lignina kraft por sua vez é composta de anéis aromáticos, o que confere no material um carácter hidrofóbico, corroborando com os resultados de hidrofiliabilidade (Figura 24). Essas diferenças nas propriedades entre o plasticizante e a lignina kraft, quando adicionados na matriz de acetato de celulose, pode causar alterações nas propriedades mecânicas e de barreira dos biofilmes (DE FREITAS et al., 2021)

6.2.7. Análise de hidrofiliabilidade

Os valores médios do ângulo de contato e respectivos desvios padrões para cada formulação, são apresentados na Figura 24. Visualmente, é possível notar diferença entre o biofilme AC e o biofilme ACG. O biofilme controle ACG, apresentou um ângulo de contato de $62,7^{\circ}$, caracterizando-se um comportamento hidrofílico; enquanto o biofilme AC apresentou ângulo de contato de $70,1^{\circ}$, caracterizando um comportamento mais hidrofóbico.

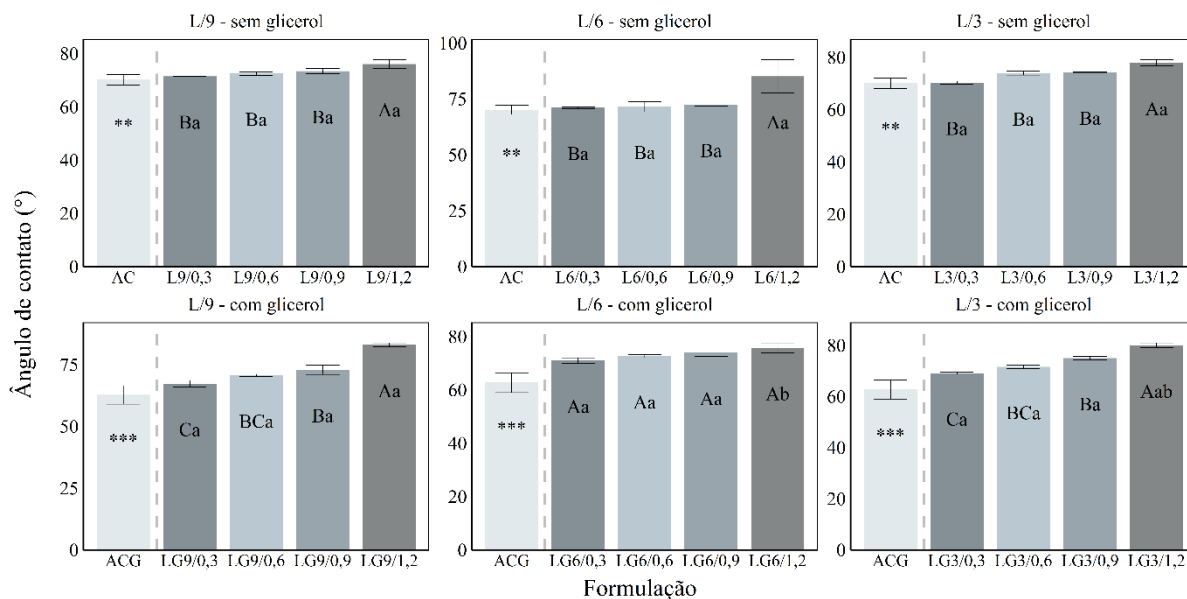


Figura 24. Ângulo de contato médio dos biofilmes sem plasticizante (Grupo A) e plasticizados com glicerol (Grupo B) para as distintas concentrações de lignina kraft e frações de ligninas kraft precipitadas.

As letras Maiúsculas acima das barras representam a comparação das médias em relação às concentrações de lignina kraft para o mesmo pH.

As letras Minúsculas acima das barras representam a comparação das médias em relação a fração de lignina kraft precipitada (para uma concentração fixa).

As médias seguidas das mesmas letras não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P < 0,05$).

*** Teste significativo à 0,1 %; ** Teste significativo à 1 %.

As medições de ângulo de contato são geralmente realizadas para avaliar a hidrofilicidade/hidrofobicidade dos biofilmes. Além disso, são considerados uma ferramenta importante na avaliação de propriedades de superfície que geralmente são regidas pela composição química e microestrutura do material. O caráter hidrofóbico/hidrofílico dos biofilmes pode ter impacto em seu comportamento de degradação e propriedade de permeabilidade. As medições foram realizadas para examinar a hidrofobicidade dos biofilmes causadas pela incorporação da lignina kraft e do glicerol. A lignina não modificada apresenta um ângulo de contato com a água de 75° (WANG et al., 2011). Os biofilmes produzidos sem plasticizante, ficaram na faixa de 70° a 85° .

Em geral, devido ao seu caráter hidrofóbico, a presença de lignina kraft, bem como o aumento do seu teor nas formulações, contribuiu para mudança no ângulo de contato dos biofilmes, com a tendência de aumento da hidrofobicidade dos biofilmes. Comportamento semelhante foi observado por DE FREITAS et al. (2021) para biofilmes de amido com termoplástico e lignina kraft.

A adição de lignina kraft promoveu aumento nos ângulos de contato, apresentando um comportamento cada vez mais hidrofóbico, para todas as frações de lignina kraft precipitadas, em ambos os grupos. De certa forma, este comportamento era esperado, devido a natureza hidrofóbica da lignina kraft, principalmente associada ao alto número de grupos aromáticos presentes em sua estrutura, além de ser insolúvel em água. Portanto, é possível estimar que a dispersão da lignina kraft na matriz de AC é homogênea e que houve uma boa interação entre os materiais, visto que o acetato de celulose também apresenta caráter hidrofóbico. A lignina em seu estado nativo é mais hidrofóbica em comparação com a celulose hidrofílica e a hemicelulose. Uma grande quantidade de lignina kraft nos biofilmes pode proteger o grupo hidroxila livre e acessível da formação de ligações de hidrogênio com moléculas de água (NAIR e YAN, 2015). Tavares et al. (2018) produziram filmes de blenda de Poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) e lignina kraft por extrusão e como camada laminada de embalagens de alimentos. Os resultados para os ângulos de contato foram um aumento de 66,3° para o PBAT puro para 106,8° para o filme com 10 % em massa de lignina kraft.

A hidrofobicidade aprimorada do polímero biodegradável é desejável para muitas aplicações, como materiais de embalagem, pois a barreira ao oxigênio e ao vapor d'água são necessárias.

6.2.8. Biodegradabilidade

No presente trabalho, as massas para os biofilmes de acetato, com e sem lignina kraft, se mantiveram constantes durante os 45 dias de incubação. Uma justificativa seria o alto DS (Grau de Substituição), de 2,5 e o curto período de tempo analisado. A título de informação, para Polman e colaboradores, a biodegradabilidade de biofilmes de acetato de celulose se torna mais eficaz com DS mais baixo, $DS < 1,5$ -1,8 (POLMAN et al., 2021).

As biodegradabilidades dos biofilmes com glicerol estão apresentadas na Figura 25. É perceptível que o biofilme referência (ACG), sem adição de lignina kraft, apresentou maior perda de massa. A adição do plasticizante glicerol, que é hidrofílico, aumentou a suscetibilidade à hidrólise, pois o material é capaz de absorver mais água (ANDERSSON; HAKKARAINEN; ALBERTSSON, 2010; BOULVEN et al., 2019). Ainda, considerando a sua estrutura mais aberta (maior espessura, Figura 19, e maior PVA, Figura 23), é possível que este biofilme também apresente maior acessibilidade aos microrganismos responsáveis pela biodegradação.

Considerando os biofilmes do Grupo B, com glicerol e com as frações de lignina kraft, foram observadas diferenças entre as médias de biodegradabilidade dos biofilmes, comparando as distintas concentrações, para cada fração de lignina kraft. Houve uma tendência de redução da biodegradabilidade com o aumento do teor de lignina kraft. Isso pode estar relacionado à hidrofobicidade do biofilme. Quanto maior o teor de lignina kraft mais hidrofóbico foi o biofilme, o que dificulta a sua biodegradação. Além disso, a lignina é considerada um polímero mais resistente à decomposição do que, por exemplo, a celulose, devido à sua estrutura complexa (LEPPANEN et al., 2020; POLMAN et al., 2021). Thevenot e colaboradores (2010) mencionaram que a lignina kraft leva taxas de biodegradação consideravelmente mais lentas, com maiores tempos de residência. Resultados semelhantes foram encontrados por Ibrahim et al. (2018) e Gómez; Michel (2013).

Analisando-se as frações de ligninas kraft precipitadas, a biodegradabilidade foi maior para as frações L/6 e L/3 (que não apresentaram diferença entre as médias), quando comparado a L/9.

Considerando que a lignina kraft é abundante em grupos hidroxila fenólicos, pode ser um aditivo que atua como antioxidantes e antimicrobianas que também pode prevenir a biodegradabilidade dos biofilmes à base de acetato de celulose, devido à inibição dos microrganismos (MAJEED et al., 2017; GUO et al., 2019).

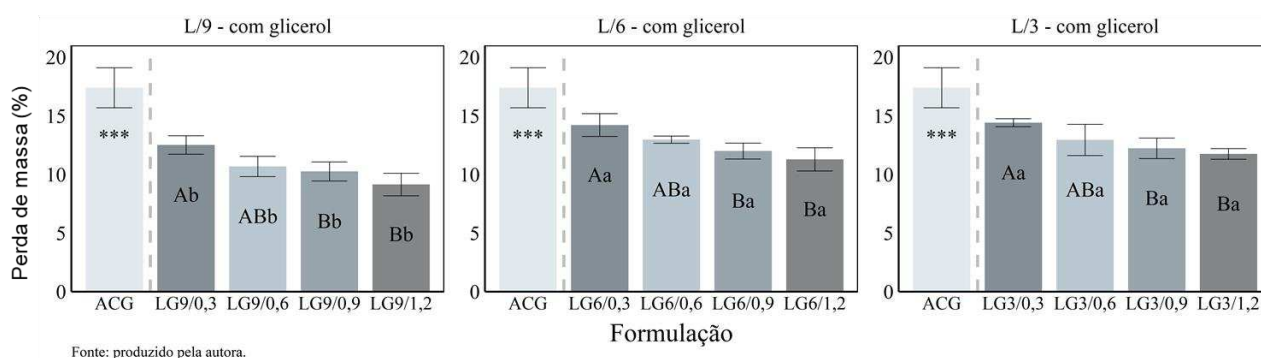


Figura 25. Biodegradabilidade média dos biofilmes plasticizados com glicerol (Grupo B) para as distintas concentrações de lignina kraft e frações de ligninas kraft precipitadas.

As letras Maiúsculas acima das barras representam a comparação das médias em relação às concentrações de lignina kraft para o mesmo pH.

As letras Minúsculas acima das barras representam a comparação das médias em relação a fração de lignina kraft precipitada (para uma concentração fixa).

As médias seguidas das mesmas letras não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P < 0,05$).

*** Teste significativo à 0,1 %.

7 CONCLUSÕES

A lignina kraft mostrou ser um aditivo eficaz para alterar positivamente as características dos biofilmes de acetato de celulose.

Nos biofilmes não plasticizados, a adição de lignina kraft conferiu características diferenciadas, como transparência, superfície lisa e homogênea com tendência de diminuição da transmitância de luz. Pequenas quantidades de lignina kraft foram suficientes para promover a interação entre os constituintes do biofilme, gerando sua compactação, redução da espessura e permeabilidade ao vapor d'água. Em relação às propriedades mecânicas, houve melhoria na resistência à tração e no módulo de elasticidade, atuando como material de reforço e tendência do aumento do alongamento, tornando os biofilmes mais flexíveis, com a lignina kraft atuando como plasticizante. Além disso, confirmou o caráter hidrofóbico da lignina kraft e biodegradabilidade reduzida, durante o período de análise.

Biofilmes com adição de glicerol apresentaram características diferenciadas, como ótima proteção à luz e presença de poros com distintos tamanhos em sua superfície, resultando em uma estrutura mais desorganizada e aberta e biofilmes opacos. Consequentemente, apresentaram maiores espessuras, permeabilidade ao vapor d'água e biodegradabilidade. Apresentaram menores resistência à tração, módulo de elasticidade e ângulo de contato. Portanto, o glicerol atuou como plasticizante na matriz AC e confirmou seu caráter hidrofílico. A incorporação da lignina kraft nos biofilmes plasticizados com glicerol, reduziu ainda mais a capacidade de absorção de luz e atuou como agente de reforço, além de tornar os biofilmes mais flexíveis, atuando-se como auxiliar de plasticizante. Os biofilmes foram mais hidrofóbicos e com biodegradabilidade mais lenta.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este estudo inicial evidenciou o potencial do uso da lignina kraft na formulação de biofilmes. Outras análises se fazem necessárias para avaliação dos biofilmes em aplicações específicas, como em embalagens de alimentos, revestimento de fertilizantes, por exemplo. Além disso, modificações químicas podem ser realizadas para aperfeiçoamento da lignina kraft obtida.

Diante dos resultados alcançados neste trabalho, sugerem-se desenvolvimento de trabalhos, contemplando os aspectos a seguir, para dar continuidade à pesquisa com lignina kraft:

- a) Avaliar as possíveis modificações químicas da lignina kraft, visando o melhoramento de suas propriedades mecânicas em matrizes poliméricas e outras aplicações;
- b) Avaliar a propriedade de barreira ao oxigênio dos biofilmes formulados, importante para a sua aplicação em embalagens de alimentos ou conteúdos que sofrem degradação na presença do oxigênio;
- c) Avaliar a biodegradabilidade dos biofilmes durante um período de tempo maior;
- d) Fazer um estudo mais aprofundado com relação ao efeito da lignina kraft e do glicerol na estrutura de matrizes poliméricas;
- e) Foram observadas as variações em termo de permeabilidade ao vapor d'água e biodegradabilidade, sendo a presença de lignina kraft para a redução destas propriedades e a presença do glicerol no aumento das mesmas. Dessa forma, um estudo para liberação controlada de substâncias como fármacos e fertilizantes, seria interessante;
- f) No teste de biodegradabilidade, as ligninas kraft mostraram que têm potencial antimicrobiano. Isso é importante, por exemplo, para embalagens de materiais para uso hospitalar. Dessa forma, também fica como sugestão, um estudo da atividade antimicrobiana das frações de lignina kraft.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBOTT, A. P.; EL TTAIB, K.; FRISCH, G.; MCKENZIE, K. J.; RYDER, K. S. Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride. **Physical Chemistry Chemical Physics**, n. 21, 2009.

ABDELWAHAB, M. A.; JACOB, S.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Super-tough sustainable biobased composites from polylactide bioplastic and lignin for bio-elastomer application. **Polymer**, v. 212, 2021.

ACOSTA, J. L. E.; CHÁVEZ, P. I. T.; RAMÍREZ-WONG, B.; BELLO-PÉREZ, L. A.; RÍOS, A. V.; MILLÁN, E. C.; JATOMEA, M. P.; OSUNA, A. I. L. Mechanical, thermal, and antioxidant properties of composite films prepared from durum wheat starch and lignin. **Starch**, v. 67, n. 5-6, p. 502-511, 2015.

AGRAWAL, A.; KAUSHIK, N.; BISWAS, S. Derivatives and Applications of Lignin – An Insight. **The Scitech Journal**, v. 1, n. 7, p. 30-36, 2014.

AHMAD, E.; KHAN, T. S.; ALAM, M. I.; PANT, K. K.; HAIDER, M. A. Understanding reaction kinetics, deprotonation and solvation of brønsted acidic protons in heteropolyacid catalyzed synthesis of biorenewable alkyl levulinates. **Chemical Engineering Journal**, v. 400, 2020.

AKOND, A. U. R.; LYNAM, J. G. Deep eutectic solvent extracted lignin from waste biomass: Effects as a plasticizer in cement paste. **Case Studies in Construction Materials**, v. 13, 2020.

ALDAJANI, M.; ALIPOORMAZANDARANI, N.; KONG, F.; FATEHI, P.; Acid hydrolysis of kraft lignin-acrylamide polymer to improve its flocculation affinity. **Separation and Purification Technology**, v. 258, 2021.

ALEKHINA, M.; ERSHOVA, O.; EBERT, A.; HEIKKINEN, S.; SIXTA, H. Softwood kraft lignin for value-added applications: Fractionation and structural characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 66, p. 220-228, 2015.

ALMADA, C. C.; KAZACHENKO, A.; FONGARLAND, P.; PEREZ, D. S.; KUZNETSOV, B. N.; DJAKOVITCH, L. Supported-Metal Catalysts in Upgrading Lignin to Aromatics by Oxidative Depolymerization. **Catalysts**, v. 11, n. 4, 2021.

ALZAGAMEEM, A.; KLEIN, S. E.; BERGS, M.; DO, X. T.; KORTE, I.; DOHLEN, S.; HUWE, C.; KREYENSCHMIDT, J.; KAMM, B.; LARKINS, M.; SCHULZE, M. Antimicrobial Activity of Lignin and Lignin-Derived Cellulose and Chitosan Composites against Selected Pathogenic and Spoilage Microorganisms. **Polymers**, v. 11, n. 4, 2019.

ANDERSSON, S. R.; HAKKARAINEN, M.; ALBERTSSON, A.-C. Tuning the Polylactide Hydrolysis Rate by Plasticizer Architecture and Hydrophilicity without Introducing New Migrants. **Biomacromolecules**, v. 11, n. 12, p. 3617-3623, 2010.

ANDRADE, A. S. **Utilização de micropartículas de lignina kraft combinadas com amido anfótero visando o aumento das propriedades do papel embalagem.** 2010. 211 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

ANUGWOM, I.; LAHTELA, V.; KALLIOINEN, M.; KARKI, T. Lignin as a functional additive in a biocomposite: Influence on mechanical properties of polylactic acid composites. **Industrial Crops and Products**, v. 140, 2019.

ANWER, M. A. S.; NAGUIB, H. E.; CELZARD, A.; FIERRO, V. Comparison of the thermal, dynamic mechanical and morphological properties of PLA-Lignin & PLA-Tannin particulate green composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 82, p. 92-99, 2015.

AQLIL, M.; NZENGUET, A. M.; ESSAMLALI, Y.; SNIK, A.; LARZEK, M.; ZAHOUILY, M. Graphene Oxide Filled Lignin/Starch Polymer Bionanocomposite: Structural, Physical, and Mechanical Studies. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 65, n. 48, p. 10571-10581, 2017.

ARAFAT, S.; KUMAR, N.; WASIUDDIN, N. M.; OWHE, E. O.; LYNAM, J. G. Sustainable lignin to enhance asphalt binder oxidative aging properties and mix properties. **Journal of Cleaner Production**, v. 217, p. 456-468, 2019.

ARANCIBIA, M. Y.; LÓPEZ-CABALLERO, M. E.; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C.; MONTERO, P. Release of volatile compounds and biodegradability of active soy protein lignin blend films with added citronella essential oil. **Food Control**, v. 44, p. 7-15, 2014.

ARAÚJO, L. C. P.; YAMAJI, F. M.; LIMA, V. H.; BOTARO, V. R. Kraft lignin fractionation by organic solvents: Correlation between molar mass and higher heating value. **Bioresource Technology**, v. 314, 2020.

ARO, T.; FATEHI, P. Production and Application of Lignosulfonates and Sulfonated Lignin. **ChemSusChem**, v. 10, n. 9, p. 1861-1877, 2017.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS –ABNT. NBR 8633/84. **Determinação do poder calorífico superior.** 13p. 1984.

ASHOKKUMAR, V.; VENKATKARTHICK, R.; JAYASHREE, S.; CHUETOR, S.; DHARMARAJ, S.; KUMAR, G.; CHEN, W.-H.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, C. Recent advances in lignocellulosic biomass for biofuels and value-added bioproducts - A critical review. **Bioresource Technology**, v. 344, 2022.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting.** ASTM D882-02. Philadelphia: ASTM, 2002.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for determination gas permeability characteristics of plastic film and sheeting.** D1434-82. Philadelphia: ASTM, 2009.

ATIFI, S.; MIAO, C.; HAMAD, W. Y. Surface modification of lignin for applications in polypropylene blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 29, 2017.

BAJWA, D. S.; POURHASHEM, G.; ULLAH, A. H.; BAJWA, S. G. A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact. **Industrial Crops and Products**, v. 139, 2019.

BANU, J. R.; KAVITHA, P. S.; TYAGI, V. K.; GUNASEKARAN, M.; KARTHIKEYAN, O. P.; KUMAR, G. Lignocellulosic biomass based biorefinery: A successful platform towards circular bioeconomy. **Fuel**, v. 302, 2021.

BARTOLOME, M. J.; BISCHOF, S.; PELLIS, A.; KONNERTH, J.; WIMMER, R.; WEBER, H.; SCHWAIGER, N.; GUEBITZ, G. M.; NYANHONGO, G. S. Enzymatic synthesis and tailoring lignin properties: A systematic study on the effects of plasticizers. **Polymer**, v. 202, 2020.

BASS, G. F.; EPPS, T. H. Recent developments towards performanceenhancing lignin-based polymers. **Polymer Chemistry**, v. 12, n. 29, p. 4130-4158, 2021.

BAUMBERGER, S.; LAPIERRE, C.; MONTIES, B.; LOURDIN, D.; COLONNA, P. Preparation and properties of thermally moulded and cast lignosulfonates-starch blends. **Industrial Crops and Products**, v. 6, p. 253-258, 1997.

BEGALI, D. O.; FERREIRA, L. F.; DE OLIVEIRA, A. C. S.; BORGES, S. V.; NETO, A. R. S.; DE OLIVEIRA, C. R.; YOSHIDA, M. I.; SARANTOPOULOS, C. I. G. L. Effect of the incorporation of lignin microparticles on the properties of the thermoplastic starch/pectin blend obtained by extrusion. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 180, 2021.

BELIN, A.; BALAKSHIN, M. Industrial Lignins: Analysis, Properties, and Applications. **Bioenergy Research: Advances and Applications**, p. 315-336, 2014.

BES, K.; LEMÕES, J. S.; SILVA, C. F. L.; SILVA, S. D. A. Extraction and characterization of lignin from the pre-treatment of biomass for 2nd generation ethanol production. **Eng Sanit Ambient**, v. 24, n. 1, p. 55-60, 2019.

BHAT, R.; ABDULLAH, N.; DIN, R. H.; TAY, G.-S. Producing novel sago starch based food packaging films by incorporating lignin isolated from oil palm black liquor waste. **Journal of Food Engineering**, v. 119, p. 707-713, 2013.

BHATIA, S. K.; GURAV, R.; CHOI, T.-R.; HAN, Y. H.; PARK, Y.-L.; PARK, J. Y.; JUNG, H.-R.; YANG, S.-Y.; SONG, H.-S.; KIM, S.-H.; CHOI, K.-Y.; YANG, Y.-H. Bioconversion of barley straw lignin into biodiesel using *Rhodococcus* sp. YHY01. **Bioresource Technology**, v. 289, 2019.

BHATIA, S. K.; KIM, S.-H.; YOON, J.-J.; YANG, Y.-H. Current status and strategies for second generation biofuel production using microbial systems. **Energy Conversion and Management**, v. 148, p. 1142-1156, 2017.

BRANDT, A.; GRASVIK, J.; HALLETT, J. P.; WELTON, T. Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. **Green Chemistry**, v. 15, p. 550- 583, 2013.

BRAZIL, T. R.; COSTA, R. N.; MASSI, M.; REZENDE, M. C. Structural, morphological, and thermal characterization of kraft lignin and its charcoals obtained at different heating rates. **Materials Research Express**, v. 5, n. 4, 2018.

BRINCHI, L.; COTANA, F.; FORTUNATI, E.; KENNY, J. M. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, p. 154-169, 2013.

BRUNOW, G.; LUNDQUIST, K. **Functional groups and bonding patterns in lignin (including the lignin-carbohydrate complexes)**. In Lignin & lignans advances in chemistry, eds. C. Heitner, D. R. Dimmel, and J. A. Schmidt, 2nd ed., 267–300. Boca Raton, FL: CRC Press., 2010.

BOERJAN, W.; RALPH, J.; BAUCHER, M. Lignin biosynthesis. **Review of Plant Biology**, v. 54, p. 519-546, 2003.

BONFATTI JÚNIOR, E. A.; RAIÁ, R. Z.; BILA, N. F.; LOPES, M. S.; KLOCK, U.; DE ANDRADE, A. S.; VIVIAN, M. A. Kraft pulping and papermaking of *Cryptomeria japonica*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 47, n. 124, p. 811-822, 2019.

BOULVEN, M.; QUINTARD, G.; COTTAZ, A.; JOLY, C.; CHARLOT, A.; FLEURY, E. Homogeneous acylation of Cellulose diacetate: Towards bioplastics with tuneable thermal and water transport properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 206, p. 674-684, 2019.

CADEMARTORI, P. H. G.; SANTOS, P. S. B.; SERRANO, L.; LABIDI, J.; GATTO, D. A. Effect of thermal treatment on physicochemical properties of Gympie messmate wood. **Industrial Crops and Products**, v. 45, p. 360-366, 2013.

CAO, X.; SHAO, L.; HUANG, W.; WANG, C.; MAO, J.; XU, F.; ZHANG, X. Thermal degradation of lignins fractionated by gradient acid precipitation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 157, 2021.

CARVAJAL, J. C.; GÓMEZ, A.; CARDONA, C. A. Comparison of lignin extraction processes: Economic and environmental assessment. **Bioresource Technology**, v. 214, p. 468-476, 2016.

CHAKAR, F. S.; RAGAUSKAS, A. J. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. **Industrial Crops and Products**, v. 20, n. 2, p. 131-141, 2004.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable Polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 23, p. 1273-1335, 1998.

CHEN, J.; FAN, X.; ZHANG, L.; CHEN, X.; SUN, S.; SUN, R.-C. Research Progress in Lignin-Based Slow/Controlled Release Fertilizer. **ChemSusChem**, v. 13, n. 17, p. 4356-4366, 2020.

CHEN, N.; LIU, W.; HUANG, J.; QIU, X. Preparation of octopus-like lignin-grafted cationic polyacrylamide flocculant and its application for water flocculation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 146, p. 9-17, 2020.

CHEN, X.; LI, Z.; ZHANG, L.; WANG, H.; QIU, C.; FAN, X.; SUN, S. Preparation of a novel lignin-based film with high solid content and its physicochemical characteristics. **Industrial Crops and Products**, v. 164, 2021.

CHENG, G.; KENT, M. S.; HE, L.; VARANASI, P.; DIBBLE, D.; ARORA, R.; DENG, K.; HONG, K.; MELNICHENKO, Y. B.; SIMMONS, B. A.; SINGH, S. Effect of Ionic Liquid Treatment on the Structures of Lignins in Solutions: Molecular Subunits Released from Lignin. **Langmuir**, v. 28, n. 32, p. 11850-11857, 2012.

CHIO, C.; SAIN, M.; QIN, W. Lignin utilization: A review of lignin depolymerization from various aspects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, p. 232-249, 2019.

CHLEBNIKOVAS, A.; PALIULIS, D.; KILIKEVICIUS, A.; SELECH, J.; MATIJOSIUS, J.; KILIKEVICIENE, K.; VAINORIUS, D. Possibilities and Generated Emissions of Using Wood and Lignin Biofuel for Heat Production. **Energies**, v. 14, n. 24, 2021.

CLEMONS, C. M.; CAULFIELD, D. F. **Natural fibers: Functional fillers for plastics**, Wiley-VCH Verlag: Weinheim, 2005.

COCERO, M. J.; CABEZA, A.; ABAD, N.; ADAMOVIC, T.; VAQUERIZO, L.; MARTÍNEZ, C. M.; PAZO-CEPEDA, M. V. Understanding biomass fractionation in subcritical & supercritical water. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 133, p. 550-565, 2018.

COLOM, X.; CARRILLO, F.; NOGUÉS, F.; GARRIGA, P. Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, n. 3, p. 543-549, 2003.

CONSTANT, S.; WIENK, H. L. J.; FRISSEN, A. E.; PEINDER, P.; BOELEN, R.; VAN ES, D. S.; GRISEL, R. J. H.; WECKHUYSEN, B. M.; HUIJGEN, W. J. J.; GOSSELINK, R. J. A.; BRUIJNINCX, P. C. A. New insights into the structure and composition of technical lignins: a comparative characterisation study. **Green Chemistry**, v. 18, p. 2651-2665, 2016.

CONTRERAS, S.; GASPAR, A. R.; GUERRA, A.; LUCIA, L. A.; ARGYROPOULOS, D. S. Propensity of Lignin to Associate: Light Scattering Photometry Study with Native Lignins. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 12, p. 3362-3369, 2008.

CULEBRAS, M.; BEAUCAMP, A.; WANG, Y.; CLAUSS, M. M.; FRANK, E.; COLLINS, M. N. Biobased Structurally Compatible Polymer Blends Based on Lignin and Thermoplastic Elastomer Polyurethane as Carbon Fiber Precursors. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 7, p. 8816-8825, 2018.

DAI, J.; PATTI, A. F.; SAITO, K. Recent developments in chemical degradation of lignin: catalytic oxidation and ionic liquids (Review). **School of Chemistry**, v. 57, n. 45, p. 4945-4951, 2016.

DANIEL, D.; KHACHATRYAN, L.; ASTETE, C.; ASATRYAN, R.; MARCULESCU, C.; BOLDOR, D. Sulfur Contaminations Inhibit Depolymerization of Kraft Lignin. **Bioresource Technology Reports**, 2019.

DA SILVA, V. A. O. P.; TARTARE, V. A. P.; KALINKE, C.; DE OLIVEIRA, P. R.; DE SOUZA, D. C.; BONACIN, J. A.; JANEGITZ, B. C. Construção de um suporte ajustável lab-made impresso em 3d para medição de ângulo de contato. **Química Nova**, v. 43, n. 9, p. 1312-1319, 2020.

DE FREITAS, A. S. M.; RODRIGUES, J. S.; MACIEL, C. C.; PIRES, A. A. F.; LEMES, A. P.; FERREIRA, M.; BOTARO, V. R. Improvements in thermal and mechanical properties of composites based on thermoplastic starch and Kraft Lignin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 184, p. 863-873, 2021.

DE MELO, P. G.; BORGES, M. F.; FERREIRA, J. A.; SILVA, M. V. B.; RUGGIERO, R. Bio-Based Cellulose Acetate Films Reinforced with Lignin and Glycerol. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 19, n. 4, 2018.

DEL GAUDIO, I.; HUNTER-SELLARS, E.; PARKIN, I. P.; WILLIAMS, D.; DA ROS, S.; CURRAN, K. Water sorption and diffusion in cellulose acetate: The effect of plasticisers. **Carbohydrate Polymers**, v. 267, 2021.

DICK, M.; COSTA, T. M. H.; GOMAA, A.; SUBIRADE, M.; RIOS, A. O.; FLÔRES, S. H. Edible film production from chia seed mucilage: Effect of glycerol concentration on its physicochemical and mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 130, p. 198-205, 2015.

DICK, T. A.; COUVE, J.; GIMELLO, O.; MAS, A.; ROBIN, J.-J. Chemical modification and plasma-induced grafting of pyrolytic lignin. Evaluation of the reinforcing effect on lignin/poly(l-lactide) composites. **Polymer**, v. 118, p. 280-296, 2017.

DODD, A. P.; KADLA, J. F.; STRAUS, S. K. Characterization of Fractions Obtained from Two Industrial Softwood Kraft Lignins. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 3, n. 1, p. 103-110, 2014.

DOHERTY, W. O. S.; MOUSAVIOUN, P.; FELLOWS, C. M. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 2, p. 259-276, 2011.

DOMINGOS, I.; AYATA, U.; FERREIRA, J.; CRUZ-LOPES, L.; SEN, A.; SAHIN, S.; ESTEVES, B. Calorific Power Improvement of Wood by Heat Treatment and Its Relation to Chemical Composition. **Energies**, v. 13, n. 20, 2020.

DONG, X.; DONG, M.; LU, Y.; TURLEY, A.; JIN, T.; WU, C. Antimicrobial and antioxidant activities of lignin from residue of corn stover to ethanol production. **Industrial Crops and Products**, v. 34, n. 3, p. 1629-1634, 2011.

DORRSTEIN, J.; SCHOLZ, R.; SCHWARZ, D.; SCHIEDER, D.; SIEBER, V.; WALTHER, F.; ZOLLFRANK, C. Effects of high-lignin-loading on thermal, mechanical, and morphological properties of bioplastic composites. **Composite Structures**, v. 189, p. 349-356, 2018.

DOS SANTOS, P. S. B.; ERDOCIA, X.; GATTO, D. A.; LABIDI, J. Characterisation of Kraft lignin separated by gradient acid precipitation. **Industrial Crops and Products**, v. 55, p. 149-154, 2014.

DUVAL, A.; MOLINA-BOISSEAU, S.; CHIRAT, C. Comparison of kraft lignin and lignosulfonates addition to wheat gluten-based materials: Mechanical and thermal properties. **Industrial Crops and Products**, v. 49, p. 66-74, 2013.

ERAGUI KAZZAZ, A.; FEIZI, Z. H.; FATEHI, P. Grafting strategies for hydroxy groups of lignin for producing materials. **Green Chemistry**, n. 21, p. 5714-5752, 2019.

ESPINOSA, E.; BASCÓN-VILLEGAS, I.; ROSAL, A.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, F.; CHINGA-CARRASCO, G.; RODRÍGUEZ, A. PVA/(ligno)nanocellulose biocomposite films. Effect of residual lignin content on structural, mechanical, barrier and antioxidant properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 141, p. 197-206, 2019.

EWULONU, C. M.; LIU, X.; WU, M.; YONG, H. Lignin-Containing Cellulose Nanomaterials: A Promising New Nanomaterial for Numerous Applications. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 4, n. 1, p. 3-10, 2019.

FAGERSTEDT, K. V.; SARANPAA, P.; TAPANILA, T.; IMMANEN, J.; SERRA, J. A. A.; NIEMINEN, K. Determining the Composition of Lignins in Different Tissues of Silver Birch. **Plants**, v. 4, n. 2, p. 183-195, 2015.

FANG, L.; WU, H.; SHI, Y.; TAO, Y.; YONG, Q. Preparation of Lignin-Based Magnetic Adsorbent From Kraft Lignin for Adsorbing the Congo Red. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, 2021.

FARHAT, W.; VENDITTI, R.; MIGNARD, N.; TAHA, M.; BECQUART, F.; AYOUB, A. 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**, v. 104, p. 564-575, 2017.

FARIAS, M. G.; FAKHOURI, F. M.; DE CARVALHO, C. W. P.; ASCHERI, J. L. R. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE FILMES COMESTÍVEIS DE AMIDO ADICIONADO DE ACEROLA (*Malphigia emarginata* D.C.). **Química Nova**, v. 35, n. 3, p. 546-552, 2012.

FARUK, O.; SAIN, M. **Lignin in Polymer Composites**. 1 ed. William Andrew, 2016.

FEOFILOVA, E. P.; MYSYAKINA, I. S. Lignin: Chemical structure, biodegradation, and practical application (a review). **Applied Biochemistry and Microbiology**, v. 52, p. 573-581, 2016.

FIEP- Federação das Indústrias do Estado do Paraná. **Celulose pode ser matéria-prima para o plástico**. 2017. Disponível em: <<http://www.fiepr.org.br/boletins-setoriais/12/especial/celulose-pode-ser-materia-prima-para-o-plastico-2-32028-360541.shtml>> Acesso em: 05 abr. 2021.

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

FIGUEIREDO, P.; LINTINEN, K.; KIRIAZIS, A.; HYNINEN, V.; LIU, Z.; BAULETH-RAMOS, T.; RAHIKKALA, A.; CORREIA, A.; KOHOUT, T.; SARMENTO, B.; YLI-KAUHALUOMA, J.; HIRVONEN, J.; IKKALA, O.; KOSTIAINEN, M. A.; SANTOS, H. A. In vitro evaluation of biodegradable lignin-based nanoparticles for drug delivery and enhanced antiproliferation effect in cancer cells. **Biomaterials**, v. 121, p. 97-108, 2017.

FLORES-GÓMEZ, C. A.; SILVA, E. M. E.; ZHONG, C.; DALE, B. E.; SOUSA, L. C.; BALAN, V. Conversion of lignocellulosic agave residues into liquid biofuels using an AFEX™-based biorefinery. **Biotechnology for Biofuels**, v. 7, 2018.

GADHAVE, R. V.; MAHANWAR, P. A.; GADEKAR, P. T. Lignin-Polyurethane Based Biodegradable Foam. **Open Journal of Polymer Chemistry**, v. 8, p. 1-10, 2018.

GALKIN, M. V.; SAMEC, J. S. M. Lignin valorization through catalytic lignocellulose fractionation: A fundamental platform for a future biorefinery. **ChemSusChem**, v. 9, n. 13, p. 1544-1558, 2016.

GANESH SARATALE, R.; CHO, S.-K.; SARATALE, G. D.; KADAM, A. A.; GHODAKE, G. S.; KUMAR, M.; BHARAGAVA, R. N.; KUMAR, G.; KIM, D. S.; MULLA, S. I.; SHIN, H. S. A comprehensive overview and recent advances on polyhydroxyalkanoates (PHA) production using various organic waste streams. **Bioresource Technology**, v. 325, 2021.

GANGULY, P.; SENGUPTA, S.; DAS, P.; BHOWAL, A. Valorization of food waste: Extraction of cellulose, lignin and their application in energy use and water treatment. **Fuel**, v. 280, 2020.

GAO, W.; ALKHALIFA, Z.; FATEHI, P. Generation of sulfonated kraft lignin acrylic acid polymer and its use as a flocculant. **Separation Science and Technology**, v. 56, n. 9, p. 1601-1611, 2021.

GARCÍA, A.; TOLEDANO, A.; SERRANO, L.; EGUÉS, I.; GONZÁLEZ, M.; MARÍN, F.; LABIDI, J. Characterization of lignins obtained by selective precipitation. **Separation and Purification Technology**, v. 68, n. 2, p. 193-198, 2009.

GELLERSTEDT, G. Softwood kraft lignin: Raw material for the future. **Industrial Crops and Products**, v. 77, p. 845-854, 2015.

GIL-CHÁVEZ, J.; PADHI, S. S. P.; LEOPOLD, C. S.; SMIRNOVA, I. Application of Aquasolv Lignin in ibuprofen-loaded pharmaceutical formulations obtained via direct compression and wet granulation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 174, p. 229-239, 2021.

GKARTZOU, E.; KOUMOULOS, E. P.; CHARITIDIS, C. A. Production and 3D printing processing of bio-based thermoplastic filament. **Manufacturing Review**, v. 4, n. 1, 2017.

GOMES, D. G.; TEIXEIRA, J. A.; DOMINGUES, L. Economic determinants on the implementation of a Eucalyptus wood biorefinery producing biofuels, energy and high added-value compounds. **Applied Energy**, v. 303, 2021.

GOMES, E. D.; RODRIGUES, A. E. Crystallization of vanillin from kraft lignin oxidation. **Separation and Purification Technology**, v. 247, 2020.

GÓMEZ, E. F.; MICHEL, F. C. Biodegradability of conventional and bio-based plastics and natural fiber composites during composting, anaerobic digestion and long-term soil incubation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 12, p. 2583-2591, 2013.

GONÇALVES, S. M.; MOTTA, J. F. G.; RIBEIRO-SANTOS, R.; CHÁVEZ, D. W. H.; DE MELO, N. R. Functional and antimicrobial properties of cellulose acetate films incorporated with sweet fennel essential oil and plasticizers. **Current Research in Food Science**, v. 3, p. 1-8, 2020.

GONÇALVES, S. M.; SANTOS, D. C.; MOTTA, J. F. G.; RIBEIRO-SANTOS, R.; CHÁVEZ, D. W. H.; DE MELO, N. R. Structure and functional properties of cellulose acetate films incorporated with glycerol. **Carbohydrate Polymers**, v. 209, p. 190-197, 2019.

GREGORY, A.; BOLWELL, G. P. Hemicelluloses. **Comprehensive Natural Products Chemistry**, v. 3, p. 599-615, 1999.

GREND, K.; GAMELAS, J. A. F.; ARNOLD, J.; CAYRE, O. J.; RASTEIRO, M. G. Evaluation of Anionic and Cationic Pulp-Based Flocculants With Diverse Lignin Contents for Application in Effluent Treatment From the Textile Industry: Flocculation Monitoring. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, n. 5, 2020.

GUO, G.; LI, W.; DOU, X.; OGUNBIYI, A. T.; AHMED, T.; ZHANG, B.; WU, M. Hydroconversion of Kraft lignin for biofuels production using bifunctional rhenium-molybdenum supported zeolitic imidazolate framework nanocatalyst. **Bioresource Technology**, v. 321, 2021.

GUO, M.; JIN, T.; NGHIEM, N. P.; FAN, X.; QI, P. X.; JANG, C. H.; SHAO, L.; WU, C. Assessment of Antioxidant and Antimicrobial Properties of Lignin from Corn Stover Residue Pretreated with Low-Moisture Anhydrous Ammonia and Enzymatic Hydrolysis Process. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 184, p. 350-365, 2018.

GUO, Y.; TIAN, D.; SHEN, F.; YANG, G.; LONG, L.; HE, J.; SONG, C.; ZHANG, J.; ZHU, Y.; HUANG, C.; DENG, S. Transparent Cellulose/Technical Lignin Composite Films for Advanced Packaging. **Polymers**, v. 11, n. 9, 2019.

GUO, Y.; WANG, S. Z.; XU, D. H.; GONG, Y. M.; MA, H. H.; TANG, X. Y. Review of catalytic supercritical water gasification for hydrogen production from biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 334-343, 2010.

HALDAR, D.; PURKAIT, M. K. A review on the environment-friendly emerging techniques for pretreatment of lignocellulosic biomass: Mechanistic insight and advancements. **Chemosphere**, v. 264, 2021.

HASSAN, M.; BERGLUND, L.; ABOU-ZEID, R.; HASSAN, E.; ABOU-ELSEOUD, W.; OKSMAN, K. Nanocomposite Film Based on Cellulose Acetate and Lignin-Rich Rice Straw Nanofibers. **Materials**, v. 12, n. 4, 2019.

HE, W.; FATEHI, P. Preparation of sulfomethylated softwood kraft lignin as a dispersant for cement admixture. **RSC Advances**, v. 5, p. 47031-47039, 2015.

HELANDER, M.; THELIANDER, H.; LAWOKO, M.; HENRIKSSON, G.; ZHANG, L.; LINDSTROM, M. E. Fractionation of Technical Lignin: Molecular Mass and pH Effects. **BioResources**, v. 8, n. 2, p. 2270-2282, 2013.

HUANG, C.; DONG, H.; ZHANG, Z.; BIAN, H.; YONG, Q. Procuring the nano-scale lignin in prehydrolyzate as ingredient to prepare cellulose nanofibril composite film with multiple functions. *Cellulose*, v. 27, p. 9355-9370, 2020. Preparation of Lignosulfonates from Biorefinery Lignins by Sulfomethylation and Their Application as a Water Reducer for Concrete. **Polymers**, v. 10, n. 8, 2018.

HUANG, J.; FU, S.; GAN, L. **Lignin Chemistry and Applications**. 1 ed., Elsevier, 2019.

HUANG, L.-Z.; MA, M.-G.; JI, X.-X.; CHOI, S.-E.; SI, C. Recent Developments and Applications of Hemicellulose From Wheat Straw: A Review. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, 2021.

HUBBE, M. A.; ALÉN, R.; PALEOLOGOU, M.; KANNANGARA, M.; KIHLMAN, J. Lignin Recovery from Spent Alkaline Pulpig Liquors Using Acidification, Membrane Separation, and Related Processing Steps: A Review. **BioResources**, v. 14, n. 1, p. 2300-2351, 2019.

HULT, E.-L.; ROPPONEN, J.; POPPIUS-LEVLIN, K.; OHRA-AHO, T.; TAMMINEN, T. Enhancing the barrier properties of paper board by a novel lignin coating. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 694-700, 2013.

IBRAHIM, H.; MEHANNY, S.; DARWISH, L.; FARAG, M. A Comparative Study on the Mechanical and Biodegradation Characteristics of Starch-Based Composites Reinforced with Different Lignocellulosic Fibers. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, p. 2434-2447, 2018.

INTAPUN, J.; RUNGRUANG, T.; SUCHAT, S.; CHERDCHIM, B.; HIZIROGLU, S. The Characteristics of Natural Rubber Composites with Klason Lignin as a Green Reinforcing Filler: Thermal Stability, Mechanical and Dynamical Properties. **Polymers**, v. 13, n. 7, 2021.

ISLAM, M. N.; TAKI, G.; RANA, M.; PARK, J.-H. Yield of Phenolic Monomers from Lignin Hydrothermolysis in Subcritical Water System. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 14, p. 4779-4784, 2018.

JEONG, H. J.; CHA, J.-Y.; CHOI, J. H.; JANG, K.-S.; LIM, J.; KIM, W.-Y.; SEO, D.-C.; JEON, J.-R. One-Pot Transformation of Technical Lignins into Humic-Like Plant Stimulants through Fenton-Based Advanced Oxidation: Accelerating Natural Fungus-Driven Humification. **ACS Omega**, v. 3, n. 7, p. 7441-7453, 2018.

JIANG, X.; LIU, J.; DU, X.; HU, Z.; CHANG, H.-M.; JAMEEL, H. Phenolation to Improve Lignin Reactivity toward Thermosets Application. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 4, p. 5504-5512, 2018.

JIANG, X.; LU, Q.; HU, B.; LIU, J.; DONG, C.; YANG, Y. Intermolecular interaction mechanism of lignin pyrolysis: A joint theoretical and experimental study. **Fuel**, v. 215, p. 386-394, 2018.

JIANG, X.; TIAN, Z.; JI, X.; MA, H.; YANG, G.; HE, M.; DAI, L.; XU, T.; SI, C. Alkylation modification for lignin color reduction and molecular weight adjustment. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2022.

JIAO, G.-J.; PENG, P.; SUN, S.-L.; GENG, Z.-C.; SHE, D. Amination of biorefinery technical lignin by Mannich reaction for preparing highly efficient nitrogen fertilizer. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 127, p. 544-554, 2019.

JIN, K.; TANG, Y.; LIU, J.; WANG, J.; YE, C. Nanofibrillated cellulose as coating agent for food packaging paper. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 168, p. 331-338, 2021.

KAI, D.; REN, W.; TIAN, L.; CHEE, P. L.; LIU, Y.; RAMAKRISHNA, S.; LOH, X. J. Engineering poly(lactide)-lignin nanofibers with antioxidante activity for biomedical application. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, n. 10, p. 5268-5276, 2016.

KAI, D.; ZHANG, K.; LIOW, S. S.; LOH, X. J. New Dual Functional PHB-Grafted Lignin Copolymer: Synthesis, Mechanical Properties, and Biocompatibility Studies. **ACS Applied Bio Materials**, v. 2, n. 1, p. 127-134, 2019.

KANG, S.; LI, X.; FAN, J.; CHANG, J. Hydrothermal conversion of lignin: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 546-558, 2013.

KASSAYE, S.; PANT, K. K.; JAIN, S. Hydrolysis of cellulosic bamboo biomass into reducing sugars via a combined alkaline solution and ionic liquid pretreatment steps. **Renewable Energy**, v. 104, p. 177-184, 2017.

KARGARZADEH, H.; GALESKI, A.; PAWLAK, A. PBAT green composites: Effects of kraft lignin particles on the morphological, thermal, crystalline, macro and micromechanical properties. **Polymer**, v. 203, 2020.

KAULDHAR, B. S.; YADAV, S. K. Turning waste to wealth: A direct process for recovery of nano-silica and lignin from paddy straw agro-waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 194, p. 158-166, 2018.

KAZZAZ, A. E.; FATEHI, P. Technical lignin and its potential modification routes: A mini-review. **Industrial Crops and Products**, v. 154, 2020.

KHALIL, H. P. S. A.; JUMMAAT, F.; YAHYA, E. B.; OLAIYA, N. G.; ADNAN, A. S.; ABDAT, M.; NASIR, N. A. M.; HALIM, A. S.; KUMAR, U. S. U.; BAIRWAN, R.; SURIANI, A. B. A Review on Micro- to Nanocellulose Biopolymer Scaffold Forming for Tissue Engineering Applications. **Polymers**, v. 12, n. 9, 2020.

KIM, J.-Y.; HWANG, H.; OH, S.; KIM, Y.-S.; KIM, U.-J.; CHOI, J. W. Investigation of structural modification and thermal characteristics of lignin after heat treatment. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 66, p. 57-65, 2014.

KIM, Y.-M.; PARK, S.; KANG, B. S.; JAE, J.; RHEE, G. H.; JUNG, S.-C.; PARQUE, Y.-K. Suppressed char agglomeration by rotary kiln reactor with alumina ball during the pyrolysis of Kraft lignin. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 66, p. 72-77, 2018.

KLEIN, S. E.; ALZAGAMEEM, A.; RUMPF, J.; KORTE, I.; KREYENSCHMIDT, J.; SCHULZE, M. Antimicrobial Activity of Lignin-Derived Polyurethane Coatings Prepared from Unmodified and Demethylated Lignins. **Coatings**, v. 9, n. 8, 2019.

KLOCK, U.; ANDRADE, A. S. **Química da Madeira**. In: Universidade Federal do Paraná – Setor de Agrárias. 2013.

KÖHNKE, J.; GIERLINGER, N.; PRATS-MATEU, B.; UNTERWEGER, C.; SOLT, P.; MAHLER, A.; SCHWAIGER, E.; LIEBNER, F.; and GINDL-ALTMUTTER, W. Comparison of four technical lignins as a resource for electrically conductive carbon particles. **BioResources**, v. 14, n. 1, p. 1091-1109, 2019.

KUMAR, A.; TUMU, V. R.; CHOWDHURY, S. R.; REDDY, R. A green physical approach to compatibilize a bio-based poly (lactic acid)/lignin blend for better mechanical, thermal and degradation properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 121, p. 588-600, 2019.

KUMAR, A. N.; KIM, G.-B.; MUHORAKEYE, A.; VARJANI, S.; KIM, S.-H. Biopolymer production using volatile fatty acids as resource: Effect of feast-famine strategy and lignin reinforcement. **Bioresource Technology**, v. 326, 2021.

LANCEFIELD, C. S.; PANOVIC, I.; DEUSS, P. J.; BARTA, K.; WESTWOOD, N. J. Pre-treatment of lignocellulosic feedstocks using biorenewable alcohols: Towards complete biomass valorisation. **Green Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 202-214, 2017.

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

LAUWAERT, J.; STALS, I.; LANCEFIELD, C. S.; DESCHAUMES, W.; DEPUYDT, D.; VANLERBERGHE, B.; DEVLAMYNCK, T.; BRUIJNINCX, P. C. A.; VERBERCKMOES, A. Pilot scale recovery of lignin from black liquor and advanced characterization of the final product. **Separation and Purification Technology**, v. 221, p. 226-235, 2019.

LEE, J. H.; CHOI, J. W.; KIM, K. H. Tailoring Lignin Structure to Maximize the Value from Lignin. **Lignin Utilization Strategies: From Processing to Applications**. American Chemical Society: Washington, DC, 2021.

LEMES, A. P.; SOTO-OVIEDO, M. A.; WALDMAN, W. R.; INNOCENTINI-MEI, L. H.; DURÁN, N. Effect of Lignosulfonate on the Thermal and Morphological Behavior of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 18, n. 3, p. 250-259, 2010.

LEPPANEN, I.; VIKMAN, M.; HARLIN, A.; ORELMA, H. Enzymatic Degradation and Pilot-Scale Composting of Cellulose-Based Films with Different Chemical Structures. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, p. 458-470, 2020.

LI, C.; ZHAO, X.; WANG, A.; HUBER, G. W.; ZHANG, T. Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 21, p. 11559-11624, 2015.

LI, H.; LIANG, Y.; LI, P.; HE, C. Conversion of biomass lignin to high-value polyurethane: A review. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 5, n. 3, p. 163-179, 2020.

LI, H.; MCDONALD, G. Fractionation and characterization of industrial lignins. **Industrial Crops and Products**, v. 62, p. 67-76, 2014.

LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. **Journal of Polymers and Environment**, v. 15, p. 25-33, 2007.

LI, Y.; FU, Q.; ROJAS, R.; YAN, M.; LAWOKO, M.; BERGLUND, L. Lignin-Retaining Transparent Wood. **ChemSusChem**, v. 10, n. 17, p. 3445-3451, 2017.

- LIANG, T.; WANG, L. Preparation and characterization of a novel edible film based on *Artemisia sphaerocephala* Krasch. gum: Effects of type and concentration of plasticizers. **Food Hydrocolloids**, v. 77, p. 502-508, 2018.
- LIAO, J. J.; LATIF, N. H. A.; TRACHE, D.; BROSSE, N.; HUSSIN, M. H. Current advancement on the isolation, characterization and application of lignin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 162, p. 985-1024, 2020.
- LIN, S. Y.; DENCE, C. W. **Methods in Lignin Chemistry**. Berlin: Springer, 1992.
- LIU, H.; CHUNG, H. Visible-Light Induced Thiol–Ene Reaction on Natural Lignin. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 10, p. 9160-9168, 2017.
- LIU, R.; DAI, L.; XU, C.; WANG, K.; ZHENG, C.; SI, C. Lignin-Based Micro- and Nanomaterials and their Composites in Biomedical Applications. **ChemSusChem**, v. 13, n. 17, p. 4266-4283, 2020.
- LIU, X.; LUAN, S.; LI, W. Utilization of waste hemicelluloses lye for superabsorbent hydrogel synthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 954-962, 2019.
- LIU, Y.; AHMED, S.; SAMEEN, D. E.; WANG, Y.; LU, R.; DAI, J.; LI, S.; QIN, W. A review of cellulose and its derivatives in biopolymer-based for food packaging application. **Trends in Food Science & Technology**, v. 112, p. 532-546, 2021.
- LÓPEZ, O. V.; GARCÍA, M. A. Starch films from a novel (*Pachyrhizus ahipa*) and conventional sources: Development and characterization. **Materials Science and Engineering: C**, v. 32, n. 7, p. 1931-1940, 2012.
- LORA, J. H.; GLASSER, W. G. Recent Industrial Applications of Lignin: A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, p. 39-48, 2002.
- LOURENÇON, T. V.; DE LIMA, G. G.; RIBEIRO, C. S. P.; HANSEL, F. A.; MACIEL, G. M.; SILVA, K.; WINNISCHOFER, S. M. B.; MUNIZ, G. I. B.; MAGALHÃES, W. L. E. Antioxidant, antibacterial and antitumoural activities of kraft lignin from hardwood fractionated by acid precipitation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 166, p. 1535-1542, 2021.
- LOURENÇON, T. V.; HANSEL, F. A.; SILVA, T. A.; RAMOS, L. P.; MUNIZ, G. I. B.; MAGALHÃES, W. L. E. Hardwood and softwood kraft lignins fractionation by simple sequential acid precipitation. **Separation and Purification Technology**, v. 154, p. 82-88, 2015.
- MA, C.; LAAKSONEN, A.; LIU, C.; LU, X.; JI, X. The peculiar effect of water on ionic liquids and deep eutectic solvents. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 23, p. 8685-8720, 2018.
- MAHIR, F. I.; KEYA, K. N.; SARKER, B.; NAHIUN, K. M.; KHAN, R. A. A brief review on natural fiber used as a replacement of synthetic fiberin polymer composites. **Materials Engineering Research**, v. 1, n. 2, p. 86-97, 2019.

MAHMOOD, N.; YUAN, Z.; SCHMIDT, J.; XU, C. Depolymerization of lignins and their applications for the preparation of polyols and rigid polyurethane foams: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 60, p. 317-329, 2016.

MAJEED, Z.; MANSOR, N.; AJAB, Z.; MAN, Z. Lignin macromolecule's implication in slowing the biodegradability of urea-crosslinked starch films applied as slow-release fertilizer. **Starch**, v. 69, n. 11-12, 2017.

MAMUN, A. A.; NIKOUSALEH, M. A.; FELDMANN, M.; RUPPEL, A.; SAUER, V.; KLEINHANS, S.; HEIM, H.-P. Lignin Reinforcement in Bioplastic Composites. **Lignin in Polymer Composites**, p. 153-165, 2016.

MANDLEKAR, N.; CAYLA, A.; RAULT, F.; GIRAUD, S.; SALAUN, F.; MALUCELLI, G.; GUAN, J.-P. **An Overview on the Use of Lignin and Its Derivatives in Fire Retardant Polymer Systems**. Lignin- Trends and Applications, p. 209-231, 2018.

MANDLEKAR, N.; CAYLA, A.; RAULT, F.; GIRAUD, S.; SALAUN, F.; MALUCELLI, G.; GUAN, J.-P. Intumescent formulations based on lignin and phosphinates for the bio-based textiles. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 254, n. 5, 2017.

MANKAR, A. R.; PANDEY, A.; MODAK, A.; PANT, K.K. Pretreatment of lignocellulosic biomass: A review on recent advances. **Bioresource Technology**, v. 334, 2021.

MARIANA, M.; ALFATAH, T.; KHALIL, A.; YAHYA, E. B.; OLAIYA, N. G.; NURYAWAN, A.; MISTAR, E. M.; ABDULLAH, C. K.; ABDULMADJID, S. N.; ISMAIL, H. A current advancement on the role of lignin as sustainable reinforcement material in biopolymeric blends. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 15, p. 2287-2316, 2021.

MARULASIDDESHWARA, M. B.; DAKSHAYANI, S. S.; SHARATH KUMAR, M. N.; CHETHANA, R.; RAGHAVENDRA KUMAR, P.; DEVARAJA, S. Facile-one pot-green synthesis, antibacterial, antifungal, antioxidant and antiplatelet activities of lignin capped silver nanoparticles: A promising therapeutic agent. **Materials Science and Engineering: C**, v. 81, p. 182-190, 2017.

MATSUSHITA, Y. Conversion of technical lignins to functional materials with retained polymeric properties. **Journal of Wood Science**, v. 61, p. 230-250, 2015.

MEHTA, M. J.; KUMAR, A. Ionic Liquid Stabilized Gelatin-Lignin Films: A potential UV Shielding Material with Excellent Mechanical and Antimicrobial Properties. **Chemistry- A European Journal**, 2019.

MIAO, C.; HAMAD, W. Y. Controlling lignin particle size for polymer blend applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 14, 2016.

MIRANDA, C. S.; FERREIRA, M. S.; MAGALHÃES, M. T.; SANTOS, W. J.; OLIVEIRA, J. C.; SILVA, J. B. A.; JOSÉ, N. M. Mechanical, Thermal and Barrier Properties of Starch-based Films Plasticized with Glycerol and Lignin and Reinforced with Cellulose Nanocrystals. **Materialstoday Proceedings**, v. 2, n. 1, p. 63-69, 2015.

MONTEIRO, V. A. C.; DA SILVA, K. T.; DA SILVA, L. R. R.; MATTOS, A. L. A.; DE FREITAS, R. M.; MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D.; AVELINO, F. Selective acid precipitation of Kraft lignin: a tool for tailored biobased additives for enhancing PVA films properties for packaging applications. **Reactive and Functional Polymers**, v. 166, 2021.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J. YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, p. 3941-3994, 2011.

NADA, A.-A. M. A.; EL-SAKHAWY, M.; KAMEL, S. M. Infra-red spectroscopic study of lignins. **Polymer Degradation and Stability**, v. 60, n. 2-3, p. 247-251, 1998.

NAIR, S. S.; CHEN, H.; PENG, Y.; HUANG, Y.; YAN, N. Polylactic Acid Biocomposites Reinforced with Nanocellulose Fibrils with High Lignin Content for Improved Mechanical, Thermal, and Barrier Properties. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 8, p. 10058-10068, 2018.

NAIR, S. S.; KUO, P.-Y.; CHEN, H.; YAN, N. Investigating the effect of lignin on the mechanical, thermal, and barrier properties of cellulose nanofibril reinforced epoxy composite. **Industrial Crops and Products**, v. 100, p. 208-217, 2017.

NAIR, S. S.; YAN, N. Effect of high residual lignin on the thermal stability of nanofibrils and its enhanced mechanical performance in aqueous environments. **Cellulose**, v. 22, p. 3137-3150, 2015.

NARITA, C.; OKAHISA, Y.; YAMADA, K. Plasticizing effect of lignin on urushi in bio-composite films. **Polymer**, v. 161, p. 49-54, 2019.

NARON, D. R.; COLLARD, F.-X.; TYHODA, L.; GORGENS, J. F. Characterisation of lignins from different sources by appropriate analytical methods: Introducing thermogravimetric analysis-thermal desorption-gas chromatography-mass spectroscopy. **Industrial Crops and Products**, v. 101, p. 61-74, 2017.

NETO, A. C.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; FREIRE, E. Business models for commercial scale second-generation bioethanol production. **Journal of Cleaner Production**, v. 184, p. 168-178, 2018.

NIKAFSHAR, S.; FANG, Z.; NEJAD, M. Development of a Novel Curing Accelerator-Blowing Agent for Formulating Epoxy Rigid Foam Containing Aminated-Lignin. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 34, p. 15146-15154, 2020.

NORGREN, M.; EDLUND, H. Lignin: Recent advances and emerging applications. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 19, n. 5, p. 409-416, 2014.

NORGREN, M.; EDLUND, H.; WAGBERG, L.; LINDSTROM, B.; ANNERGREN, G. Aggregation of kraft lignin derivatives under conditions relevant to the process, part I: phase

behaviour. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 194, n. 1-3, p. 85-96, 2001.

OKOLIE, J. A.; NANDA, S.; DALAI, A. K.; KOZINSKI, J. A. Chemistry and Specialty Industrial Applications of Lignocellulosic Biomass. **Waste and Biomass Valorization**, v. 12, p. 2145-2169, 2021.

OLIVATO, J. B.; NOBREGA, M. M.; MULLER, C. M. O.; SHIRAI, M. A.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Mixture design applied for the study of the tartaric acid effect on starch/polyester films. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1705-1710, 2013.

ORELLA, M. J.; GANI, T. Z. H.; VERMAAS, J. V.; STONE, M. L.; ANDERSON, E. M.; BECKHAM, G. T.; BRUSHETT, F. R.; ROMÁN-LESHKOV, Y. Lignin-KMC: A Toolkit for Simulating Lignin Biosynthesis. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 22, p. 18313-18322, 2019.

OUYANG, X.; KE, L.; QIU, X.; GUO, Y.; PANG, Y. Sulfonation of Alkali Lignin and Its Potential Use in Dispersant for Cement. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 30, n. 1, p. 1-6, 2009.

PANDEY, M. P.; KIM, C. S. Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods. **Chemical Engineering Technology**, v. 34, n. 1, p. 29-41, 2011.

PARIT, M.; SAHA, P.; DAVIS, V. A.; JIANG, Z. Transparent and Homogenous Cellulose Nanocrystal/Lignin UV-Protection Films. **ACS Omega**, v. 3, n. 9, p. 10679-10691, 2018.

PENG, R.; YANG, D.; QIU, X.; QIN, Y.; ZHOU, M. Preparation of self-dispersed lignin-based drug-loaded material and its application in avermectin nano-formulation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 151, p. 421-427, 2020.

PETRIE, F. A.; GORHAM, J. M.; BUSCH, R. T.; LEONTSEV, S. O.; URENA-BENAVIDES, E. E.; VASQUEZ, E. S. Facile fabrication and characterization of kraft lignin@Fe₃O₄ nanocomposites using pH driven precipitation: Effects on increasing lignin content. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 181, p. 313-321, 2021.

PIATEK, M.; LISOWSKI, A.; DABROWSKA, M. The effects of solid lignin on the anaerobic digestion of microcrystalline cellulose and application of smoothing splines for extended data analysis of its inhibitory effects. **Bioresource Technology**, v. 320, 2021.

PODKOSCIELNA, B.; SOBIESIAK, M.; ZHAO, Y.; GAWDZIK, B.; SEVASTYANOVA, O. Preparation of lignin-containing porous microspheres through the copolymerization of lignin DOacrylate derivatives with styrene and divinylbenzene. **Holzforschung**, v. 69, n. 6, p. 769-776, 2015.

POLMAN, E. M. N.; GRUTER, G.-J. M.; PARSONS, J. R.; TIETEMA, A. Comparison of the aerobic biodegradation of biopolymers and the corresponding bioplastics: A review. **Science of the Total Environment**, 2021.

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

PRADYAWONG, S.; QI, G.; SUN, X. S.; WANG, D. Laccase/TEMPO-modified lignin improved soy-protein-based adhesives: Adhesion performance and properties. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 91, p. 116-122, 2019.

PUCCIARIELLO, R.; D'AURIA, M.; VILLANI, V.; GIAMMARINO, G. GORRASI, G.; SHULGA, G. Lignin/Poly(ϵ -Caprolactone) blends with tuneable mechanical properties prepared by high energy ball-milling. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 18, n. 3, p. 326-334, 2010.

PULS, J.; WILSON, S. A.; HOLTER, D. Degradation of Cellulose Acetate-Based Materials: A Review. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, p. 152-165, 2011.

QASEEM, M. F.; SHAHEEN, H.; WU, A.-M. Cell wall hemicellulose for sustainable industrial utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 144, 2021.

QIN, S.; GIRI, B. S.; PATEL, A. K.; SAR, T.; LIU, H.; CHEN, H.; JUNEJA, A.; KUMAR, D.; ZHANG, Z.; AWASTHI, M. K.; TAHERZADEH, M. J. Resource recovery and biorefinery potential of apple orchard waste in the circular bioeconomy. **Bioresource Technology**, v. 321, 2021.

R Core Team (2021). **R: A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. Disponível: <<https://www.R-project.org/>>

RAJESWARI, A.; CHRISTY, E. J. S.; SWATHI, E.; PIUS, A. Fabrication of improved cellulose acetate-based biodegradable films for food packaging applications. **Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, v. 2, p. 107-114, 2020.

RATNAWEERA, D. R.; SAHA, D.; PINGALI, S. V.; LABBÉ, N.; NASKAR, A. K.; DADMUN, M. The impact of lignin source on its self-assembly in solution. **RSC Advances**, v. 5, n. 82, p. 67258-67266, 2015.

RHIM, J.-W.; LEE, S.-B.; HONG, S.-I. Preparation and Characterization of Agar/Clay Nanocomposite Films: The Effect of Clay Type. **Journal of Food Science**, v. 76, n. 3, p. N40-N48, 2011.

RIBEIRO, V. J.; MATTIELLO, E. M.; JESUS SILVA, D. de; VERGUTZ, L. Coating phosphorus fertilizer with renewable natural polymers. **Australian Journal of Crop Science**, v. 14, n. 5, p. 782-787, 2020.

RICO-GARCÍA, D.; GUERRERO-RAMIREZ, L. G.; CAJERO-ZUL, L. R.; OROZCO-GUARENO, E.; FIGUEROA-OCHOA, E. B.; GUTIÉRREZ-SAUCEDO, R. A.; PEREZ-ALVAREZ, L.; VILAS-VILELA, J. L.; HERNANDEZ-OLMOS, S. L. Development of Kraft

Lignin Chemically Modified as a Novel Crosslinking Agent for the Synthesis of Active Hydrogels. **Applied Sciences**, v. 11, n. 9, 2021.

RINALDI, R.; JASTRZEBSKI, R.; CLOUGH, M. T.; RALPH, J.; KENNEMA, M.; BRUIJNINCX, P. C. A.; WECKHUYSEN, B. M. Paving the Way for Lignin Valorisation: Recent Advances in Bioengineering, Biorefining and Catalysis. **Angewandte Chemie**, v. 55, n. 29, p. 8164-8215, 2016.

RODIONOVA, M. V.; BOZIEVA, A. M.; ZHARMUKHAMEDOV, S. K.; LEONG, Y. K.; LAN, J. C.-W.; VEZIROGLU, A.; VEZIROGLU, T. N.; TOMO, T.; CHANG, J.-S.; ALLAKHVERDIEV, S. I. A comprehensive review on lignocellulosic biomass biorefinery for sustainable biofuel production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 3, p. 1481-1498, 2022.

SADEGHIFAR, H.; RAGAUSKAS, A. Lignin as a UV Light Blocker- A Review. **Polymers**, v. 12, n. 5, 2020.

SADEGHIFAR, H.; VENDITTI, R.; JUR, J.; GORGA, R. E.; PAWLAK, J. J. Cellulose-Lignin Biodegradable and Flexible UV Protection Film. **ACS Sustainable Chemistry Engineering**, v. 5, n. 1, p. 625-631, 2017.

SAHOO, S.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Enhanced properties of lignin-based biodegradable polymer composites using injection moulding process. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 11, p. 1710-1718, 2011.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; DE MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. Lignins – Isolation methods and chemical characterization. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001.

SANTOS, R. B.; CAPANEMA, E. A.; BALAKSHIN, M. Y.; CHANG, H.-M.; JAMEEL, H. Lignin Structural Variation in Hardwood Species. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 19, p. 4923-4930, 2012.

SANTOS, R. B.; LEE, J. M.; JAMEEL, H.; CHANG, H.-M.; LUCIA, L. A. Effects of hardwood structural and chemical characteristics on enzymatic hydrolysis for biofuel production. **Bioresource Technology**, v. 110, p. 232-238, 2012.

SANYANG, M. L.; SAPUAN, S. M.; JAWAID, M.; ISHAK, M. R.; SAHARI, E. J. Effect of Plasticizer Type and Concentration on Tensile, Thermal and Barrier Properties of Biodegradable Films Based on Sugar Palm (*Arenga pinnata*) Starch. **Polymers**, v. 7, p. 1106-1124, 2015.

SARWONO, A.; MAN, Z.; BUSTAM, M. A.; AZIZLI, K. A. Water Uptake Behavior of Lignin Modified Starch Film. **Applied Mechanics and Materials**, v. 699, p. 204-209, 2015.

SATHAWONG, S.; SRIDACH, W.; TECHATO, K.-A. Lignin: Isolation and preparing the lignin based hydrogel. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 5, p. 5879-5888, 2018.

SHAHID, M. K.; BATOOL, A.; KASHIF, A.; NAWAZ, M. H.; ASLAM, M.; IQBAL, N.; CHOI, Y. Biofuels and biorefineries: Development, application and future perspectives emphasizing the environmental and economic aspects. **Journal of Environmental Management**, v. 297, 2021.

SHANKAR, S.; REDDY, J. P.; RHIM, J.-W. Effect of lignin on water vapor barrier, mechanical, and structural properties of agar/lignina composite films. **Internacional Journal of Biological Macromolecules**, v. 81, p. 267-273, 2015.

SHARMA, A.; MANDAL, T.; GOSWAMI, S. Fabrication of cellulose acetate nanocomposite films with lignocellulosic nanofiber filler for superior effect on thermal, mechanical and optical properties. **Nano-Structures e Nano-Objects**, v. 25, 2021.

SHIKINAKA, K.; NAKAMURA, M.; OTSUKA, Y. Strong UV absorption by nanoparticulated lignin in polymer films with reinforcement of mechanical properties. **Polymer**, v. 190, 2020.

SHOGREN, R.; WOOD, D.; ORTS, W.; GLENN, G. Plant-based materials and transitioning to a circular economy. **Sustainable Production and Consumption**, v. 19, p. 194-215, 2019.

SILVA, S. H. F.; GORDOBIL, O.; LABIDI, J. Organic acids as a greener alternative for the precipitation of hardwood kraft lignins from the industrial black liquor. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 142, p. 583-591, 2020.

SILVERSTEIN, R. A.; CHEN, Y.; SHARMA-SHIVAPPA, R. R.; BOYETTE, M. D.; OSBORNE, J. A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 16, 2007.

SINGH, A.; NANDA, S.; BERRUTI, F. **A Review of Thermochemical and Biochemical Conversion of Miscanthus to Biofuels**. In: Nanda S., N. Vo DV., Sarangi P. (eds) *Biorefinery of Alternative Resources: Targeting Green Fuels and Platform Chemicals*. Springer, Singapore, 2020.

SINGH, S. K.; DHEPE, P. L. Isolation of lignin by organosolv process from different varieties of rice husk: understanding their physical and chemical properties. **Bioresource Technology**, v. 221, p. 310-317, 2016.

SIPPONEN, M. H.; LANGE, H.; CRESTINI, C.; HENN, A.; ÖSTERBERG, M. Lignin for Nano- and Microscaled Carrier Systems: Applications, Trends, and Challenges. **ChemSusChem**, v. 12, n. 10, p. 2039-2054, 2019.

SIRVIO, J. A.; ISMAIL, M. Y.; ZHANG, K.; TEJESVI, M. V.; AMMALA, A. Transparent lignin-containing wood nanofiber films with UV-blocking, oxygen barrier, and anti-microbial properties. **Journal of Materials Chemistry A**, 2020.

SOARES, A. K.; GATTO, D. A.; MAGALHÃES, W. L. E.; ERDOCIA, X.; GUTIÉRREZ, M. A. U.; DELUCIS, R. A.; MISSIO, A. L. Kraft lignin as a partial replacement for a traditional

surfactante in thymol-based biocidal suspensions: physical and chemical features. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, 2021.

SOLIHAT, N. N.; SARI, F. P.; FALAH, F.; ISMAYATI, M.; LUBIS, M. A. R.; FATRIASARI, W.; SANTOSO, E. B.; SYAFIL, W. Lignin as an Active Biomaterial: A Review. **Jurnal Sylva Lestari**, v. 9, n. 1, p. 1-22, 2021.

SOLIN, K.; BORGHEI, M.; SEL, O.; ORELMA, H.; JOHASSON, L.-S.; PERROT, H.; ROJAS, O. J. Electrically Conductive Thin Films Based on Nanofibrillated Cellulose: Interactions with Water and Applications in Humidity Sensing. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 32, p. 36437-36448, 2020.

SPANIC, N.; JAMBREKOVIC, V.; SERNEK, M.; MEDVED, S. Influence of Natural Fillers on Thermal and Mechanical Properties and Surface Morphology of Cellulose Acetate-Based Biocomposites. **International Journal of Polymer Science**, v. 2019, p. 1-17, 2019.

SPIRIDON, I.; TANASE, C. E. Design, characterization and preliminary biological evaluation of new lignin-PLA biocomposites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 855-863, 2018.

SPIRIDON, I.; TEACA, C.-A.; BODIRLAU, R. Preparation and characterization of adipic acid-modified starch microparticles/plasticized starch composite films reinforced by lignin. **Journal of Materials Science**, v. 46, p. 3241-3251, 2011.

SRIVASTAVA, R. K.; SHETTI, N. P.; REDDY, K. R.; KWON, E. E.; NADAGOUDA, M. N.; AMINABHAVI, T. M. Biomass utilization and production of biofuels from carbon neutral materials. **Environmental Pollution**, v. 276, 2021.

STRASSBERGER, Z.; TANASE, S.; ROTHENBERG, G. The pros and cons of lignin valorisation in an integrated biorefinery. **RSC Advances**, v. 4, p. 25310-25318, 2014.

SUN, R.-C. Lignin Source and Structural Characterization. **Chemistry Sustainability Energy Materials**, v. 13, n. 17, p. 4385-4393, 2020.

SUN, Y.; YANG, L.; LU, X.; HE, C. Biodegradable and renewable poly(lactide)-lignin composites: synthesis, interface and toughening mechanism. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 7, p. 3699-3709, 2015.

SUNASEE, R.; HEMRAZ, U. D. Synthetic Strategies for the Fabrication of Cationic Surface-Modified Cellulose Nanocrystals. **Fibers**, v. 6, n. 1, 2018.

SUOTA, M. J.; DA SILVA, T. A.; ZAWADZKI, S. F.; SASSAKI, G. L.; HANSEL, F. A.; PALEOLOGOU, M.; RAMOS, L. P. Chemical and structural characterization of hardwood and softwood LignoForce™ lignins. **Industrial Crops and Products**, v. 173, 2021.

SUZANO. Ecolig, 2021. Disponível em: < <https://www.suzanoecolig.com.br/ecolig.php> >

SZABÓ, L.; MILOTSKYI, R.; UEDA, H.; TSUKEGI, T.; WADA, N.; TAKAHASHI, K. Controlled acetylation of kraft lignin for tailoring polyacrylonitrile-kraft lignin interactions towards the production of quality carbon nanofibers. **Chemical Engineering Journal**, v. 405, 2021.

TAKAHASHI, P.; PAIVA, G.; RIBEIRO, V. J.; MATTIELLO, E. M.; SILVA, D. J. Use of kraft lignins obtained by sequential precipitation to control phosphate fertilizer release in the soil. In: 51st ABTCP International Pulp and Paper Congress and X Ibero-American Congress on Pulp and Paper, 2018, São Paulo. **51st ABTCP International Pulp and Paper Congress and X Ibero-American Congress on Pulp and Paper**, 2018.

TANASE-OPEDAL, M.; ESPINOSA, E.; RODRÍGUEZ, A.; CHINGA-CARRASCO, G. Lignin: A Biopolymer from Forestry Biomass for Biocomposites and 3D Printing. **Materials**, v. 12, n. 18, 2019.

TANG, Q.; QIAN, Y.; YANG, D.; QIU, X.; QIN, Y.; ZHOU, M. Lignin-Based Nanoparticles: A Review on Their Preparations and Applications. **Polymers**, v. 12, n. 11, 2020.

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

TEIXEIRA, S. C.; SILVA, R. R. A.; DE OLIVEIRA, T. V.; STRINGHETA, P. C.; PINTO, M. R. M. R.; SOARES, N. F. F. Glycerol and triethyl citrate plasticizer effects on molecular, thermal, mechanical, and barrier properties of cellulose acetate films. **Food Bioscience**, v. 42, 2021.

TEJADO, A.; PEÑA, C.; LABIDI, J.; ECHEVERRIA, J. M.; MONDRAGON, I. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 8, p. 1655-1663, 2007.

TEM, E.; VERMERRIS, W. Recent developments in polymers derived from industrial lignin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 24, 2015.

THERIAS, S.; LARCHÉ, J.-F.; BUSSIÈRE, P.-O.; GARDETTE, J.-L.; MURARIU, M.; DUBOIS, P. Photochemical Behavior of Polylactide/ZnO Nanocomposite Films. **Biomacromolecules**, v. 13, n. 10, p. 3283-3291, 2012.

THEVENOT, M.; DIGNAC, M.-F.; RUMPEL, C. Fate of lignins in soils: A review. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 42, n. 8, p. 1200-1211, 2010.

THIELEMANS, W.; CAN, E.; MORYE, S. S.; WOOL, R. P. Novel applications of lignin in composite materials. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 83, n. 2, p. 323-331, 2001.

THIELEMANS, W.; WOOL, R. P. Lignin Esters for Use in Unsaturated Thermosets: Lignin Modification and Solubility Modeling. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 4, p. 1895-1905, 2005.

TOMANI, P. The Lignoboost process. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 44, n. 1–3, p. 53–58, 2010.

TRIBOT, A.; AMER, G.; ALIO, M. A.; DE BAYNAST, H.; DELATTRE, C.; PONS, A.; MATHIAS, J.-D.; CALLOIS, J.-M.; VIAL, C.; MICHAUD, P.; DUSSAP, C.-G. Wood-lignin: Supply, extraction processes and use as bio-based material. **European Polymer Journal**, v. 112, p. 228-240, 2019.

UBANDO, A. T.; FELIX, C. B.; CHEN, W. H. Biorefineries in circular bioeconomy: A comprehensive review. **Bioresource Technology**, v. 299, 2020.

VAIDYA, A. A.; COLLET, C.; GAUGLER, M.; LLOYD-JONES, G. Integrating softwood biorefinery lignin into polyhydroxybutyrate composites and application in 3D printing. **Materialstoday Communications**, v. 19, p. 286-296, 2019.

VALÁSKOVÁ, V.; SNAJDR, J.; BITTNER, B.; CAJTHAML, T.; MERHAUTOVÁ, V.; HOFRICHTER, M. BALDRIAN, P. Production of lignocellulose-degrading enzymes and degradation of leaf litter by saprotrophic basidiomycetes isolated from a *Quercus petraea* forest. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 39, n. 10, p. 2651-2660, 2007.

VAZ JÚNIOR, S.; MAGALHÕES, W.; COLNAGO, L. A.; LEAL, W. G. O. **Metodologia de caracterização físico-químico de lignina kraft**. Brasília: Embrapa, 2020.

VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. A.; SANTOS, L. O.; BEPPU, M. M. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, v. 47, p. 254-263, 2011.

VILLALOBOS, R.; CHANONA, J.; HERNÁNDEZ, P.; GUTIÉRREZ, G.; CHIRALT, A. Gloss and transparency of hydroxypropyl methylcellulose films containing surfactants as affected by their microstructure. **Food Hydrocolloids**, v. 19, n. 1, p. 53-61, 2005.

VU, T. T.; LIM, Y.-I.; SONG, D.; HWANG, K.-R.; KIM, D.-K. Economic analysis of vanillin production from Kraft lignin using alkaline oxidation and regeneration. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2021.

WALCH, F.; ABDELAZIZ, O. Y.; MEIER, S.; BJELIC, S.; HULTEBERG, C. P.; RIISAGER, A. Oxidative depolymerization of Kraft lignin to high-value aromatics using a homogeneous vanadium-copper catalyst. **Catalysis Science and Technology**, v. 11, n. 5, p. 1843-1853, 2021.

WANG, C.; KELLEY, S. S.; VENDITTI, R. A. Lignin-Based Thermoplastic Materials. **Chemistry Sustainability Energy Materials**, v. 9, n. 8, p. 770-783, 2016.

WANG, F.; OUYANG, D.; ZHOU, Z.; PAGE, S. J.; LIU, D.; ZHAO, X. Lignocellulosic biomass as sustainable feedstock and materials for power generation and energy storage. **Journal of Energy Chemistry**, v. 57, p. 247-280, 2021.

WANG, J.; YAO, K.; KORICH, A. L.; LI, S.; MA, S.; PLOEHN, H. J.; IOVINE, P. M.; WANG, C.; CHU, F.; TANG, C. Combining renewable gum rosin and lignin: Towards

hydrophobic polymer composites by controlled polymerization. **Journal of Polymer Science/Part A**, v. 49, n. 17, p. 3728-3738, 2011.

WANG, S.; LI, Y.; XIANG, H.; ZHOU, Z.; CHANG, T.; ZHU, M. Low cost carbon fibers from bio-renewable Lignin/Poly(lactic acid) (PLA) blends. **Composites Science and Technology**, v. 119, p. 20-25, 2015.

WANG, W.; WANG, F.; ZHANG, C.; TANG, J.; ZENG, X.; WAN, X. Versatile value-added application of hyperbranched lignin derivatives: Water-resistance adhesive, UV protection coating, self-healing and skin-adhesive sensing. **Chemical Engineering Journal**, v. 404, 2021.

WANG, X.; JIANG, C.; HOU, B.; WANG, Y.; HAO, C.; WU, J. Carbon composite lignin-based adsorbents for the adsorption of dyes. **Chemosphere**, v. 206, p. 587-596, 2018.

WELTON, T. Ionic liquids: a brief history. **Biophysical Reviews**, p. 691-706, 2018.

WONGTANYAWAT, N.; LUSANANDANA, P.; KHWANJAIKUN, N.; KONGPANNA, P.; PHROMPRASIT, J.; SIMASATITKUL, L.; AMORNRAKSA, S.; ASSABUMRUNGRAT, S. Comparison of different kraft lignin-based vanillin production processes. **Computers and Chemical Engineering**, v. 117, p. 159-170, 2018.

WU, Q.; SHAO, W.; XIA, N.; WANG, P.; KONG, F. A separable paper adhesive based on the starch—lignin composite. **Carbohydrate Polymers**, v. 229, 2020.

XIA, Q.; CHEN, C.; YAO, Y.; LI, J.; HE, S.; ZHOU, Y.; LI, T.; PAN, X.; YAO, Y.; HU, L. A strong, biodegradable and recyclable lignocellulosic bioplastic. **Nature Sustainability**, v. 4, p. 627-635, 2021.

XU, J.; LI, C.; DAI, L.; XU, C.; ZHONG, Y.; YU, F.; SI, C. Biomass Fractionation and Lignin Fractionation towards Lignin Valorization. **Chemistry Sustainability Energy Materials**, v. 13, n. 17, p. 4284-4295, 2020.

YADAV, N.; HAKKARAINEN, M. Degradable or not? Cellulose acetate as a model for complicated interplay between structure, environment and degradation. **Chemosphere**, v. 265, 2021.

YAN, P.; XU, Z.; ZHANG, C.; LIU, X.; XU, W.; ZHANG, Z. C. Fractionation of lignin from Eucalyptus bark using amine-sulfonate functionalized ionic liquids. **Green Chemistry**, v. 17, p. 4913-4920, 2015.

YANG, J.; CHING, Y. C.; CHUAH, C. H. Applications of Lignocellulosic Fibers and Lignin in Bioplastics: A Review. **Polymers**, v. 11, n. 5, 2019.

YANG, M.; ZHAO, W.; SINGH, S.; SIMMONS, B.; CHENG, G. On the solution structure of kraft lignin in ethylene glycol and its implication for nanoparticle preparation. **Nanoscale Adv.**, v. 1, p. 299-304, 2019.

YANG, S.; WANG, T.; TANG, R.; YAN, Q.; TIAN, W.; ZHANG, L. Enhanced permeability, mechanical and antibacterial properties of cellulose acetate ultrafiltration membranes incorporated with lignocellulose nanofibrils. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 151, p. 159-167, 2020.

YANG, S.; ZHANG, Y.; YUAN, T.-Q.; SUN, R.-C. Lignin-phenol-formaldehyde resin adhesives prepared with biorefinery technical lignins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 36, 2015.

YANG, W.; FORTUNATI, E.; BERTOGLIO, F.; OWCZAREK, J. S.; BRUNI, G.; KOZANECKI, M.; KENNY, J. M.; TORRE, L.; VISAI, L.; PUGLIA, D. Polyvinyl alcohol/chitosan hydrogels with enhanced antioxidant and antibacterial properties induced by lignin nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 181, p. 275-284, 2018.

YANG, W.; FORTUNATI, E.; DOMINICI, F.; GIOVANALE, G.; MAZZAGLIA, A.; BALESTRA, G. M.; KENNY, J. M.; PUGLIA, D. Effect of cellulose and lignin on disintegration, antimicrobial and antioxidant properties of PLA active films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 89, p. 360-368, 2016.

YANG, W.; OWCZAREK, J. S.; FORTUNATI, E.; KOZANECKI, M.; MAZZAGLIA, A.; BALESTRA, G. M.; KENNY, J. M.; TORRE, L.; PUGLIA, D. Antioxidant and antibacterial lignin nanoparticles in polyvinyl alcohol/chitosan films for active packaging. **Industrial Crops and Products**, v. 94, p. 800-811, 2016.

YANG, W.; QI, G.; KENNY, J. M.; PUGLIA, D.; MA, P. Effect of Cellulose Nanocrystals and Lignin Nanoparticles on Mechanical, Antioxidant and Water Vapour Barrier Properties of Glutaraldehyde Crosslinked PVA Films. **Polymers**, v. 12, n. 6, 2020.

YAO, C.; YONGMING, F.; JIANMIN, G.; HOUKUN, L. Coloring characteristics of in situ lignin during heat treatment. **Wood Science and Technology**, v. 46, p. 33-40, 2012.

YAQOOB, A. A.; SEKERI, S. H.; OTHMAN, M. B. H.; IBRAHIM, M. N. M.; FEIZI, Z. H. Thermal degradation and kinetics stability studies of oil palm (*Elaeis Guineensis*) biomass-derived lignin nanoparticle and its application as an emulsifying agent. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 6, 2021.

YUAN, T.-Q.; HE, J.; XU, F.; SUN, R.-C. Fractionation and physico-chemical analysis of degraded lignins from the black liquor of *Eucalyptus pellita* KP-AQ pulping. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 7, p. 1142-1150, 2009.

ZAABA, N. F.; JAAFAR, M.; ISMAIL, H. Tensile and morphological properties of nanocrystalline cellulose and nanofibrillated cellulose reinforced PLA bionanocomposites: A review. **Polymer Engineering and Science**, v. 61, n. 1, p. 22-38, 2021.

ZADEH, E. M.; O'KEEFE, S. F.; KIM, Y.-T. Utilization of Lignin in Biopolymeric Packaging Films. **ACS Omega**, v. 3, n. 7, p. 7388-7398, 2018.

ZHANG, C.; WANG, F. Catalytic Lignin Depolymerization Aromatic Chemicals. **Accounts of Chemical Research**, v. 53, n. 2, p. 470-484, 2020.

ZHANG, C.-W.; NAIR, S. S.; CHEN, H.; YAN, N.; FARNOOD, R.; LI, F.-Y. Thermally stable, enhanced water barrier, high strength starch bio-composite reinforced with lignin containing cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, v. 230, 2020.

ZHANG, J.; GE, Y.; QIN, L.; HUANG, W.; LI, Z. Synthesis of a lignin-based surfactant through amination, sulfonation, and acylation. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 39, n. 8, p. 1140-1143, 2018.

ZHANG, Y.; WANG, H.; EBERHARDT, T. L.; GU, Q.; PAN, H. Preparation of carboxylated lignin-based epoxy resin with excelente mechanical properties. **European Polymer Journal**, v. 150, 2021.

ZHAO, W.; SIMMONS, B.; SINGH, S.; RAGAUSKAS, A.; CHENG, G. From lignin association to nano-/micro-particle preparation: extracting higher value of lignin. **Green Chemistry**, v. 18, n. 21, p. 5693-5700, 2016.

ZHAO, X.; CHENG, K.; LIU, D. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 82, p. 815-827, 2009.

ZHU, J.; YAN, C.; ZHANG, X.; YANG, C.; JIANG, M.; ZHANG, X. A sustainable platform of lignin: From bioresources to materials and their applications in rechargeable batteries and supercapacitors. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 76, 2020.

ZHU, W.; THELIANDER, H. Equilibrium of lignin precipitation. **BioResources**, v. 10, p. 1696-1714, 2015.

ZHU, X.; PENG, C.; CHEN, H.; CHEN, Q.; ZHAO, Z. K.; ZHENG, Q.; XIE, H. Opportunities of Ionic Liquids for Lignin Utilization from Biorefinery. **Chemistry Select**, v. 3, p. 7945-7962, 2018.