

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS – CAV**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO – ENGENHARIA FLORESTAL**

**MAÍSA BEATRIZ KOCH MATTOS**

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS  
INCORPORADOS COM LIGNINA RESULTANTE DO  
PROCESSO DE *LignoBoost*<sup>®</sup>.**

**LAGES, 2023.**

**MAÍSA BEATRIZ KOCH MATTOS**

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS INCORPORADOS COM  
LIGNINA RESULTANTE DO PROCESSO DE *LignoBoost*<sup>®</sup>.**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Engenharia Florestal do Centro de Ciências Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Florestal.  
Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Polliana D'Angelo Rios.

**LAGES, 2023**

Mattos, Maisa Beatriz Koch  
CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS  
INCORPORADOS COM LIGNINA RESULTANTE DO  
PROCESSO DE LignoBoost®. / Maisa Beatriz Koch Mattos. --  
2023.

61 p.

Orientadora: Polliana D'Angelo Rios

Coorientador: Alessandro de Oliveira Rios

Dissertação (mestrado) -- Universidade do Estado de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Lages, 2023.

1. kraft. 2. solubilização. 3. solução filmogênica. I. Rios,  
Polliana D'Angelo . II. Rios, Alessandro de Oliveira. III.  
Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências  
Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Florestal. IV. Título.

## Banca Examinadora



Orientadora: \_\_\_\_\_

Prof. Dra. Poliana D'Angelo Rios  
Universidade do Estado de Santa Catarina

Membro: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. Magnos Alan Vivian  
Universidade Federal de Santa Catarina

Membro: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. Clair Rogério Cruz  
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia

Lages, Agosto de 2023

Ao meu avô Helio, minha avó Tere,  
minha mãe Denise e filha Manuella.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha imensa gratidão a todas as pessoas que me apoiaram durante a realização desta caminhada. Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a minha orientadora, prof. Dra. Polliana D'Angelo Rios e meu co-orientador prof. Dr. Alessandro Oliveirsa Rios, pela sua orientação, paciência e colaboração. Sua orientação foi essencial para o desenvolvimento deste trabalho.

Polliana, você além de minha orientadora hoje é minha amiga, foi muitas vezes nessa caminhada meu pilar, e foi suporte pra que eu não me deixasse cair, obrigada por tudo!

Também quero agradecer aos membros da banca examinadora, prof. Dr. Magnos Alan Vivian e prof. Dr. Clair Rogério Cruz, por dedicarem seu tempo e conhecimento para avaliar este trabalho e fornecer sugestões valiosas.

Agradeço aos meus colegas de laboratório e amigos que compartilharam ideias, discutiram conceitos e forneceram um ambiente de trabalho encorajador. Suas contribuições foram fundamentais para o progresso desta pesquisa. Entre tantos que passaram pelo lab, ficam meus agradecimentos em especial à Helena, Gabriella, Luana, Gustavo Japa, Camila, Matheus, Luran, Eliana, João, Alice,

Ainda, agradeço aos meus amigos de fora, teria infinitos nomes a citar aqui, aos amigos que foram suporte todas as vezes me auxiliando com a Manu, com as análises, com uma água, um café, um abraço... Aos amigos de vida, aos amigos de Mazá, aos que sempre estão comigo, meu muito obrigada.

Agradeço imensuravelmente à minha família que sempre me apoiou e me incentivou ao longo dessa jornada acadêmica. Seu amor, encorajamento e compreensão foram fundamentais para meu sucesso. À minha mãe, meu mais sincero obrigada por tantas vezes abrir mão de suas escolhas pelas minhas, pelos puxões de orelha, pelos abraços, pela amizade sempre e principalmente por sempre me dizer “se for continuar estudando, pode fazer”. À minha vó, grande vó Tere, sempre confiando em mim de olhos fechados, da maneira mais pura que já vi, a pessoa que mais acredita no meu potencial eu só tenho a te agradecer, se não fosse todas as suas manhãs com a Nunu, essa dissertação não teria tido um final. À Manuella, minha filha, que no início dessa jornada já estava presente em meu ventre, que hoje é a minha maior companheira, minha melhor amiga e sem dúvida, a minha melhor versão, eu só tenho a dizer muito obrigada!

E agora, aos que estiveram presentes e agora não estão mais aqui do meu lado, apenas

de longe me cuidam, eu digo que meu amor por vocês é imensurável e interminável, à vó Marica, grande mulher, minha musa inspiradora, você sabe, obrigada por fazer parte de me tornar quem eu sou hoje. À bisa Maria, que mulher... Lutou até seu último momento, teve uma vida linda conosco, e sempre estará em meu coração... E à minha maior saudade diária, ao meu super herói, ao meu mestre, ao meu pai, ao meu vô Hélio, ao meu tudo, eu te agradeço de uma forma que não sei jogar em palavras, você sempre foi meu tudo e não existe uma atitude em minha vida que eu não coloque você pra me dizer se devo ou não seguir, perder vocês 3 nessa caminhada me fez ser mais forte, e foi isso que vocês sempre me ensinaram. Teria um mundo de palavras pra escrever aqui, mas me contenho em agradecer e dizer que o amor que sinto por vocês, não está escrito nessa vida, vai além, muito além.

Por fim, gostaria de expressar minha gratidão à UDESC e a parceria com a UFRGS, pela oportunidade de realizar essa pesquisa e por fornecer recursos e infraestrutura adequados para o desenvolvimento deste trabalho.

## RESUMO

Os polímeros biodegradáveis têm sido objeto de extensos estudos com o objetivo primordial de possibilitar uma substituição parcial ou até mesmo total dos polímeros convencionais de origem fóssil. Isso se deve ao fato de que esses polímeros biodegradáveis possuem um tempo de degradação mais curto e reduzem a liberação de substâncias tóxicas quando corretamente descartados. Nesse contexto, é de grande interesse aprimorar as características dos polímeros biodegradáveis, visando ampliar suas aplicações finais. Portanto, diversos estudos têm sido conduzidos para melhorar as propriedades desses materiais. A lignina, por ser considerada o componente responsável pela rigidez e resistência das plantas, além de estar amplamente disponível devido ao seu isolamento em grande escala por empresas do segmento de celulose, surge como um material atrativo para esse fim. O presente projeto teve como objetivo a incorporação da lignina kraft, proveniente do processo *LignoBoost*®, em filmes de poli (ácido láctico) (PLA). A lignina foi submetida a caracterização química. Foram estudados dois tipos de lignina (LI e LII), sendo que o material com melhor aspecto visual, com menor quantidade de grânulos e maior dispersão do material, foi selecionado para continuação do estudo, nesse caso, a LI. A análise estatística foi realizada por meio de delineamento inteiramente casualizado (DIC), seguido de testes de médias comparativas entre os tratamentos e a testemunha, após verificação da normalidade dos dados. Os filmes foram produzidos com diferentes teores de lignina (6%, 12% e 24%). A obtenção dos filmes foi realizada através da técnica de casting, na qual a solução contendo lignina e clorofórmio foi agitada e filtrada para evitar a presença de grânulos. Em seguida, o PLA foi adicionado à solução, formando a solução filmogênica, que foi disposta em placas de Petri para a evaporação do solvente. As propriedades dos filmes foram avaliadas através de análises de colorimetria, transparência, espessura, resistência à tração, alongação, teor de umidade, solubilidade em água, permeabilidade ao vapor d'água e termogravimetria. A lignina LI, utilizada para a formação dos filmes, apresentou maior pureza devido ao menor teor de cinzas e maior teor de lignina total no material. A coloração dos filmes variou de acordo com a proporção de lignina, sendo que quanto maior essa proporção, mais escuro e menos transparente se tornou o filme. A espessura dos filmes não foi afetada pela adição de lignina em nenhum dos tratamentos. A solubilidade dos filmes em água não apresentou diferenças significativas entre os tratamentos, enquanto a permeabilidade ao vapor d'água foi maior no tratamento com maior teor de lignina em comparação com os demais. A adição de lignina resultou em uma redução da resistência à tração dos filmes, embora a alongação tenha apresentado diferenças significativas entre todos os tratamentos. As análises ópticas de microscopia também revelaram diferenças visuais entre todos os tratamentos. Na análise termogravimétrica, os tratamentos com lignina demonstraram perda de massa distinta em relação à testemunha. Em síntese, o tratamento que apresentou características mais próximas ou até mesmo superiores à testemunha foi o tratamento 3, que continha 12% de lignina.

Palavras-chave: *kraft*, solubilização, solução filmogênica.

## ABSTRACT

Biodegradable polymers have been the subject of extensive studies with the primary aim of enabling a partial or even complete replacement of conventional fossil-based polymers. This is due to the fact that these biodegradable polymers have a shorter degradation time and reduce the release of toxic substances when properly disposed of. In this context, enhancing the characteristics of biodegradable polymers to broaden their final applications is of great interest. As a result, various studies have been conducted to improve the properties of these materials. Lignin, considered responsible for the rigidity and strength of plants and widely available due to its large-scale isolation by cellulose industry companies, emerges as an attractive material for this purpose. The present project aimed to incorporate kraft lignin, derived from the LignoBoost® process, into poly(lactic acid) (PLA) films. The lignin underwent chemical characterization, and two types of lignin (LI and LII) were studied. The material with a better visual appearance, with fewer granules and better material dispersion, was selected for further study, in this case, LI. Statistical analysis was performed using a completely randomized design (CRD), followed by comparative mean tests between treatments and the control, after verifying data normality. The films were produced with different lignin content (6%, 12%, and 24%). Film preparation was carried out using the casting technique, where the solution containing lignin and chloroform was stirred and filtered to prevent the presence of granules. Then, PLA was added to the solution, forming the film-forming solution, which was placed in Petri dishes for solvent evaporation. Film properties were evaluated through colorimetry, transparency, thickness, tensile strength, elongation, moisture content, water solubility, water vapor permeability, and thermogravimetric analyses. LI lignin, used for film formation, exhibited higher purity due to lower ash content and higher total lignin content in the material. Film coloration varied according to the lignin proportion, with higher proportions resulting in darker and less transparent films. Film thickness was not affected by the addition of lignin in any of the treatments. Water solubility of the films showed no significant differences between treatments, while water vapor permeability was higher in the treatment with higher lignin content compared to the others. The addition of lignin led to a reduction in film tensile strength, although elongation showed significant differences among all treatments. Optical microscopy analysis also revealed visual differences among all treatments. In the thermogravimetric analysis, the treatments with lignin showed distinct mass loss compared to the control. In summary, the treatment that presented characteristics closest to or even superior to the control was treatment 3, which contained 12% lignin.

Keywords: *LignoBoost*®, solubilization, filmogenic solution.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de recuperação do licor negro em plantas de papel e celulose.....	26
Figura 2 – Processo de recuperação e purificação de lignina, LignoBoost® . ....	27
Figura 3- Organograma de atividades realizadas. ....	28
Figura 4 - Obtenção do teor de cinzas realizado em mufla com temperatura de aproximadamente 525°C.....	29
Figura 5 - Intervalo de cor L*a*b .....	32
Figura 6 - Solubilização da lignina e evaporação do solvente (CHCl <sub>3</sub> ).....	35
Figura 7 - Filmes produzidos com diferentes teores de lignina (4 tratamentos).....	38
Figura 8 – Imagens obtidas através de microscopia de luz polarizada dos 4 tratamentos com aproximação de 100x .....	42
Figura 9 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas com aproximação de 270x de todos os tratamentos.....	44
Figura 10 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com aproximação de 1000x de todos os tratamentos.....	45
Figura 11 - Filmes secos após análise de solubilidade em água. ....	48
Figura 12 - Curvas de degradação da análise termogravimétrica. ....	50

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização química das ligninas LI e LII. ....	36
Tabela 2 - Avaliação subjetiva dos filmes (continuidade, homogeneidade e manuseabilidade). .....	37
Tabela 3 – Representação das cores obtidas utilizando as coordenadas L*a*b com colorímetro. .....	39
Tabela 4 - Transparência dos filmes obtida em espectrofotômetro. ....	40
Tabela 5 - Espessura e propriedades mecânicas (TS e E%) dos filmes produzidos. ....	46
Tabela 6 – Teor de umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor d'água.....	48

## LISTA DE SIGLAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANOVA: Análise de Variância

ASTM: American Society for Testing and Materials

CIELab: International Commission on Illumination  $L^* a^* b^*$

DIC: Delineamento Inteiramente Casualizado

E%: Elongação

MEV: Microscopia eletrônica de Varredura

MPa: Megapascal

NBR: Normas Técnicas Brasileiras

PET: Polietileno tereftalato

PLA: Ácido (poli lático)

PP: Polipropileno

pH: potencial Hidrogeniônico.

PVA: Permeabilidade em Vapor d'Água

TGA: Análise termogravimétrica

TS: Resistência à tração

# Sumário

1	INTRODUÇÃO .....	15
2	OBJETIVOS .....	17
	2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	17
	2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
	3.1 FILMES BIODEGRADÁVEIS .....	19
	3.2 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS X POLÍMEROS À BASE DE PETRÓLEO	21
	3.3 TÉCNICAS DE PRODUÇÃO DE FILMES .....	22
	3.4 POLI (ÁCIDO LÁTICO) – PLA .....	22
	3.5 LIGNINA.....	24
	3.6 PROCESSO DE POLPAÇÃO <i>Kraft</i> E RECUPERAÇÃO DO LICOR NEGRO....	25
	3.7 PROCESSO <i>LignoBoost</i> <sup>®</sup> .....	26
4	MATERIAL E MÉTODOS .....	27
	4.1 ORGANOGRAMA DE ATIVIDADES.....	28
	As etapas realizadas no estudo estão apresentadas no organograma a seguir (Figura 3). .....	28
	28	
	4.2 ENSAIOS PRELIMINARES .....	28
	4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS LIGNINAS I E II .....	29
	4.3.1 <i>Teor de umidade</i> .....	29
	4.3.2 <i>pH</i> .....	29
	4.3.3 <i>Teor de cinzas</i> .....	29
	4.3.4 <i>Lignina Insolúvel (Klason) e Solúvel</i> .....	30
	4.4 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	30
	4.5 PRODUÇÃO DOS FILMES .....	31
	4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	31

4.6.1	<i>Análise subjetiva</i> .....	31
4.6.2	<i>Análise de cor</i> .....	32
4.6.2	<i>Transparência</i> .....	32
4.6.3	<i>Microscopia de luz polarizada</i> .....	33
4.6.4	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	33
4.6.5	<i>Espessura dos filmes</i> .....	33
4.6.5	<i>Propriedades mecânicas</i> .....	33
4.6.6	<i>Teor de umidade</i> .....	33
4.6.7	<i>Solubilidade em água</i> .....	33
4.6.8	<i>Permeabilidade ao vapor d'água (PVA)</i> .....	34
4.6.9	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i> .....	34
4.6.10	<i>Análise estatística</i> .....	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
5.1	ENSAIO PRELIMINAR DE SOLUBILIZAÇÃO .....	34
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS LIGNINAS LI E LII .....	35
5.2.1	<i>pH, teor de cinzas, lignina (Klason) insolúvel e lignina solúvel</i> .....	35
5.3	FILMES PRODUZIDOS .....	36
5.3.1	<i>Análise subjetiva</i> .....	36
5.3.2	<i>Cor e transparência</i> .....	37
5.3.3	<i>Microscopia de Luz Polarizada</i> .....	40
5.3.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	43
5.3.3	<i>Espessura, Resistência à Tração e Elongação</i> .....	45
5.3.4	<i>Teor de Umidade, Solubilidade em água e Permeabilidade ao Vapor D'água (PVA)</i> 47	
5.3.5	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i> .....	49
6	CONCLUSÕES .....	52
7	RECOMENDAÇÕES.....	53
8	REFERÊNCIAS.....	54

## 1 INTRODUÇÃO

De acordo com a Plastics Europe (2021), as embalagens plásticas ocupam aproximadamente 40% da demanda de plásticos. No ano de 2020, o número de empresas do segmento diminuiu ligeiramente, o volume de negócios da indústria plástica apresentou um decréscimo quando comparado com o ano anterior, principalmente devido ao impacto da COVID-19.

Em contrapartida aos plásticos convencionais, a crescente consciência ambiental dos consumidores, bem como o conhecimento sobre os finitos recursos fósseis do planeta, estimula a demanda por materiais e por produtos a partir de bioplásticos e biodegradáveis. Grandes fabricantes procuram maneiras inovadoras de reduzir os impactos ambientais.

No Brasil, a produção de polímeros biodegradáveis ainda está em ascensão, apesar dos obstáculos existentes para o estabelecimento de um mercado para esses materiais, há inúmeras possibilidades a serem exploradas. O poli(ácido láctico) (PLA), produzido a partir do milho, é um polímero biodegradável, e apresenta-se como um material promissor para o desenvolvimento de embalagens, considerando que sua biodegradabilidade é aliada a propriedades mecânicas comparáveis a polímeros *commodities* como o polipropileno (PP) e poli tereftalato de etila (PET) (DOMENEK; FERNANDES-NASSAR; DUCRUET, 2017).

As propriedades mecânicas de vários polímeros biodegradáveis ainda são muito inferiores às de polímeros sintéticos, assim, uma alternativa seria a incorporação de cargas ou reforços provenientes de preferência de origem natural, para testar melhores resultados para as propriedades mecânicas dos polímeros biodegradáveis (LOPEZ et al., 2014). A lignina, se refere à molécula polifenólica depositada na parede celular durante o desenvolvimento das plantas, com função de proteger os polissacarídeos contra a degradação microbiana e também, conferir rigidez à estrutura da matriz celulósica (VANHOLME; DEMEDTS; MORREL, 2010).

Com intuito de explorar as diversas formas de energia de uma grande fábrica de celulose *Kraft*, é possível extrair lignina do licor negro. A lignina obtida, proporciona à fábrica a oportunidade de obter novas receitas econômicas com o uso do novo subproduto, pois a lignina pode ser utilizada dentro da fábrica, reduzindo custos de produção, como uso para energia, ou pode ser comercializada.

Processos como o *LignoBoost*<sup>®</sup>, tem como objetivo o isolamento da lignina, também chamada lignina técnica, permitindo a obtenção de ligninas com menores teores de impurezas, proporcionando várias aplicações de grande interesse comercial (LI; TAKKELLAPATI, 2018).

Devido à essas inovações tecnológicas, para o melhor aproveitamento da lignina, a fim de valorizá-la em processos economicamente viáveis ou sustentáveis, tem-se aumentado muito as pesquisas do setor. A demanda por materiais biocompatíveis, biodegradáveis em associação com seu baixo custo, gera a possibilidade do uso da lignina como matéria-prima para diversos fins.

Nesse contexto, a proposta do trabalho foi incorporar lignina proveniente de empresas de papel e celulose em filmes biodegradáveis.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVOS GERAIS**

Com o presente trabalho pretende-se caracterizar filmes biodegradáveis e incorporar diferentes teores de lignina resultante do processo de *LignoBoost*<sup>®</sup> nos filmes pela metodologia de evaporação do solvente.

## 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os dois tipos de lignina provenientes do processo *LignoBoost*<sup>®</sup>;
- Desenvolver filmes de poli (ácido lático) PLA incorporados com lignina em diferentes concentrações;
- Avaliar as propriedades ópticas: cor, transparência, microscopia de luz polarizada e microscopia eletrônica de varredura;
- Avaliar as características das propriedades físicas dos filmes: Espessura, teor de umidade, solubilidade em água e permeabilidade ao vapor d'água;
- Analisar as propriedades mecânicas dos filmes: Resistência à tração e alongação.
- Avaliar a propriedade térmica de termogravimetria.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 FILMES BIODEGRADÁVEIS

Os filmes biodegradáveis podem ser divididos em três categorias: hidrocoloides (amido, proteínas, celulose, alginatos, pectinas e outros polissacarídeos), lipídicos (ceras, acilglicerois e ácidos graxos) e compostos (hidrocoloides combinados a lipídicos) (PETERSSON; STANDING, 2005). As propriedades mecânicas dos polímeros biodegradáveis são competitivas e econômicas quando comparadas com polímeros sintéticos. Porém, para superar os problemas de alongação e ruptura associados aos biopolímeros, plastificantes e outros aditivos naturais são adicionados na solução filmogênica (HAN, 2014).

De acordo com ASTM D-5488-94d e com a norma europeia EN 13432, a expressão, “biodegradável” significa “capaz de sofrer decomposição em dióxido de carbono, metano, água, compostos inorgânicos e biomassa”. A degradação dos polímeros biodegradáveis, inicialmente, resulta da ação enzimática dos microorganismos de ocorrência natural, dentre eles bactérias, fungos e algas (ASTM D6400-04, 2004). A biodegradação pode levar semanas ou até meses sob condições favoráveis, não é dependente do material de origem, o processo está intimamente ligado à estrutura molecular do polímero, seu comprimento e ramificação, a presença de grupos funcionais, a massa molar, hidrofobicidade/hidrofilicidade, cristalinidade, presença de aditivos e contaminantes, tipos de microorganismos ou enzimas, e fatores relacionados ao ambiente em que são depositados (umidade, atividade microbiana, temperatura, pH, luz, presença de oxigênio, pressão e presença dos compostos que aceleram a decomposição, como, sais ou metais) (NARAYAN, 2014). Ainda, Tharanathan (2003), conclui que outra vantagem é que na biodegradação ou desintegração e compostagem as embalagens biodegradáveis podem atuar como fertilizantes e condicionadores do solo, o que pode proporcionar o aumento na produção agrícola.

As soluções filmogênicas se tornam filmes por consequência das interações inter e/ou intramoleculares que ocorrem. As características obtidas ao final alteram de acordo com a diferente concentração das macromoléculas, tipo de suporte utilizado, condições de secagem e condições ambientais. Para a formulação de filmes biodegradáveis é muito importante a escolha do material utilizado, pois as interações ocorrentes entre os componentes do material poderão interferir em algumas propriedades dos filmes como, propriedades mecânicas e sensoriais (THARANATHAN, 2003; BALDWIN; CARRIEDO, 1994).

Durante o processo da formação dos filmes, é importante controlar cuidadosamente a

taxa de secagem e as condições ambientais, devido à sua influência na espessura final e características estruturais do filme resultante (TAVASSOLI-KAFRANI; SHEKARCHIZADEH; MASOUDPOUR-BEHABADI, 2016). A fácil remoção do filme da superfície onde é formado sem rasgo e enrugamento é muito importante, dependendo do material de base. Para facilitar o descascamento do filme seco de uma borda do material de base, é desejável um teor ótimo de umidade (5-8%) (THARANATHAN, 2003).

A finalidade do uso de filmes é influenciada pelas suas propriedades funcionais, como barreira à umidade, solubilidade em água, propriedades ópticas, mecânicas e térmicas. Estas propriedades são dependentes da composição do polímero, seu processo de obtenção, aplicação, condicionamento e da espessura do filme (ROBERTSON, 2012). De acordo com a sua composição, os filmes biodegradáveis podem atuar de diversas maneiras sobre os alimentos, é possível desenvolver filmes biodegradáveis com características desejáveis para cada tipo de aplicação, uma vez que diferentes matrizes alimentícias demandam embalagens com funcionalidades distintas (FALGUERA et al., 2011).

No setor de embalagens alimentícias, o objetivo da aplicação de filmes de biopolímeros, é preservar a qualidade dos produtos alimentícios, protegendo-os da deterioração física, química e biológica, aumentando a vida de prateleira e segurança. Eles também podem proteger os produtos alimentares da migração de umidade, crescimento microbiano na superfície, alterações químicas induzidas pela luz e oxidação de nutrientes. Também, funcionam como barreiras contra óleos, gases ou vapores e como portadores de substâncias ativas, como antioxidantes, antimicrobianos, corantes e aromatizantes (POPOVIĆ et al., 2018). Dentre as vantagens dos filmes de biopolímeros sobre sintéticos, podendo citar, uso como embalagens individuais de pequenas porções de alimentos, aplicação em alimentos heterogêneos, a fim de evitar a migração de umidade e outros constituintes entre eles (ROBERTSON, 2012).

Os biopolímeros precisam competir com polímeros derivados de combustíveis fósseis em termos de propriedades mecânicas, condições de processamento, custo, assim a indústria de embalagens biodegradáveis não pode considerar apenas a biodegradabilidade do material, mas também à sua funcionalidade (MENSITIERI et al., 2011).

Em frutas e vegetais minimamente processados, é ideal que a embalagem ofereça barreiras ao vapor d'água, a fim de evitar uma possível desidratação dos produtos (OLIVAS; RODRIGUEZ; BARBOSA-CÁNOVAS, 2003). Entretanto para alimentos ricos em gordura, peixes, carnes e queijos, os filmes biodegradáveis desejáveis são aqueles com características que evitem a oxidação lipídica e a perda de umidade (GENNADIOS; HANNA; KURTH, 1997).

### 3.2 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS X POLÍMEROS À BASE DE PETRÓLEO

As mesmas características de resistência química que proporcionaram sucesso aos plásticos convencionais são as que hoje os tornaram uma ameaça ao meio ambiente, o fato de o material de origem petrolífera ser não biodegradável contribui para o excesso de lixo plástico depositado no meio ambiente, pois permanecem intactos por anos, acarretando graves problemas ecológicos e ambientais (BRITO et al., 2011).

Os plásticos sintéticos tornaram-se materiais preciosos para a vida moderna, com ampla gama de aplicações. A produção anual de plásticos aumentou de 1,5 milhões de toneladas para aproximadamente 359 milhões de toneladas entre 1950 e 2018 (PLASTICS EUROPE, 2019). O alto uso dos plásticos é atribuído principalmente à grande versatilidade, durabilidade, resistência e à corrosão. Entretanto, o descarte inadequado desses materiais na natureza tem ocasionado sérios problemas ambientais, considerando que eles se acumulam no ambiente por décadas (HAMAD et al., 2014; HAIDER et al., 2019).

De acordo com Geyer, Jambeck e Law (2017), até o ano de 2015, os seres humanos geraram 8,3 bilhões de toneladas de plástico, 6,3 bilhões de toneladas já se tornaram resíduos, sendo apenas 9% reciclados, 12% incinerados e 79% acumulados em aterros sanitários ou no meio ambiente, o que gera impactos ambientais. Assim, projeta-se que 12 bilhões de toneladas de plásticos serão descartadas em aterros sanitários até o ano de 2050 se não houverem políticas públicas com soluções adequadas para resolver este problema. Ainda, uma pesquisa realizada pela New Plastics Economy, apresenta que, a prática atual de reciclagem de polímeros se apresenta ineficaz, sendo apenas 5% do valor do material devidamente recuperado para uso subsequente, assim, as consequências são duplas: cerca de 95% do valor dos materiais dos plásticos, aproximadamente U\$100 bilhões, são perdidos na economia anual após um único uso. E, cerca de 50 milhões de toneladas de resíduos de plásticos são descartados em aterros e oceanos todo ano. Estimativas apontam que se não houver mudanças no segmento, até o ano de 2050 haverá um peso maior de plásticos do que de peixes no oceano (NEW PLASTICS ECONOMY, 2021). Portanto, o uso de materiais verdes é altamente recomendado para substituir os plásticos à base de petróleo.

Os materiais verdes, tornaram-se uma das principais preocupações na pesquisa de materiais, pois podem ser usados para substituir o polímero à base de petróleo, certamente não renovável (MATHUR, 2006).

A capacidade de degradação é uma característica fundamental de polímeros

biodegradáveis, podendo representar uma alternativa ambiental viável para a disposição de resíduos. A degradabilidade pode ser descrita como um processo irreversível, que conduz a uma alteração estrutural do material por meio da alteração de suas propriedades, como integridade, massa molecular e resistência mecânica. Os fatores de degradação podem variar desde a exposição do polímero a condições ambientais severas, como sol, calor e umidade, até a sua assimilação por microorganismos vivos quando compostados (PATHAK et al., 2018).

### 3.3 TÉCNICAS DE PRODUÇÃO DE FILMES

Considerada uma das mais antigas técnicas de produção de filmes de baixa espessura, conhecemos a técnica por evaporação de solvente, ou casting. A técnica é altamente utilizada devido a sua capacidade de produzir filmes com elevados padrões de qualidade, espessura uniforme, pureza óptica e baixa turbidez (SIEMAN, 2005). Os filmes elaborados conforme a técnica casting, consistem na formação de filmes pela desidratação de uma solução aplicada em uma superfície (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993).

O processo de casting envolve a solubilização de um polímero em um solvente adequado, onde a solução filmogênica é depositada sobre um molde e ocorre a evaporação do solvente. No início do processo ocorre a penetração das moléculas de solvente na estrutura do polímero, a fim de romper as ligações de Van der Waals entre as cadeias poliméricas. Para acelerar a dissolução entre polímero e solvente são aplicados calor e agitação mecânica, entretanto, estes devem ser utilizados com cautela, a fim de prevenir uma possível degradação do polímero devido ao rompimento de ligações covalentes (MILLER-CHOU; KOENIG, 2003; SIEMANN, 2005). Ainda conforme Siemann 2005, para que a técnica possa ser desenvolvida, é necessário que o material atenda a alguns requisitos: O polímero para facilitar a evaporação deve ser solúvel em um solvente volátil; A dissolução do polímero no solvente deve formar uma solução estável com um teor mínimo de sólidos e viscosidade; A solução necessita ser homogênea e o filme produzido deve ser passível de ser removido do suporte após a secagem.

### 3.4 POLI (ÁCIDO LÁTICO) – PLA

Dentre uma grande variedade de polímeros biodegradáveis no mercado, o PLA pode ser destacado devido às suas propriedades, como a biodegradabilidade, biocompatibilidade, resistência mecânica, rigidez e transparência, assim apresenta um grande potencial para substituir os plásticos tradicionais (LU, W; SHUAI, Z.; YANHUA, Z, 2019).

O PLA, polímero termoplástico produzido a partir da polimerização do ácido láctico proveniente da fermentação de açúcares, principalmente da cana-de-açúcar e milho, está entre os polímeros biodegradáveis derivados de fontes renováveis, fazendo parte de uma geração de materiais que desempenham importante papel no desenvolvimento de economias sustentáveis (BHARDWAJ; MOHANTY, 2007).

Primeiramente, produzido como um polímero de pequena massa molar, produzido e relatado pela primeira vez em 1932 e patenteado em 1954 pela DuPont, o PLA foi ignorado por muito tempo, devido a instabilidade frente a reações hidrolíticas que degradavam o material. Na década de 60 o polímero voltou a receber atenção, quando sua estrutura facilmente hidrolisável foi percebida como vantajosa para aplicações no corpo humano. Como exemplo, pode-se citar a sua utilização na engenharia de tecidos, onde o polímero substitui temporariamente tecidos lesados como, cartilagem, ossos ou pele, e é reabsorvido pelo corpo humano (LOPES; JARDINI; MACIEL FILHO, 2012). Ainda, pode ser utilizado no setor têxtil, biomédico, em eletrônicos, na agricultura, em utensílios domésticos, porém sua maior aplicação é no setor de embalagens, devido às suas propriedades como biocompatibilidade, transparência, comportamento termoplástico, além da boa capacidade de moldagem e também devido a ser um material economicamente viável, podendo também ser uma boa opção para substituir sacolas plásticas (SPIEGEL, 2018).

Ainda que o mercado de polímeros biodegradáveis represente uma pequena parcela dos materiais produzidos atualmente (aproximadamente 1% do mercado), a estimativa é de que a produção de PLA atinja 600 mil toneladas/ano até 2025 (KATHURIA, 2015).

A formação do PLA inicia pela extração de açúcares de fonte vegetal, podendo ser, milho, batata, beterraba ou cana de açúcar e posteriormente ocorre a conversão em dextrose. A dextrose passa pela fermentação bacteriana, a fim de produzir o monômero ácido láctico. O ácido láctico obtido, pode ser modificado para lactídeos na presença de um catalisador, então, os lactídeos são purificados em destilação à vácuo. A síntese propriamente dita do PLA pode ser realizada através da policondensação do ácido láctico ou da polimerização pela formação de lactídeos via abertura de anel do lactídeo dimérico (BAJPAI; SINGH; MADAN, 2014; RASAL; JANORKAR; HIRT, 2010).

No entanto, o PLA possui algumas propriedades que podem limitar seu uso, como, baixo alongamento na ruptura e na resistência à tração. Para melhorar essas propriedades, a produção de blendas poliméricas com outros polímeros tem sido propostas em diversos estudos (NOFAR et al., 2019; ZHAO et al., 2021).

### 3.5 LIGNINA

Considerado o segundo polímero mais abundante da Terra, a lignina está atrás apenas da celulose, representa cerca de 30% do carbono orgânico não fóssil (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014). A lignina possui importante papel nas plantas, mantém as fibras unidas umas às outras, em função disso, considera-se que a lignina é responsável por dar a rigidez e resistência mecânica à madeira. Além destas funções, devido a sua estrutura, a lignina também torna a madeira mais resistente a ataques biológicos (JORGE, 2018).

De maneira geral, as coníferas apresentam maiores teores de lignina quando comparadas às folhosas, como o gênero *Eucalyptus*, Pereira et al. (2017) encontraram 24,63% de lignina em *Eucalyptus badjensis* e 27,64% de teor de lignina em espécies do gênero *Pinus*.

A lignina, um polímero natural proveniente da condensação desidrogenativa de três álcoois precursores, são eles, trans-coniferílico, trans-sinapílico e p-cumarílico. Em madeiras de coníferas a predominância é de subestruturas do tipo guaiacilpropano, provenientes do álcool trans-coniferílico. Madeiras de folhosas apresentam uma mistura de quantidades significativas de subestruturas guaiacil e siringilpropano, resultado da polimerização dos precursores trans-coniferílico e trans-sinapílico. E em palhas ou gramíneas, além de unidades guaiacílicas e siringílicas, tem-se subestruturas do tipo p-hidroxifenilpropano, proveniente da polimerização do álcool cumarílico, sendo as três em quantidades relevantes, sendo que a proporção de todas essas subestruturas depende, principalmente, da espécie utilizada (CHEN, 1991).

A variedade estrutural da lignina é grande nos diversos tipos de planta, um resíduo da produção de celulose, papel e etanol e tem sido utilizada largamente na combustão para geração de energia (SOUSA-AGUIAR et al., 2014). Devido ao alto potencial da lignina esta também vem sendo empregada em vários setores tais como aditivos em concretos, produção de resinas fenólicas, indústria de cerâmicos e corantes e também como adsorvente de corantes orgânicos e metais pesados (FENGEL; WEGENER, 1984; CURBELO, 2002). Muitos pesquisadores já buscam alternativas ainda mais nobres para a utilização da lignina, como substitutos alternativos a derivados de petróleo, tanto na indústria de tintas quanto na indústria moveleira, e também para uso em adesivos para madeira (LUCKMAN, 2019).

O método direto de determinação de lignina insolúvel mais utilizado é determinado de acordo com Klason. Nesse caso, a hidrólise ácida é realizada utilizando amostras de material livre de extrativos, ou polpa não branqueada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 72% e uma etapa final com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 3% sob condições definidas (KLOCK, 2005). A medição da lignina a partir do método de

Klason é mais preciso na aplicação em madeiras de coníferas, pois estas apresentam quantidades irrisórias de lignina solúvel em ácido. Já madeiras de folhosas, como as espécies do gênero *Eucalyptus*, possuem uma porção maior de lignina solúvel em ácido, desse modo os resultados podem ser subestimados para as quantidades de lignina. Assim, além do método de Klason deve-se utilizar um método adicional que também inclua a análise da lignina solúvel, no caso um método que seja baseado em medições de absorvância da amostra de lignina solúvel, onde é utilizada a colorimetria, descrito por Goldschmid no ano de 1971 (ZANUNCIO & COLODETTE, 2011).

### 3.6 PROCESSO DE POLPAÇÃO *Kraft* E RECUPERAÇÃO DO LICOR NEGRO.

A lignina obtida nas indústrias de celulose e papel, a partir do processo *Kraft*, é obtida com a separação da fibra celulósica da madeira. Durante a etapa de polpação, no processo *Kraft*, é gerado um subproduto conhecido como licor negro, composto por grandes quantidades de substâncias orgânicas, componentes inorgânicos, reagentes não convertidos durante o processo e água (FORTUNATTO, 2014). Nas indústrias de celulose ocorrem em geral as seguintes etapas: descascamento da tora, picagem dos cavacos, cozimento, depuração, lavagem, branqueamento e secagem (CORREIA, 2010).

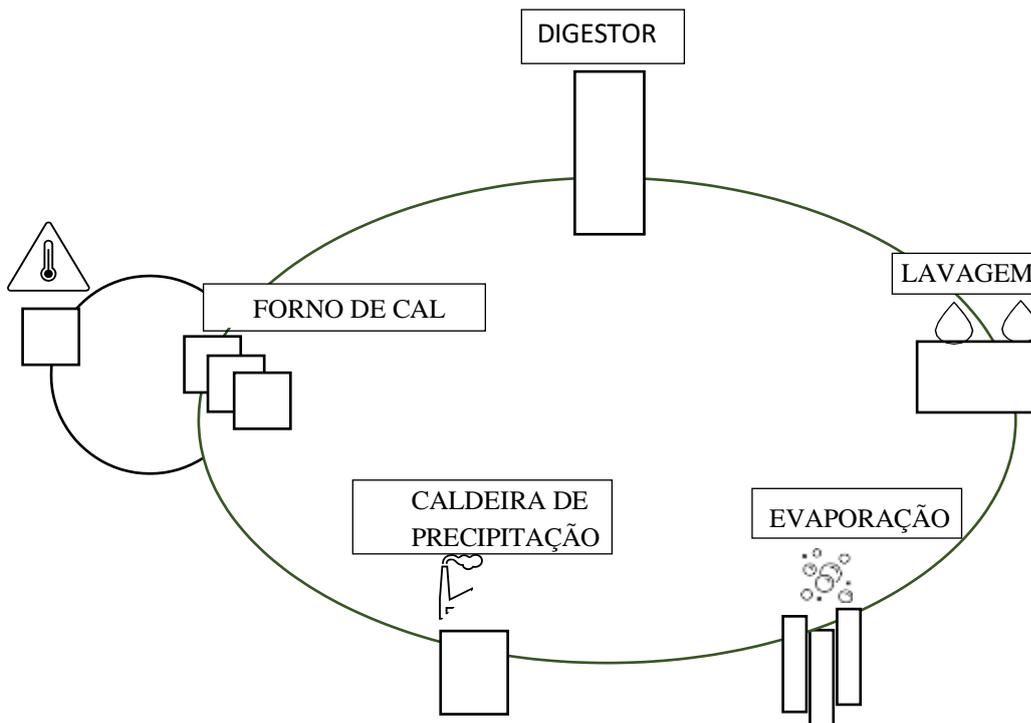
A função do processo *Kraft*, se resume em dissolver a lignina, a fim de liberar as fibras com a mínima degradação dos carboidratos, no caso, celulose e hemicelulose. No cozimento do material, são utilizados, hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S) como agentes ativos na reação (D'ALMEIDA, 1981).

Ao final da etapa de cozimento da madeira, realizada nos digestores, os residuais químicos e as substâncias dissolvidas formam uma solução aquosa, conhecida por licor negro, rica em lignina e demais reagentes utilizados na polpação. A recuperação dos produtos pelo processo *Kraft*, processa o licor negro fraco e regenera os produtos químicos de cozimento (MELO et al., 2011), como apresentado na Figura 1.

Ao início do processo de recuperação, ocorre a evaporação, onde o licor negro que sai do digestor, conhecido por licor negro fraco, passa por um sistema de evaporadores de múltiplo efeito para elevação do seu teor de sólidos, gerando então o licor negro forte (FIGUEIRÊDO, 2009). Ainda, de acordo com o mesmo autor, o licor negro forte é então queimado em caldeiras de recuperação. No processo de queima, ocorre a redução do sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) em sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S), assim recuperando um dos agentes do processo de polpação. Os sais fundidos, oriundos desse processo de queima, formam o *smelt*, rico em sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S)

e carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). O *smelt* dissolvido forma o licor verde, com a adição de cal nesse licor, acontece a reação de caustificação, onde o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), é convertido em hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), finalizando o ciclo de recuperação dos produtos químicos.

Figura 1 - Processo de recuperação do licor negro em plantas de papel e celulose.



Fonte: Próprio(a) Autor(a) (2023).

### 3.7 PROCESSO *LignoBoost*<sup>®</sup>

Desenvolvido pelo laboratório Sueco, STFI-Packforsk AB, com demais parceiros o processo *LignoBoost*<sup>®</sup> possibilita a obtenção de lignina de alta qualidade resultante de licor negro. A utilização do processo em de celulose proporciona a redução do licor negro a ser recuperado, aumentando a capacidade de produção de celulose e redução de gases do efeito estufa liberados na atmosfera (AXEGARD, 2007; SILVA, 2010).

A separação e obtenção da lignina é realizada conforme a Figura 2. A partir do licor negro é retirada parte do licor da planta de evaporação. A lignina passa pela precipitação, reduzindo seu pH para aproximadamente 9 a 10,5, a partir da injeção de dióxido de carbono. O pH em seu valor ótimo, depende de cada fábrica e está relacionado com o rendimento e resistência a filtração (ÖMHAN et al., 2007).

Figura 2 – Processo de recuperação e purificação de lignina, *LignoBoost*<sup>®</sup>.



Ainda, conforme o mesmo autor, a partir da precipitação da lignina do licor negro, é obtida uma pasta que necessita de um processo de maturação para ser encaminhada às próximas etapas. No momento da precipitação ocorre a formação de um sistema coloidal, o mesmo passa por um tratamento de nucleação seguido de cristalização. Os tamanhos das partículas de lignina precipitadas são determinadas pela velocidade dos estágios anteriores, e o tamanho dessas partículas interfere na resistência específica a filtração. Esta resistência é dependente das propriedades de separação e é um fator que afeta grandemente a economia do processo. Outro fator influente nas propriedades de filtração é a temperatura do licor durante a precipitação e maturação.

Posterior à filtração da lignina é realizada uma lavagem eficiente a fim de recuperar o sódio, importante para reduzir o teor de cinzas na lignina combustível. Após, é realizada a purificação por re-suspensão e diluição, seguida de filtração e lavagem. O filtrado resultante da lavagem é normalmente reciclado de volta para a planta de evaporação (SILVA, 2010).

#### 4 MATERIAL E MÉTODOS

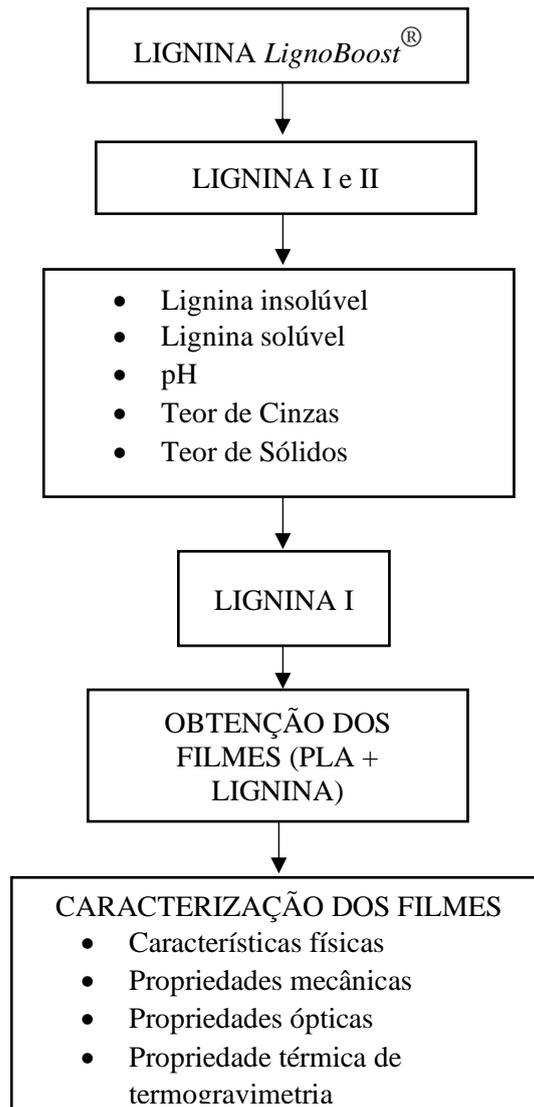
A lignina utilizada no presente estudo é resultante da polpação *Kraft* e processo *LignoBoost*<sup>®</sup>, cedida por empresas de celulose que trabalham com o processo. Para a definição do delineamento experimental, foram analisadas duas diferentes amostras de lignina, nomeadas Lignina I e Lignina II, sendo seguido o trabalho com a lignina de maior pureza entre as duas. O PLA 2003D foi cedido pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), com

identificação de PLA 2003D (4% D-Lactic acid), adquirido da NatureWorks (Blair-NE, USA).

#### 4.1 ORGANOGRAMA DE ATIVIDADES

As etapas realizadas no estudo estão apresentadas no organograma a seguir (Figura 3).

Figura 3- Organograma de atividades realizadas.



Fonte: Próprio(a) Autor(a) (2023).

#### 4.2 ENSAIOS PRELIMINARES

Foi realizada a solubilização das ligninas dos dois tipos em clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ), para observar a sua melhor solubilização. A lignina foi adicionada em  $\text{CHCl}_3$  e colocada em agitador magnético pelo tempo de 1 hora. Após o procedimento foram armazenadas em placas de petri e

secas a temperatura ambiente.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS LIGNINAS I E II

#### 4.3.1 Teor de umidade

A obtenção do teor de umidade foi realizada a partir do método de estufa, a lignina foi colocada em beckers, pesada e então levada a estufa a 105°C para secar, até atingir massa constante.

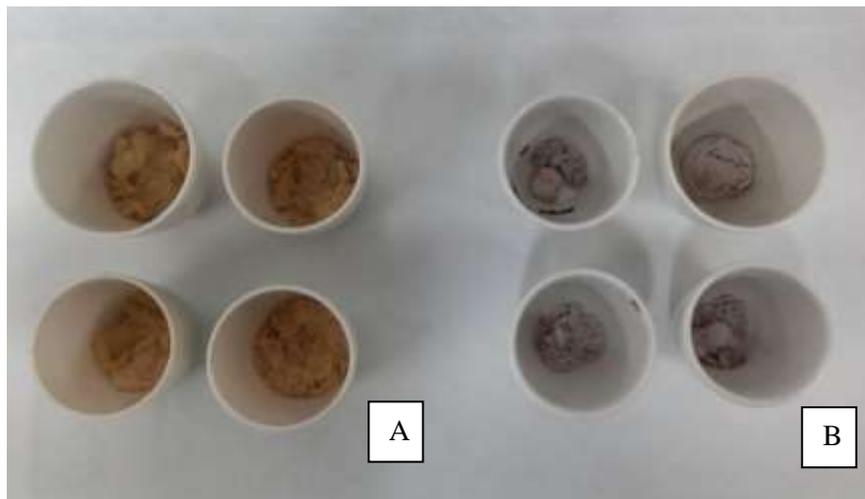
#### 4.3.2 pH

O pH da lignina foi obtido em pHmêtro calibrado a partir de soluções tampão padronizadas.

#### 4.3.3 Teor de cinzas

Para a obtenção do teor de cinzas no material, foram utilizados cadinhos de porcelana onde foi colocado o material e então levado para a mufla para incineração, de acordo com a norma Tappi T 211 om-02 (2007) e Figura 4.

Figura 4 - Obtenção do teor de cinzas realizado em mufla com temperatura de aproximadamente 525°C.



Onde: A: Amostras de Lignina I após análise; B: Amostras de Lignina II após análise.  
Fonte: Próprio(a) Autor(a) (2023).

#### 4.3.4 Lignina Insolúvel (Klason) e Solúvel

A obtenção da lignina insolúvel foi realizada a partir da hidrólise ácida. Foi utilizado 1 grama de amostra seca e livre de extrativos. As amostras foram colocadas em beakers, com auxílio de equipamentos de segurança foi adicionado ao becker a quantidade de 15 mL de ácido sulfúrico 72% e a solução foi agitada suavemente evitando que permanecesse material na borda do recipiente. A mistura foi agitada a cada 15 minutos num ciclo de 2 horas. A solução foi transferida para um becker de 1 litro, adicionando 560 mL de água destilada com temperatura de aproximadamente 100°C. O becker então foi colocado em banho-maria a 100°C por 4 horas e deixados em repouso por 24 horas. Após esse processo, a mistura foi filtrada em cadinho com auxílio da bomba de vácuo e água destilada. Os cadinhos permaneceram em estufa por 24 horas e após resfriados foram pesados em balança analítica, conforme NBR 7989 (ABNT, 2010).

A medição da lignina solúvel foi realizada com auxílio de espectrofotômetro, onde foram utilizadas amostras do resíduo líquido da análise de lignina insolúvel, sendo colocados em tubetes 5 mL de cada repetição. Foram realizadas as medições de comprimento de onda em 215 nm e 280 nm, sendo então realizada a seguinte equação (1):

$$\text{Teor de Lignina solúvel (\%)} = \left( (4,538 * \text{abs}(215\text{nm})) - \text{abs}(280\text{nm}) \right) * 1,11 \quad (1)$$

Onde, abs é a absorbância obtida em espectrofotômetro.

#### 4.4 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

No estudo, foi proposto um delineamento experimental utilizando DIC, com objetivo de investigar o efeito da incorporação da lignina em 4 tratamentos, como apresentado no quadro 1. Onde, o tratamento 1 (T1) representa o tratamento controle, filmes produzidos sem a incorporação de lignina; tratamento 2 (T2) são filmes produzidos com incorporação de 6% de lignina; tratamento 3 (T3), filmes com incorporação de 12% de lignina e; tratamento 3 (T3) filmes incorporados com 24% de lignina.

Quadro 1. Delineamento experimental utilizado para a produção dos filmes de quatro tratamentos.

<b>TRATAMENTOS</b>	<b>Filmes</b>	<b>Lignina</b>
<b>T1</b>	PLAFilm	0%
<b>T2</b>		6%
<b>T3</b>	PLALig	12%
<b>T4</b>		24%

Onde: PLAFilm 0%: Filmes de PLA sem adição de lignina; PLALig6%: Filmes produzidos com PLA e 6% de Lignina; PLALig12%: Filmes produzidos com PLA e 12% de Lignina; PLALig24%: Filmes produzidos com PLA e 24% de Lignina.

Fonte: Próprio(a) Autor(a) (2023).

#### 4.5 PRODUÇÃO DOS FILMES

Os filmes de PLA incorporados de lignina foram preparados a partir da técnica de *casting*, seguindo a metodologia proposta. A lignina foi solubilizada por 1 hora em todas as suas proporções em clorofórmio, após a solubilização, a solução foi filtrada em filtro analítico para avaliação da quantidade de lignina na solubilização, foi realizada a diferença entre peso inicial e peso final da amostra. Na sequência foi adicionado o PLA à solução filtrada (5% p/p) e transferido por 3 horas em agitador magnético. A solução então foi despejada em quantidade suficiente para formar filmes de aproximadamente 130 $\mu$ m em placas de petri de 150mm. Para a evaporação do clorofórmio, as placas foram armazenadas em dessecadores com sílica, no escuro, em temperatura ambiente por 24 horas. Os filmes então formados após as 24 horas, foram levados à estufa com circulação forçada de ar pelo período de 6 horas para evaporação total do clorofórmio.

#### 4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

##### 4.6.1 Análise subjetiva

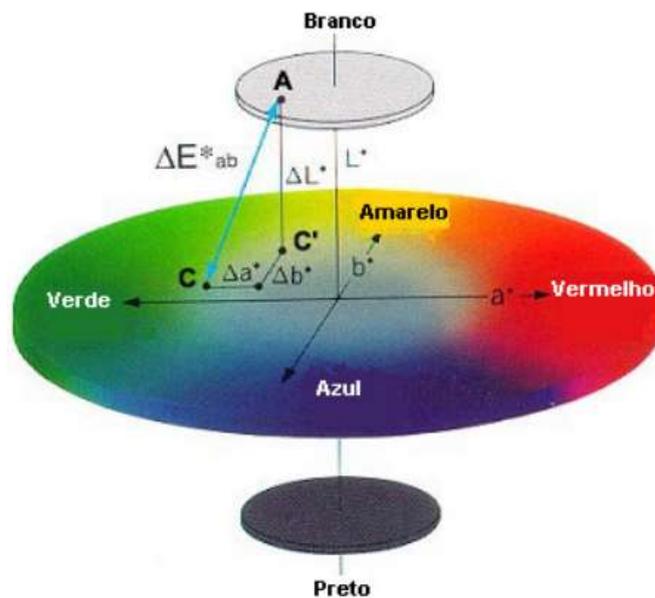
Foram realizadas análises subjetivas dos filmes formados, onde foram observadas as propriedades de continuidade, homogeneidade e manuseabilidade. As observações foram realizadas após a formação dos filmes, onde a ausência de rupturas ou falhas é representada pela continuidade; a ausência de bolhas visíveis e coloração desuniforme representada pela homogeneidade; e a manuseabilidade justifica a facilidade ou não em movimentar o filme sem que haja ruptura.

#### 4.6.2 Análise de cor

De acordo com Minolta (2006), o intervalo  $L^*a^*b^*$  está baseado na teoria das cores opostas, onde duas cores não podem ser verdes e vermelhas ao mesmo tempo, bem como não podem ser azuis e amarelas.

Dessa maneira, a avaliação feita nos filmes ocorreu uma vez, no primeiro dia após a sua produção. As leituras foram realizadas em cinco pontos diferentes de cada filme utilizando colorímetro (Minolta, modelo CR400, Japão) e de acordo com o sistema de cor CIE- $L^*a^*b^*$  foram avaliados os valores  $L^*$  (luminosidade) que variam do preto (0) ao branco (100), os valores do croma  $a^*$  que variam do verde (-60) ao vermelho (+60) e os valores do croma  $b^*$  que vão do azul (-60) ao amarelo (+60). A Figura 5, a seguir apresenta o espaço de cor  $L^*a^*b^*$ .

Figura 5 - Intervalo de cor  $L^*a^*b^*$



Fonte: Minolta, 2006.

#### 4.6.2 Transparência

A transparências dos filmes foi determinada pela mensuração da transmitância espectral, foram realizadas as medições em triplicada, no comprimento de onda de 500nm. A análise foi realizada em espectrofotômetro. Os filmes foram recortados no formato retangular com medidas de 4cm x 1xm, as amostras foram dispostas em cubetas de quartzo e então alocadas no espectrofotômetro para as devidas leituras.

#### **4.6.3 Microscopia de luz polarizada**

As imagens de microscopia de luz polarizada foram obtidas em microscópio Leica (DM 2500), foram utilizadas as lentes de aumento de 10x e 100x. Foram preparadas lâminas com os cortes retangulares dos filmes com 3 repetições de cada tratamento, as quais foram utilizadas para a obtenção e posterior análise das imagens.

#### **4.6.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As superfícies dos filmes foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) com a ampliação de 270 e 1000x. As amostras foram fixadas em tubs de alumínio, com auxílio de fita carbono e revestidos com ouro e digitalizados com uma tensão de aceleração de 10kV.

#### **4.6.5 Espessura dos filmes**

A espessura dos filmes foi mensurada com micrômetro precisão 0,001 mm, resolução/0-25 mm), foram realizadas 10 medições por tratamento em pontos aleatórios de cada filme.

#### **4.6.5 Propriedades mecânicas**

Essas propriedades, resistência à tração e porcentagem de alongação na ruptura foram determinadas segundo a ASTM D882-95 (2009), com um texturômetro (TA.XT plus, Stable Micro Systems, UK) com célula de carga de 5kg, considerando uma distância entre as garras de 55mm e a velocidade do teste de 1mm/seg. Os corpos de prova foram formados por 110 mm de comprimento e 25 mm de largura. Após a produção dos corpos de prova, os mesmos foram condicionados por dois dias à temperatura ambiente e umidade relativa de 58% anteriormente a medição

#### **4.6.6 Teor de umidade**

O teor de umidade foi determinado de acordo com a AOAC (1990), as amostras foram recortadas em círculos com diâmetro de 2cm, e realizadas 3 repetições de cada tratamento utilizando estufa com circulação e renovação de ar à 103°C até atingir massa constante.

#### **4.6.7 Solubilidade em água**

A solubilidade em água dos filmes foi determinada em três repetições, as amostras foram recortadas em discos de 2 cm de diâmetro. A porcentagem inicial da matéria seca de cada amostra foi determinada em estufa a 105°C por 24 horas. Após a primeira pesagem, as amostras

foram imersas em recipientes contendo 30mL de água destilada, e agitadas lenta e periodicamente por 24 horas e a 25°C. Após este período, as amostras foram filtradas utilizando filtro de papel previamente secos a 105°C durante 24h. O material resultante deverá ser pesado para a determinação da massa final. A análise deve ser realizada em três repetições de acordo com a equação (2):

$$\text{Solubilidade da água (\%)} = \left( \frac{\text{Peso inicial} - \text{Peso final}}{\text{Peso final}} \right) * 100 \quad (2)$$

#### 4.6.8 Permeabilidade ao vapor d'água (PVA)

O ganho de massa por cada célula de difusão foi realizado através de pesagem em balança analítica (Shimadzu Model, AY220, Japão) no tempo 0 e após 24h. A permeabilidade ao vapor d'água das amostras foi determinada em triplicata pelo método gravimétrico da ASTM E96-00 descrito por Sarantópoulos et al. (2002) utilizando a Equação: Sendo W a taxa de ganho de massa (água) pela célula de permeação (g.h<sup>-1</sup>), L a espessura (mm), A área (m<sup>2</sup>), t é o tempo de permeação (h), diferença de pressão entre os dois lados da película (Pa).

#### 4.6.9 Análise termogravimétrica (TGA)

A técnica é utilizada para reações de decomposição e análise de estabilidade térmica do material, sendo avaliada a perda de massa por unidade de tempo com o aumento da temperatura (TG/DSC). A derivada da primeira curva (DTG) para avaliar a perda de massa, que resulta na velocidade da perda de massa em função da temperatura. Utilizou-se o analisador térmico Pyris 1 TGA (PerkyngElmer/ EUA) com fluxo de Nitrogênio de 20cm<sup>3</sup>/min. e taxa de aquecimento de 10°C/min.

#### 4.6.10 Análise estatística

Foram realizadas as análises de homogeneidade e normalidade dos dados, e posterior comparação das médias pelo método de Scott Knott com precisão de p<0,05.

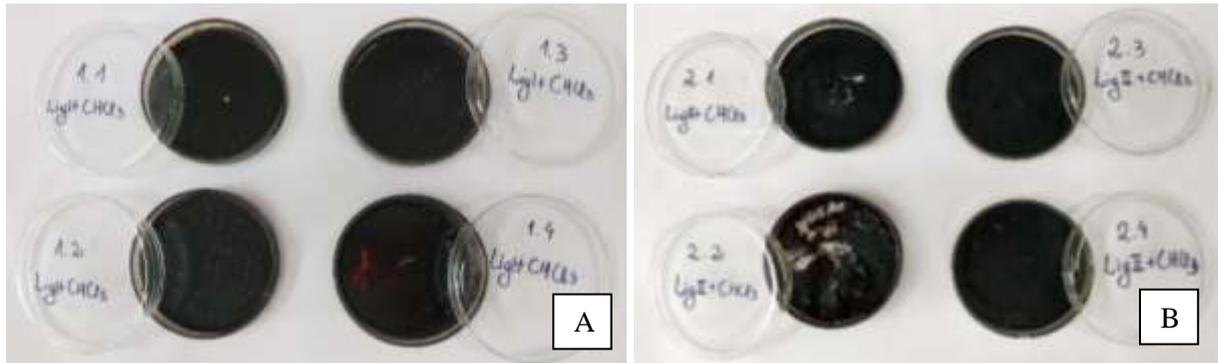
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ENSAIO PRELIMINAR DE SOLUBILIZAÇÃO

De forma visual, os dois tipos de lignina apresentaram formação diferente na solubilização, como na Figura 6, a partir dessa análise a lignina tipo I apresentou melhor aspecto

físico considerando uma maior uniformidade das amostras nas placas de petri como é possível observar na Figura 6A e foi selecionada para a incorporação nos filmes. Em contrapartida, observando a imagem 6B percebe-se um material mais desuniforme e com aspecto granuloso, diferente do encontrado em 6A.

Figura 6 - Solubilização da lignina e evaporação do solvente ( $\text{CHCl}_3$ ).



Onde A: LI após solubilização em  $\text{CHCl}_3$ ; B: LII após solubilização em  $\text{CHCl}_3$   
 Fonte: Próprio(a) Autor(a)

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS LIGNINAS LI E LII.

### 5.2.1 pH, teor de cinzas, lignina (Klason) insolúvel e lignina solúvel

Quanto às características físicas e químicas dos dois tipos de lignina (Tabela 1), observa-se valores diferentes no pH, decorrente, provavelmente do processo de extração de lignina do licor negro no processo *Kraft*.

O teor de cinzas, ocorre em sua maioria devido aos sais inorgânicos remanescentes do processo de cozimento. Assim o seu teor pode também ser atribuído à questão do processo de extração (LUCKMAN et al., 2021). Segundo os mesmos autores, utilizando 2 tipos de lignina provenientes do processo *LignoBoost*<sup>®</sup>, encontraram teores de 1,2% para um tipo de lignina e 10,6% para outro, que comparado com o presente trabalho, são valores extremos, chegando quase ao máximo de acidez e basicidade.

Tabela 1 - Caracterização química das ligninas LI e LII.

	pH	Teor de Cinzas (%)	Lignina Insolúvel (%)	Lignina Solúvel (%)
Lignina I	5,44 ± 0,38 b	1,07 ± 0,12 b	92,53 ± 1,46 a	2,41 ± 0,95 b
Lignina II	6,61 ± 0,60 a	11,79 ± 1,45 a	71,53 ± 0,71 b	5,77 ± 0,14 a

As análises foram realizadas em triplicata. Os valores apresentados são as médias seguidas do desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ) entre os tratamentos. Fonte: Próprio(a) Autor(a) (2023).

Tomani (2010), ao estudar o processo *LignoBoost*<sup>®</sup>, observou que o teor médio de cinzas da lignina produzida na planta de demonstração *LignoBoost*<sup>®</sup> foi de aproximadamente 0,8% durante o primeiro ano de operação, determinado a partir de 90 amostras de lignina, as quais variaram entre 0,3 e 1,2%. Pavaneli (2020), observou resultados semelhantes ao caracterizar nanopartículas de lignina extraída de eucalipto pelo processo *LignoBoost*<sup>®</sup>, chegando a valores de teor de cinzas de aproximadamente 1%, valor aproximado do apresentado na Tabela 1, referente a Lignina I, em contrapartida, a Lignina II apresentou teor mais elevado de cinzas, apresentando diferença entre as médias, demonstrando que a Lignina LII possui um maior teor de impurezas, mesmo sendo oriunda também do processo *LignoBoost*<sup>®</sup>.

Ainda, a mesma autora, encontrou o teor de lignina insolúvel em ácido de aproximadamente 87% e 3,8% de lignina solúvel, o que se aproxima com os dados apresentados na Tabela 1, principalmente os resultados da Lignina I, utilizada no estudo. Ponomarenko et al., (2014), onde entre os autores, o principal é o próprio desenvolvedor do processo *LignoBoost*<sup>®</sup>, caracterizaram ligninas de folhosas, oriundas do processo e obtiveram valores de aproximadamente 97,4% de lignina total. De acordo com a Tabela 1, a Lignina I, atingiu teores semelhantes, chegando próximo à 95%.

### 5.3 FILMES PRODUZIDOS

#### 5.3.1 Análise subjetiva

Conforme pode ser observado na Tabela 2, os filmes apresentaram diferenças em

algumas propriedades como continuidade, homogeneidade e manuseabilidade. Pôde se observar nos filmes do primeiro tratamento, uma maior facilidade na retirada dos filmes da sua superfície base, resultando em filmes aparentemente sem falhas ou rupturas, já os filmes dos tratamentos PLALig6% e PLALig12% apresentaram uma maior dificuldade para retirada do filme quando comparados ao PLAFilm0%, e ainda o PLALig24% apresentou-se por vezes quebradiço, devido ao excesso de lignina comparado aos demais.

Os filmes mais homogêneos foram encontrados no primeiro tratamento, os filmes dos tratamentos 2 e 3 apresentaram leves alterações de cor em um mesmo filme, porém não apresenta bolhas igualmente ao tratamento 1, em contrapartida, o tratamento 4, apresentou uma maior heterogeneidade, que pode ser observada também na Figura 6, a seguir.

Em relação à manuseabilidade, os filmes dos tratamentos 1,2 e 3 apresentaram-se fácil manuseios, já os filmes com maior teor de lignina, do tratamento 4, após a sua formação final ficaram quebradiços e menos maleáveis.

Tabela 2 - Avaliação subjetiva dos filmes (continuidade, homogeneidade e manuseabilidade).

Tratamento	Avaliação		
	Continuidade	Homogeneidade	Manuseabilidade
PLAFilm0%	+++	+++	+++
PLALig6%	++	++	+++
PLALig12%	++	++	+++
PLALig24%	+	+	+

Onde: +: Representou os tratamentos com menor qualidade das propriedades analisadas; ++: Representou os tratamentos intermediários, e; +++: Foi utilizado para representar os tratamento com a melhor qualidade das propriedades (continuidade, homogeneidade e manuseabilidade).

Próprio(a) Autor(a) (2023).

### 5.3.2 Cor e transparência

Foram produzidos os filmes dos 4 tratamentos (Figura 7), os quais apresentaram diferentes tonalidades entre os tratamentos devido as diferentes concentrações de lignina incorporada.

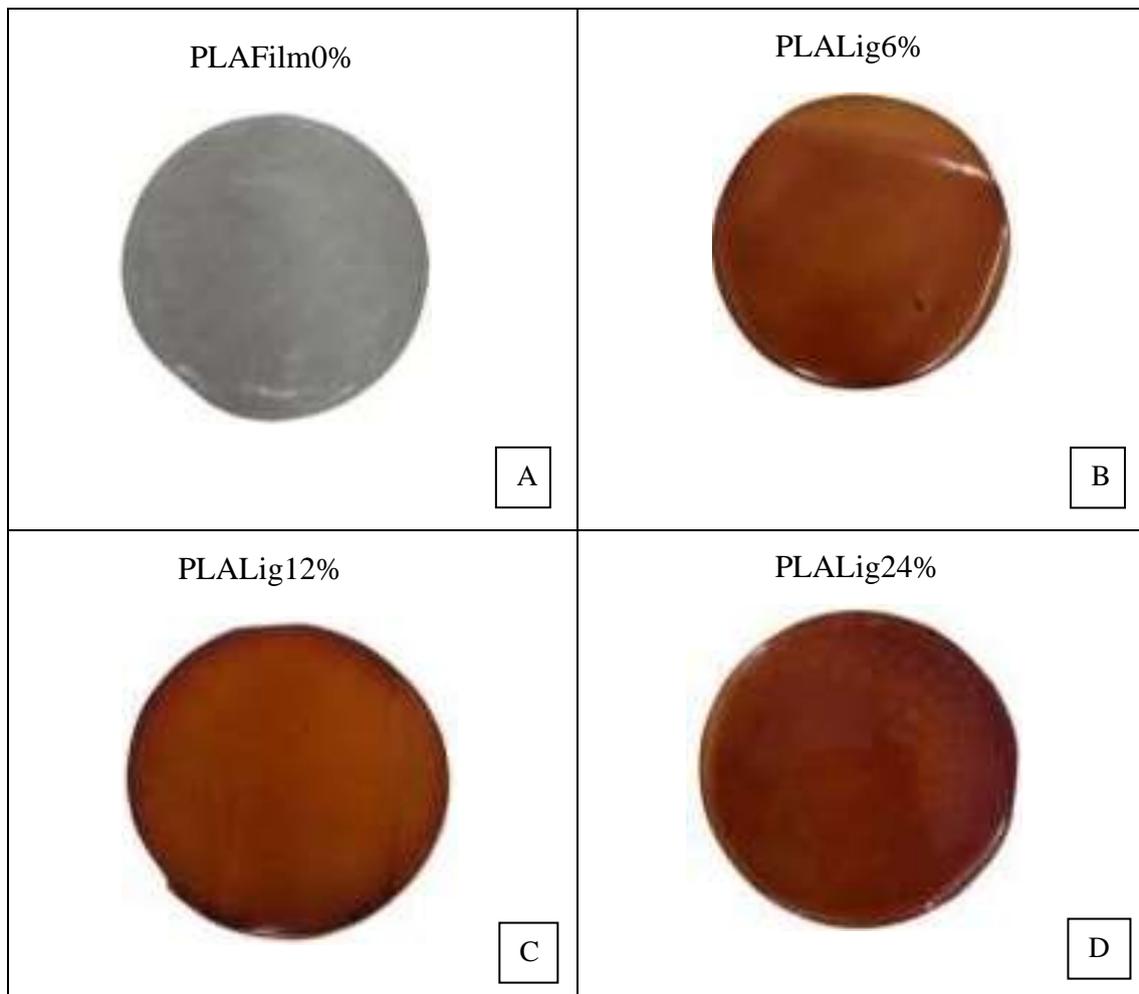
Na Figura 7A, pode se observar a transparência e a homogeneidade do material formado, conforme é espero para filmes de PLA. Nesta etapa foi possível observar que ao preparar o filmes, a presença de umidade mesmo que baixa, tanto do PLA quanto do processo de secagem pode resultar no aparecimento de alterações na coloração dos filmes, aumentando a sua opacidade com um aspecto mais esbranquiçado e menos transparente.

Os filmes apresentados nas figuras 7B e 7C, apresentaram uma homogeneidade

semelhante na intensidade de suas cores, e conseqüentemente formando um material menos transparente. E nota-se ainda uma menor homogeneidade, na Figura 7D, dos filmes do tratamento 4, apresenta uma má distribuição da lignina, onde no canto superior da imagem é possível visualizar a presença de espaços mais claros, de formato arredondando como manchas, possivelmente ocasionadas pela não solubilização completa da lignina juntamente com o PLA.

A intensidade da cor e a transparência para embalagens, pode ter como função que o consumidor visualize as características dos produtos, como o volume exato do mesmo, apresentação do produto de forma atrativa, como também acontece em filmes flexíveis de PET (polietileno tereftalato) e PP (polipropileno), ou seja, esses parâmetros são importantes por influenciar, por exemplo, na aceitação de um produto pelo consumidor.

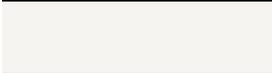
Figura 7 - Filmes produzidos com diferentes teores de lignina (4 tratamentos).



Onde: A: Filmes produzidos apenas com PLA e solvente; B: Filmes produzidos com PLA e 6% de lignina; C: Filmes produzidos com PLA e 12% de lignina; D: Filmes produzidos com PLA e 24% de lignina.  
Próprio(a) Autor(a) (2023).

Conforme a Tabela 3, onde as cores apresentadas na segunda linha, correspondem às cores encontradas nos filmes, observa-se que, a adição de lignina reduziu a luminosidade nos tratamentos, apresentando filmes mais escuros quanto maior o teor de lignina. Valores próximo a 100 de  $L^*$  representam o branco, e valores mais próximos de zero, representam a cor preto, O croma  $a^*$  também apresentou resultados condizentes de forma visual, sendo que nos filmes sem adição de lignina os valores aproximaram de zero, e os demais, apresentaram valores maiores onde se enquadram em tons avermelhados. As tonalidades do Croma  $b^*$ , que vão do azul ao amarelo, apresentam valores que variam de 1,95 à 46,92, apresentando uma amplitude considerável, na diferença entre os tratamentos.

Tabela 3 – Representação das cores obtidas utilizando as coordenadas  $L^*a^*b^*$  com colorímetro.

PLAFilm	PLALig6%	PLALig12%	PLALig24%
			
$L^* = 96,51$	$L^* = 57,25$	$L^* = 31,80$	$L^* = 26,55$
$a^* = 0,01$	$a^* = 18,59$	$a^* = 20,03$	$a^* = 14,19$
$b^* = 1,95$	$b^* = 46,92$	$b^* = 14,29$	$b^* = 8,12$

As análises foram realizadas em triplicata.

Fonte: Próprio(a) Autor(a) (2023).

Shankar; Reddy; Rhim (2015), em filmes produzidos com ágar e lignina, encontraram valores de  $L^*$  entre 89,52 em filmes com 1% de lignina e chegando a 60,17 em filmes com 10%, o que apresenta que os filmes com menor luminosidade estão com os valores mais distantes de 100. Para valores de  $a^*$  foram encontrados valores entre -0,74 e 9,71. Já os valores encontrados para  $b^*$  variaram entre 13,46 e 31,04. Desse modo, os menores valores de  $L^*$  no presente trabalho também foram os filmes com maior teor de lignina em sua composição. Os resultados para  $a^*$  variaram de 0,01 à 20,03, sendo os filmes com adição de lignina mais próximos do tom vermelho. Já para  $b^*$ , apresentando tonalidade do azul ao amarelo, os filmes se apresentaram com tons mais amarelados conforme o aumento da lignina, igualmente aos autores citados anteriormente.

A transparência dos filmes é representada em porcentagem (%), sendo que quanto mais transparente um material, mais perto de 100% será seu teor, e quanto menos transparente, mais próximo de 0%. A partir dos resultados apresentados na Tabela 4, observa-se que quanto maior a proporção de lignina presente no filme, menor a sua transparência, sendo a transparência reduzida do primeiro ao último tratamento respectivamente.

Tabela 4 - Transparência dos filmes obtida em espectrofotômetro.

	Transparência (%)
PLAfilm0%	86,93 ± 3,57 a
PLALig6%	67,32 ± 3,61 b
PLALig12%	60,00 ± 2,37 c
PLALig24%	47,55 ± 3,91 d

As análises foram realizadas em triplicata. Os valores apresentados são as médias seguidas do desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ) entre os tratamentos.

Fonte: Próprio(a) Autor(a) (2023).

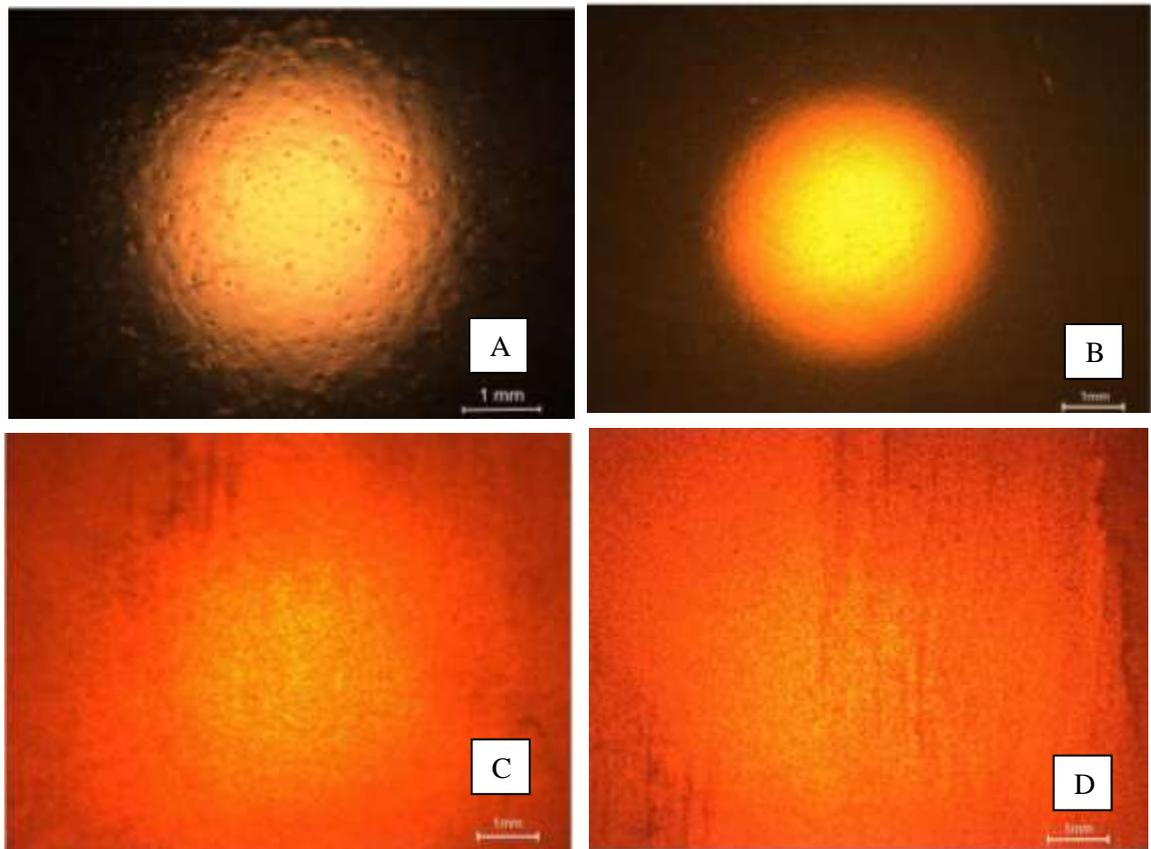
Para o uso de embalagens, a transparência pode ser desejada ou não, dependendo do produto a ser recoberto, há produtos que necessitam de uma transparência maior, até mesmo pela visualização interna pelo consumidor por exemplo, e a necessidade da passagem de luz, outros exigem uma maior barreira, principalmente à reduzir a passagem de luz do ambiente para o produto. No estudo, todos os tratamentos apresentaram diferença na transparência, o que cabe a diversos usos. A adição de lignina reduziu significativamente a transparência dos filmes de acordo com a Tabela 3, o que implica uma barreira protetora à luz, esses resultados são extremamente importantes quando os filmes são usados para embalar produtos sensíveis à luz, principalmente se for utilizado como por exemplo para embalar alimentos gordurosos, como já citado por Stoll et al. (2019), onde incorporou extrato de carotenóides em filmes, também tornando os filmes com maior opacidade.

### 5.3.3 Microscopia de Luz Polarizada

As imagens obtidas com microscopia de luz polarizada com aproximação de 2,5x de acordo com a Figura 8, apresentaram filmes no tratamento 1, com espaços semelhantes à pequenas crateras, o que pode ter sido causado devido à presença de ar ou umidade na formação dos filmes. Essa formação também pôde ser observada para o mesmo tratamento quando observado com aumento de 100x, de acordo com a Figura 8 em sequência. No tratamento 2, a presença da lignina reduz a passagem de luz nas amostras e ainda, onde no tratamento 1 apareciam espaços semelhantes à crateras, esses espaços começam a ser preenchidos.

Nos tratamentos 3 e 4, não é possível mais visualizar a presença dos espaços, o que também se justifica pela presença e aumento da lignina, além disso, a passagem de luz é muito menor quando comparada ao tratamento 1.

Figura 8 - Imagem de microscopia de luz polarizada com aproximação de 2,5x dos 4 tratamentos.



Onde:A: PLAFilm0% com presença de espaços vazios, e maior passagem de luz; B: PLALig6% início do preenchimento dos espaços vazios; C: PLALig12%, filmes com menor passagem de luz e menores espaços livres; D: PLALig12%, amostras com maior teor de lignina e conseqüentemente menor pasagem de luz.

Fonte: Próprio(a) Autor(a) (2023).

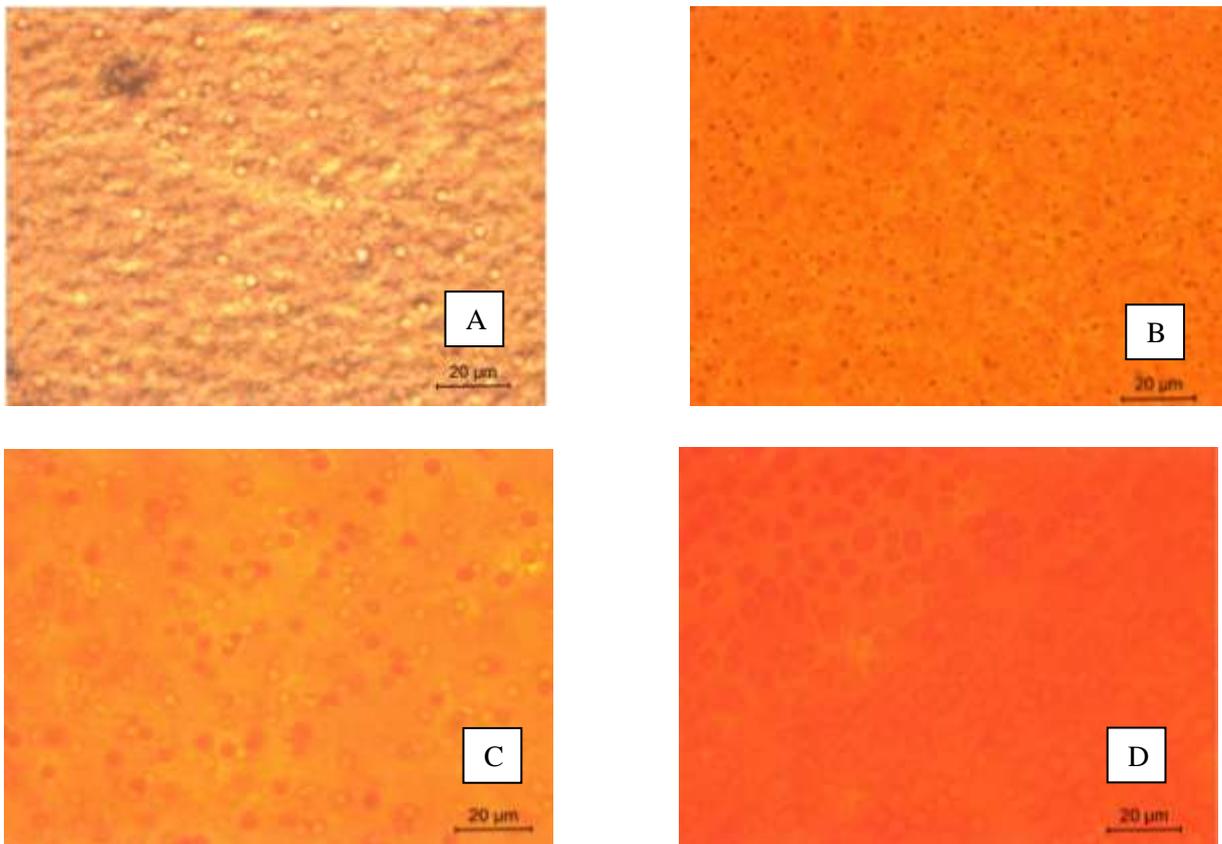
A Figura 9, apresenta as imagens ópticas com luz polarizada dos 4 tratamentos. Todos os tratamentos apresentaram diferença visuais nas imagens, o tratamento controle apresenta inúmeras esferas onde ocorre a passagem de luz, as esferas podem ser grânulos de PLA que apesar de passar pela solubilização em  $\text{CHCl}_3$  aparenta não ter solubilizado completamente, porém a olho nu, não é possível observar a presença de granulos, e sim verifica-se apenas a formação de um filme de maneira homogênea.

O segundo tratamento, com 6% de lignina, apresenta também inúmeras esferas, mas essas pigmentadas, ou preenchidas por lignina que pode não ter dissolvido completamente na homogeneização realizada com  $\text{CHCl}_3$ , são ainda esferas com pequeno diâmetro, a coloração do filme também já é bastante diferente se comparado ao primeiro tratamento.

O tratamento composto por PLA e 12% de lignina, apresenta também esferas, essas maiores que as encontradas nos dois primeiros tratamentos, o que pode-se verificar que um

maior teor de lignina incorporado no filme, apresenta um aumento no diâmetro das esferas, onde aparentemente ocorre uma reação de entrada de lignina nas esferas de PLA, justificando a incorporação. O tratamento com adição de 24% de lignina, apresentou um tom ainda mais escuro, e as esferas menos uniformes de maneira geral, podendo ser observado que há alguma esferas que se uniram formando novos formatos não observados nos filmes anteriores, a união dessas apresentou uma formação cilíndrica de extremidades arredondadas.

Figura 8 – Imagens obtidas através de microscopia de luz polarizada dos 4 tratamentos com aproximação de 100x



Onde: A: Onde: A: PLAFilm com a presença de esferas referentes ao PLA; B:PLAFilm6% com partículas não dissolvidas de lignina; C:PLAFilm12% absorção da lignina no PLA; D:PLAFilm24% com maior incorporação de lignina nas moléculas de PLA.

Fonte: Próprio(a) Autor(a) (2023).

Ainda, pode-se observar a redução da passagem de luz pelos filmes com o aumento das porções de lignina, apesar de o tratamento PLALig6% apresentar pontos extremamente escuros, observa-se ponto de passagem de luz bem distribuídos por toda área, já PLALig12%, apresenta menores pontos de luz, e no PLALig24% observa-se filmes mais opacos que os demais. Esses resultados comparados à resultados de transparência e cor dos filmes apresentam semelhanças, pois filmes com maior transparência são encontrados no tratamento 1 e a

transparência diminui com o aumento da proporção de lignina, aumentando conseqüentemente a opacidade.

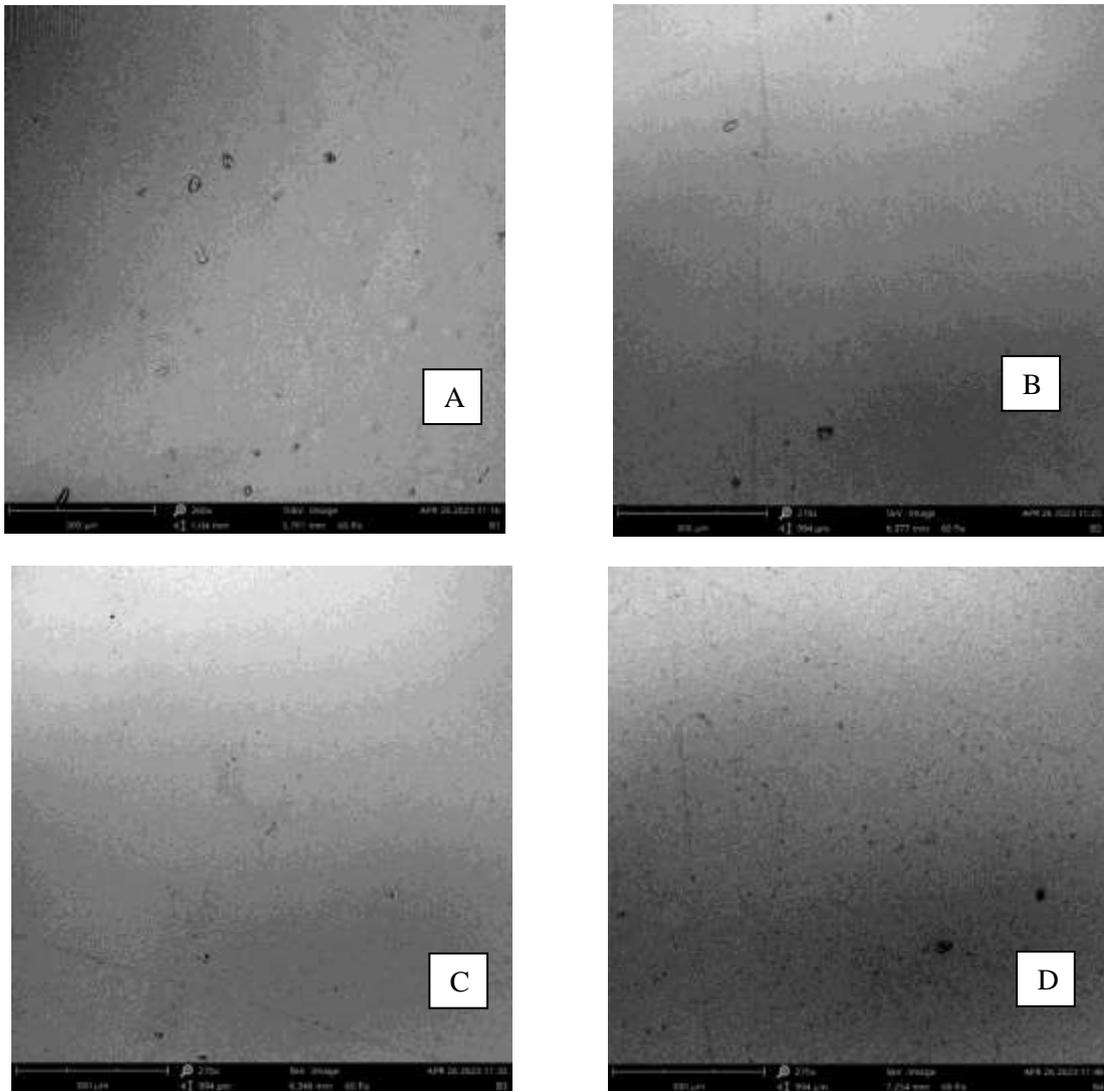
#### **5.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A superfície morfológica dos filmes foi observada em microscopia eletrônica de varredura (MEV). De acordo com a Figura 10, as imagens obtidas com aumento de 270x, apresentaram filmes relativamente homogêneos. O tratamento 1, sem adição de lignina apresenta esferas possivelmente de PLA pois, essas esferas podem ser as crateras que estão presentes na Figura 8, pois são análises diferentes que se complementam e avaliam planos distintos. Já nos demais tratamentos, não é possível a visualização das esferas. O tratamento PLALig6%, apresenta leves ranhuras que são possíveis agregados de lignina, o aumento no teor de lignina apresenta inúmeras pequenas partículas que podem ser partículas individualizadas ou aglomerados de lignina.

Nos tratamentos PLALig12% e PLALig24% a quantidade de partículas visíveis aumenta, o que condiz com o aumento do teor de lignina no filme. Porém, vale destacar que à olho nu, todos os tratamentos são homogêneos.

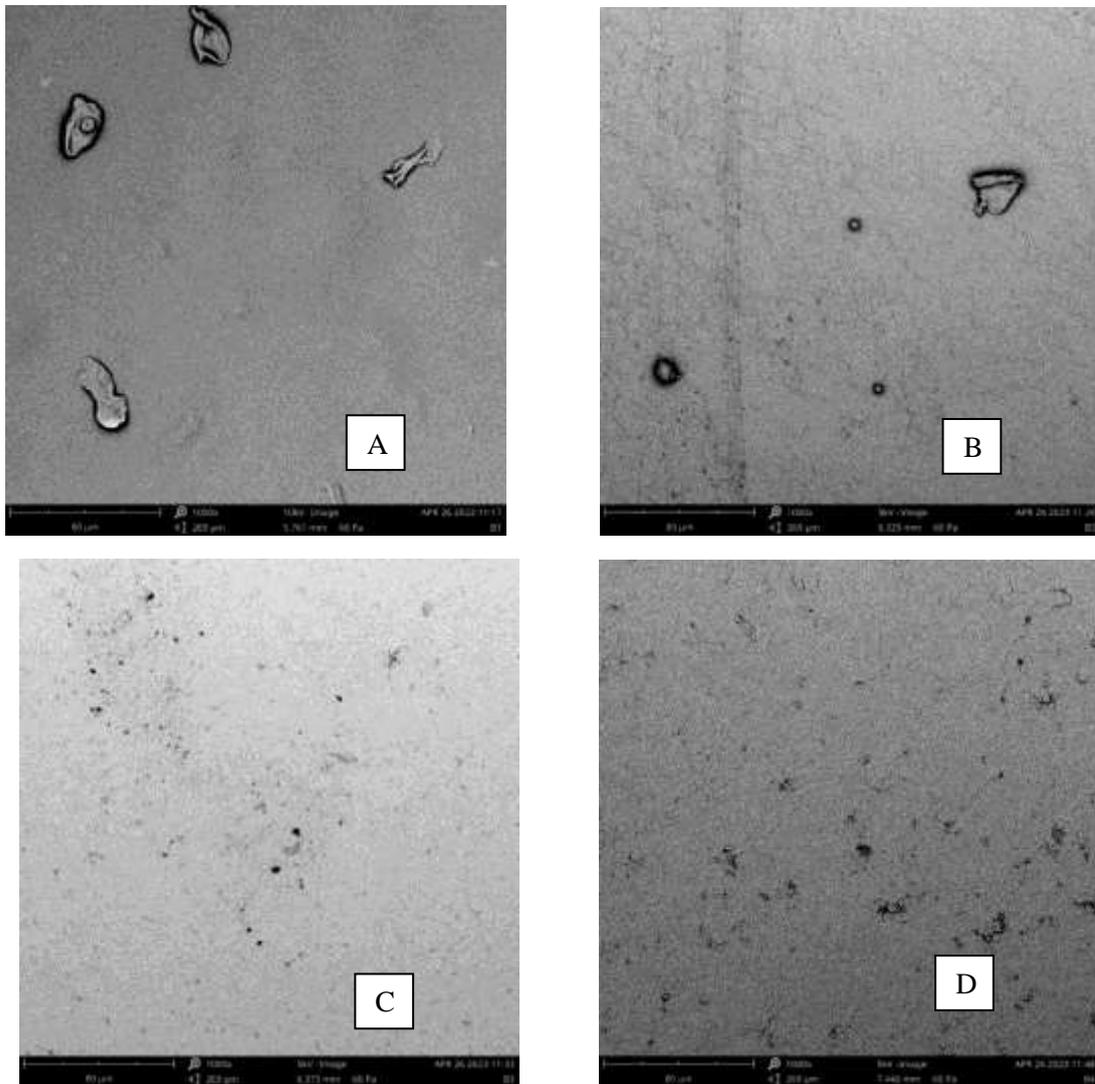
As micrografias obtidas a partir de 1000x de aumento observadas na Figura 11, estão de acordo com o encontrado em 270x, entretanto observa-se com menor clareza no tratamento 1 as esferas de PLA. O tratamento PLALig6% apresenta distribuição uniforme da lignina, que aparece espalhada pelo filme, os tratamentos PLALig12% e PLALig24%, apresentam novamente pequenas partículas, justificadas pelo alto teor de lignina nesses filmes. As imagens obtidas apresentaram a formação dos filmes e a distribuição da lignina nos mesmos, todos os filmes apesar de passar pelo mesmo processo de formação foram afetados pelo aumento dos teores de lignina. E pode-se observar que a lignina juntamente do PLA apesar de passar pelo processo de solubilização e filtração em  $\text{CHCl}_3$  não foi completamente solubilizada, pois ainda é possível diferenciar os grânulos de lignina da formação do PLA, em contrapartida a olho nú, todos os filmes tem aparência de distribuição homogênea.

Figura 9 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas com aproximação de 270x de todos os tratamentos.



Onde: A: PLAFilm; B:PLAFilm6%; C:PLAFilm12%; D:PLAFilm24%  
Fonte: Próprio(a) Autor(a) (2023).

Figura 10 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com aproximação de 1000x de todos os tratamentos.



Onde: A: PLAFilm com presença de imperfeições; B:PLAFilm6% com presença de imperfeições e lignina; C:PLAFilm12%; D:PLAFilm24%  
Fonte: Próprio(a) Autor(a) (2023).

### 5.3.3 Espessura, Resistência à Tração e Elongação

A incorporação da lignina não alterou a espessura dos filmes, sendo todos os tratamentos estatisticamente iguais. As propriedades mecânicas foram distintas, conforme apresentado na tabela 5 a seguir, sendo que para a propriedade de resistência à tração, os tratamentos apresentaram diferença entre si. O tratamento controle foi o de maior resistência, os tratamentos com 6 e 12% de lignina são estatisticamente iguais, e 24% atingiu menor resistência. Em termos de alongação, todos os tratamentos apresentaram diferença, sendo o de menor alongação o controle, e a maior alongação foi apresentada pelo tratamento com 12% de lignina.

Tabela 5 - Espessura e propriedades mecânicas (TS e E%) dos filmes produzidos.

	Espessura (mm)	TS (MPa)	E (%)
PLAFilm	0,16 ± 0,01 a	28,87 ± 1,21 a	4,47 ± 0,40 d
PLALig6%	0,19 ± 0,02 a	24,68 ± 0,39 b	5,5 ± 0,33 c
PLALig12%	0,17 ± 0,02 a	25,00 ± 2,38 b	10,57 ± 1,29 a
PLALig24%	0,16 ± 0,01 a	21,00 ± 1,45 c	7,56 ± 0,63 b

As análises foram realizadas em triplicata. Os valores apresentados são as médias seguidas do desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ) entre os tratamentos.

Fonte: Próprio(a) Autor(a) (2023).

Apesar de entre os 3 primeiros tratamentos haver um aumento constante de alongação e então acontecer um decréscimo no tratamento PLALig24%, pode ser explicado pela rigidez que a lignina atribuiu aos filmes.

Conforme Carrasco et al. (2010) o PLA quando comparado com os polímeros commodities, poliestireno (PS); polipropileno isotático (i-PP) e polietileno tereftalato (PET), tem valores superiores para algumas das propriedades. A resistência à tração do PLA de acordo com os autores pode apresentar valores de 48 a 100 MPa, valores maiores do que obtido no presente trabalho. Entretanto, os polímeros commodities apresentam valores que vão de 21 à 47 MPa, apresentando um grande intervalo entre os resultados, o PET possui os maiores valores quando comparado aos demais polímeros convencionais.

Já a alongação apresentada pelos mesmos autores, apresenta resultados entre 3% e 300% para polímeros commodities, e para o PLA, pode variar de 2,5 a 100%, e quando comparados aos resultados obtidos neste trabalho, a alongação está de acordo com a literatura.

A fim de melhorar as características mecânicas de filmes, a adição de agentes plastificantes pode promover uma redução da resistência à tração e um aumento da porcentagem de alongação (SOTHORNVIT & KROCHTA, 2001).

Campagner et. al. (2014), produziram filmes poliméricos baseados em amido e lignossulfonatos, que são obtidos a partir da lignina, como resultados, obtiveram também o mesmo comportamento na resistência a tração, onde no aumento de lignossulfonatos ocorria a redução na propriedade de resistência à tração. Ainda, em relação ao mesmo estudo, os resultados de resistência a tração foram muito abaixo dos valores aos encontrados no presente estudo, como por exemplo, uma resistência máxima entre os tratamentos de 1,41MPa, o que é resultado da diferente matriz polimérica utilizada, apesar de utilizada a mesma metodologia (casting) para a produção dos filmes.

Hoffman & Siguel (2018), produzindo filmes biodegradáveis da base de lignina

comercial, ágar e nanocelulose, obtiveram valores inferiores em relação à resistência à ruptura do material, encontrando resultados entre 3,85 e 5,37 MPa, e essas características podem ser atribuídas ao uso da solução filmogênica com ágar, nanocelulose e lignina.

Entretanto, Cobo et. al.(2021) produzindo filmes de PLA, obtiveram valores como 29,98 de resistência à ruptura, e alongação, com valores próximos de 5,61%, se aproximando dos valores obtidos no presente estudo.

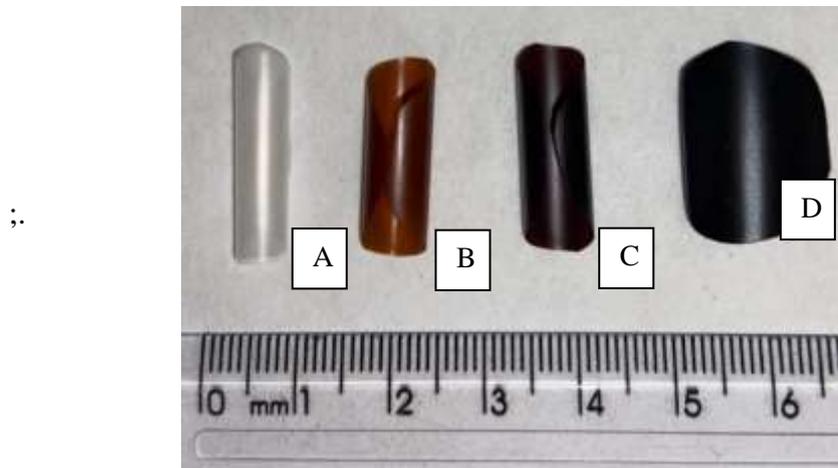
#### **5.3.4 Teor de Umidade, Solubilidade em água e Permeabilidade ao Vapor D'água (PVA)**

O teor de umidade encontrado nos filmes, de acordo com a Tabela 6, apresentou diferença entre os tratamentos, sendo o tratamento controle o de menor teor de umidade, e a incorporação de lignina, aumentou gradativamente o teor de umidade dos filmes. De acordo com Tharanathan (2003), levando em consideração a remoção do filme sem qualquer rasgo e enrugamento, um teor ótimo de umidade em filmes, está próximo de 5-8%, entretanto, os filmes com menor umidade, encontrados no tratamento 1, foram removidos das placas de petri sem dificuldade, já os filmes do tratamento 4, com maior teor de lignina e maior umidade, apresentara-se menos flexíveis e mais quebradiços.

A análise da solubilidade dos filmes com e sem lignina, conforme a Tabela 6 não apresentou diferença estatística entre os resultados e atingiu uma média de aproximadamente 5,31% de solubilização. Entretanto, de forma visual como pode ser observado na Figura 11, os filmes apresentaram-se diferentes, na sua coloração que tornou-se mais opaca para todos os tratamentos e, o tratamento testemunha após o procedimento apresentou um maior enrolamento, havendo um decréscimo da curvatura com o aumento do teor de lignina. Ainda, de maneira tátil, os filmes com maior teor de lignina também se tornaram mais quebradiços.

Desse modo, a adição de lignina possivelmente tornou os filmes mais rígidos e conseqüentemente menos flexíveis, o mesmo ocorreu ao final da análise de teor de umidade.

Figura 11 - Filmes secos após análise de solubilidade em água.



Onde: A: PLAFilm; B: PLALig6%; C: PLALig12%; D: T4PLALig24%.  
Fonte: Próprio(a) Autor(a) (2023).

Em termos de permeabilidade ao vapor d'água, a presença de lignina causou alterações, sendo o tratamento com maior teor de lignina, o tratamento com a maior permeância, se diferenciando dos demais.

Tabela 6 – Teor de umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor d'água.

	Teor de Umidade (%)	Solubilidade (%)	PVA (gm-1s-1Pa=1x10 <sup>-11</sup> )
PLAFilm	2,04 ± 0,88 c	6,34 ± 0,78 a	3,11 ± 0,22 b
PLALig6%	4,38 ± 0,30 b	5,40 ± 0,19 a	3,04 ± 0,41 b
PLALig12%	5,21 ± 0,79 b	5,14 ± 0,66 a	3,04 ± 0,05 b
PLALig24%	6,37 ± 0,36 a	4,88 ± 0,38 a	3,76 ± 0,20 a

As análises foram realizadas em triplicata. Os valores apresentados são as médias seguidas do desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ) entre os tratamentos.

Fonte: Próprio(a) Autor(a) (2023).

A solubilidade em água dos filmes de PLA é geralmente baixa o que apresenta uma degradação mais lenta do filme quando em contato com a água, Feng et al. 2019, ao produzir filmes de PLA puro, obtiveram resultados menores que o presente estudo, encontrando valores aproximados a 1,50% de solubilidade em água.

O uso de filmes como camadas protetoras, especialmente em produtos com alta atividade de água, alimentícios por exemplo, exige que os materiais sejam resistentes à água, assim, embalagens com menor solubilidade podem prolongar a vida de prateleira de alguns produtos (FAKHOURI et al., 2007).

A propriedade de permeabilidade ao vapor d'água apresentou um comportamento

semelhante entre 3 tratamentos e o tratamento com maior proporção de lignina, apresentou uma maior permeabilidade quando comparado aos demais, o que pode ser explicado pela possibilidade de ligação das moléculas de H<sub>2</sub>O com o C<sub>9</sub> da lignina, conforme Sameni; Krigstin; Sain (2017), os autores analisando a solubilização da lignina em diferentes solventes orgânicos, obtiveram valores de aproximadamente 3 (mg/10mL) até 10 (mg/10mL) de solubilidade da lignina em H<sub>2</sub>O.

No estudo de Stoll et. al. (2019), formando filmes biodegradáveis de PLA, foram obtidos resultados de permeabilidade ao vapor d'água de aproximada 3,0 (gm<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>Pa<sup>-1</sup>x10<sup>-11</sup>). Ainda, Jamshidian et al., (2012) observaram valores aproximados a 3,0 (gm<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>Pa<sup>-1</sup>x10<sup>-11</sup>).

Rhim; Hong; Ha (2009), avaliaram as propriedades de filmes de PLA mais espessos, como aproximadamente 71µm, onde encontraram valores para a permeabilidade ao vapor d'água, de 1,80 (gm<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>Pa<sup>-1</sup>x10<sup>-11</sup>), o que pode justificar essa barreira maior, é a espessura dos filmes produzidos.

Com relação à filmes com lignina, Shankar; Reddy; Rhim (2015), produziram filmes compostos por ágar e lignina, obtendo uma solubilidade maior quando comparado a presente pesquisa, chegando a obter valores de 26,9% quando adicionado 1% de lignina, e 34,0% quando adicionados 10% de lignina na solução filmogênica. E quanto à permeabilidade ao vapor d'água, os autores obtiveram um decréscimo de permeabilidade com o aumento da proporção de lignina, encontrando valores entre 1,53 (gm<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>Pa<sup>-1</sup>x10<sup>-11</sup>) na concentração máxima de lignina, e 1,97 (gm<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>Pa<sup>-1</sup>x10<sup>-11</sup>) na concentração mínima, apresentando diferença estatística entre os resultados.

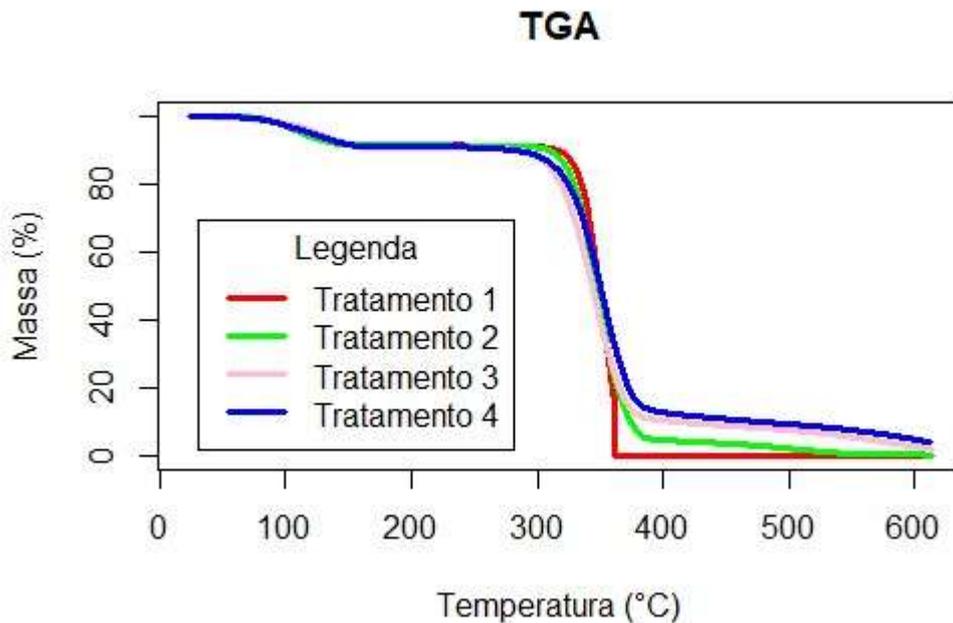
### 5.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas TG na análise de termogravimetria, demonstram as alterações na massa durante o aquecimento, onde a massa é apresentada em porcentagem indo de 100 a 0%, e a perda ocorre em função das altas temperaturas à que as amostras são submetidas, indo de 0°C a <600°C, como apresentado na Figura 12.

A degradação da lignina é um processo complexo que envolve a quebra de suas estruturas químicas em temperaturas elevadas. A taxa de degradação da lignina é mais lenta quando comparada à outros componentes de biomassa como celulose e hemicelulose. Além disso, a faixa de temperatura de degradação desta pode variar de 150°C à 900°C. Esse grande intervalo de possível degradação ocorre devido à presença de diferentes grupos funcionais à base de oxigênio que são compostos por ligações químicas, e esses apresentam estabilidade térmica diferentes. A decomposição da lignina entre 150 e 275 °C, e está relacionada

degradação dos grupos hidroxila localizados no grupo benzila; até 250 °C, a lignina sofre degradação exotérmica, e posteriormente, a lignina apresenta flutuações em análises, indicando diferentes fases das reações de pirólise (KRISTANTO, J.; AZIS, M.M.; PURWONO, S, 2021).

Figura 12 - Curvas de degradação da análise termogravimétrica.



Fonte: Próprio(a) Autor(a) (2023).

Dos 4 tratamentos apresentados, o tratamento PLAFilm apresentou apenas um único evento de degradação, apesar da perda de massa inicial que é causada pela perda de umidade do material, após aproximadamente 300°C, o filme puro de PLA teve uma queda brusca na massa, decorrente da queima total do material. Entretanto os tratamentos com incorporação de lignina apresentaram dois eventos de degradação, o que pode ser explicado pela maior quantidade de lignina no filme, apesar de a maior perda de massa ter ocorrido entre 300°C e 400°C, como já encontrado anteriormente na literatura valores aproximados, como estudados por Qin & Xue (2015) que avaliando a degradação do PLA a partir da TGA encontraram na temperatura de 301°C a maior degradação. Houve ainda perda de massa entre 400°C e 500°C o que pode ser justificado pela presença da lignina.

Carvalho (2022), observou resultados semelhantes realizando a termogravimetria de lignina *Kraft*, onde obteve dois pontos de degradação, sendo o início da degradação do material em 328,71°C e a degradação máxima foi observada em 405,54°C, tendo a perda de massa estabilizado a partir de 558,91°C. Yang et al., (2007) observaram que a lignina tem sua

decomposição na faixa de temperatura ambiente até 900°C. Zhao, et al., (2021), ao realizar a termogravimetria da lignina e também de filmes formados por base de amido e adicionados de lignina, encontraram para lignina uma temperatura inicial de degradação de 184,52°C, chegando no seu pico máximo à 377°C, ainda resultando numa grande quantidade de lignina ao final do procedimento, com temperaturas acima de 800°C e uma massa resultante de aproximadamente 60% da massa inicial do experimento, para filmes compostos por amido e lignina, o início da degradação ocorreu em 294°C e ocorrendo a maior degradação próximo à 326°C.

Ao final da análise, conforme observado na Figura 11, o aumento da lignina também resultou em uma maior quantidade de resíduos após os 600°C, o que provavelmente já não seja mais lignina, e sim grupos químicos característicos de lignina que ainda se mantenham à temperaturas extremamente elevadas.

## 6 CONCLUSÕES

- A análise comparativa entre as duas ligninas (LI e LII) foi fundamental para a escolha das suas melhores características, para a produção dos filmes, apresentando um menor teor de cinzas e maior quantidade de lignina total e ainda uma melhor solubilização. Diante dessas características, a LI foi selecionada para a incorporação nos filmes à base de PLA.
- A lignina proveniente do processo *LignoBoost*<sup>®</sup> incorporada em filmes de PLA pelo processo *casting*, apresentou resultados de qualidade satisfatória.
- Os filmes apresentaram diferença entre suas tonalidades, o que se justifica devido aos maiores teores de lignina, sendo os filmes com maior transparência, os filmes dos tratamentos 1 e 2, e mais opacos representados pelos filmes com maiores quantidades de lignina. As micrografias de luz polarizada e MEV se somam aos resultados de transparência e coloração dos filmes. As imagens de luz polarizada ainda representam o preenchimento do filme com a introdução da lignina.
- A espessura dos filmes não apresentou alteração com a incorporação da lignina nos tratamentos, as propriedades mecânicas de resistência à tração e alongação apresentaram diferenças estatísticas.
- A resistência à tração dos filmes reduziu com o aumento do teor de lignina, já a alongação apresentou comportamento diferente dos demais, sendo que ocorreu um aumento da alongação do primeiro ao terceiro tratamento, já no último houve uma queda no valor.
- Os filmes com maior conteúdo de lignina foram os filmes que apresentaram um maior teor de umidade. A solubilidade dos 4 tratamentos foi a mesma e a permeabilidade ao vapor d'água apresentou o tratamento com maior teor de lignina o com a maior permeância.
- A análise termogravimétrica apresentou diferença nas curvas de degradação e também, nos resíduos finais da análise.

Essas propriedades apresentam uma alternativa adequada à substituição de filmes à base de petróleo.

Dentre os 4 tratamentos o tratamento que obteve os melhores resultados de acordo com o que já se encontra na literatura, foi o tratamento 3, contendo 12% de lignina.

## 7 RECOMENDAÇÕES

Recomendações possíveis para próximos trabalhos:

- Quantificação da relação siringil/guaiacil da lignina;
- Testagem de outros solventes para solubilização do PLA com menor toxicidade que o  $\text{CHCl}_3$ , por exemplo, o ácido acético glacial (100%);
- Análise de cor do material após a secagem a 0% de umidade e;
- Realização de um estudo de viabilidade econômica dos filmes.

## 8 REFERÊNCIAS

ASTM INTERNATIONAL. ASTM D5488 -94. American National Standards Institute. Standard Terminology of Environmental Labeling of Packaging Materials and Packages. USA, 1994.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM 6400 – 04. American National Standards Institute. Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities. USA, 2004.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM D882 – 12. American National Standards Institute. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting ASTM D882-12, Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. West Conshohocken, PA, 2009.

AXEGARD, P. **The kraft pulp mill as a biorefinery**. Stockolm, Suécia: STFI-Packforsk AB, mar. 2007.

BAJPAI, P. K.; SINGH, I.; MADAAN, J. Development and characterization of PLA- based green composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**. v. 27, n. 1, p. 52-81, 2014.

BALDWIN, E. A.; CARRIEDO, M. O. **Edible coatings and films to improve food quality**. Lancaster (USA): Technomic Publishing Co, 1994.

BHARDWAJ, R.; MOHANTY, A. K. Advances in the Properties of Polylactides Based Materials: A Review. *Journal of Biobased and Bioenergy*, v. 1, n. 2, p. 191-209, ago. 2007.

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

CAMPAGNER, M. R. et al. Filmes poliméricos baseados em amido e lignossulfonatos: preparação, propriedades e avaliação da biodegradação. **Polímeros**, v. 24, p. 740-751, 2014.

CARVALHO, N. R. **Análise termogravimétrica da biomassa e seus compostos (celulose, hemicelulose e lignina)**. 2022. 63p. Dissertação. Programa de pós-graduação em planejamento e uso de recursos renováveis. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2022.

CHEN, C. L. Lignins: Occurrence in Woody Tissues, Isolation, Reactions, and Structure. In: LEWIS, M.; GOLDSTEIN, I.S. (Ed.) **Wood structure and composition**. New York: Marcel Dekker, 1991. p. 183-261.

COBO, F. N. et al. Estudo da miscibilidade de blendas de poli (ácido láctico)/poli (butileno adipato-co-tereftalato) preparadas pelo método de evaporação de solvente. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 26, 2021.

CORREIA, F. M. **Análise de distúrbios de compactação de cavacos de eucalipto em digestores contínuos fase vapor**. 2010. 132 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Celulose e Papel) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

CURBELO, F. D. da S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada.** 2002. 102 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

D'ALMEIDA, M. L. O. (Coord.) **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica.** ed. São Paulo: SENAI/IPT, 1981. v. 1, 492 p.

DOMENEK, S.; FERNANDES-NASSAR, S.; DUCRUET, V. Rheology, Mechanical Properties, and Barrier Properties of Poly (lactic acid). In: *Synthesis, Structure and Properties of Poly (lactic acid).* [s.l.] : Springer, 2017. p. 303–341.

FAKHOURI, F. M. et al. Filmes e coberturas comestíveis compostas à base de amidos nativos e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson. **Food science and technology**, v. 27, p. 369-375, 2007.

FALGUERA, V. et al. Edible films and coatings: Structures, active functions and trends in their use. **Trends in Food Science and Technology**, v. 22, n. 6, p. 292-303, mar. 2011.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood, chemistry, ultrastructure, reactions.** Berlim, New York: Walter de Gruyter, 1984. 613 p.

FIGUEIRÊDO, L. S. **Modelagem matemática do estado estacionário de um real sistema de caustificação em uma fábrica de celulose.** 2009. 71 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) - Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Coronel Fabriciano, 2009.

FORTUNATTO, A. C. **Alternativas para o aproveitamento do licor negro da indústria de papel e celulose.** 2014. 81 p. Monografia (Especialização em Gestão Ambiental e Negócios no Setor Energético) - Instituto de Energia e Ambiente, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

GENNADIOS, A.; HANNA, M. A.; KURTH, L. B. Application of Edible Coatings on Meats, Poultry and Seafoods: A Review. **LWT – Food Science and Technology**, v. 30, n. 4, p. 337-350, 1997.

GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v. 3. n. 7, 2017.

GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K.V.; LUDWIG, C.H. (Eds.) **Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions**, New York: Wiley-Interscience, 1971. p. 241-266.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J.. Edible Wheat Gluten Films: Influence of the Main Process Variables on Film Properties using Response Surface Methodology. **Journal Of Food Science**. [S.l.], p. 190-195. jan. 1992.

HAIDER, T. P. et al. Plastics of the future? The Impact of Biodegradable Polymers on the environment and on Society. **Biodegradable Polymers**. v. 58. p. 50-62. 2019.

HAMAD, K. et al. Biodegradable Polymer Blends and Composites: An Overview. **Polymer**

*Science*. v. 56, p. 812-829. 2014.

HAN, J. H. A Review of Food Packaging Technologies and Innovations. In: HAN, J. H. (Ed.). **Innovations in Food Packaging**. 2. ed. London: Academic Press, 2014. p. 3–12.

HOFFMANN, F. Z.; SIGUEL, F. **Produção de filmes biodegradáveis a base de lignina, ágar e nanocelulose**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

JAMSHIDIAN, M. et al. Structural, mechanical and barrier properties of active PLA-antioxidant films. **Journal of Food Engineering**, v. 110, n. 3, p. 380–389, 2012.

JORGE, I. E. **Estudo sobre a extração de lignina do licor negro, seu impacto no processo de recuperação e geração de energia e seu potencial uso em novas aplicações**. 2018. 60 p. Monografia (Conclusão de Especialização em Energias Renováveis) - Departamento Acadêmico de Elétrica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

KATHURIA, A. et al. The influence of Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> metal organic framework on the permeability and perm-selectivity of PLLA-MOF mixed matrix membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 46, 2015.

KLOCK, U. et al. **Química da madeira**. 3. ed. Curitiba: UFPR, 2005. 86 p. Apostila de aula.

KRISTANTO, J.; AZIS, M.M.; PURWONO, S. Multi-distribution activation energy model on slow pyrolysis of cellulose and lignin in TGA/DSC. *Journal of Chemical Engineering*, Yogyakarta, v.10, n. 3, p. 123-125, (2021).

LAURICHESSE, S; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in polymer Science**. 7. ed. [S.I]: Elsevier, 2014. v. 39. p. 1266-1290.

LI, M. et al. Extrusion processing and characterization of edible starch films with different amylose contents. **Journal of Food Engineering**, v. 106, n. 1, p. 95–101, 2011.

LI, T.; TAKKELAPATI, S. The current and emerging sources of technical lignins and their applications. **Semantic Scholar**. v. 12, p. 756-787, 10 jul. 2018.

LOPES, M. S.; JARDINI, A. L.; MACIEL FILHO, R. Poly (lactic acid) production for tissue engineering applications. **Procedia Engineering**, [s. l.], v. 42, p. 1402– 1413, 2012.

LOPEZ, O. et al. Thermo-compression of biodegradable thermoplastic corn starch film containing chitin and chitosan. *LWT - Food Science and Technology*, 57, p.106 (2014).

LU, W.; SHUAI, Z.; YANHUA, Z. "Parallel advances in improving mechanical properties and accelerating degradation to polylactic acid", **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 125, n.15, pp. 1093–1102, Mar. 2019.

LUCKMAN, S. S. Estudo do efeito da adição de lignina Kraft ao adesivo ureia-formaldeído nas propriedades tecnológicas de painéis de partículas de média densidade (MDP). 2019. 77p. Dissertação (Mestrado-Engenharia Florestal). Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2019.

LUCKMAN, S. S. et al. Influência da incorporação de lignina Kraft à resina ureia-formaldeído nas propriedades tecnológicas de painéis aglomerados convencionais. **Scientia Forestalis**, v. 49, n. 131, p.3527, 2021.

MELO, J. R. de. et al. Estudo das características do licor preto. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, Ponta Grossa, PR, v. 3, n. 1, p. 1-11, abr. 2011.

MENSITIERI, G. et al. Processing and shelf life issues of selected food packaging materials and structures from renewable resources. **Trends in Food Science and Technology**, v. 22, n. 2-3, p.72-80, mar. 2011.

MILLER-CHOU, B. A.; KOENIG, J. L. Dissolution of symmetric diblock copolymers with neutral solvents, a selective solvent, a nonsolvent, and mixtures of a solvent and nonsolvent monitored by FT-IR imaging. **Macromolecules**, v. 36, n. 13, p. 4851-4861, 2003.

NARAYAN, R. The Promise of Bioplastics – Bio-Based and Biodegradable-Compostable Plastics. In: KABASCI, S. (Ed.). **Bio-Based Plastics: Materials and Applications**. First ed. West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd., 2014. p. 347–357.

The new plastics economy: rethinking the future of plastics. Disponível em: <<https://www.ellenmacarthurfoundation.org/publications/the-new-plastics-economy-rethinking-the-future-of-plastics>>. Acesso em: 3 março 2021

NOFAR, M. et al., Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 125, p. 307-360, mar. 2019.

ÖHMAN, F.; WALLMO, H.; THELIANDER, H. Precipitation and filtration of lignin from black liquor of different origin. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 22, n. 2, p. 188-193, jan. 2007.

OLIVAS, G. I, RODRIGUEZ, J. J., BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Edible coatings composed of methylcellulose stearic acid, and additives to preserve quality of pear wedges. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 27, n. 4, p. 299-320, out. 2003.

PATHAK, V. M. et al. Biodegradation of Natural and Synthetic Polymer: A Microbial Approach for a Sustainable Environment. In: **Microbial Biotechnology in Environmental Monitoring and Cleanup**. IGI Global, 2018. p. 106-124.

PAVANELI, G. Produção e caracterização de nanopartículas de lignina extraída de eucalipto pelo processo lognoboost. 2020. 97p. Dissertação ( Pós-Graduação em Química). Universidade Federal do Paraná, 2020.

PEREIRA, F. G. et al. Painéis de madeira aglomerada de *Eucalyptus badjensis* e *Pinus* spp. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 45, n. 114p. 373-382, 2017.

PETERSSON, M.; STADING, M. Water vapour permeability and mechanical properties of mixed starch-monoglyceride films and effect of film forming conditions. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v.19, n.2, p.123-132, 2005.

PLASTICS EUROPE. **Plastics Europe** – Associação Pan-Europeia de Fabricantes de Plásticos. Disponível em:

Event summary report - Plastics and circularity: closing the plastics loop, December 9th 2021  
• Acesso em: 07 abr. 2023.

PONOMARENKO, J., et al. Characterization of softwood and hardwood lignoboost kraft lignins with emphasis on their antioxidant activity. **BioResources**, v. 9, n. 2, p. 2051-2068, 2014.

POPOVIĆ, S. Z. et al. Biopolymer Packaging Materials for Food ShelfLife Prolongation. In: GRUMEZESCU, A. M.; HOLBAN, A. M. (Eds.). **Biopolymers for Food Design**. London: Academic Press, p. 223–277. 2018.

QIN, Yimin et al. Applications of Alginate as a Functional Food Ingredient. In: GRUMEZESCU, Alexandru Mihai; HOLBAN, Alina Maria (Eds.). **Biopolymers for Food Design**. First ed. London: Academic Press, 2018. p. 536.

RASAL, R. M.; JANORKAR, A. V; HIRT, D. E. Poly (lactic acid) modifications. *Progress in polymer science*, v. 35, n. 3, p. 338-356, 2010.

RHIM, J.W.; HONG, S.; HA, C.. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. **LWT-Food Science and Technology**, v. 42, n. 2, p. 612-617, 2009.

ROBERTSON, G. L. *Food Packaging: Principles and Practice*, 3. ed. **Taylor & Francis Group**. 3 ed. Flórida, EUA: CRC Press, 2012. 733 p.

SAMENI, J.; KRIGSTIN, S.; SAIN, M. Solubility of lignin and acetylated lignin in organic solvents. **BioResources**, v. 12, n. 1, p. 1548-1565, 2017.

SHANKAR, S; REDDY, J. P.; RHIM, J.. Effect of lignin on water vapor barrier, mechanical, and structural properties of agar/lignin composite films. **International journal of biological macromolecules**, v. 81, p. 267-273, 2015.

SIEMANN, U. Solvent cast technology - A versatile tool for thin film production. **Progress in Colloid and Polymer Science**, v. 130, n. June, p. 1–14, 2005.

SILVA, F. A. **Alternativa para redução do consumo de combustível fóssil em fábrica de celulose kraft de eucalipto**. 2010. 38 p. Dissertação (Mestrado em Qualidade da madeira; Tecnologia de celulose e papel) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

SOUSA-AGUIAR, E. F. et al. Some important catalytic challenges in the bioethanol integrated biorefinery. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 234, n. 11, p. 13-23. 2014.

SOTHORNVIT, R.; KROCHTA, J. M. Plasticizer effect on mechanical properties of B-lactoglobulin films. *Journal of Food Engineering*, v. 50, n. 3, p. 149-155. 2001.

SPIEGEL, Stefan. *Recent advances in applied polymer science*. [S. l.]: John Wiley and Sons Inc., 2018.

STOLL, L, et al. Poly (acid lactic) films with carotenoids extracts: Release study and effect on sunflower oil preservation. **Food chemistry**, v. 281, p. 213-221, 2019.

TAI, D. S.; CHEN, C. L.; GRATZL, J. S. Chemistry of delignification during kraft pulping of bamboos. **J. Wood Chem. Technol**, Estados Unidos, 1990. v. 10, p. 75-99.

TAPPI. Technical Association of the Pulp and Paper Industry Atlanta. Tappi teste methods. Atlanta: TAPPI, p.7. 2007.

TAVASSOLI-KAFRANI, E.; SHEKARCHIZADEH, H.; MASOUDPOUR-BEHABADI, M. Development of edible films and coatings from alginates and carrageenans. **Carbohydrate polymers**, v. 137, p. 360– 374, fev. 2016.

THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science and Technology**, v. 14, n. 3, p. 71-78, mar. 2003.

TOMANI, P. E. R. The lignoboost process. **Cellulose Chemistry & Technology**, v. 44, n. 1, p. 53, 2010.

VANHOLME, R.; DEMEDTS, K.; MORREL, J.R. Lignin biosynthesis and structure. **Plant physiology**, v. 153, n. 3, p. 895-905, 2010.

ZACTITI, E. M.; KIECKBUSCH, T. G. Potassium sorbate permeability in biodegradable alginate films: Effect of the antimicrobial agent concentration and crosslinking degree. **Journal of Food Engineering**, v. 77, p. 462- 467, jan. 2006.

ZANUNCIO, A. J. V.; COLODETTE, J. L. Teores de lignina e ácidos urônicos na madeira e polpa celulósica de Eucalipto. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 35, n. 2, p. 341-347, abr. 2011.

ZHAO, et al. Mechanically Reinforced, Flexible, Hydrophobic and UV Impermeable Starch-Cellulose Nanofibers (CNF)-Lignin Composites with Good Barrier and Thermal Properties. **Polymers**, v. 13, n.24, dez. 2021.