

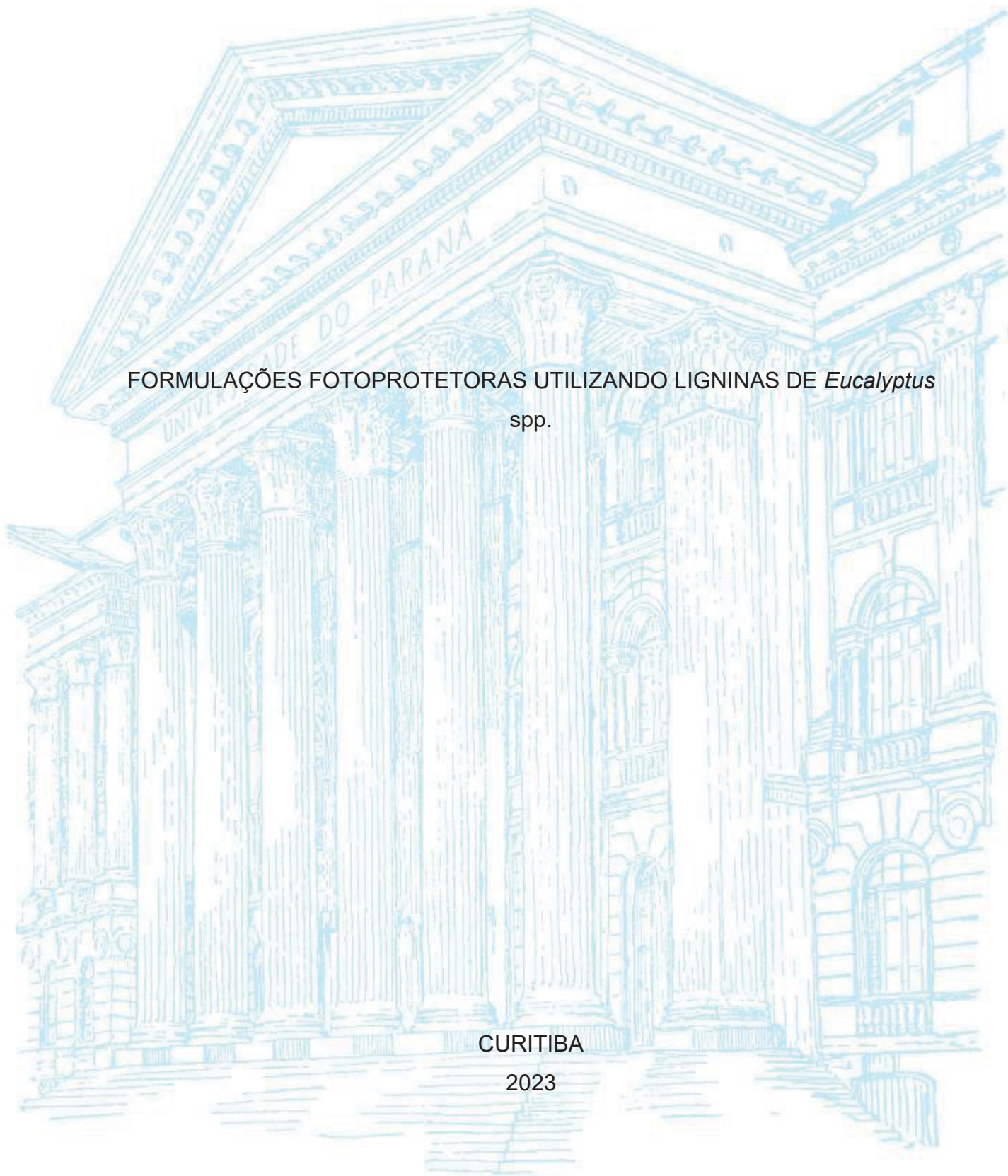
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARINA STYGAR LOPES

FORMULAÇÕES FOTOPROTETORAS UTILIZANDO LIGNINAS DE *Eucalyptus*
spp.

CURITIBA

2023



MARINA STYGAR LOPES

FORMULAÇÕES FOTOPROTETORAS UTILIZANDO LIGNINAS DE *Eucalyptus*
spp.

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Florestal. Área de Concentração: Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais

Orientadora: Profa. Dra. Graciela Inés Bolzon de Muñiz

Coorientadores: Profa. Dra. Mayara Elita Carneiro, Profa. Dra. Silvana Nisgoski e Prof. Dr. Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori

CURITIBA

2023

Ficha catalográfica elaborada pela
Biblioteca de Ciências Florestais e da Madeira - UFPR

Lopes, Marina Stygar
Formulações fotoprotetoras utilizando ligninas de Eucalyptus spp. / Marina
Stygar Lopes. - Curitiba, 2023.
1 recurso on-line : PDF.

Orientadora: Profa. Dra. Graciela Inés Bolzón de Muñiz
Coorientadores: Profa. Dra. Mayara Elita Carneiro
Profa. Dra. Silvana Nisgoski
Prof. Dr. Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências
Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Defesa: Curitiba,
27/03/2023.

1. Protetores solares (Cosméticos). 2. Lignina. 3. Lignina - Aplicações
industriais. 4. Eucalipto - Aplicações industriais. 5. Nanopartículas. 6. Indústria
madeireira - Subprodutos. 7. Radiação solar. I. Bolzón de Muñiz, Graciela Inés.
II. Carneiro, Mayara Elita. III. Nisgoski, Silvana. IV. Cademartori, Pedro Henrique
Gonzalez de. V. Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias. VI.
Título.

CDD - 676.5
CDU - 630.86
634.0.864

Bibliotecária: Marilene do Rocio Veiga – CRB9/424

TERMO DE APROVAÇÃO



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA
FLORESTAL - 40001016015P0

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA FLORESTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **MARINA STYGAR LOPES** intitulada: **FORMULAÇÕES FOTOPROTETORAS UTILIZANDO LIGNINA DE *Eucalyptus* sp**, sob orientação da Profa. Dra. GRACIELA INES BOLZON DE MUNIZ, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 27 de Março de 2023.

Assinatura Eletrônica

28/03/2023 19:10:30.0

GRACIELA INES BOLZON DE MUNIZ

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

28/03/2023 10:38:15.0

ELAINE CRISTINA LENGOWSKI

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO)

Assinatura Eletrônica

28/03/2023 15:49:13.0

LÍVIA CÁSSIA VIANA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS)

Assinatura Eletrônica

28/03/2023 09:25:39.0

ALAN SULATO DE ANDRADE

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

28/03/2023 13:04:15.0

LUCIELI ROSSI

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Avenida Lothário Meissner, 632 - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 80210-170 - Tel: (41) 3360-4212 - E-mail: pgfloresta@gmail.com

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 269476

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 269476

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, à minha orientadora, professora Dra. Graciela Inés Bolzon de Muñiz, e aos meus coorientadores, professora Dra. Mayara Elita Carneiro, professora Dra. Silvana Nisgoski e professor Dr. Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori, por todo o ensino, apoio, ajuda e paciência durante as etapas práticas em laboratório ao longo dos últimos quatro anos.

À Universidade Federal do Paraná pela oportunidade, estrutura e ensino ofertado desde o primeiro ano de graduação até a conclusão do doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa Florestas), por fornecer o material para a minha pesquisa. Ao Laboratório Multiusuário de Espectrometria no Infravermelho (LaMIV) pelos treinamentos fornecidos e por ceder estrutura de laboratório para realização de análises.

Agradecimento especial ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná, que assim como no meu mestrado, prestou um excelente atendimento e foi de extrema importância na realização de análises cruciais. Ao Laboratório de Anatomia da Madeira, ao Laboratório de Nanomateriais Agroflorestais e ao Laboratório de Química da Madeira por disponibilizarem suas infraestruturas, equipamentos e materiais para a realização de toda a parte técnica do meu trabalho de doutorado.

Aos colegas de pós-graduação, aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal (DETF) da Universidade Federal do Paraná.

Finalmente, mas não mais importante, à minha família que sabe de todas as dificuldades e são os meus maiores incentivadores e apoiadores nesta caminhada.

“Já percorri esse longo caminho da liberdade. Procurei não vacilar e dei muitos passos em falso no percurso. No entanto, descobri que depois de subir um monte bem alto a gente apenas verifica que há muitos outros montes a escalar. Tirei um instante para descansar, para dar uma olhadela no panorama glorioso que me cerca, para olhar para trás e ver a distância que percorri. Porém só posso descansar um instante, pois com a liberdade vêm as responsabilidades e eu não ousa demorar-me, minha longa caminhada ainda não terminou”.

Nelson Mandela

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo adicionar diferentes ligninas e nanopartículas de ligninas branqueadas, sob a forma livre, em creme base para obter formulações fotoprotetoras. As ligninas Klason, Kraft e Organossolve foram obtidas a partir de cavacos de *Eucalyptus grandis*, provenientes de plantios no interior do estado de São Paulo com 5 anos de idade. As nanopartículas de lignina foram produzidas com o moinho Microprocessador Super Masscolloider Masuko Sangyo através de 2, 8 e 13 passes. Desta forma, foram obtidas três diferentes ligninas e nove nanopartículas de lignina que posteriormente foram branqueadas com o uso de hipoclorito, possibilitando a sua incorporação ao creme base (Hydrafresh), a fim de desenvolver formulações fotoprotetoras sem cor. As ligninas e nanopartículas de ligninas não branqueadas e branqueadas foram caracterizadas através das análises de microscopia eletrônica de varredura com EDS e espectroscopia no infravermelho próximo. As formulações fotoprotetoras foram produzidas apenas com ligninas e nanopartículas de ligninas branqueadas, sendo avaliadas quanto às características organolépticas, pH, estabilidade, fator de proteção solar *in vitro* e absorção de raios UV. As avaliações das doze formulações desenvolvidas demonstraram que quatro foram reprovadas quanto ao aspecto, pois apresentaram partículas precipitadas, e três em relação à cor pois sofreram alteração, porém quanto ao odor todas foram aprovadas pois se mantiveram sem alteração. A análise do pH demonstrou que dez formulações estavam dentro da faixa aceitável. Quanto ao teste de centrifugação, as formulações foram classificadas em normais e em levemente separadas, por apresentarem pequenos grumos, que em contato com a pele demonstraram resistência para serem espalhados. No teste de estabilidade, todas as formulações sofreram alterações bruscas no aspecto (separação de fase), no odor e na cor (de branco para amarelo a marrom), sendo que a elevação da temperatura teve maior contribuição nas alterações, interferindo na viscosidade e degradando os componentes. Na determinação do FPS *in vitro*, as formulações obtiveram valores que variaram de 0,51 a 1,13, apresentando valores mais baixos para as preparadas com ligninas e nanopartículas de lignina Klason, e valores mais altos e homogêneos para as preparadas com ligninas e nanopartículas de lignina Organossolve. A análise qualitativa reforçou que os melhores resultados quanto a proteção da luz UV foram encontrados para as preparadas a partir de ligninas e nanopartículas de lignina Organossolve e Kraft. Os resultados das análises realizadas para as formulações preparadas com ligninas e nanopartículas de lignina Klason, Kraft e Organossolve se mostraram promissores para o desenvolvimento de formulações protetoras.

Palavras-chave: proteção solar, filtros protetores, subproduto, *Eucalyptus grandis*.

ABSTRACT

This study aimed to add different lignins and nanoparticles of bleached lignins, in free form, in a cream base to obtain photoprotective formulations. Klason, Kraft and Organosolve lignins were obtained from 5-year-old *Eucalyptus grandis* chips from plantations in the interior of the state of São Paulo. The lignin nanoparticles were produced with the Microprocessor Super Masscollider Masuko Sangyo mill through 2, 8 and 13 passes. In this way, three different lignins and nine lignin nanoparticles were obtained, which were subsequently bleached using hypochlorite, allowing their incorporation into the base cream (Hydrafresh), in order to develop colorless photoprotective formulations. The unbleached and bleached lignins and nanoparticles were characterized through scanning electron microscopy analysis with EDS and near infrared spectroscopy. The photoprotective formulations were produced only with lignins and bleached lignin nanoparticles, being evaluated for organoleptic characteristics, pH, stability, *in vitro* sun protection factor and UV absorption. The evaluations of the twelve formulations developed showed that four were disapproved in terms of appearance, as they had precipitated particles, and three in terms of color, as they underwent alteration, but in terms of odor, all were approved as they remained unchanged. The pH analysis showed that ten formulations were within the acceptable range. As for the centrifugation test, the formulations were classified as normal and slightly separated, as they had small lumps, which in contact with the skin showed resistance to being spread. In the stability test, all formulations underwent sudden changes in appearance (phase separation), odor and color (from white to yellow to brown), with the increase in temperature having a greater contribution to changes, interfering with viscosity and degrading the components. In determining the *in vitro* SPF, the formulations obtained values ranging from 0.51 to 1.13, with lower values for those prepared with lignins and Klason lignin nanoparticles, and higher and homogeneous values for those prepared with lignins and nanoparticles of Organosolve lignin. The qualitative analysis reinforced that the best results regarding UV light protection were found for those prepared from Organosolve and Kraft lignins and lignin nanoparticles. The results of the analyzes carried out for the formulations prepared with Klason, Kraft and Organosolve lignins and lignin nanoparticles showed promise for the development of protective formulations.

Keywords: sun protection, protective filters, by-product, *Eucalyptus grandis*.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ESTRUTURA DA MOLÉCULA DE LIGNINA	20
FIGURA 2 – ÁLCOOIS p-CUMARÍLICO, CONIFERÍLICO E SINAPÍLICO E SUAS ESTRUTURAS CORRESPONDENTES	21
FIGURA 3 – OBTENÇÃO DO LICOR NEGRO ORGANOSSOLVE	37
FIGURA 4 – OBTENÇÃO DA LIGNINA ORGANOSSOLVE	38
FIGURA 5 – OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA ORGANOSSOLVE	39
FIGURA 6 – OBTENÇÃO DAS LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA BRANQUEADAS	40
FIGURA 7 – LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA BRANQUEADAS	41
FIGURA 8 – EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NAS CARACTERIZAÇÕES	42
FIGURA 9 – ADIÇÃO DO CREME BASE ÀS LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA BRANQUEADAS	43
FIGURA 10 – DETERMINAÇÃO DO pH DAS FORMULAÇÕES	46
FIGURA 11 – TESTE DE CENTRIFUGAÇÃO DAS FORMULAÇÕES	47
FIGURA 12 – DETERMINAÇÃO DO FPS IN VITRO	48
FIGURA 13 – CÂMERA ESCURA COM LUZ ULTRAVIOLETA.....	49
FIGURA 14 – FOLHAS DE PAPEL SULFITE COM AS AMOSTRAS DAS FORMULAÇÕES PARA A ANÁLISE QUALITATIVA	50
FIGURA 15 – TESTE DE ESTABILIDADE COM CICLOS DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO.....	50
FIGURA 16 – MEV DA LIGNINA E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KLASON	53
FIGURA 17 – MEV DA LIGNINA E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT	55
FIGURA 18 – MEV DA LIGNINA E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA ORGANOSSOLVE.....	56
FIGURA 19 – FTIR DAS LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA	61
FIGURA 20 – FTIR DAS LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA 2, 8 E 13 PASSES.....	64
FIGURA 21 – LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA BRANQUEADAS ..	66
FIGURA 22 – VARIAÇÃO DO pH DAS FORMULAÇÕES COM LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA BRANQUEADAS DURANTE QUATRO SEMANAS	74

FIGURA 23 – ASPECTO DAS FORMULAÇÕES DESENVOLVIDAS APÓS TESTE DE CENTRIFUGAÇÃO	77
FIGURA 24 – IMAGENS DA ANÁLISE QUALITATIVA DAS FORMULAÇÕES	82
FIGURA 25 – FORMULAÇÕES APÓS TESTE DE ESTABILIDADE.....	84

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – ASPECTO DAS FORMULAÇÕES COM LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA BRANQUEADAS AO LONGO DE TRINTA DIAS.....	68
QUADRO 2 – ODOR DAS FORMULAÇÕES COM LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA BRANQUEADAS AO LONGO DE TRINTA DIAS	70
QUADRO 3 – COR DAS FORMULAÇÕES COM LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA BRANQUEADAS AO LONGO DE TRINTA DIAS	71
QUADRO 4 – pH DAS FORMULAÇÕES COM LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA BRANQUEADAS AO LONGO DE QUATRO SEMANAS....	73
QUADRO 5 – ASPECTO DAS FORMULAÇÕES COM LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA BRANQUEADAS APÓS TESTE DE CENTRIFUGAÇÃO	75
QUADRO 6 – FPS DAS FORMULAÇÕES COM LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA BRANQUEADAS	78
QUADRO 7 – RESULTADO DO TESTE DE ESTABILIDADE DAS FORMULAÇÕES COM LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA BRANQUEADAS.....	84

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – RELAÇÃO ENTRE O EFEITO ERITEMATOGÊNICO E A INTENSIDADE DA RADIAÇÃO EM CADA COMPRIMENTO DE ONDA.....	48
TABELA 2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA COM BASE NA ANÁLISE DE EDS.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

ANVISA	- Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Anvisa/MS
EDS	- Análise Química Elementar
EMBRAPA	- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FPS	- Fator de Proteção Solar
FTIR	- Espectroscopia de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier
MDF	- Medium-Density Fiberboard
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
RDC	- Resolução da Diretoria Colegiada
R-UV	- Radiação Ultravioleta
TAPPI	- Technical Association of the Pulp and Paper Industry
UVA	- Ultravioleta A
UVB	- Ultravioleta B

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 OBJETIVOS	18
1.1.1 Objetivo geral	18
1.1.2 Objetivos específicos.....	18
2 REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1 LIGNINA.....	19
2.1.1 Extração da Lignina.....	22
2.1.2 Branqueamento da Lignina	26
2.2 NANOTECNOLOGIA E A LIGNINA	28
2.2.1 Processo mecânico de obtenção de nanopartículas de lignina.....	30
2.3 A FOTOPROTEÇÃO E A LIGNINA.....	31
2.3.1 Fotoprotetores	31
2.3.2 Fotoprotetores com nanotecnologia	34
2.3.3 Fotoprotetores com lignina	35
3 MATERIAL E MÉTODOS	36
3.1 MATERIAL	36
3.1.1 Obtenção da Lignina e Nanopartículas de Lignina Organossolve	37
3.2 BRANQUEAMENTO DA LIGNINA E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA.....	39
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	41
3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura e Análise química elementar	42
3.3.2 Espectroscopia de infravermelho médio.....	42
3.4 ADIÇÃO DAS LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA AO CREME	43
3.5 ANÁLISES E AVALIAÇÕES DAS FORMULAÇÕES FOTOPROTETORAS	44
3.5.1 Avaliação dos Caracteres Organolépticos das Formulações Fotoprotetoras ...	44
3.5.2 Determinação do pH das Formulações Fotoprotetoras	45
3.5.3 Teste de Centrifugação	46
3.5.4 Determinação do FPS <i>in vitro</i>	47
3.5.5 Análise Qualitativa das Formulações	49
3.5.6 Estabilidade.....	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1 ANÁLISES DAS LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA	52

4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
4.1.2 Análise Química Elementar por EDS	58
4.1.3 Espectroscopia Infravermelho Médio (FTIR)	60
4.2 LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA BRANQUEADAS	65
4.3 ANÁLISES E AVALIAÇÕES DAS FORMULAÇÕES FOTOPROTETORAS	67
4.3.1 Avaliação dos Caracteres Organolépticos das Formulações Fotoprotetoras ...	67
4.3.2 Determinação do pH das Formulações Fotoprotetoras	72
4.3.3 Teste de Centrifugação	75
4.3.4 Determinação do FPS <i>in vitro</i>	78
4.3.5 Análise Qualitativa das Formulações	81
4.3.6 Estabilidade	83
5 CONCLUSÕES	86
5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	88
REFERÊNCIAS.....	89

1 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento do conceito de produção sustentável, aliado a questões sociais, ambientais, econômicas e políticas, sabe-se que o uso de produtos químicos baseados em derivados de petróleo e outros recursos não renováveis para a síntese de materiais, juntamente da preocupação gerada, principalmente, pela escassez progressiva e conseqüente encarecimento, causaram uma grande mudança na indústria, que tem buscado utilizar matéria-prima de fontes renováveis e produzir materiais biodegradáveis. Desta forma, a utilização da biomassa vegetal como fonte de insumos para a indústria química é uma alternativa para a substituição das matérias primas não renováveis utilizadas atualmente (FERREIRA et al., 2011).

A exposição excessiva à luz solar pode causar danos irreparáveis, como por exemplo o câncer de pele. No Brasil, o câncer de pele é o tumor com maior incidência se comparado com os demais, pelo fato do país ser de zona tropical. (BORGES et al., 2021). Sendo assim, a necessidade do uso de protetor solar é uma realidade indiscutível, tendo sido utilizado regularmente por milhões de pessoas. Por esta razão o mercado desses produtos apresenta um enorme potencial de crescimento para os próximos anos (MACHADO et al., 2011).

Protetores solares com ativos naturais estão recebendo cada vez mais atenção. Já existe a incorporação de extratos vegetais nas formulações cosméticas, sobretudo nas fotoprotetoras, devido ao complexo de substâncias antioxidantes que fornecem à pele, neutralizando radicais livres, reestabelecendo a homeostasia tissular, além de agregar valor comercial pelo fato de ser um produto natural (MANSUR, 2011). No Brasil, estas formulações são classificadas como orgânicas, devido à existência de compostos orgânicos em sua composição. Usualmente, os filtros orgânicos são comercialmente denominados filtros químicos (GUARATINI et al., 2007).

Diferentes trabalhos são voltados para o desenvolvimento de novas formulações a partir de diversas moléculas fotoprotetoras, como a lignina, que se trata de um biopolímero abundante, biodegradável, renovável e complexo, encontrado nas plantas e sendo, usualmente, utilizado pelas indústrias de base florestal como um subproduto. Os produtos obtidos com lignina são bastante complexos devido à sua estrutura química, que depende do método de obtenção e das espécies de plantas utilizadas (ALEKHINA et al., 2015).

A lignina trata-se de um material com características interessantes para a incorporação em formulações fotoprotetoras, por absorver grandemente a luz UV. Além disso, estudos sobre irritação nos olhos e na pele demonstraram que as ligninas não são prejudiciais a estas regiões do corpo humano. Com relação à capacidade antioxidante, a lignina é constituída por um sistema heterogêneo de compostos fenólicos (GAO et al., 2015). Os compostos fenólicos, sobretudo os flavanóides, possuem alto potencial antioxidante que atuam sobre os radicais livres, exercendo absorção dos raios ultravioletas, atividade anti-inflamatória e emoliente (LU et al., 2012).

Dentro deste cenário, estudos sobre a adição da lignina aos cosméticos, em especial aos protetores solares, têm apresentado resultados satisfatórios ao aumentar o seu fator de proteção (QIAN et al., 2017).

A pesquisa sobre novos protetores solares engloba várias frentes, com tendência particular na área da nanotecnologia. A procura de novas moléculas e o estudo de soluções tecnológicas apropriadas para a produção de protetores solares mais eficientes, são uma realidade permanente e atual.

Dentre as tecnologias mais avançadas, a nanotecnologia se destaca devido aos usos potenciais de partículas em escala nanométrica, que permitem a fabricação ou modificação de materiais, tendo um significado especial para a inovação da indústria. Assim, o estudo de novas aplicações de ligninas aliado a tecnologias avançadas, como a nanotecnologia, visa a produção de produtos de maior valor agregado, além de suprir demandas de indústrias e de consumidores.

Portanto, o objetivo deste trabalho consiste na produção de fotoprotetores químicos com adição de ligninas provenientes da madeira de *Eucalyptus spp.* Desta maneira, este trabalho torna-se relevante ao buscar suprir a demanda da indústria de cosméticos e de seus consumidores, atuando de forma socioambiental e economicamente sustentável, ao utilizar um subproduto industrial e abundante na natureza na produção de produtos com maior valor agregado.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Produzir formulações fotoprotetoras químicas com adição de ligninas e/ou nanopartículas de lignina sob a forma livre.

1.1.2 Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral, alguns objetivos específicos foram propostos, são eles:

- Obter diferentes ligninas e/ou nanopartículas de lignina branqueadas de *Eucalyptus grandis*;
- Obter formulações fotoprotetoras utilizando as ligninas e/ou nanopartículas de lignina branqueadas;
- Testar as formulações desenvolvidas quanto às suas características organolépticas, pH, estabilidade e FPS *in vitro*;
- Avaliar qualitativamente as formulações quanto à capacidade de absorção das amostras a luz ultravioleta (UV).

2 REVISÃO DE LITERATURA

A lignina trata-se de um material abundante, renovável e biodegradável, apresentando características interessantes para diferentes usos industriais. Os produtos obtidos com lignina são temas de muitas pesquisas, sendo algo muito complexo devido à sua estrutura química, que depende do método de obtenção e das espécies de plantas utilizadas (ALEKHINA et al., 2015).

Para avançar ainda mais na utilização de lignina em novas aplicações ou produtos, é necessário um maior conhecimento dos processos de obtenção, que irão impactar nas características estruturais e químicas dos materiais obtidos (GILCA et al., 2014).

O estudo de novos materiais, como a lignina obtida a partir de resíduos industriais na produção de produtos com maior valor agregado, aliado a tecnologias avançadas como a nanotecnologia, visa suprir novas demandas de indústrias e de seus consumidores, atuando de forma socioambiental e economicamente sustentável (ALEKHINA et al., 2015).

2.1 LIGNINA

A lignina foi descoberta pelo químico francês Anselme Payen, após realizar um tratamento para a recuperação da celulose com ácido nítrico e soda cáustica obtendo então um material rico em carbono, que recebeu o nome de lignina, do latim *lignum*, que significa madeira (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014).

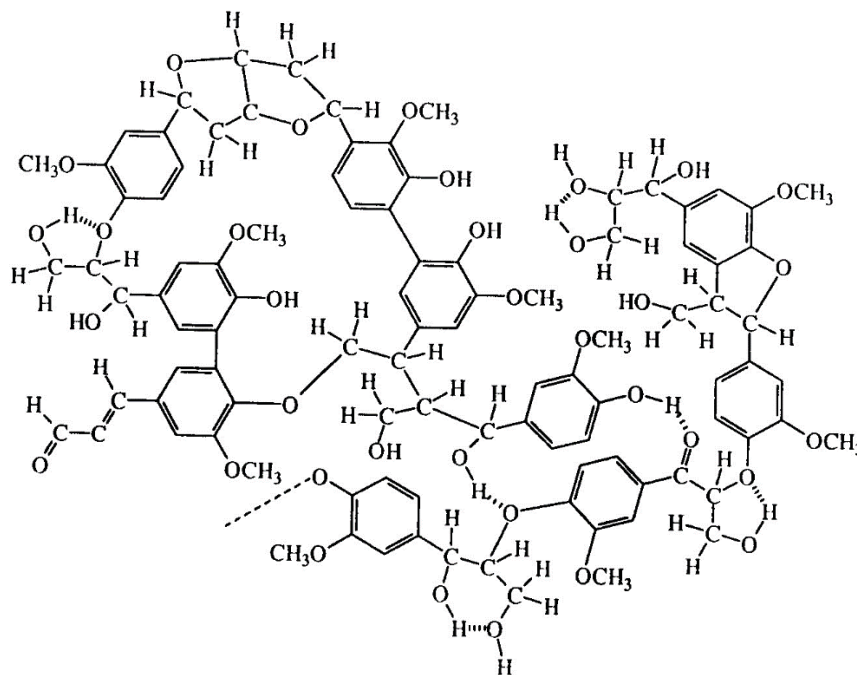
A lignina é considerada a segunda biomacromolécula mais abundante sobre a terra. Compreendendo de 20 a 40% da massa da madeira, a lignina é constituída por um sistema heterogêneo aromático, possui uma cadeia ramificada constituída principalmente de unidades de fenil-propano, C, O e H, é amorfa e ligada quimicamente às polioses (FENGEL; WEGENER, 1989).

Segundo Fengel e Wegener (1989), a função de componente estrutural que a lignina possui, proporciona à madeira propriedades de elasticidade e resistência mecânica, pois se trata de uma molécula muito grande, de natureza polimérica, estrutura tridimensional e insolúvel em água.

Além de atuar no transporte de água, nutrientes e metabólitos e possuir propriedades mecânicas necessárias à sustentação da planta, a lignina garante também proteção contra a degradação microbiana (AZADFAR et al., 2015; RAGAUSKAS et al., 2014).

A lignina (FIGURA 1) é uma macromolécula de estrutura complexa que varia dependendo da espécie de planta e do processo de isolamento utilizado (DUVAL; LAWOKO, 2014).

FIGURA 1 – ESTRUTURA DA MOLÉCULA DE LIGNINA

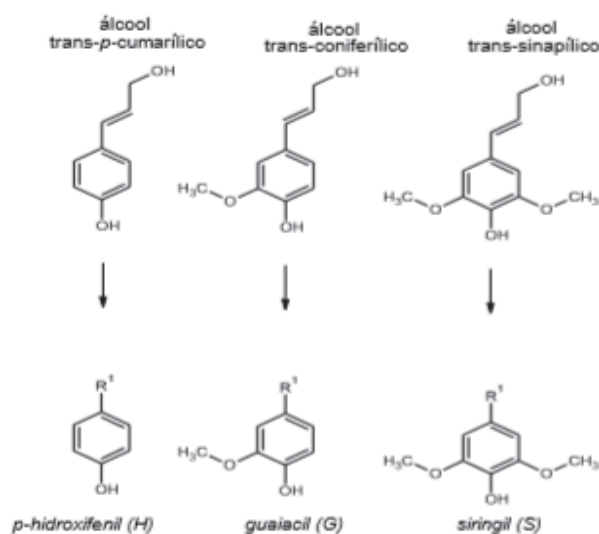


FONTE: WIKIPEDIA (2022).

As ligninas dos grupos vegetais angiospermas, gimnospermas e gramíneas, possuem constituições químicas diferentes, diferindo tanto em sua composição, quanto no tamanho e reticulação, sendo compostas por três unidades fenilpropanóides: p-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S), as quais são derivadas dos álcoois p-cumarílico, coniferílico e sinapílico (JIANG et al., 2013).

As unidades formadoras da lignina (FIGURA 2) de angiospermas são unidades siringil e guaiacil, enquanto as ligninas de gimnospermas são formadas de unidades de guaiacil e as de gramíneas por guaiacil-siringil e p-hidroxifenil (DIAS, 2014).

FIGURA 2 – ÁLCOOIS p-CUMARÍLICO, CONIFERÍLICO E SINAPÍLICO E SUAS ESTRUTURAS CORRESPONDENTES.



FONTE: LAURICHESSE; AVÉROUS (2014).

São muitos os padrões possíveis para a formação da lignina, onde uma combinação aleatória das unidades fenilpropanóides formam uma estrutura altamente ramificada e complexa com uma variedade de grupos funcionais, como carbonilas, carboxilas e metoxilas, além de hidroxilas alifáticas e fenólicas. Estes diferentes sítios ativos garantem à lignina uma boa funcionalidade e favorecem a interação de forma promissora com outras substâncias (ASIM et al., 2019; FELDMAN, 2016).

De acordo com o rearranjo da molécula de lignina algumas propriedades benéficas podem ser observadas, como: resistência à deterioração e ataques biológicos (biodegradação), absorção ultravioleta (UV), alta rigidez, capacidade adsorvente, resistência mecânica e capacidade de retardar e inibir reações de oxidação. Assim, pode dar origem a materiais com aplicações diversas, como: emulsificantes, adsorventes, veículos de entrega controlada de fertilizante/pesticida, aditivos para alimentos, compósitos e emulsões (DOHERTY et. al, 2011; LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014).

Além da fonte vegetal de onde foi extraída a lignina, a configuração apresentada pela molécula pode variar dependendo também dos processos utilizados para a extração e polpação (deslignificação). Estes processos influenciam fortemente em sua estrutura final interferindo diretamente em características como pureza e

conservação dos grupos funcionais presentes na molécula afetando assim suas correspondentes propriedades (NORGREN; EDLUND, 2014).

2.1.1 Extração da Lignina

A lignina é a principal fonte de estruturas aromáticas na terra, além de ser uma macromolécula com estrutura complexa que varia consideravelmente dependendo da espécie de planta e do processo de isolamento empregado (DUVAL; LAWOKO, 2014).

Existem diferentes tipos de extração de ligninas, porém nenhum deles permite obtê-la como ela se encontra estruturalmente no vegetal, pois haverá sempre interferência entre os procedimentos de extração química e a estrutura da lignina *in situ* (BES, 2015).

Os métodos de obtenção da lignina envolvem alguns processos que são exclusivamente químicos e alguns combinando químicos e mecânicos. Como exemplo de métodos químicos tem-se os processos enzimáticos e Organossolve, e os processos sulfito e Kraft, ambos utilizando enxofre como reagente principal (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014).

2.1.1.1 Lignina Klason

Klason, em 1893, criou um protocolo para a determinação da lignina insolúvel e solúvel utilizando uma hidrólise ácida com ácido sulfúrico (H_2SO_4) a partir da serragem de madeira, o qual foi incorporado pelas normas Tappi: T 222 om-02 Lignina insolúvel em madeira e polpa, e T UM-250 Lignina solúvel em madeira e polpa (BRUMANO, 2015).

O método de obtenção de lignina Klason é um dos mais utilizados em laboratórios e indústrias de celulose e papel (HORST et al., 2014; IBÁNEZ; BAUER, 2014). Neste, a amostra é solubilizada em ácido sulfúrico concentrado, onde ocorre a quebra dos açúcares presentes em monômeros, restando desta forma lignina como produto sólido.

Durante a hidrólise ácida alguns compostos, além dos carboidratos, podem ser formados, como é o caso do furfural e o hidroximetilfurfural (HMF), produtos de degradação e repolimerização de polissacarídeos (KUMAR et al., 2015; MOLINA et al., 2015; PEDERSEN et al., 2015; RAMLI; AMIN, 2015; YANG et al., 2015). Esses

compostos absorvem no mesmo comprimento de onda da lignina solúvel em ácido, o que pode acarretar erros em sua detecção e posterior leitura (ANDRADE et al., 2015; COLMENAR et al., 2015; ROCHA et al., 2012, 2015; ZHANG et al., 2010).

Portanto, é de fundamental importância que as indústrias estejam focadas em uma produção com sustentabilidade e inovação, pois para cada material existem muitas oportunidades de aproveitamento tecnicamente viáveis, o que possibilita aumentar a competitividade no mercado e incorporar novas vias de ganhos econômicos para as empresas (LOPES, 2018).

2.1.1.2 Lignina Kraft

A indústria do papel faz parte de um dos setores mais importantes da economia nacional, formado pelas indústrias de celulose, de papéis e de artefatos de papéis (BIAZUS et al., 2013). Levando-se em consideração que a lignina é liberada nos processos de polpação e que a produção brasileira de celulose e papel é expressiva, a quantidade de lignina obtida também é significativa (BES, 2015).

O processo pelo qual a extração da celulose é empregada em grande escala é o processo de polpação Kraft. Este é o processo mais utilizado em função das vantagens oferecidas, apesar das desvantagens apresentadas. As principais vantagens são os ciclos mais curtos de cozimento se comparado a outros métodos, a recuperação economicamente viável dos reagentes e a produção de alto rendimento. Quanto às desvantagens, o processo Kraft apresenta alto custo de branqueamento e um investimento necessário para montagem das fábricas relativamente alto (CASTRO, 2009).

O principal objetivo da polpação kraft da madeira é desconstituir a estrutura da lamela média da parede celular, formada principalmente por lignina, e assim, individualizar as fibras. Durante este processo, grande parte da lignina e das hemiceluloses presentes nas paredes das fibras é removida e a elasticidade das fibras individualizadas aumenta. Devido à utilização de processo químico de separação das fibras, os danos mecânicos na polpação kraft não são observados na superfície das fibras (TUTUS et al., 2010).

No processo Kraft é realizado um cozimento ou digestão da madeira em vasos de pressão, conhecidos como digestor, podendo ser efetuado, em regime de batelada (descontínuo) ou contínuo. No processo de cozimento descontínuo, o aquecimento é

realizado de acordo com um programa pré-determinado, no qual, a temperatura é elevada gradualmente, durante 50 a 90 min, até atingir um determinado valor (geralmente 170 °C), sendo mantido durante um certo tempo. No processo contínuo, os cavacos e o licor são alimentados continuamente no digestor e atravessam zonas de temperaturas crescentes, até atingir a zona de cozimento, onde a temperatura é mantida constante (CASTRO, 2009).

As variáveis da etapa de cozimento estão associadas à madeira (espécie, densidade, tempo de estocagem, dimensão do cavaco). Em função dessas variáveis, são estipuladas as condições do cozimento, em relação ao tempo de cozimento, temperatura de cozimento, relação dos produtos químicos com a madeira e concentração do reagente de cozimento no licor (CASTRO, 2009). Neste método os principais reagentes utilizados são o hidróxido de sódio e o sulfeto de sódio (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014).

Nos processos tradicionais das indústrias de celulose e papel, a lignina, presente no licor negro, é utilizada pela própria indústria como fonte geradora de energia através da combustão, já que é considerada um subproduto do processo (SOSA, 2007).

Devido à grande disponibilidade de lignina no licor negro, diversas inovações estão sendo propostas buscando o aproveitamento e obtenção de novos materiais, proporcionando benefícios ambientais e econômicos (ANDRADE, 2010).

2.1.1.3 Lignina Organossolve

O processo Organossolve é bastante vantajoso. Dentre as principais vantagens apresenta maior solubilização da biomassa além de uma fácil e boa recuperação química da celulose. A lignina obtida por esse processo apresenta elevado grau de pureza com uma estreita faixa de distribuição de massa molar (TEJADO et al., 2007).

Neste processo de polpação, a mistura de solventes orgânicos e água são usadas para o cozimento. Os solventes mais comuns utilizados são: ácido acético, ácido fórmico, etanol, e ácidos peroxiorgânicos (ZHANG et al., 2016).

As principais reações que ocorrem durante o processo organossolve são a quebra de ligações éster e éter nas cadeias de lignina e hemicelulose, quebra de ligações glicosídicas, principalmente em cadeias da hemicelulose, mas também na

celulose, desidratação dos carboidratos (ZHANG et al., 2016; KIM; PAM, 2010) e reações de condensação (ZHAO et al., 2009).

Quanto ao tipo de álcool, os primários são os melhores agentes de deslignificação, como é o caso do etanol. Atualmente, o etanol é o principal solvente utilizado em processo organossolve devido ao seu relativo baixo custo, suas características químicas, não ser poluente, ser de fácil recuperação por destilação, por apresentar baixo ponto de ebulição e baixo consumo de energia (ZHAO et al., 2009).

Além disso, o uso de solvente orgânico em quantidades adequadas, favorece o aumento de rendimento de extração da lignina, ao aumentar a solubilidade dos fragmentos extraídos e minimizar as reações de condensação, onde se formam ligações intermoleculares. A lignina obtida por processo organossolve, utilizando etanol como solvente, apresenta baixa massa molecular, pureza relativamente alta (70%) e elevada reatividade, o que a torna uma matéria prima adequada à síntese de produtos de alto valor agregado (ZHANG et al., 2016).

Entre as variáveis que exercem forte influência sobre os resultados do processo organossolve, destacam-se: tamanho de partícula da biomassa, temperatura, tempo de reação, razão líquido: sólido e o tipo e a concentração do solvente orgânico (PAN et al., 2006).

Já o gasto energético durante o cozimento depende fortemente do tamanho de partícula da biomassa que, dependendo da planta, pode variar de lascas, cavacos, fibras até a forma de pó. Quanto menor o tamanho de partícula, mais fácil ocorre a absorção do solvente e, conseqüentemente, mais rápido o fracionamento da biomassa (ZHU et al., 2010).

Outra variável importante no processo organossolve é a razão líquido: sólido, pois quanto maior for a quantidade de biomassa processada por litro de solvente, maior será a viabilidade econômica e ambiental do processo (CARVAJAL et al., 2016). Uma menor quantidade de solvente no reator implica menor quantidade de energia necessária para seu aquecimento, bombeamento, destilação, bem como maior concentração dos produtos no licor, favorecendo a etapa subsequente de separação de produtos e solvente. Entretanto, uma quantidade muito reduzida do solvente pode prejudicar a separação das frações (ZHU et al., 2010; ZHAO et al., 2009).

O processo organossolve pode ser ainda catalisado ou não. O uso de catalisadores ou solventes ácidos favorece a reação de condensação da lignina, o que a torna menos reativa e com reduzido valor de mercado (ZHU et al., 2010). Entretanto, estudos utilizando uma mistura de ácido acético e ácido fórmico em meio aquoso mostraram que é possível obter as frações lignocelulósicas isoladas sem significativa degradação (ARSHANITSA et al., 2016).

Assim, o fracionamento organossolve envolvendo qualquer material lignocelulósico consiste em um cozimento da biomassa em solvente orgânico, etanol aquoso a elevadas temperaturas, com a poliose sendo hidrolisada, a lignina dissolvida no licor e a celulose purificada obtendo uma polpa (ZHAO et al., 2009).

Atualmente as ligninas de processos mais estabelecidos, como Kraft, já vêm sendo comercializadas na forma de adesivos, agentes de flotação, condicionadores de solos, dispersantes, entre outros. O grande problema destas ligninas é que apresentam compostos de enxofre em suas estruturas, reduzindo seu desempenho e dificultando a síntese de subprodutos (WILD et al., 2015).

Dessa forma, hoje se busca a produção de ligninas isentas de enxofre e o processo Organossolve atende a esse requerimento ao obter um produto com elevado grau de pureza, livre de enxofre, de peso molecular mais baixo e mais reativa devido à presença dos grupos hidroxilas livres (SANTOS et al., 2013).

Assim, os processos de polpação organossolve têm recebido uma atenção significativa nos últimos anos, sendo estudados como uma alternativa aos processos químicos convencionais de obtenção de polpa celulósica. Portanto, dentre os processos de polpação, o método organossolve é considerado o ambientalmente mais adequado para o fracionamento dos componentes lignocelulósicos por usar solventes orgânicos (RUZENE, 2005).

2.1.2 Branqueamento da Lignina

A lignina é quase translúcida quando está presente nas plantas, mas as ligninas técnicas possuem uma cor marrom. Segundo Wang et al. (2016) vários grupos cromóforos são os principais responsáveis pela cor característica da lignina, sendo que esses cromóforos são gerados e introduzidos durante o processo de extração.

As cores dos protetores solares com lignina geralmente variam de marrom a preto, o que impede o seu uso em formulações fotoprotetoras brancas de uso diário mais comumente comercializadas. Sendo assim, a modificação da cor da lignina pode abrir caminho para a indústria de cosméticos e cuidados com a pele. Porém, ao tentar incorporar lignina incolor em aplicações de cuidados com a pele, sua eficácia pode ser reduzida ou perdida durante o processo de retirada da sua cor (ESPINOZA-A et al., 2022).

Para diminuir a cor escura das ligninas e ampliar as possibilidades de suas aplicações em protetores solares, diferentes tratamentos são descritos. Um exemplo é a reorganização dos cromóforos presentes na lignina para clarear a sua cor. Essa reorganização dos cromóforos pode ser realizada transformando a lignina em nano esferas coloidais. Qian et al. (2014) relataram a mudança da cor da lignina de marrom escuro para amarelo claro por meio da reorganização de seus cromóforos.

O fracionamento de lignina em solventes como misturas de metanol e água é uma maneira fácil e econômica que permite uma eliminação seletiva de cromóforos, obtendo lignina de cor mais clara (ZHANG et al., 2019).

A aplicação de métodos físicos como secagem, moagem e peneiramento também tem mostrado resultados promissores na descoloração da lignina sem bloquear os cromóforos. Zhang et al. (2018) aplicaram vários métodos de secagem para lignina kraft de eucalipto e verificaram que a secagem por pulverização e liofilização gera lignina na forma de um pó mais fino em comparação com outros métodos de secagem. Com base na aparência visual, a lignina de secagem por pulverização e liofilização mostrou diferenças em sua cor, mas não em sua estrutura química.

A irradiação com luz ultravioleta (UV) é outro tratamento físico para a redução da cor da lignina. Uma longa exposição de lignina sob UV tem como resultado uma lignina altamente iluminada/brilhante. A irradiação ultravioleta produz a transformação de hidroxilas fenólicas em radicais fenoxil que formam estruturas quinonas, e essas estruturas quinonas são convertidas em estruturas alifáticas incolores por foto-oxidação (WANG et al., 2020).

Embora as metodologias mencionadas sejam relativamente eficazes, a restrição ou eliminação do cromóforo da lignina requer etapas que consomem muito

tempo. Isso leva à questão de saber se existem outras maneiras de modificar a cor da lignina não relacionadas à exclusão de seus cromóforos (ESPINOZA-A et al., 2022).

A cor da lignina pode ser afetada pela extração, purificação e processos de secagem. Sob essa premissa, Zhang et al. (2020) mencionaram que se a cor da lignina fosse levada em consideração desde os primeiros processos de separação, tratamentos subsequentes de redução de cor seriam menos necessários.

As informações relatadas por diferentes pesquisadores sobre a redução da cor da lignina têm mostrado resultados promissores. Diferentes metodologias para reduzir a cor característica de ligninas técnicas têm sido exploradas. Em alguns casos, mais de um procedimento para reduzir a cor pode ser aplicado para garantir o melhor resultado. No entanto, o procedimento de alteração da cor da lignina pode causar a degradação ou destruição de suas estruturas aromáticas de forma que não possibilite uma posterior aplicação em produtos para cuidados com a pele (ESPINOZA-A et al., 2022).

2.2 NANOTECNOLOGIA E A LIGNINA

A lignina é obtida em larga escala como subproduto, principalmente das indústrias de base florestal. Em contrapartida, as indústrias buscam maior eficiência, maior lucro e melhoria de imagem ao utilizar de novas formas seus subprodutos ao aliar novas tecnologias, como a nanotecnologia.

A nanotecnologia permite aos diferentes materiais o uso de aspectos físicos, químicos ou biológicos. A aplicação de nanopartículas é especialmente importante para a inovação da indústria, se considerar a gama de campos contemplados até agora: medicina, cosméticos, produtos químicos e industriais (POPA et al., 2011).

Um material nano é definido como um material com uma ou mais dimensões externas em nano escala, ou seja, nano estruturado. Materiais que contenham as três dimensões em escala nanométrica são classificados como nanopartículas (CHAUDHRY et al., 2010).

As nanopartículas podem ser formadas a partir de vários materiais e possuir inúmeras propriedades diferenciadas e melhoradas dos materiais em sua dimensão comum, podendo gerar materiais com ampla gama de aplicações (PHILIP, 2008). Alguns estudos afirmam que nanopartículas também apresentam efeitos mais

notáveis quanto à dispersão em água quando comparados aos mesmos materiais em escala macro devido principalmente ao aumento considerável em sua área superficial (TANJUNG et al., 2014; YANG et al., 2015). Estas mudanças acreditam-se ocorrer de maneira superficial, sem alterações em suas respectivas estruturas químicas contribuindo para obtenção de materiais mais versáteis e benéficos (PAN et al., 2006).

No entanto, os métodos pelos quais são obtidas essas nanopartículas devem ser considerados. É necessária a busca por metodologias que não sejam agressivas ao meio ambiente, que não modifiquem a natureza dessa biomassa, impedindo ou alterando a sua biodegradabilidade e outras propriedades, e que visem obter novos produtos (YANG et al., 2015).

A nanotecnologia tem impactado na competitividade de vários setores da economia, como por exemplo, na indústria de eletroeletrônicos, comunicações, medicina e saúde, higiene, perfumaria e cosméticos, petróleo, gás natural e petroquímica, química, siderurgia e materiais, biocombustíveis, plásticos, meio ambiente, agroindústrias e aeronáutica (ABDI, 2010).

A lignina, por possuir uma estrutura química única e propriedades de interesse industrial, apresenta potencial na produção de produtos de alto valor agregado (BEISL et al., 2017). Ainda, segundo Beisl et al., (2017), além da complexa estrutura química, em muitos casos, as diferentes tecnologias aplicadas na obtenção de nanopartículas de lignina podem aumentar ainda mais a complexidade com redução de homogeneidade, acrescentando desafios adicionais para a valorização da lignina.

A principal vantagem de se obter nanopartículas de lignina é o considerável aumento de sua área superficial e conseqüentemente sua maior dispersão em meio aquoso, pois sabe-se que a lignina *in natura* é insolúvel em água nas condições padrões, devido às interações que estas fazem entre si favorecendo a aglomeração e conseqüentemente a não dissolução (LU et al., 2012). Outra vantagem destacada para as nanopartículas de lignina listadas na literatura é a necessidade de menor massa necessária para aplicação em materiais, o que favorece o menor consumo de reagentes, otimizando assim os processos de obtenção de novos materiais de fontes renováveis (GRAÇA et al., 2012).

Quando misturadas com vários polímeros, as nanopartículas podem também interagir intimamente com a matriz de polímero quando comparadas às partículas correspondentes de tamanho normal. Ao serem uniformemente distribuídas, essas

nanopartículas aumentam o desempenho mecânico, a estabilidade térmica e as propriedades de barreira dos compósitos resultantes (NAIR et al., 2014).

Comparada à lignina bruta, estudos apontam que nanopartículas de lignina combinadas com outros polímeros melhoram a resistência à tração, flexão e impacto (GUPTA et al., 2015; KAI et al., 2015).

Outros estudos demonstram que as nanopartículas de lignina, quando utilizadas no preparo de compósitos poliméricos, apresentaram características interessantes como a estabilidade térmica aprimorada, o aumento da absorção de radiação ultravioleta e elevada capacidade antioxidante em comparação com as matrizes poliméricas puras. Estas propriedades podem ser relacionadas ao aumento da razão área/volume das partículas e conseqüentemente ao aumento de seus grupos funcionais (KAI et al., 2016).

Portanto, a preparação de nanopartículas de lignina pode fornecer uma nova abordagem para uma aplicação de alto valor agregado. Algumas das possíveis aplicações destas nanopartículas são na área de fármacos, cosméticos, antibacteriana, propriedades antioxidantes, anticancerígenas, antibióticas e reforço de polímeros (QIAN et al., 2014; GILCA et al., 2013; LU et al., 2012; YANG et al., 2015).

2.2.1 Processo mecânico de obtenção de nanopartículas de lignina

Como destacado anteriormente, as nanopartículas de lignina apresentam diferentes características quanto à lignina em escala macro. Estas propriedades são dependentes do tipo de lignina e do método de obtenção utilizado. Na obtenção de nanopartículas diversas metodologias podem ser empregadas, como a precipitação ácida, processos mecânicos, químicos-mecânicos e modificações químicas.

No entanto, sabe-se que a necessidade de alternativas ambientalmente sustentáveis favorece a utilização de processos menos poluentes, ou não tóxicos, com menor consumo de reagentes e que favoreça a síntese seguindo os princípios da química verde. Métodos mecânicos são empregados com esse intuito, como demonstrado no estudo de Nair et al. (2014) em que obtiveram nanopartículas de lignina Kraft em uma ampla distribuição de tamanhos utilizando o método de cisalhamento intenso, no qual foram obtidas nanopartículas de menos de 100 nm.

Os tratamentos mecânicos, com técnicas de moagem seca e úmida, são amplamente utilizados para reduzir o tamanho das partículas até a escala nano, mostrando-se bastante eficazes para obtenção de partículas estáveis e com diâmetros médios inferiores a 100 nm (MULLER; PETTERS, 1998). Também por processo mecânico Gonzalez et al. (2017) obtiveram nanopartículas de lignina Kraft com tamanhos médios de 10 a 50 nm utilizando a variável do tempo e mantendo constante a potência de 130W em um ultra-som.

No entanto, a desvantagem do processo de moagem está na não uniformidade no tamanho das partículas, ampla distribuição de tamanho de partícula, embora ainda seja um processo rápido para produção de nanopartículas (MALCOLMSON; EMBLETON, 1998).

2.3 A FOTOPROTEÇÃO E A LIGNINA

2.3.1 Fotoprotetores

Os fotoprotetores são preparações cosméticas para uso tópico sobre a pele, que atenuam os efeitos danosos da exposição às Radiações Ultravioletas (R-UV), agindo de maneira preventiva no desencadeamento de disfunções estéticas como rugas, que são características do fotoenvelhecimento. Uma vez que o Brasil está geograficamente situado em uma zona de alta incidência de R-UV, seu uso correto e regular é considerado uma medida eficiente e de baixo custo para prevenção do câncer de pele, inclusive dos melanomas (CABRAL et al., 2011).

A formulação de um protetor solar depende de vários fatores que influenciam a obtenção de um produto ideal (MILES; GUTERRES, 2002). Para tal, na avaliação das formulações dos protetores solares é importante considerar o fator de proteção solar (FPS), efeitos adversos, foto estabilidade e absorção percutânea dos agentes dos filtros solares (VARVARESOU, 2006).

Os filtros solares podem ser classificados em dois grandes grupos de acordo com seus ingredientes ativos: filtros solares orgânicos ou químicos e filtros solares inorgânicos ou físicos (SAMPAIO; RIVITTE, 2018). Os filtros físicos são compostos inorgânicos que protegem da radiação UV por reflexão ou absorção, sendo compostos principalmente pelo óxido de zinco e dióxido de titânio. Os filtros químicos são

formados por moléculas orgânicas e atuam absorvendo a radiação UV e emitindo-a geralmente na região do infravermelho, ou seja, transformando-a em radiações com energias menores e inofensivas ao ser humano (FLOR et al., 2007; SAMPAIO; RIVITTE, 2018).

Além da divisão por grupos, os filtros solares podem ser classificados, de acordo com a faixa de absorção, em filtros UVA e/ou UVB. Os agentes orgânicos são divididos em filtros UVA, em filtros UVB, e em filtros de amplo espectro, que protegem contra os UVA e UVB (BALOGH et al., 2011). Atualmente, as formulações contêm diferentes tipos de filtros, visando aumentar o espectro de absorção (ROSEN, 2003).

A ampliação das pesquisas para desenvolvimento de novos filtros solares tem por objetivo oferecer preparações com maior eficácia, ou seja, produtos com maior eficiência de proteção, maior estabilidade química e mais acessíveis à população (ARAÚJO; SOUZA, 2008; MOTA et al., 2008).

O mercado cosmético, no qual ocorre desenvolvimento de produtos com o maior número de componentes de origem natural, especialmente os de origem vegetal, cresce largamente. A incorporação de ativos naturais em produtos cosméticos tem sido uma prática corrente, pois há grande interesse tanto do mercado nacional quanto do internacional, principalmente se existirem estudos científicos comprovando a segurança, eficácia e comprometimento com o desenvolvimento sustentável (FERRARI et al., 2007).

Já existe a incorporação de extratos vegetais nas formulações cosméticas, sobretudo nas que são foto protetoras, devido ao complexo de substâncias antioxidantes (MANSUR, 2011). Os antioxidantes têm como objetivo a diminuição dos radicais livres e são muitas vezes incorporados nos protetores solares, como adjuvantes, podendo atenuar os danos celulares provocados pelas radiações solares e diminuir os sinais de envelhecimento da pele. Entre os mais comuns, adicionados às formulações fotoprotetoras, destacam-se a vitamina C e E, betacaroteno (β -Caroteno) e os agentes inflamatórios (isoflavonas e polifenóis) (BALOGH et al., 2011; GILABERTE; GONZÁLEZ, 2010; PURIM; LEITE, 2010).

Além disso, algumas características são exigidas para que os protetores solares sejam comercializados. Além de química, fotoquímica e termicamente inertes os protetores devem apresentar características como ser atóxico, não ser sensibilizante, irritante ou mutagênico, não ser volátil, possuir características solúveis

apropriadas, não ser absorvido pela pele, não apresentar alteração de sua cor, não manchar a pele e vestimentas, ser incolor, ser compatível com a formulação e material de acondicionamento e ser estável no produto final (FLOR et al., 2007).

Para disponibilizar um filtro solar ao mercado, ainda é necessário que este seja incorporado a um veículo, sendo necessária a presença de dois componentes básicos: os ingredientes ativos (filtros orgânicos e/ou inorgânicos) e os veículos. Diversos são os veículos possíveis a serem utilizados no preparo de protetores solares, envolvendo desde simples soluções até estruturas mais complexas como emulsões. Segundo Flor et al. (2007), os principais veículos empregados em preparações fotoprotetoras podem ser:

- Loções hidro-alcoólicas: compostas principalmente de água e álcool, fáceis de espalhar na pele e evaporam rapidamente, porém com baixos níveis de proteção obtidos, além do efeito deletério do álcool etílico sobre a pele;
- Cremes e loções emulsionadas: considerado o melhor veículo para os filtros solares, pois podem carregar em sua estrutura tanto filtros hidrossolúveis quanto lipossolúveis, fato positivo do ponto de vista da proteção. Podem ser do tipo O/A (óleo em água) ou A/O (água em óleo), sendo que as emulsões A/O são as mais adequadas para a proteção da pele, porém apresentam elevado caráter graxo ou gorduroso, enquanto as emulsões O/A constituem os sistemas mais empregados e garantem adequada proteção com um sensorial mais confortável ao usuário;
- Géis: São os veículos obtidos através de um espessante hidrofílico. Independentemente da origem do espessante, sejam eles naturais (gomas, alginatos) ou sintéticos (polímeros e copolímeros de acrilamida), os géis geralmente não oferecem os mesmos níveis de proteção que as emulsões. Além disso, para manter a transparência característica deste grupo de preparações existe a necessidade de os filtros solares serem hidrossolúveis. Como somente se conseguem altos níveis de proteção através da mistura de filtros e sendo estes, em sua grande maioria, lipossolúveis, a obtenção de géis transparentes é uma tarefa técnica extremamente delicada e pode envolver a inclusão de solventes nem sempre desejados, como é o caso do álcool etílico.

Importante ressaltar que as mesmas concentrações de filtro solar incorporadas a diferentes tipos de veículos oferecerão diferentes FPS. O conhecimento das

estruturas e das possíveis interações com os diferentes veículos ou matérias-primas propostas para estes veículos é de fundamental importância para o sucesso dos resultados (FLOR et al., 2007).

2.3.2 Fotoprotetores com nanotecnologia

Em se tratando, especificamente, de partículas carregadas com filtros solares, observa-se a indicação de sistemas nano estruturados na faixa de 100 nm a 1000 nm, para que haja menor risco de permeação cutânea (JAIN; JAIN, 2010). As nanopartículas poliméricas constituem um potencial sistema de liberação de ativos, preparadas a partir de polímeros naturais ou sintéticos, biodegradáveis ou não, sendo o produto da biodegradação biocompatível, toxicologicamente seguro e eliminado pelas vias metabólicas normais (NASCIMENTO, 2011).

Em relação à aplicação da nanotecnologia nas formulações dos protetores solares, existem duas estratégias distintas: i) a micro e a nano encapsulação dos filtros UV orgânicos, que atuam como um dispositivo que controla a liberação e distribuição na pele e ainda bloqueiam a radiação UV e ii) a incorporação de filtros nanométricos dentro das formulações (DETONI et al., 2011).

Ainda segundo Detoni et al. (2011), a nano encapsulação dos filtros UV orgânicos tradicionais melhora a retenção na pele, a foto estabilidade e aumenta o bloqueio UV por parte das moléculas livres. A diminuição da penetração dos filtros orgânicos é promovida pela nano encapsulação e como resultado ocorre a formação de um filme na superfície da pele.

O termo nanopartícula inclui as nanocápsulas, nanoesferas e as nanoemulsões, que diferem entre si pela sua composição e organização estrutural. Estas são largamente utilizadas no aumento da proteção e na elevação do FPS, através da reflexão, espalhamento e absorção da radiação UV (DETONI et al., 2011).

Em relação à segunda estratégia, para aumentar a eficácia das formulações fotoprotetoras podem ser utilizados filtros nanométricos. Estes, são partículas capazes de espalhar, refletir e/ou absorver a radiação solar e, consistem em diferentes materiais que podem ser orgânicos e inorgânicos. A utilização de filtros nanométricos nos protetores solares permite aumentar o FPS, oferece amplo espectro de proteção UV e baixo potencial de causar irritação (DETONI et al., 2011).

Através da análise destas abordagens tecnológicas, é possível evidenciar o importante papel atribuído à nanotecnologia ao superar inconvenientes associados aos protetores solares, através do melhoramento da foto estabilidade, retenção cutânea, fator de proteção solar (FPS) e espectro de proteção (DETONI et al., 2011).

Por isso, a Comunidade Científica continua à procura do fotoprotetor ideal, através da pesquisa de novos materiais ou partículas ou ainda, utilizando novas tecnologias, como a nanotecnologia, que conduzam à obtenção de graus de fotoproteção superiores, mais seguros e eficazes, face à radiação solar.

2.3.3 Fotoprotetores com lignina

A lignina pertence a uma classe de polímeros altamente fenólicos que possuem uma biomassa rica em anéis aromáticos na natureza, devido à sua unidade de fenilpropano básico (TAN et al., 2009). É um polímero que além de ser um bloqueador solar natural de amplo espectro, apresenta uma capacidade de eliminar radicais livres de grupos fenólicos, com excelente propriedade antioxidante (DIZHBITE et al., 2004).

A lignina é o componente que possui capacidade de absorver energia UV e visível, com uma faixa de absorção de 280 nm até 400 nm, que corresponde à região do visível. A lignina ainda apresenta grupos funcionais fenólicos, cetonas e outros cromóforos, que absorvem os comprimentos de onda ultravioleta, sendo então, um bloqueador solar natural (QIAN et al., 2017). Embora a lignina, seja um agente de absorção natural da luz ultravioleta, e apesar de apresentar um efeito sinérgico quando associado a protetores solares, sua cor escura é desfavorável e dificulta suas aplicações (LEE et al., 2019). Além disso, a lignina também possui atividade antioxidante que eleva o tempo útil de uso do filtro, visto que, fornece proteção contra os radicais livres (TREVISAN, 2019).

O dióxido de titânio (TiO_2) é um protetor solar físico poderoso, mas sua forma cristalina reage à luz solar e produz radicais livres que podem danificar a pele. Para extinguir esta atividade fotocatalítica, cobrem-se as partículas de TiO_2 com sílica, alumina, preservando suas propriedades de bloqueadores solares. Um novo estudo introduz como alternativa mais sustentável o encapsulamento de partículas de TiO_2 com a lignina, protegendo desta forma, o protetor solar à base de titânio (MORSELLA et al., 2016).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

O material utilizado neste trabalho foi fornecido pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa Florestas) e consistiu em cavacos de *Eucalyptus grandis*, procedentes de árvores com cinco anos de idade, oriundas de plantios no interior do estado de São Paulo.

A este material foram aplicadas três diferentes metodologias, a fim de se obter três diferentes tipos de ligninas, sendo elas a Klason, Kraft e Organossolve.

As ligninas Klason e Kraft, utilizadas neste trabalho, foram obtidas anteriormente, pela doutoranda durante seu mestrado (LOPES, 2018). Para a obtenção da lignina Klason foi seguida a Norma TAPPI 222 om-02 (2002), já para a lignina Kraft foi seguida a metodologia apresentada por Silva (2014). Toda a descrição detalhada e informações pertinentes a obtenção dessas ligninas podem ser consultadas na referida dissertação.

Já a lignina Organossolve, obtida exclusivamente durante o doutorado, seguiu a metodologia apresentada por Hernández (2007).

O creme empregado para a obtenção das formulações foi o Hydrafresh (manipulado em farmácia), com a seguinte composição e respectivas funções:

- Água: apresenta função solvente, permitindo que ingredientes e compostos fiquem aptos para entrar em contato direto com a pele de forma regular e continuada;
- Emulsificante: torna a mistura mais aerada, conferindo um sensorial mais cremoso e menos oleoso durante a aplicação;
- Óleo mineral: capacidade de reter a água de forma rápida e eficaz, nutrindo quando está em contato com a pele;
- Glicerina: possui propriedades hidratantes e protetoras a todos os tipos de pele;
- Lanolina: hidratante para a pele que evita a perda de água, além de dispersante comumente utilizado na formulação de produtos solares;

- Disodium EDTA: agente quelante que aumenta a estabilidade e durabilidade dos cosméticos, evitando mudanças de coloração e fragrância;
- Phenoxyethanol/Ethylhexylglyceri: conservante de amplo espectro eficaz contra bactérias, fungos e leveduras em ampla faixa de pH (4 a 10), indicado para produtos de pele e cabelo, maquiagem e fotoprotetores.

3.1.1 Obtenção da Lignina e Nanopartículas de Lignina Organossolve

Os cavacos utilizados foram transformados em polpa celulósica, através de cozimento, realizado no laboratório de Polpa e Papel da UFPR, em um digestor com controle eletrônico computadorizado de tempo e temperatura, dotado de quatro cápsulas individuais. Foi realizado o cozimento pelo método alcalino, ao utilizar licor etanol:água 1:1, 6 % de hidróxido de sódio, com tempo máximo de 2 horas e temperatura máxima de 160 °C. Ao final do cozimento, obteve-se a pasta de celulose que seguiu para uma peneira, possibilitando a coleta do licor negro (FIGURA 3).

FIGURA 3 – OBTENÇÃO DO LICOR NEGRO ORGANOSSOLVE. (A) CAVACOS SELECIONADOS; (B) DIGESTOR; (C) RECOLHIMENTO DO LICOR NEGRO; (D) LICOR NEGRO OBTIDO.



FONTE: A Autora (2023).

Do licor (pH 7,7) foi possível obter a lignina Organossolve, por acidificação lenta com ácido sulfúrico (H_2SO_4), diluído a uma concentração de 20% (v/v), até atingir o pH 2,0.

Essa acidificação foi realizada com o uso de eletrodo para acompanhamento da variação do pH, conforme acontecia o gotejamento lento da solução de ácido sulfúrico com o auxílio de uma bureta. A lignina precipitada foi então lavada com 1 litro de água destilada quente (60°C) e filtrada, utilizando um funil de Buchner com papel filtro.

A lignina obtida foi armazenada em placas de pétri e mantida em estufa a 103°C por 24 horas para secagem. Posteriormente, foi removida das placas de pétri e armazenada em recipientes de vidro (FIGURA 4).

FIGURA 4 – OBTENÇÃO DA LIGNINA ORGANOSSOLVE. (A) ACIDIFICAÇÃO DO LICOR NEGRO; (B) LAVAGEM E FILTRAGEM DA LIGNINA; (C) LIGNINA OBTIDA.



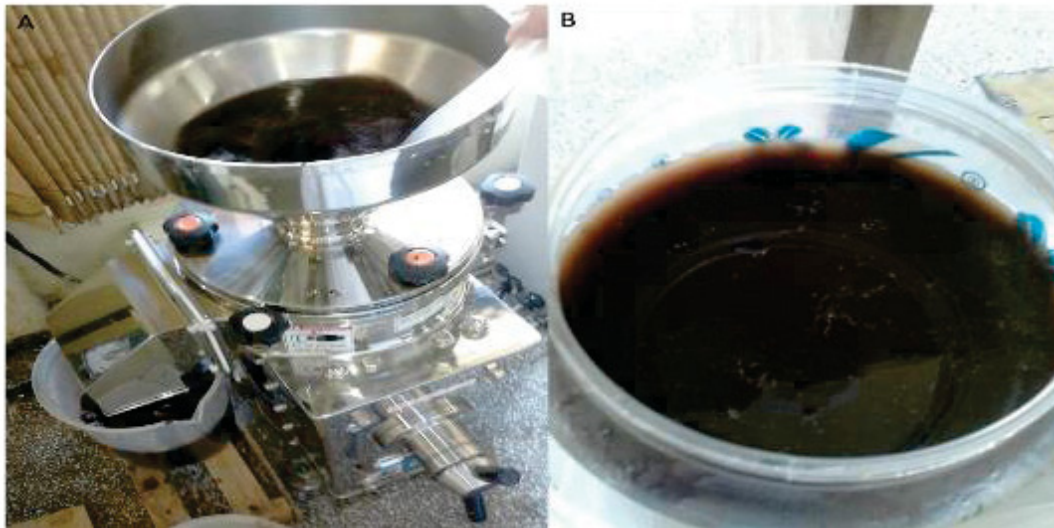
FONTE: A Autora (2023).

Assim como as ligninas Klason e Kraft, uma parte da lignina Organossolve obtida foi utilizada para realização de análises de caracterização e posterior branqueamento. Outra parte foi modificada mecanicamente, utilizando o moinho Microprocessador Super Masscolloider Masuko Sangyo, com o objetivo de obter as nanopartículas de lignina Organossolve (FIGURA 5).

As variáveis de controle utilizadas foram:

- Rotação de 1500 rpm;
- Distância entre discos de 0,1 mm;
- Número de passes igual a 2, 8 e 13;
- Consistência de 1%.

FIGURA 5 – OBTENÇÃO DA NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA ORGANOSSOLVE. (A) MOINHO EM USO; (B) NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA OBTIDAS.



FONTE: A Autora (2023).

Para atingir a consistência de 1%, determinou-se o teor de umidade da lignina para calcular a massa de lignina a ser utilizada a fim de preparar dois litros de material a ser passado pelo moinho.

3.2 BRANQUEAMENTO DA LIGNINA E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA

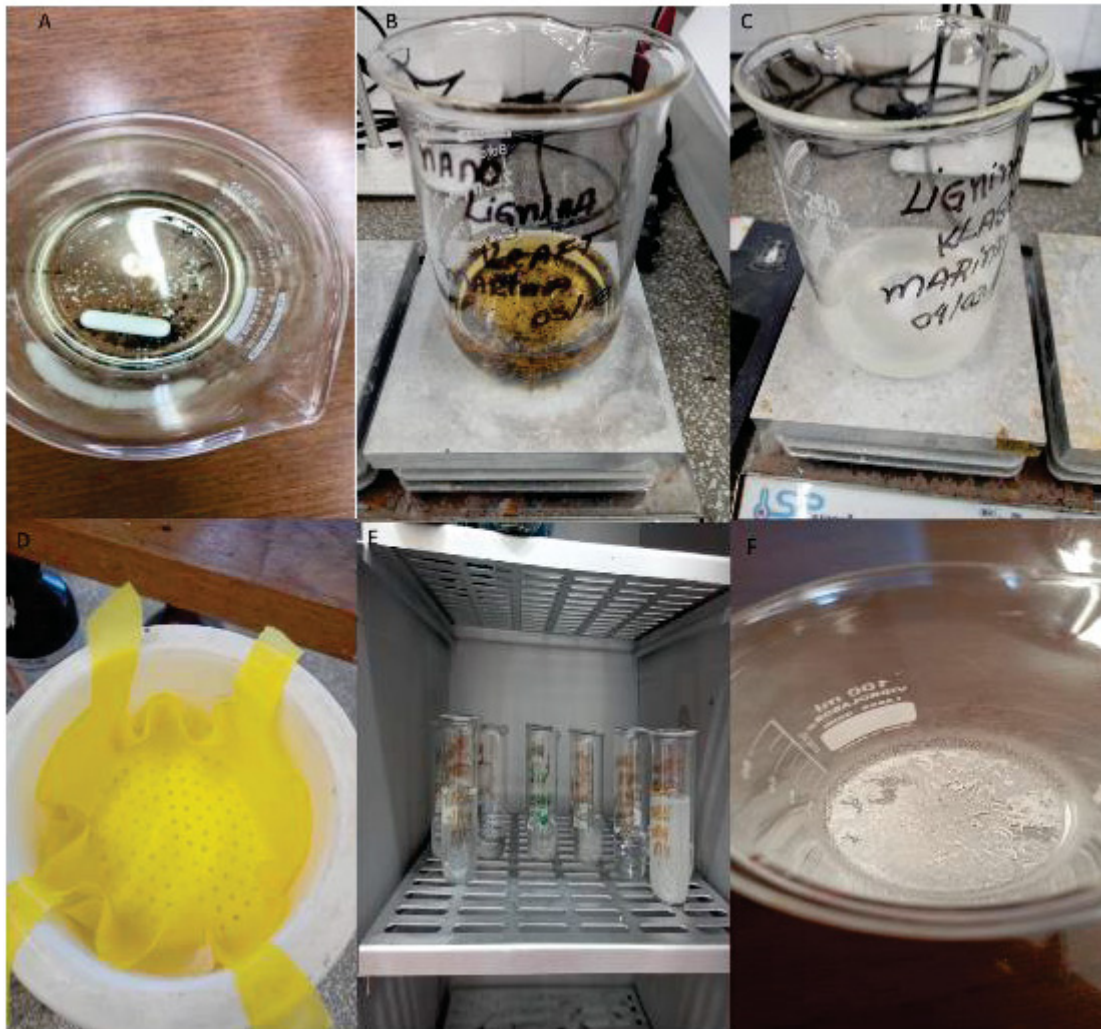
Ligninas apresentam o marrom como cor característica. Com o objetivo de aplicar as ligninas e nanopartículas de lignina Klason, Kraft e Organossolve em creme, foi feito o branqueamento destas, a fim de utilizar no preparo de formulações fotoprotetoras brancas, que em contato com a pele tornam-se incolores.

O branqueamento foi realizado em etapas (FIGURA 6), sendo elas:

- Pesagem e armazenagem de 0,5 gramas de lignina em béquer de vidro;
- Adição 50ml de hipoclorito (2%);
- Repouso da solução por 1 hora;
- Agitação (500 rpm) e temperatura (75°C) da solução em chapa de aquecimento;
- Adição de pequenas quantidades de hipoclorito (2%), apenas para não ocorrer risco de o material secar e queimar, até atingir o branqueamento total (em torno de 3 horas);

- Lavagem e filtragem com água destilada em conjunto de funil de Buchner com filtro;
- Armazenamento em béquer e secagem das amostras em estufa a 40°C.

FIGURA 6 – OBTENÇÃO DAS LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA BRANQUEADAS. (A) LIGNINA ADICIONADA AO HIPOCLORITO EM REPOUSO; (B) INÍCIO DA AGITAÇÃO E AQUECIMENTO DA SOLUÇÃO; (C) BRANQUEAMENTO ATINGIDO; (D) LAVAGEM E FILTRAGEM; (E) SECAGEM EM ESTUFA; (F) LIGNINA BRANQUEADA APÓS SECAGEM.



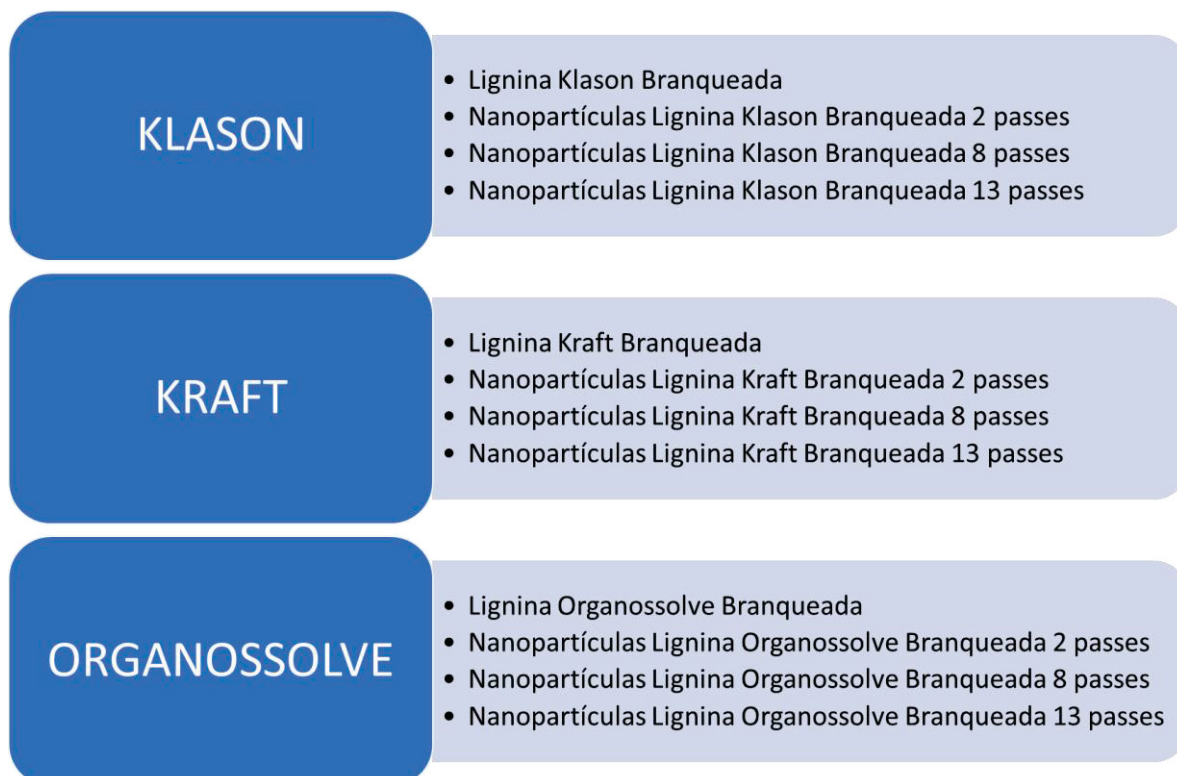
FONTE: A Autora (2023).

Todas as amostras branqueadas após a secagem foram mantidas nos respectivos béqueres para a etapa seguinte de adição ao creme, de modo a evitar uma possível perda de material na transferência entre recipientes.

Esta decisão de manter o material branqueado nos béqueres foi devido ao baixo volume de material branqueado obtido de cada tipo de lignina e nanopartículas de lignina.

Ao todo foram obtidos 12 diferentes tipos de ligninas e nanopartículas de lignina branqueadas, conforme o esquema a seguir (FIGURA 7):

FIGURA 7 – LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA BRANQUEADAS.



3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Em relação à caracterização das ligninas e nanopartículas de lignina, as técnicas utilizadas foram: microscopia eletrônica de varredura (MEV) juntamente da análise química elementar (EDS) e espectroscopia de infravermelho médio (FTIR) (FIGURA 8).

Estas análises fornecem dados sobre a composição e reações químicas da lignina e nanopartículas de lignina não branqueadas e branqueadas, morfologia, estrutura e dimensões.

FIGURA 8 – EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NAS CARACTERIZAÇÕES. (A) MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA; (B) ESPECTROFOTÔMETRO BRUKER.



FONTE: A Autora (2023).

3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura e Análise química elementar

Foi utilizado o Microscópio de Varredura FEI Quanta 450 FEG, com resolução de 1 nm, pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR. Este equipamento realizou também a análise química elementar por EDS, ao varrer toda a amostra, com resolução de 131 eV e detector Apollo X SDD. As amostras para esta análise foram preparadas pela deposição de uma pequena gota das ligninas e nanopartículas de lignina sobre uma fita de cobre dupla face aderida ao porta amostras. Após a secagem desta gota a amostra estava pronta para a análise.

3.3.2 Espectroscopia de infravermelho médio

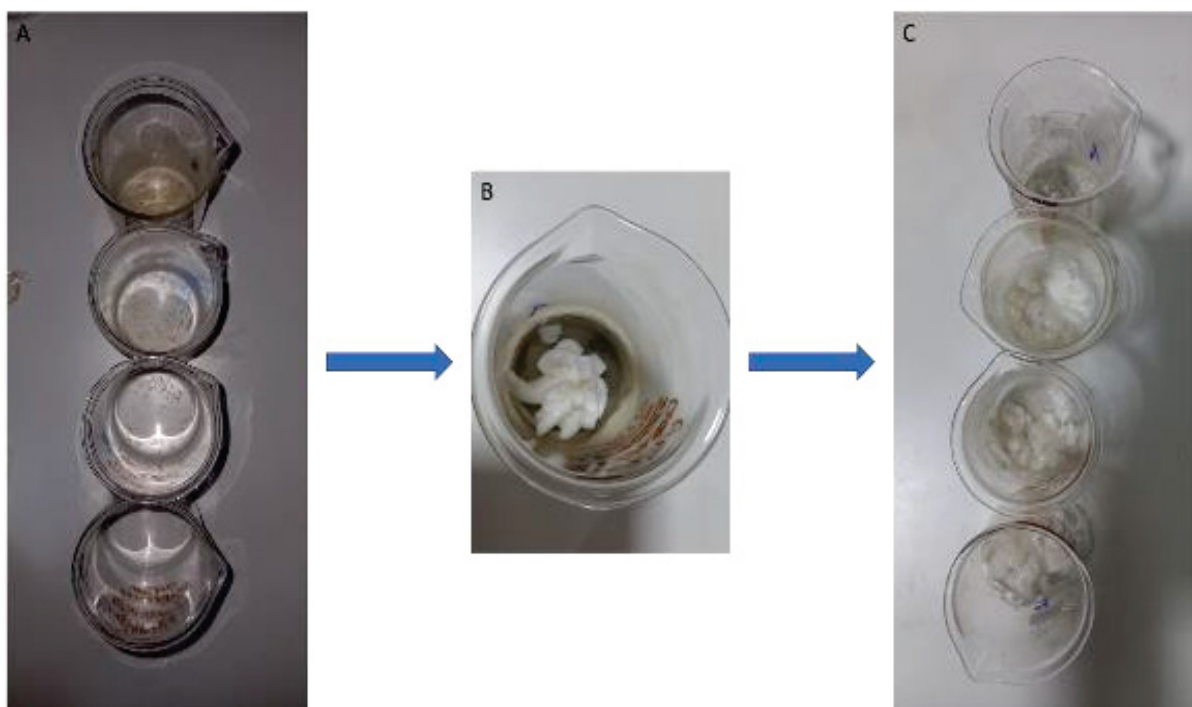
Esta análise foi realizada pelo Laboratório Multiusuário de Espectrometria no Infravermelho (LaMIV), localizado no Departamento de Química da UFPR. Foram obtidos espectros entre a região espectral de 1000 a 4000 cm^{-1} . O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro Bruker (modelo Vertex 70) com 64 varreduras (scans) e resolução de 2 cm^{-1} , onde a leitura do material foi realizada de forma direta no equipamento. Para a realização desta análise as amostras (ligninas e nanopartículas de lignina) estavam secas e se apresentaram no aspecto de pó para que não houvesse interferência da água.

3.4 ADIÇÃO DAS LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA AO CREME

Todas as ligninas e nanopartículas de lignina obtidas foram misturadas ao creme base Hydrafresh, manipulado em farmácia. Este creme base não possui corantes ou fragrâncias, sendo indicado para ser utilizado na hidratação facial e corporal.

A cada lignina e nanopartícula de lignina branqueada obtida (Klason, Kraft e Organossolve) foram adicionados 10 gramas do creme base, para que posteriormente fossem realizados os testes (FIGURA 9). Para a incorporação foi utilizado um bastão de vidro e a mistura foi realizada manualmente até a percepção de que os materiais estavam realmente misturados.

FIGURA 9 – ADIÇÃO DO CREME BASE ÀS LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA BRANQUEADAS. (A) LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA BRANQUEADAS E SECAS; (B) ADIÇÃO DO CREME BASE; (C) CREME BASE MISTURADO ÀS LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA BRANQUEADAS.



FONTE: A autora (2023).

3.5 ANÁLISES E AVALIAÇÕES DAS FORMULAÇÕES FOTOPROTETORAS

Após a adição do creme base a cada lignina e nanopartícula de lignina branqueada obtida foram realizadas análises e avaliações a fim de determinar as propriedades das formulações.

Os estudos de estabilidade têm por objetivo avaliar a capacidade de um produto manter as características organolépticas, físico-químicas, microbiológicas e de segurança e eficácia. Assim, o estudo da estabilidade deve ser visto como um requisito necessário para a garantia da qualidade do produto e não somente como uma exigência do Órgão Regulamentador.

No Brasil é de responsabilidade da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Anvisa/MS, regulamentar, fiscalizar e controlar a produção e a comercialização de produtos cosméticos, para propiciar produtos seguros e com qualidade no mercado, contribuindo assim, para a proteção da saúde da população.

Portanto, as análises e avaliações das formulações obtidas neste trabalho foram realizadas com base no Guia de Estabilidade de Cosméticos da Anvisa (2004), sendo elas:

3.5.1 Avaliação dos Caracteres Organolépticos das Formulações Fotoprotetoras

Constitui no exame visual que funciona como um sinalizador da homogeneidade da preparação ao avaliar o aspecto, o odor e a cor, que ao sofrerem alterações podem indicar uma mudança na composição da formulação. Desta forma, as características organolépticas constituem um indicativo da qualidade de uma preparação, podendo detectar possíveis alterações de uma maneira simples.

Seguindo os parâmetros do Guia de Estabilidade de Cosméticos da Anvisa (2004), as amostras de formulações fotoprotetoras foram visualmente avaliadas logo após o preparo e ao longo de 30 dias, conforme descrição a seguir:

3.5.1.1 Aspecto

As amostras foram analisadas em relação ao padrão, com o objetivo de avaliar as características macroscópicas para verificação de sinais de instabilidade. A não ocorrência de separação de fases, de precipitação, de turvação, indica estabilidade.

As amostras foram classificadas em: normal (sem alteração), separado, precipitado ou turvo.

3.5.1.2 Odor

O odor das amostras foi comparado ao creme padrão, diretamente através do olfato, sendo classificadas em: normal (sem alteração), levemente modificada, modificada ou intensamente modificada.

3.5.1.3 Cor

A cor das amostras foi avaliada pela comparação visual, sob condições de luz branca natural, ao comparar com a cor da amostra padrão, armazenada nas mesmas condições das amostras. As amostras foram classificadas em normal (sem alteração), levemente modificada, modificada ou intensamente modificada.

3.5.2 Determinação do pH das Formulações Fotoprotetoras

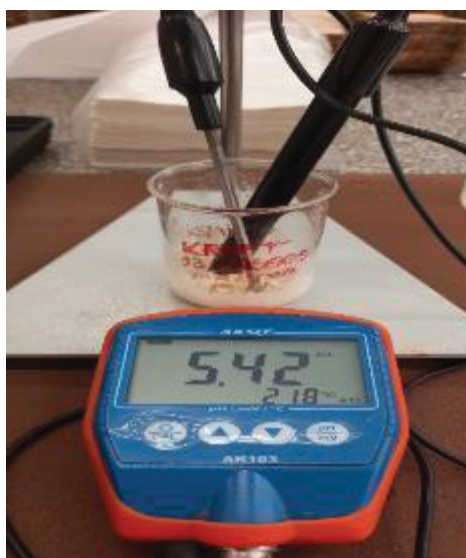
Conforme o Guia de Estabilidade de Cosméticos da Anvisa (2004), a determinação potenciométrica do pH é feita pela medida da diferença de potencial entre dois eletrodos adequados, imersos na solução em análise.

Em uma preparação para aplicação cutânea, a determinação do pH se constitui em um parâmetro importante, uma vez que deve apresentar valor de pH compatível à região do corpo em que será aplicado. O pH da superfície da pele é em torno de 4,5, o que contribui nos mecanismos de defesa. Esse valor pode variar de uma região a outra podendo chegar a 7,2. Assim, em aplicações tópicas é importante levar em conta as variações do pH da pele, pois pode interferir na boa tolerância dos produtos aplicados sobre esta (ANVISA, 2012).

Antes do início da análise, o aparelho marca AKSO, modelo AK 103 foi aferido com soluções-tampão pH 7,0 e pH 4,0 à temperatura ambiente ($21\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$).

O pH das amostras foi medido (FIGURA 10) nos dias 7, 14, 21 e 28 após o preparo das formulações fotoprotetoras. As amostras foram classificadas em pH aceitável (4,5 a 6,5), pH ácido (abaixo de 4,4), pH básico (acima de 6,6).

FIGURA 10 – DETERMINAÇÃO DO pH DAS FORMULAÇÕES.



FONTE: A autora (2023).

3.5.3 Teste de Centrifugação

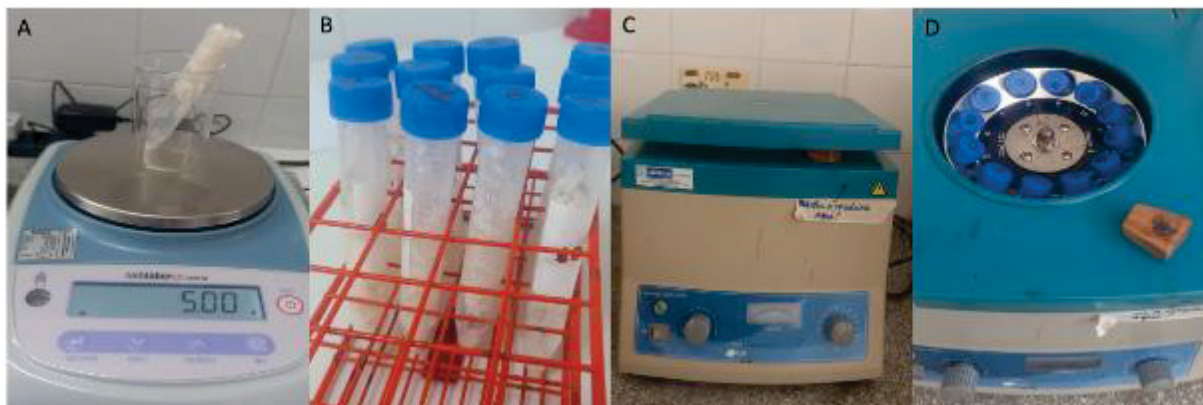
Este teste permite avaliar a homogeneidade das fases da formulação em determinado período de tempo, ao produzir estresse na amostra simulando um aumento na força de gravidade, aumentando a mobilidade das partículas e antecipando possíveis instabilidades.

Segundo o Guia de Estabilidade de Cosméticos da Anvisa (2004), este teste simula a vibração possível de ocorrer durante o transporte do produto, pois esta pode afetar a estabilidade das formulações, acarretando separação de fases, compactação de suspensões, alteração da viscosidade dentre outros. Outro fator agravante do efeito da vibração é a alteração da temperatura durante o transporte do produto, podendo ocasionar alterações organolépticas.

Em tubo de ensaio para centrífuga, cônico, graduado, de 10g de capacidade, foram pesados em balança analítica, 5g de cada formulação, os quais foram submetidos a rotações de 3000 rpm por 30 minutos, a temperatura ambiente (FIGURA 11).

Após a centrifugação, as amostras foram analisadas visualmente para qualquer sinal de instabilidade na formulação como a formação de precipitados, separação de fases, entre outras. Classificou-se as amostras em: (I) N - normal; (II) LS - levemente separado, levemente precipitado ou levemente turvo; (III) S - separado, precipitado ou turvo.

FIGURA 11 – TESTE DE CENTRIFUGAÇÃO DAS FORMULAÇÕES. (A) PESAGEM DAS FORMULAÇÕES; (B) AMOSTRAS NOS TUBOS DE ENSAIO ANTES DO TESTE; (C) CENTRÍFUGA LGI-DLC-802B; (D) TUBOS DE ENSAIO CONTENDO AS AMOSTRAS DEVIDAMENTE ACONDICIONADAS DENTRO DA CENTRÍFUGA.



FONTE: A autora (2023).

3.5.4 Determinação do FPS *in vitro*

Para o desenvolvimento de novas formulações, as metodologias *in vitro* são largamente utilizadas com o intuito de selecionar a que apresenta melhor desempenho. Isto pode ser feito de forma facilitada, com menor custo e apresentando resultados relevantes para a escolha das preparações a serem utilizadas nos estudos *in vivo*.

Os principais métodos empregam soluções diluídas dos produtos testados, que são levadas para leitura por espectrofotometria no UV. O método descrito por Mansur et al. (1986) é o mais difundido.

Neste método uma solução é preparada com solvente apropriado para a formulação de filtro solar a ser avaliada. A concentração desta solução é conhecida, para que seja possível avaliar por espectrofotometria no ultravioleta. Mede-se a absorbância em comprimentos de onda definidos e, com auxílio da fórmula matemática desenvolvida (Equação 1) e de valores empíricos para correção, torna-se possível relacionar os valores de absorbância obtidos com o FPS da amostra (MANSUR et al., 1986).

Equação 1:

$$FPS = FC \cdot \sum_{290}^{320} EE(\lambda) \cdot I(\lambda) \cdot abs(\lambda)$$

Em que FC é o fator de correção (igual a 10), EE_{λ} é o efeito eritematogênico da radiação de comprimento de onda λ é a intensidade da luz solar no comprimento de onda e Abs_{λ} é a absorvância da solução no comprimento de onda (definidos pela TABELA 1).

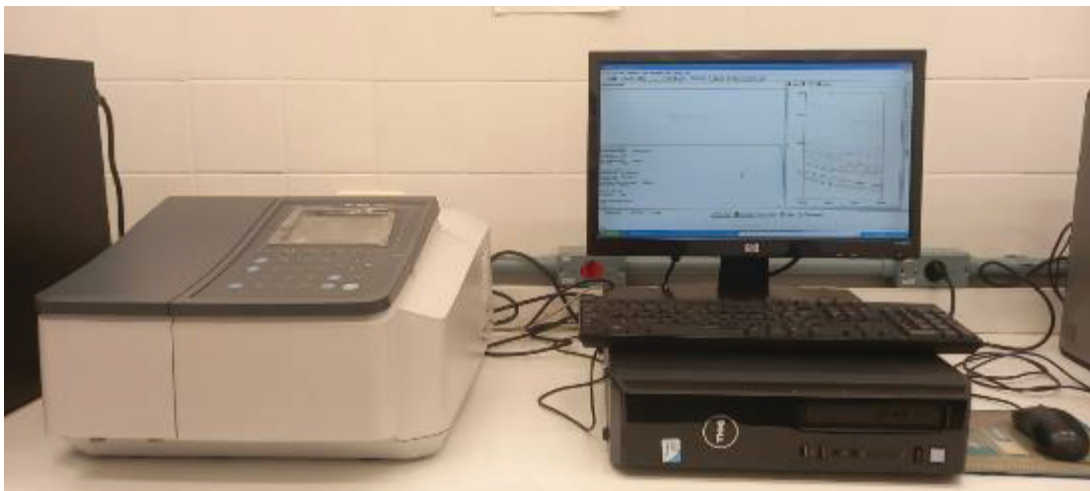
TABELA 1 - RELAÇÃO ENTRE O EFEITO ERITEMATOGÊNICO E A INTENSIDADE DA RADIAÇÃO EM CADA COMPRIMENTO DE ONDA (MANSUR et al., 1986).

Comprimento de onda (nm)	EE (λ) * I (λ)
290	0.0150
295	0.0817
300	0.2874
305	0.3278
310	0.1864
315	0.0839
320	0.0180

Esse teste também foi realizado de acordo com o proposto em Almeida et al. (2020). Portanto, em triplicata, diluiu-se cada formulação em etanol 70% (m/m), até se obter a concentração de 0,2 mg/mL.

Em seguida, realizou-se as leituras em espectrofotômetro (Shimadzu UV-1800), na faixa de comprimentos de onda (λ) de 290 a 320nm, em intervalos de 5 em 5nm (FIGURA 12).

FIGURA 12 – DETERMINAÇÃO DO FPS *IN VITRO*.



FONTE: A autora (2023).

Para calcular o FPS, aplicou-se os valores médios obtidos das leituras em triplicata na fórmula proposta por Mansur et al. (1986).

3.5.5 Análise Qualitativa das Formulações

Esse teste foi realizado de acordo com o proposto em Almeida et al. (2020), no qual analisou-se qualitativamente a capacidade de absorção das amostras a luz ultravioleta (UV) em Câmera Escura (Vilber Lourmat), nos comprimentos de onda de 254 e 365nm (FIGURA 13).

FIGURA 13 – CÂMERA ESCURA COM LUZ ULTRAVIOLETA.



FONTE: A autora (2023).

Portanto, este teste permite avaliar qualitativamente a presença de filtros químicos ou físicos, presentes nas formulações, capazes de refletir ou absorver a radiação UV nos comprimentos de onda de 254 e 365 nm.

Para tanto, espalhou-se em papel sulfite, com auxílio de espátula, finas camadas das amostras a serem analisadas e em seguida, sob a luz UV realizou-se a análise macroscópica. Para parâmetro de controle negativo de absorção, utilizou-se a glicerina (FIGURA 14).

FIGURA 14 – FOLHAS DE PAPEL SULFITE COM AS AMOSTRAS DAS FORMULAÇÕES PARA A ANÁLISE QUALITATIVA. (A) FORMULAÇÕES PREPARADAS COM LIGNINA E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KLASON BRANQUEADA; (B) FORMULAÇÕES PREPARADAS COM LIGNINA E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT BRANQUEADA; (C) FORMULAÇÕES PREPARADAS COM LIGNINA E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA ORGANOSSOLVE BRANQUEADA.



FONTE: A autora (2023).

3.5.6 Estabilidade

O teste de estabilidade foi realizado de acordo com as especificações descritas no Guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos (2004) para detecção de sinais de instabilidade a mudanças de temperaturas por um determinado intervalo de tempo.

Para o teste de estabilidade, as formulações (5 gramas de cada) foram submetidas a ciclos alternados de 24 horas de aquecimento e congelamento: Estufa (MOD. EL-MAX ODONTOBRÁS) ($45 \pm 2^\circ\text{C}$) e freezer (Brastemp) ($-5 \pm 2^\circ\text{C}$) por um período de 12 dias (Figura 15).

FIGURA 15 – TESTE DE ESTABILIDADE COM CICLOS DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO. (A) FORMULAÇÕES DE LIGNINA E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA BRANQUEADA EM ESTUFA; (B) FORMULAÇÕES DE LIGNINA E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA BRANQUEADA NO FREEZER.



FONTE: A autora (2023).

Tomou-se um padrão de cada amostra, no qual foi armazenado em temperatura ambiente sob o abrigo da luz.

O procedimento foi composto por 6 ciclos de temperaturas de armazenamento, nas seguintes condições:

- Temperatura: $5\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ – por 24 horas
- Temperatura: $45\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ – por 24 horas

Ao final, as amostras foram submetidas à verificação das características organolépticas (aspecto, odor e cor).

Conforme o Guia, temperaturas elevadas aceleram reações físico-químicas e químicas, ocasionando alterações em: atividade de componentes, viscosidade, aspecto, cor e odor do produto. Já as baixas temperaturas aceleram possíveis alterações físicas como turvação, precipitação, cristalização. Problemas gerados, em função de temperaturas elevadas, ou muito baixas, podem ser decorrentes também de não-conformidades no processo de fabricação, armazenamento ou transporte.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISES DAS LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA

As ligninas e nanopartículas de lignina não branqueadas Klason e Kraft, foram caracterizadas anteriormente no mestrado (LOPES, 2018), assim serão apresentados apenas os resultados principais para facilitar a comparação de todo material.

4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para observação e análise de características morfológicas. Os resultados estão separados de acordo com o processo de obtenção de cada tipo de lignina e nanopartícula de lignina.

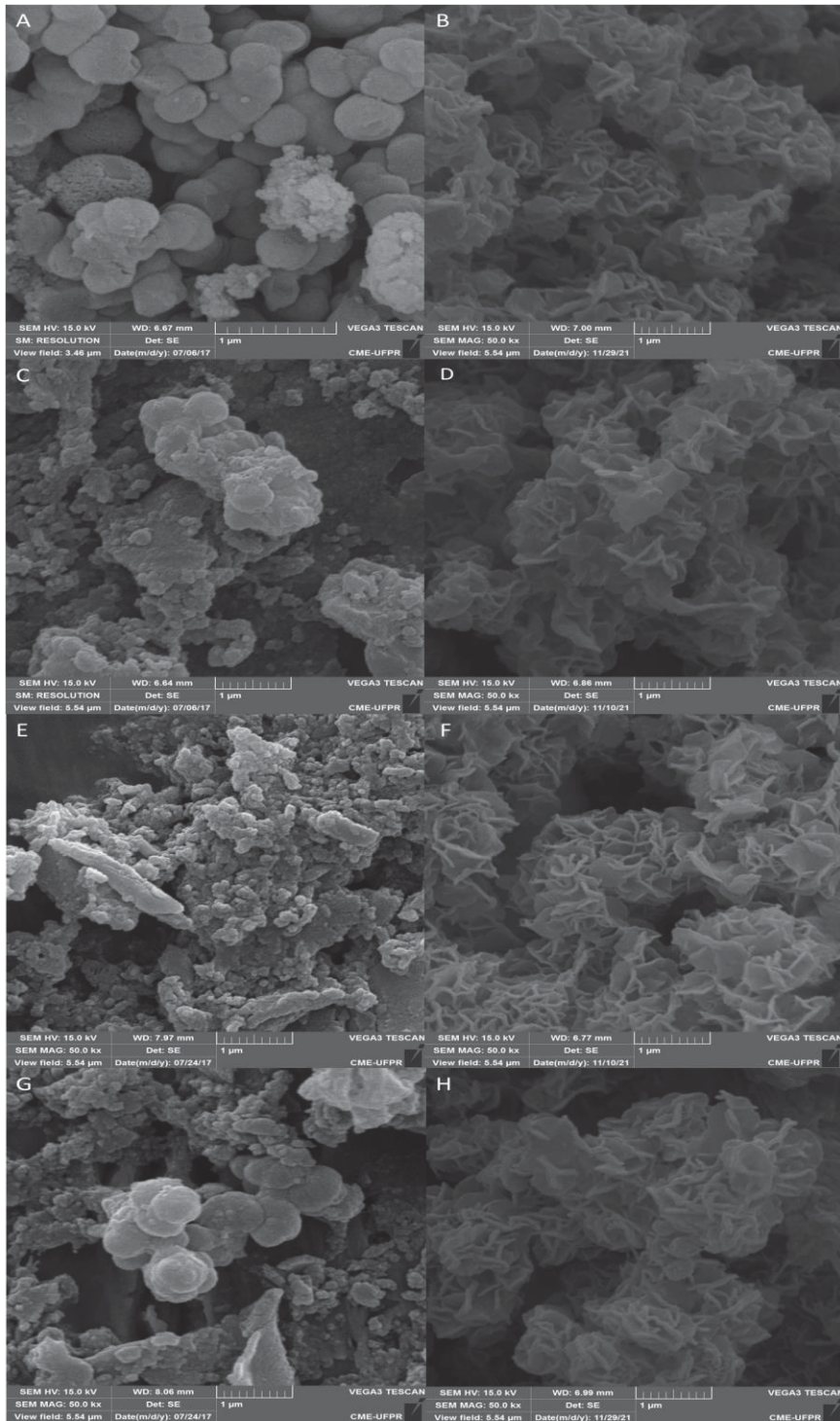
4.1.1.1 Lignina e Nanopartículas de lignina Klason

A morfologia das ligninas Klason (não branqueadas e branqueadas) e das nanopartículas de lignina Klason (não branqueadas e branqueadas) são evidenciadas na FIGURA 16.

Ao analisar a imagem da lignina Klason não branqueada (FIGURA 16 A) e a imagem desta lignina após o processo de branqueamento (FIGURA 16 B), foi possível observar que, antes do branqueamento, esta lignina apresentava partículas individualizadas com tendência de formatos esféricos. Após o processo de branqueamento esta lignina apresentou um aspecto granulado, irregular e em aglomerados, não sendo possível a individualização de partículas. Resultados semelhantes ocorreram para as nanopartículas de lignina (FIGURA 16 C-H).

Com relação ao tamanho das partículas de lignina e nanopartículas de lignina, devido ao material se apresentar sempre em aglomerados, e ao fato de as estruturas não possuírem um aspecto definido, não foi possível determinar exatamente o tamanho destas estruturas. Desta forma, não ficou evidenciada a influência do número de passes realizado com o uso de moinho para a obtenção das nanopartículas de lignina.

FIGURA 16 – MEV DA LIGNINA E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KLASON. (A) LIGNINA KLASON NÃO BRANQUEADA - AUMENTO DE 80 KX (A) E BRANQUEADA - AUMENTO 50 KX (B); NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KLASON NÃO BRANQUEADA (C) E BRANQUEADA (D) 2 PASSES - AUMENTO 50 KX; NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KLASON NÃO BRANQUEADA (E) E BRANQUEADA (F) 8 PASSES - AUMENTO 50 KX; (G) NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KLASON NÃO BRANQUEADA (G) E BRANQUEADA (H) 13 PASSES - AUMENTO 50 KX.



FONTE: A autora (2023).

Estas alterações podem também ser observadas para ambas as nanopartículas de lignina. Portanto, a morfologia desta lignina e nanopartículas de lignina foi fortemente alterada devido ao processo de branqueamento.

4.1.1.2 Lignina e Nanopartículas de lignina Kraft

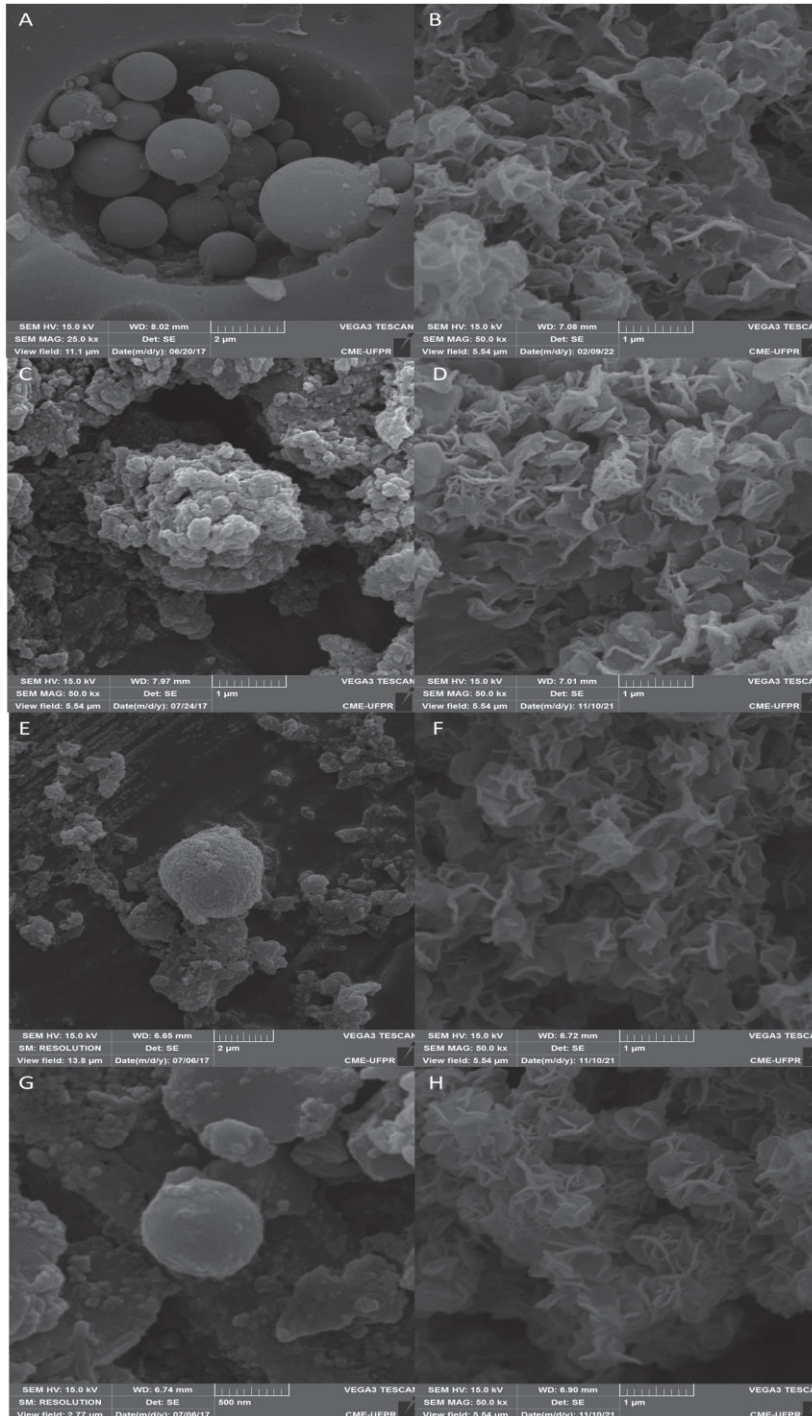
A morfologia da lignina Kraft e das nanopartículas de lignina Kraft (não branqueadas e branqueadas) são evidenciadas na FIGURA 17.

Ao analisar e comparar as imagens da lignina Kraft não branqueada (FIGURA 17 A) e das nanopartículas de lignina Kraft não branqueadas (FIGURAS 17 C, E, G), com as imagens da lignina (FIGURA 17 B) e nanopartículas de lignina Kraft branqueadas (FIGURAS 17 D, F, H), foi possível observar que houve alteração na morfologia após o processo de branqueamento, visto que, ficaram bastante alteradas após este processo.

Anteriormente ao branqueamento, foi possível observar partículas esféricas características da lignina Kraft. Estas esferas encontram-se em meio a aglomerados de estruturas de tamanhos reduzidos e formatos indefinidos. Após o branqueamento, não é possível observar nenhuma partícula esférica, apenas aglomerados de formatos irregulares e indefinidos.

Ainda com relação ao tamanho das partículas de lignina e nanopartículas de lignina Kraft branqueadas, não foi possível determinar o tamanho destas estruturas devido ao material se apresentar em aglomerados e sem uma delimitação definida de partícula. Portanto, não foi possível identificar diferenças com relação ao tamanho obtido das partículas com base nos diferentes passes realizados no moinho.

FIGURA 17 – MEV DA LIGNINA E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT. LIGNINA KRAFT NÃO BRANQUEADA - AUMENTO DE 25 KX (A) E BRANQUEADA - AUMENTO 50 KX (B); NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT NÃO BRANQUEADA (C) E BRANQUEADA (D) 2 PASSES - AUMENTO 50 KX; NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT NÃO BRANQUEADA 8 PASSES - AUMENTO 20 KX (E) E BRANQUEADA 8 PASSES - AUMENTO 50 KX (F); NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT NÃO BRANQUEADA 13 PASSES - AUMENTO 100 KX (G) E BRANQUEADA 13 PASSES - AUMENTO 50 KX (H).

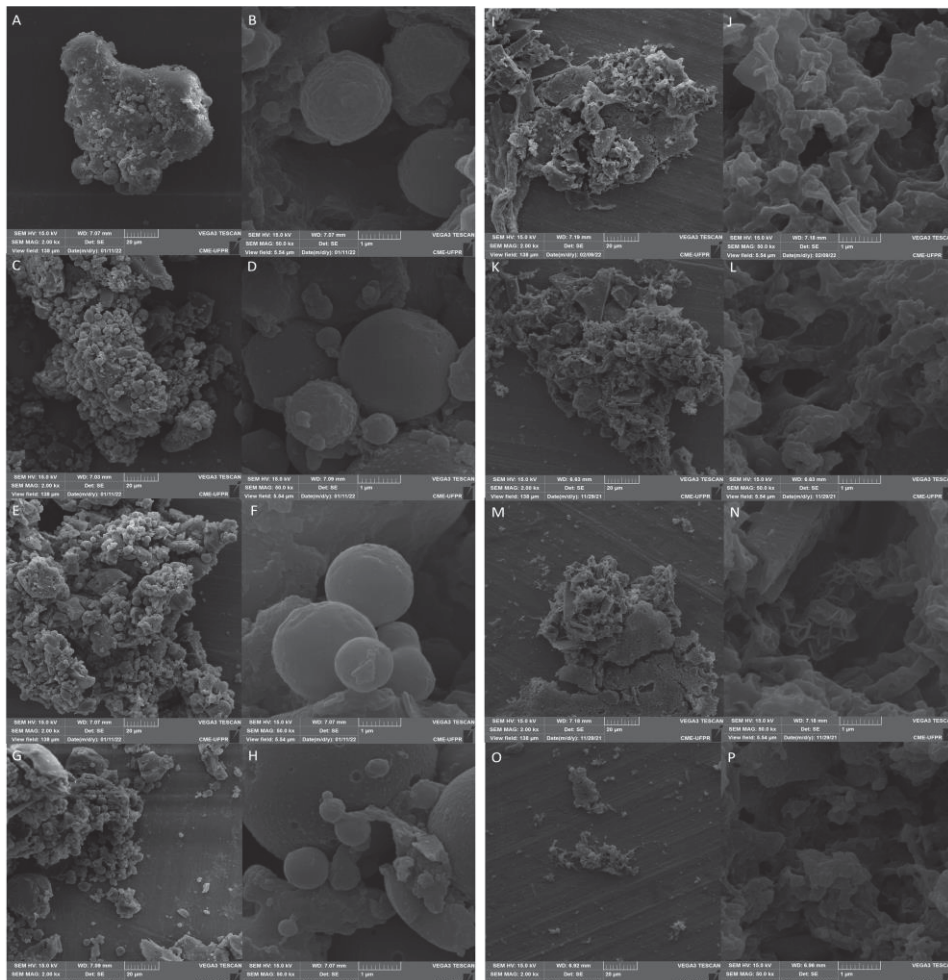


FONTE: A autora (2023).

4.1.1.3 Lignina e Nanopartículas de lignina Organossolve

A morfologia da lignina Organossolve e das nanopartículas de lignina Organossolve não branqueadas e branqueadas são evidenciadas na FIGURA 18.

FIGURA 18 – MEV DA LIGNINA E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA ORGANOSSOLVE. LIGNINA ORGANOSSOLVE NÃO BRANQUEADA - AUMENTO DE 2 KX (A) E 50 KX (B); NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA ORGANOSSOLVE NÃO BRANQUEADA 2 PASSES - AUMENTO DE 2 KX (C) E 50 KX (D); NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA ORGANOSSOLVE NÃO BRANQUEADA 8 PASSES - AUMENTO DE 2 KX (E) E 50 KX (F); NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA ORGANOSSOLVE NÃO BRANQUEADA 13 PASSES - AUMENTO DE 2 KX (G) E 50 KX (H); LIGNINA ORGANOSSOLVE BRANQUEADA - AUMENTO DE 2 KX (I) E 50 KX (J); NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA ORGANOSSOLVE BRANQUEADA 2 PASSES - AUMENTO DE 2 KX (K) E 50 KX (L); NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA ORGANOSSOLVE BRANQUEADA 8 PASSES - AUMENTO DE 2 KX (M) E 50 KX (N); NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA ORGANOSSOLVE BRANQUEADA 13 PASSES – AUMENTO DE 2 KX (O) E 50 KX (P).



FONTE: A autora (2023).

Ao analisar a imagem da lignina Organossolve (FIGURA 18 A) foi possível observar uma grande estrutura de morfologia irregular com partículas esféricas menores em sua superfície. Na FIGURA 18 B (aumento de 50kx) observam-se partículas no formato de esferas com diâmetros maiores que 1 μm .

Carvalho e Frollini (1999), ao caracterizarem lignina organossolve em espumas fenólicas, destacaram que esta apresenta estruturas em forma de esferas com diâmetro médio de 4,7 μm . Rosa (2015), observou que as partículas de lignina organossolve extraídas da casca de arroz, na análise de MEV se acumularam em grandes conglomerados sem forma, com presença de partículas tendendo a esferas e outras esféricas e definidas, tendo sido atribuído à quantidade de etanol utilizado no momento da extração.

Para as nanopartículas de lignina Organossolve (FIGURAS 18 C, E, G), foi possível observar que não há partículas grandes como a observada para a lignina Organossolve. Estas nanopartículas de lignina tratam-se de aglomerados de estruturas menores de formatos irregulares, juntamente de partículas esféricas. Estas partículas esféricas ficam evidentes ao analisar as FIGURAS 18 D, F e H (aumento de 50kx), porém não foi possível observar uma redução de tamanho destas partículas conforme o número de passes aumenta, visto que estas 3 nanopartículas de lignina produzidas apresentam partículas maiores e menores que 1 μm .

Após a realização destas duas análises da lignina Organossolve e das suas nanopartículas de lignina foi realizado o branqueamento.

Ao analisar as imagens da lignina Organossolve branqueada (FIGURA 18 I) e das nanopartículas de lignina Organossolve branqueadas (FIGURAS 18 K, M, O) foi possível observar a presença de estruturas de dimensões maiores e aglomerados de estruturas fraturadas e de formatos indefinidos. Estas estruturas fraturadas estão unidas umas às outras, não sendo possível observar partículas individuais (FIGURAS 18 J, L, N, P). Desta forma, não foi possível determinar a dimensão exata das estruturas observadas e, conseqüentemente, não se pode determinar a influência entre os diferentes números de passes aplicados nestas amostras que foram branqueadas.

Quinelato (2016), em seu trabalho com lignina organossolve obtida do bagaço de cana-de-açúcar, observou a presença de regiões mais retilíneas e menos arredondadas, que sugerem um desgaste, provavelmente ocasionado pelo ataque

químico da base NaOH na estrutura da lignina, sendo as imagens semelhantes às obtidas neste estudo.

Em comparação com as imagens de MEV obtidas para a lignina e nanopartículas de lignina Organossolve não branqueadas, conclui-se que o processo de branqueamento alterou a morfologia da lignina e nanopartículas de lignina Organossolve.

4.1.2 Análise Química Elementar por EDS

A análise química elementar, realizada juntamente com a análise MEV, permite a identificação de elementos químicos presentes nas amostras. A composição química, obtida por EDS, das ligninas e nanopartículas de lignina avaliadas estão na TABELA 2.

Com base na tabela, o resultado do EDS das ligninas Klason e Kraft são semelhantes, indicando apenas a presença de carbono (C), oxigênio (O) e enxofre (S). Já a lignina Organossolve apresentou, além destes elementos, a presença de cálcio (Ca), silício (Si), magnésio (Mg), cloro (Cl), sódio (Na) e Ferro (Fe).

Em relação às ligninas Klason, Kraft e Organossolve branqueadas, a análise EDS apresentou resultados diferentes em comparação àquelas não branqueadas. Primeiramente, houve redução nas taxas de carbono e aumento nas taxas de oxigênio presente nas amostras. Estas amostras ainda apresentaram, em taxas reduzidas, a presença de cálcio, silício, magnésio, cloro, enxofre, potássio, sódio e ferro, elementos químicos estes que na sua maioria não haviam sido detectados nas amostras não branqueadas. Portanto, houve grande alteração na estrutura da lignina, devido ao branqueamento, visto que o alto teor de carbono, característico de compostos aromáticos, foi reduzido.

O magnésio aparece em maior proporção nas nanopartículas de lignina branqueadas Klason e Kraft, assim como o sódio.

Ao analisar os resultados obtidos entre as nanopartículas de lignina não branqueadas e branqueadas, é possível observar novamente que nas amostras branqueadas ocorre a redução nas taxas de carbono e aumento nas taxas de oxigênio.

TABELA 2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA COM BASE NA ANÁLISE DE EDS.

Amostra	Composição Química (%)									
	C	O	Ca	Si	Mg	Cl	S	K	Na	Fe
Lignina não branqueada										
Klason	87,0	12,9	-	-	-	-	0,01	-	-	-
Kraft	84,9	14,9	-	-	-	-	0,2	-	-	-
Organossolve	72,2	16,5	0,1	4,7	0,1	0,4	-	-	0,1	0,1
Lignina branqueada										
Klason	45,8	38,1	0,9	4,5	3,3	0,5	0,1	0,1	-	-
Kraft	15,5	50,1	2,3	0,6	-	6,6	0,6	0,5	1,8	-
Organossolve	51,1	44,1	0,1	1,9	1,4	0,2	0,2	0,2	-	0,1
Nanopartículas de Lignina não branqueada – 2 passes										
Klason	88,2	11,8	-	-	-	-	0,03	-	0,01	-
Kraft	78,0	21,0	-	-	-	-	0,16	-	-	-
Organossolve	50,1	5,1	0,1	41,2	-	0,8	-	-	-	0,2
Nanopartículas de Lignina não branqueada – 8 passes										
Klason	83,3	16,4	-	0,01	-	-	0,28	-	0,01	-
Kraft	79,8	20,1	-	-	-	-	0,07	-	-	-
Organossolve	54,3	13,8	0,8	17,6	-	2,4	0,1	0,1	-	0,3
Nanopartículas de Lignina não branqueada – 13 passes										
Klason	82,2	17,6	-	0,01	-	-	0,23	-	-	-
Kraft	78,9	20,7	0,02	0,1	-	0,03	0,19	0,02	-	-
Organossolve	50,2	11,2	0,8	16,8	-	3,7	-	-	0,5	0,3
Nanopartículas de Lignina branqueada – 2 passes										
Klason	15,2	37,8	19,9	3,6	4	2,6	-	-	2,8	-
Kraft	27,8	24,3	6,3	3,3	3,2	10,6	0,1	0,2	7,2	-
Organossolve	48,2	7,8	0,3	38,8	0,1	1,3	-	0,1	-	0,7
Nanopartículas de Lignina branqueada – 8 passes										
Klason	19,2	41,9	7,2	13,8	10,8	0,8	-	-	0,4	0,9
Kraft	18,7	35,8	1,1	11,6	12,3	3,8	0,1	-	3,4	0,5
Klason	19,2	41,9	7,2	13,8	10,8	0,8	-	-	0,4	0,9
Nanopartículas de Lignina branqueada – 13 passes										
Klason	32,5	19,9	0,6	13,6	3,4	1,2	-	-	0,3	0,2
Kraft	22,7	35,7	1,8	10,6	10,3	1,8	0,2	0,2	-	0,7
Organossolve	14,3	58,9	-	-	-	0,5	0,2	-	-	-

Legenda: Carbono (C), oxigênio (O), cálcio (Ca), silício (Si), magnésio (Mg), zinco (Zn), cloro (Cl), enxofre (S), potássio (K), sódio (Na), e ferro (Fe).

FONTE: A autora (2023).

Destaque para as taxas de silício (Si) observadas para as diferentes amostras de nanopartículas de lignina. A presença deste elemento indica a contaminação ocorrida ao utilizar o moinho Microprocessador Super Masscolloider Masuko Sangyo. As amostras que apresentaram maior teor de contaminação foram as nanopartículas de lignina Organossolve, chegando a uma taxa de 41,2% para a nanolignina

Organossolve não branqueada de 2 passes. Uma recomendação na tentativa de diminuir esta contaminação seria aumentar a distância entre as pedras, porém isto pode afetar no sucesso de obtenção de materiais em escala nano.

Outro destaque nas ligninas e nanopartículas de lignina branqueadas é a presença do cloro, visto a utilização do hipoclorito no processo de branqueamento, sendo que as amostras de lignina Kraft e nanopartículas de lignina Kraft são as que apresentaram maior taxa de cloro. Este resultado pode ter relação com o tempo de branqueamento das ligninas, pois as amostras de lignina e nanopartículas de lignina Kraft necessitaram de um tempo superior às demais ligninas para que o branqueamento total ocorresse.

4.1.3 Espectroscopia Infravermelho Médio (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho médio é muito utilizada para a caracterização dos constituintes da cadeia polimérica, pois permite determinar os tipos de ligações e grupos funcionais. A caracterização de picos de absorção se faz principalmente de modo qualitativo, por comparação de dados.

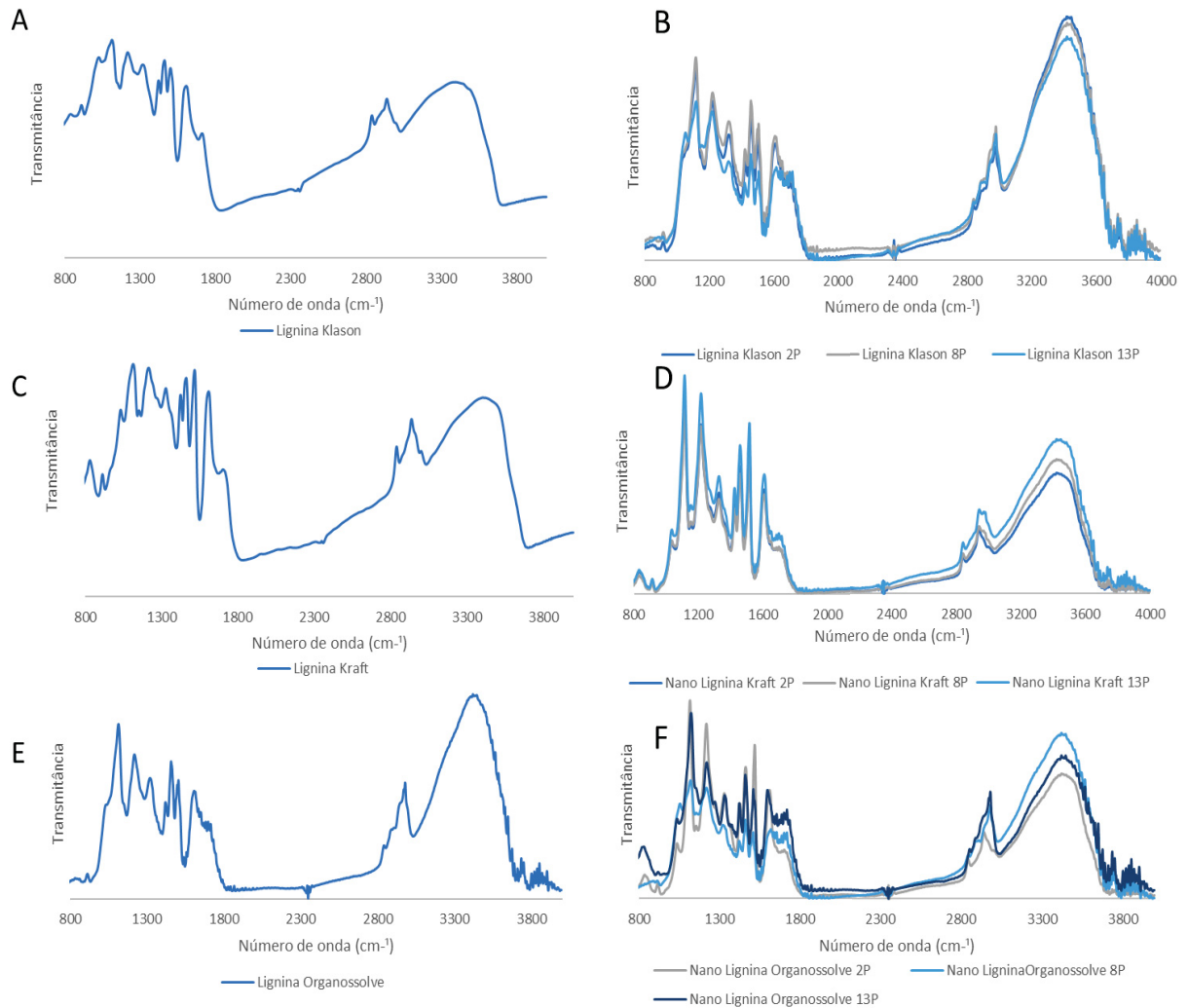
A seguir, a apresentação desta análise das ligninas Klason, Kraft e Organossolve não branqueadas e, posteriormente branqueadas.

4.1.3.1 Lignina e Nanopartículas de lignina Klason, Kraft e Organossolve

Os espectros em infravermelho médio (FIGURA 19) das ligninas Klason, Kraft e Organossolve, mostram que todas as ligninas apresentam pico em 3400 cm^{-1} , referente aos grupos hidroxílicos (OH), os quais são de natureza variada, isto é, fenólicos, assim como alifáticos primários, secundários e terciários (D'ALMEIDA, 1988).

Os espectros de lignina no infravermelho apresentam, normalmente, como bandas principais, as provenientes de grupos hidroxila em 3400 cm^{-1} , de ligações C-H alifáticas em 2900 cm^{-1} , de ligações C-H aromáticas em 1600 cm^{-1} e em 1510 cm^{-1} , e de grupos carbonilas em 1668 cm^{-1} (D'ALMEIDA, 1988).

FIGURA 19 – FTIR DAS LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA. (A) LIGNINA KLASON; (B) NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KLASON 2, 8 E 13 PASSES; (C) LIGNINA KRAFT; (D) NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT 2,8 E 13 PASSES; (E) LIGNINA ORGANOSSOLVE; (F) NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA ORGANOSSOLVE 2, 8 E 13 PASSES.



FONTE: A autora (2023).

Os dados encontrados neste estudo são semelhantes ao descrito por Rodrigues et al. (2020), ao estudarem a caracterização de lignina acetossolve e por Carvalho (2018), que ao caracterizar a lignina do bagaço de cana-de-açúcar observou o pico de 3400 cm⁻¹, característico dos grupos hidroxílicos.

Em, aproximadamente, 2900 cm⁻¹ e 2820 cm⁻¹ ocorrem picos referentes às ligações de CH aromáticos e de CH alifáticos respectivamente. Estes picos também foram descritos por Carvalho (2018), que detectou picos em 2920 (aromático) e em

2850 cm^{-1} (alifático), tendo atribuído a bandas de alongamento simétricas e assimétricas. Ainda segundo Jin et al. (2011), essa região refere-se as vibrações de alongamento normalmente atribuídas as ligações C-H alifáticas dos grupos metil e metileno.

Um pico de absorvância em aproximadamente 1730 cm^{-1} é observado para todos os tipos de ligninas, sendo referente ao estiramento do grupo carboxílico (C=O), referente à concentração pura de carbonilas. Mesquita et al. (2020), observaram em seu trabalho com espectroscopia no infravermelho médio em madeira, esta absorvância em 1740 cm^{-1} . Victor (2014), em seu trabalho, atribuiu este pico ao estiramento C=O não conjugado ao anel aromático.

Picos referentes às ligações C-H aromáticas são observados em 1610 cm^{-1} , estando de acordo com o descrito por D'Almeida (1988). Carvalho (2018) observou em seu trabalho este pico, tendo atribuído ao anel aromático.

Em aproximadamente 1510 cm^{-1} foi possível observar um pico correspondente à concentração pura de lignina, correspondentes aos anéis aromáticos da sua estrutura. Mesquita et al. (2020), descreveram um pico na região de 1510 cm^{-1} correspondentes à concentração da lignina em madeira de curupixá. Rodrigues et al. (2020) também observaram este pico em 1511 cm^{-1} , atribuindo as vibrações do anel aromático característico de ligninas.

Outro pico ocorre 1420 cm^{-1} referente a ligação C-C de anéis aromáticos e a ligação C-H de grupos metílicos respectivamente. Carvalho (2018), observou um pico em 1421 cm^{-1} , tendo atribuído as vibrações do anel aromático e ao grupo fenil propano.

Em aproximadamente 1350 cm^{-1} foi possível observar um pico. Victor (2014), em seu trabalho, encontrou picos de 1325 a 1330 cm^{-1} , atribuindo aos estiramentos do anel siringila. Carvalho (2018) atribui em seu trabalho este pico a ligação C-O presente nas unidades siringil.

Foi possível observar outro pico característico para todas as amostras de lignina em 1220 cm^{-1} , referente ao estiramento C-O. Rodrigues et al. (2020) também observaram este pico em 1221 cm^{-1} , descrito como a ocorrência de estiramento do tipo C-C e C-O. Victor (2014), em seu trabalho, descreve picos de 1215 a 1230 cm^{-1} como estiramento C-O aromático.

Em aproximadamente 1010 cm^{-1} há um pico para ambas as ligninas produzidas, referente à deformação da ligação C-O de álcool primário. Silva et al. (2016), em seu trabalho de caracterização de ligninas kraft liquefeitas, observaram picos de 940 a 1093 cm^{-1} , tendo atribuído às vibrações de alongamento de C-O.

Portanto, esta análise demonstrou que as amostras de lignina Klason, Kraft e Organossolve não branqueadas possuem as características químicas de lignina, conforme observa-se bandas características de lignina em todas as amostras ao realizar a análise comparativa aos referenciais bibliográficos. Porém, cada amostra possui suas particularidades devido aos diferentes processos de extração e o tratamento específico de cada uma, conforme observado na FIGURA 19 A, C e E.

4.1.3.2 Lignina e Nanopartículas de lignina Klason, Kraft e Organossolve Branqueadas

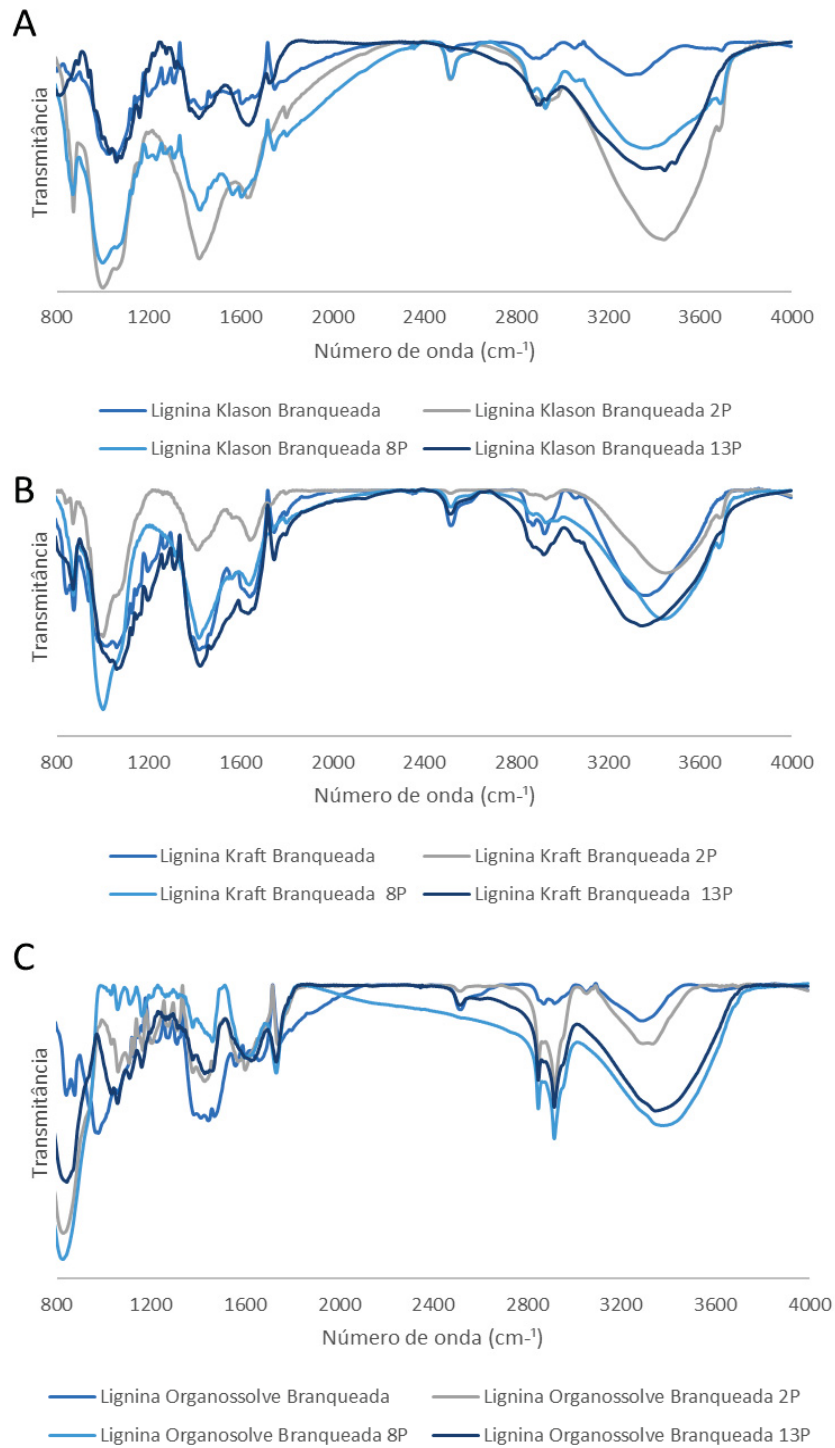
Ao observar os gráficos contidos na FIGURA 20, que correspondem respectivamente às ligninas Klason, Kraft e Organossolve branqueadas, foi possível observar picos em 3400 cm^{-1} , referentes à presença de hidroxilas (OH). Estes resultados são semelhantes aos encontrados por Rodrigues et al. (2020), ao estudarem as características de lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar, por Silva et al. (2016), ao trabalharem com ligninas Kraft e por Victor (2014), ao trabalhar com lignina em compostos poliméricos.

Em, aproximadamente, 2900 a 2920 cm^{-1} ocorrem picos referentes à banda característica de CH alifáticos. Esta região também foi observada por Carvalho (2018), que descreveu em seu trabalho, em 2920 cm^{-1} , a ligação aromática CH.

Um pico em aproximadamente 2820 a 2850 cm^{-1} foi observado nas amostras de lignina e nanopartículas de lignina organossolve branqueadas. Rodrigues et al. (2020), em seu trabalho, atribuíram este vale ao estiramento C-H alifáticos, presente em grupos metílicos e metilênicos. Carvalho (2018), ao observar pico em 2850 cm^{-1} , atribuiu ao alongamento simétrico e assimétrico das bandas C-H alifáticas.

Em aproximadamente 1730 cm^{-1} foi observado um pico, referente ao estiramento do grupo carboxílico (C=O). Rodrigues et al. (2020), em seu trabalho, atribuíram este pico ao estiramento de C=O em cetonas não conjugadas, carbonilas e grupo éster.

FIGURA 20 – FTIR DAS LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA 2, 8 E 13 PASSES. (A) LIGNINA E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KLASON BRANQUEADA; (B) LIGNINA E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT BRANQUEADA; (C) LIGNINA E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA ORGANOSSOLVE BRANQUEADA.



FONTE: A autora (2023).

Picos referentes às ligações C-H aromáticas são observados de 1610 a 1640 cm^{-1} . Carvalho (2018) observou pico em 1605 cm^{-1} em seu trabalho, tendo atribuído ao anel aromático.

Outro pico ocorre de 1420 a 1440 cm^{-1} para ambas as ligninas e nanopartículas de lignina branqueadas. Segundo Saliba et al. (2001), estes são referentes a ligação C-C de anéis aromáticos e a ligação C-H de grupos metílicos respectivamente. Carvalho (2018) observou este pico em 1421 cm^{-1} , tendo atribuído a vibração dos anéis aromáticos.

Em 1020 a 1050 cm^{-1} há um pico referente à deformação da ligação C-O de álcool primário. Rodrigues et al. (2020), também observaram a presença deste em 1027 cm^{-1} referente a deformação C-O em álcoois primários.

Importante destacar que, apesar de apresentar vários picos característicos de ligninas, as amostras de lignina e nanopartículas de lignina branqueadas não apresentaram importantes ligações na faixa 1510 cm^{-1} , que corresponde à concentração pura de lignina, em 1350 cm^{-1} correspondente aos estiramentos do anel siringila e em 1220 cm^{-1} , referente ao estiramento C-O.

Portanto, esta análise confirmou que as amostras de lignina e nanopartículas de lignina branqueadas Klason, Kraft e Organossolve possuem várias das características químicas de lignina ao apresentar picos em pontos característicos de ligações químicas de ligninas, conforme os referenciais bibliográficos comparativos.

Porém, três picos característicos de ligninas não são percebidos nestas ligninas após o processo de branqueamento, além da redução da intensidade dos picos (redução da concentração dos elementos/ligações químicas), indicando uma alteração química destas ligninas após sofrerem um branqueamento.

4.2 LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA BRANQUEADAS

As imagens das ligninas e nanopartículas de lignina após a sua filtragem e secagem em estufa constam na FIGURA 21.

Após a secagem das ligninas e nanopartículas de lignina foi possível observar que algumas destas adquiriram uma coloração diferente da cor branca atingida durante o processo de branqueamento. As amostras de Nanopartículas de lignina Klason de 13 passes (FIGURA 21 D), Nanopartículas de lignina Kraft 13 passes

(FIGURA 21 H), Nanopartículas de lignina Organossolve de 2 (FIGURA 21 J) e 13 passes (FIGURA 21 L), adquiriram coloração variando do amarelo ao cinza claro.

Esta mudança de coloração influenciou nas formulações desenvolvidas, alterando principalmente a cor e o aspecto das formulações, conforme observado nas análises e avaliações realizadas.

FIGURA 21 – LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA BRANQUEADAS. LIGNINA KLASON BRANQUEADA (A); NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KLASON BRANQUEADA 2 (B), 8 (C) E 13 PASSES (D); LIGNINA KRAFT BRANQUEADA (E); NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT BRANQUEADA 2 (F), 8 (G) E 13 PASSES (H); LIGNINA ORGANOSSOLVE BRANQUEADA (I); NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA ORGANOSSOLVE BRANQUEADA 2 (J), 8 (K) E 13 PASSES (L).



FONTE: A autora (2023).

Importante destacar que o volume de ligninas e nanopartículas de lignina branqueadas se mostrou muito baixo, o que teve influência nas propriedades das formulações quanto ao FPS, conforme as análises avaliadas. Destaque para a Lignina Klason Branqueada (FIGURA 21A), Lignina Kraft Branqueada (FIGURA 21E), Nanopartícula de Lignina Kraft Branqueada 2 passes (FIGURA 21F), Lignina Organossolve Branqueada (FIGURA 21I) e Nanopartícula de Lignina Organossolve 13 passes (FIGURA 21L) que apresentaram volume de amostra ainda mais reduzido em relação às demais.

4.3 ANÁLISES E AVALIAÇÕES DAS FORMULAÇÕES FOTOPROTETORAS

Devido à cor marrom característica das ligninas e o objetivo de utilizá-las em aplicações delicadas, foram desenvolvidas formulações com as ligninas e nanopartículas de lignina Klason, Kraft e Organossolve branqueadas.

Após o desenvolvimento das formulações a base de ligninas e nanopartículas de lignina branqueadas, foram realizadas análises e avaliações para determinar as suas propriedades, com base nas características organolépticas, pH e estabilidade.

4.3.1 Avaliação dos Caracteres Organolépticos das Formulações Fotoprotetoras

Este exame visual analisou as amostras em relação ao padrão quanto ao aspecto, o odor e a cor. Segundo Secco et al. (2018), as características organolépticas permitem avaliar se as formulações em questão são estáveis, possibilitando uma boa aceitabilidade por parte do consumidor.

4.3.1.1 Aspecto

A não ocorrência de separação de fases, de precipitação, de turvação, indica estabilidade. As amostras foram classificadas em: normal - sem alteração (+), precipitado/turvo (+/-) ou separado (-).

Os resultados quanto ao aspecto das amostras ao longo de 30 dias encontram-se no QUADRO 1. Observa-se que as formulações Lignina Klason, Lignina Kraft, Lignina Organossolve, Nanopartícula de lignina Klason 2 passes, Nanopartícula de lignina Klason 8 passes, Nanopartícula de lignina Kraft 2 passes, Nanopartícula de

lignina Kraft 8 passes e Nanopartícula de lignina Organossolve de 13 passes foram classificadas como normal (+), ou seja sem alteração quanto ao aspecto do creme após a sua mistura a estas amostras.

QUADRO 1 – ASPECTO DAS FORMULAÇÕES COM LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA BRANQUEADAS AO LONGO DE TRINTA DIAS.

Amostra/Dia	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Lignina Klason	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Klason 2P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Klason 8P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Klason 13P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
Lignina Kraft	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Kraft 2P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Kraft 8P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Kraft 13P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+/-	+/-	+/-	+/-
Lignina Organossolve	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Organossolve 2P	+	+	+	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
Nanopartícula de lignina Organossolve 8P	+	+	+	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
Nanopartícula de lignina Organossolve 13P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Amostra/Dia	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Lignina Klason	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Klason 2P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Klason 8P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Klason 13P	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
Lignina Kraft	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Kraft 2P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Kraft 8P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Kraft 13P	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
Lignina Organossolve	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Organossolve 2P	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
Nanopartícula de lignina Organossolve 8P	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
Nanopartícula de lignina Organossolve 13P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Legenda: normal - sem alteração (+), precipitado/turvo (+/-) ou separado (-).

FONTE: A autora (2023).

Já as quatro demais formulações (Nanopartícula de lignina Klason 13 passes, Nanopartícula de lignina Kraft 13 passes, Nanopartícula de lignina Organossolve 2 passes e Nanopartícula de lignina Organossolve 8 passes) apresentaram aspecto precipitado (+/-), mas não turvo. Este aspecto de precipitado se deu devido a pequenos pontos acinzentados que se destacaram da cor clara do creme, mas que se mantiveram estáveis ao longo dos dias. Estes pontos acinzentados são, provavelmente, provenientes de uma contaminação da pedra existente no moinho Masuko Sangyo utilizado neste estudo. Estas nanopartículas de lignina, durante a secagem em estufa, adquiriram coloração acinzentada que veio a se destacar nesta etapa do preparo das formulações, sendo que as nanopartículas de lignina

organossolve obtiveram a cor cinza de maneira mais acentuada/intensa em comparação às nanopartículas de lignina Klason e Kraft de 13 passes, o que reforça a hipótese de contaminação durante o processamento mecânico.

Nenhuma das amostras foi classificada como separado (-), pois não foi observada esta alteração extrema de aspecto dos cremes.

Segundo o Guia de Estabilidade da Anvisa (2004) o aspecto do(s) produto(s) deve manter-se íntegro durante todo o teste mantendo seu aspecto inicial em todas as condições, exceto em temperaturas elevadas, freezer ou ciclos em que pequenas alterações são aceitáveis.

Portanto, ao analisar o aspecto das formulações preparadas e o que estabelece o guia da Anvisa, devido às alterações ocorridas, foram reprovadas as amostras Nanopartícula de lignina Klason 13 passes, Nanopartícula de lignina Kraft 13 passes, Nanopartícula de lignina Organossolve de 2 e 8 passes.

Os resultados obtidos diferem daqueles relatados por Roggia et al. (2014) e Farias e Cavalcante (2018), que ao desenvolverem e analisarem formulações fotoprotetoras a base de benzofenona-3 nanoencapsulada, não observaram alteração do aspecto de suas formulações.

4.3.1.2 Odor

O odor das formulações foi comparado ao creme padrão através do olfato, sendo classificadas em: normal - sem alteração (+), levemente modificada (+/-), modificada (-) ou intensamente modificada (- -).

Os resultados quanto ao odor das amostras ao longo de 30 dias encontram-se no QUADRO 2. Nenhuma das 12 formulações apresentou alteração quanto ao odor, sendo todas classificadas como normal (+), ou seja, sem alteração quanto ao creme padrão. Roggia et al. (2014), ao desenvolverem formulações fotoprotetoras, descreveram a não ocorrência de alteração de odor durante os dias de análise. Resultado semelhante foi descrito por Secco et al. (2018), que não observaram a alteração de odor nas 10 formulações fotoprotetoras que analisaram.

Segundo o Guia de Estabilidade da Anvisa (2004) o odor deve permanecer estável por, no mínimo, 15 dias à luz solar. Pequenas alterações são aceitáveis em temperaturas elevadas.

Portanto, através deste teste de odor, todas as formulações preparadas foram aprovadas conforme os resultados obtidos em função do que é estabelecido pelo guia da Anvisa.

QUADRO 2 – ODOR DAS FORMULAÇÕES COM LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA BRANQUEADAS AO LONGO DE TRINTA DIAS.

Amostra/Dia	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Lignina Klason	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Klason 2P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Klason 8P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Klason 13P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Lignina Kraft	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Kraft 2P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Kraft 8P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Kraft 13P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Lignina Organossolve	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Organossolve 2P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Organossolve 8P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Organossolve 13P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Amostra/Dia	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Lignina Klason	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Klason 2P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Klason 8P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Klason 13P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Lignina Kraft	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Kraft 2P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Kraft 8P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Kraft 13P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Lignina Organossolve	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Organossolve 2P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Organossolve 8P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Organossolve 13P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Legenda: normal - sem alteração (+), levemente modificada (+/-), modificada (-) ou intensamente modificada (- -).

FONTE: A autora (2023).

4.3.1.3 Cor

A cor das formulações foi avaliada pela comparação visual, sob condições de luz branca natural, ao comparar com a cor da amostra padrão, armazenada nas mesmas condições das amostras. As amostras foram classificadas em normal - sem alteração (+), levemente modificada (+/-), modificada (-) ou intensamente modificada (- -).

Os resultados quanto a cor ao longo de 30 dias encontram-se no QUADRO 3.

QUADRO 3 – COR DAS FORMULAÇÕES COM LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA BRANQUEADAS AO LONGO DE TRINTA DIAS.

Amostra/Dia	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Lignina Klason	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Klason 2P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Klason 8P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Klason 13P	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
Lignina Kraft	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Kraft 2P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Kraft 8P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Kraft 13P	+	+	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
Lignina Organossolve	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Organossolve 2P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Organossolve 8P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Organossolve 13P	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
Amostra/Dia	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Lignina Klason	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Klason 2P	+	+	+	+	+	+	+	+	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
Nanopartícula de lignina Klason 8P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Klason 13P	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
Lignina Kraft	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Kraft 2P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Kraft 8P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Kraft 13P	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
Lignina Organossolve	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Organossolve 2P	+	+	+	+	+	+	+	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
Nanopartícula de lignina Organossolve 8P	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nanopartícula de lignina Organossolve 13P	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-

Legenda: normal - sem alteração (+), levemente modificada (+/-), modificada (-) ou intensamente modificada (- -)

FONTE: A autora (2023).

Conforme o QUADRO 3 as formulações classificadas como normal (+), ou seja, sem alteração quanto à cor foram a Lignina Klason, Lignina Kraft, Lignina Organossolve, Nanopartícula de lignina Klason 8 passes, Nanopartícula de lignina Kraft 2 e 8 passes e Nanopartícula de lignina Organossolve de 8 passes.

Porém, outras cinco formulações foram classificadas como levemente modificadas (+/-), visto que houve alteração de cor. As amostras de Nanopartícula de lignina Klason 2 passes e Nanopartícula de lignina Kraft 13 passes apresentaram cor amarelada. A amostra de Nanopartícula de Lignina Klason 2 passes teve sua coloração alterada apenas no vigésimo quarto dia, podendo estar relacionada com oxidação por exposição a luz, enquanto a amostra de Nanopartícula de Lignina Kraft, durante seu processo de secagem na estufa, adquiriu uma coloração amarelada, o que justifica a alteração da cor da formulação logo no terceiro dia. Silva e Castro (2013) observaram a aquisição de cor levemente amarelada de sua formulação fotoprotetora contendo extrato de Mirtilo (*Vaccinium uliginosum*) após 24 horas da sua

preparação, tendo se mantido estável posteriormente aos dias consecutivos de acompanhamento.

As amostras de Nanopartícula de lignina Klason 13 passes, Nanopartícula de lignina Organossolve 2 e 13 passes apresentaram cor acinzentada. Ambas as nanopartículas de lignina de 13 passes apresentavam coloração cinza após a secagem em estufa, o que tornou a formulação acinzentada assim que foi preparada. Já a Nanopartícula de Lignina Organossolve de 2 passes apresentou um tom levemente acinzentados após a secagem e devido à essa coloração sutil houve a modificação do creme após o vigésimo terceiro dia.

Importante destacar que nenhuma das amostras foi classificada como modificada (-) ou intensamente modificada (- -), pois não foi observada esta alteração extrema de cor das amostras.

Secco et al. (2018), ao caracterizar 10 diferentes formulações fotoprotetoras, não observaram a alteração de cor, sendo todas classificadas como normais.

Segundo o Guia de Estabilidade da Anvisa (2004) a cor deve permanecer estável por, no mínimo, 15 dias à luz solar. Pequenas alterações são aceitáveis em temperaturas elevadas.

Portanto, através deste teste de coloração, todas as formulações preparadas com nanopartículas de lignina de 13 passes foram reprovadas devido à alteração de cor antes dos 15 dias mínimos previstos pelo guia da Anvisa.

4.3.2 Determinação do pH das Formulações Fotoprotetoras

O pH das amostras foi medido nos dias 7, 14, 21 e 28 após a adição das ligninas e nanopartículas de lignina ao creme base (QUADRO 4). Conforme descrito anteriormente as formulações foram classificadas em pH aceitável (4,5 a 6,5), pH ácido (abaixo de 4,4), pH básico (acima de 6,6).

QUADRO 4 – pH DAS FORMULAÇÕES COM LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA BRANQUEADAS AO LONGO DE QUATRO SEMANAS.

Amostra	pH - Semana 1	pH - Semana 2	pH - Semana 3	pH - Semana 4
Lignina Klason	5,49	5,41	5,65	5,63
Nanopartículas lignina Klason 2P	6,64	6,76	6,88	6,48
Nanopartículas lignina Klason 8P	5,64	5,62	5,76	5,77
Nanopartículas lignina Klason 13P	5,83	5,61	5,39	5,35
Lignina Kraft	5,52	5,53	5,42	5,92
Nanopartículas lignina Kraft 2P	5,76	5,61	5,67	5,75
Nanopartículas lignina Kraft 8P	5,85	6,25	6,19	6,64
Nanopartículas lignina Kraft 13P	5,42	5,45	5,37	5,47
Lignina Organossolve	5,53	5,53	5,52	5,56
Nanopartículas lignina Organossolve 2P	5,54	5,47	5,55	5,39
Nanopartículas lignina Organossolve 8P	5,44	5,48	5,49	5,58
Nanopartículas lignina Organossolve 13P	5,76	5,5	5,44	5,76
Testemunha	5,5	5,51	5,52	5,54

Legenda: pH aceitável (4,5 a 6,5), pH ácido (abaixo de 4,4), pH básico (acima de 6,6).

FONTE: A autora (2023).

Conforme o QUADRO 4 é possível observar que as formulações mantiveram pH estável em relação à testemunha (creme base). O pH da grande maioria das amostras foi classificado como aceitável (4,5 a 6,5). Importante destacar que mesmo classificadas como estáveis, as amostras se mantiveram extremamente estáveis, não havendo variações bruscas dentro do intervalo considerado como estável.

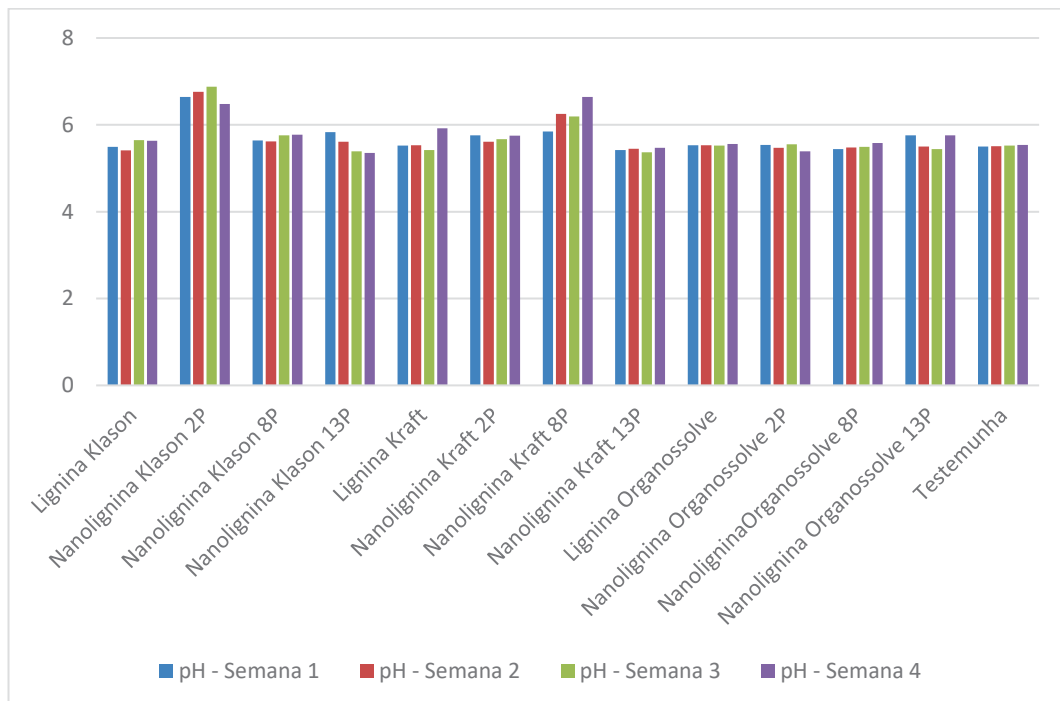
Nenhuma das formulações foi classificada com o pH ácido (abaixo de 4,4), já que nenhuma amostra apresentou pH menor que 5. Duas amostras apresentaram pH básico (acima de 6,6), sendo que a Nanopartícula de Lignina Klason de 2 passes desde a primeira medição já apresentou pH dentro desta faixa, diferentemente da Nanopartícula de Lignina Kraft de 8 passes que apresentou elevação de seu pH ao longo das semanas, ultrapassando a marca de 6,6 na sua última medição.

Chorilli et al. (2006), em seu trabalho com formulações fotoprotetoras a base de metil bisbenzotriazolil tetrametilbutil fenol e dióxido de titânio (Granlux GAI -15 TS), observaram que todas as suas formulações desenvolvidas apresentaram pH entre 6,0 e 7,0. Roggia et al. (2014), observaram que, ao longo de 180 dias, suas formulações mantiveram os valores de pH entre 6,8 a 7,1, valores estes considerados compatíveis com a pele humana. Já Almeida et al. (2020) observaram que o pH das formulações analisadas variaram de 6,16 a 7,83, sendo que as duas amostras que apresentaram

pH superior a 7 foram consideradas fora dos parâmetros por poderem causar desequilíbrio na pele, favorecendo ressecamento e irritações.

A FIGURA 22 evidencia a estabilidade do pH das formulações ao longo de quatro semanas em relação a testemunha. Destaque para as amostras de Nanopartícula de Lignina Klason 2 passes, classificada como de pH básico e a amostra Nanopartícula de Lignina Kraft de 8 passes, que ao longo das semanas tendeu a passar do pH aceitável para básico.

FIGURA 22 – VARIAÇÃO DO pH DAS FORMULAÇÕES COM LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA BRANQUEADAS DURANTE QUATRO SEMANAS.



FONTE: A autora (2023).

Secco et al. (2018) ainda ressalta que em relação ao pH, para ser obtida uma formulação de qualidade, esta deve ser quimicamente neutra ou ligeiramente ácida, não devendo ultrapassar o pH 7,5, sendo importante para a estabilidade de cosméticos fotoprotetores, uma vez que os filtros solares químicos são mais estáveis em pH próximos a neutralidade. Além disso, resulta em um produto compatível com a aplicação cutânea, cuja epiderme possui valores de pH fisiológico (4 a 6,5). Alterações relacionadas ao valor de pH são parâmetros que podem estar associados a reações de hidrólise ou oxidação dos filtros solares.

4.3.3 Teste de Centrifugação

Após a centrifugação, as amostras foram analisadas visualmente para verificação de qualquer sinal de instabilidade nas formulações como a formação de precipitados, separação de fases, entre outras. Classificou-se as amostras em: N - normal; LS - levemente separado, levemente precipitado ou levemente turvo; S - separado, precipitado ou turvo.

O resultado da verificação visual consta no QUADRO 5.

QUADRO 5 – ASPECTO DAS FORMULAÇÕES COM LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA BRANQUEADAS APÓS TESTE DE CENTRIFUGAÇÃO.

Formulação	Classificação
Lignina Klason	LS
Nanopartículas de lignina Klason 2P	LS
Nanopartículas de lignina Klason 8P	N
Nanopartículas de lignina Klason 13P	N
Lignina Kraft	LS
Nanopartículas de lignina Kraft 2P	N
Nanopartículas de lignina Kraft 8P	LS
Nanopartículas de lignina Kraft 13P	N
Lignina Organossolve	N
Nanopartículas de lignina Organossolve 2P	LS
Nanopartículas de lignina Organossolve 8P	N
Nanopartículas de lignina Organossolve 13P	LS

Legenda: N - normal; LS - levemente separado, levemente precipitado ou levemente turvo; S - separado, precipitado ou turvo.

FONTE: A autora (2023).

Conforme QUADRO 5 é possível observar que os preparos foram classificados como Normal – N ou Levemente separado - LS em relação à testemunha (creme base). Importante destacar não houve um tipo de lignina ou nanopartícula de lignina que teve todas as formulações classificadas como normais. Porém, as classificadas como levemente separadas foram assim consideradas pois apresentaram pequenos grumos.

Almeida et al. (2020), após realizarem o teste de centrifugação, descreveram alteração de aspecto de 4 das formulações estudadas, que passaram do aspecto normal para levemente separadas, sendo que 2 destas 4 formulações ainda tiveram alteração do seu odor. Chorilli et al. (2006), em seu trabalho de desenvolvimento de

formulações fotoprotetoras, após teste de centrifugação nas mesmas condições, observaram formulações com grumos, assim como formulações homogêneas e fluídas, porém destacaram que nenhuma formulação desenvolvida apresentou separação de fases. Porém, Secco et al. (2018) descreveram que todas as formulações estudadas pela equipe se apresentaram homogêneas, com coloração do branco ao amarelo claro e odor característico após o teste de centrifugação.

Larentes (2009) ainda acrescenta que amostras que não apresentam alteração durante teste de centrifugação, demonstram uniformidade e equilíbrio entre os componentes e suas concentrações.

Em relação às características organolépticas, anteriormente avaliadas, o teste de centrifuga demonstrou que não houve alteração de cor e odor, o que demonstra que as formulações se encontram estáveis.

Após a avaliação visual, foram feitas pequenas aplicações na pele. A intenção ao aplicar as formulações na pele foi a de determinar a capacidade de se espalharem quando submetidas a uma determinada força, buscando reproduzir as condições de esforços necessárias para aplicação na pele, podendo assim indicar fatores ligados à aceitabilidade do produto pelo consumidor (FIGURA 23).

Com relação às formulações desenvolvidas com lignina e nanopartículas de lignina Klason branqueadas, todas se apresentaram consistentes e de fácil aplicação, principalmente as desenvolvidas com nanopartículas de lignina Klason de 2 (FIGURA 23 B2) e 8 (FIGURA 23 B3) passes que necessitaram de esforço baixo para serem espalhadas na pele, apresentando toque agradável. A exceção foi a formulação desenvolvida com lignina Klason branqueada (FIGURA 23 B1), que apresentou resistência ao ser espalhada na pele, visto que possuía grumos que foram difíceis de se desmancharem.

Todas as formulações desenvolvidas com lignina e nanopartículas de lignina Kraft branqueadas foram de fácil aplicação. As formulações desenvolvidas com nanopartículas de lignina Kraft de 2 (FIGURA 23 B6) e 8 (FIGURA 23 B7) passes se mostraram de textura mais fina e de fácil aplicação, apresentando toque extremamente agradável.

FIGURA 23 – ASPECTO DAS FORMULAÇÕES DESENVOLVIDAS APÓS TESTE DE CENTRIFUGAÇÃO. (A) COM LIGNINA KLASON (1); COM NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KLASON 2 PASSES (2), 8 PASSES (3), 13 PASSES (4); COM LIGNINA KRAFT (5); COM NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT 2 PASSES (6), 8 PASSES (7), 13 PASSES (8); COM LIGNINA ORGANOSSOLVE (9); COM NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA ORGANOSSOLVE 2 PASSES (10), 8 PASSES (11), 13 PASSES (12); (B) IMAGEM DAS FORMULAÇÕES APLICADAS NA PELE: COM LIGNINA E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KLASON (1, 2, 3 E 4); COM LIGNINA E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT (5, 6, 7 E 8) E COM LIGNINA E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA ORGANOSSOLVE BRANQUEADAS (9, 10, 11 E 12).



FONTE: A autora (2023).

Em geral, as formulações desenvolvidas com lignina e nanopartículas de lignina Organosolve branqueadas se apresentaram de fácil aplicação, principalmente as desenvolvidas com nanopartículas de lignina Organosolve de 8 (FIGURA 23 B11) e de 13 passes (FIGURA 23 B12) por não apresentarem nenhum tipo de resistência quando da aplicação na pele. Porém, a formulação desenvolvida com lignina Organosolve branqueada de 2 passes (FIGURA 23 B10) apresentou resistência para ser espalhada na pele, tendo um aspecto mais espesso e de toque desagradável na pele, o que dificultou que o creme fosse espalhado de maneira homogênea.

Esse comportamento nos perfis de espalhabilidade podem estar relacionados à viscosidade das formulações. Segundo Roggia et al. (2014), quanto maior a viscosidade de um sistema, menor a sua espalhabilidade.

Secco et al. (2018), classificaram 10 diferentes formulações fotoprotetoras quanto a sensação ao toque, sendo que 8 delas foram classificadas como formulações de toque agradável, fácil aplicação na pele, enquanto outras 2 foram classificadas como de toque desagradável, pegajoso.

4.3.4 Determinação do FPS *in vitro*

O FPS das formulações desenvolvidas foi determinado por método espectrofotométrico na região UV, ao avaliar a formulação de acordo com a altura, largura e localização da sua curva de absorção dentro do espectro do ultravioleta.

O FPS mede o grau de proteção na pele que um produto oferece contra os raios UVB, indicando quanto tempo uma pessoa pode ficar exposta ao sol usando um cosmético protetor solar sem formar eritema. Se um indivíduo pode ficar ao sol por 10 minutos sem nenhuma proteção, com filtro de FPS 15 este tempo irá se prolongar 15 vezes, isto é, 150 minutos (2 horas e 30 minutos), lembrando que os filtros solares devem ser reaplicados em intervalos de 3-4 horas (CABRAL et al., 2011).

No QUADRO 6 constam os valores do FPS *in vitro* obtidos das formulações.

QUADRO 6 – FPS DAS FORMULAÇÕES COM LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA BRANQUEADAS.

Formulação	FPS
Lignina Klason	0,76
Nanopartículas de lignina Klason 2P	0,51
Nanopartículas de lignina Klason 8P	0,78
Nanopartículas de lignina Klason 13P	0,76
Lignina Kraft	1,03
Nanopartículas de lignina Kraft 2P	0,88
Nanopartículas de lignina Kraft 8P	1,13
Nanopartículas de lignina Kraft 13P	1,02
Lignina Organossolve	1,01
Nanopartículas de lignina Organossolve 2P	1,02
Nanopartículas de lignina Organossolve 8P	1,02
Nanopartículas de lignina Organossolve 13P	1,07

FONTE: A autora (2023).

Os resultados apresentados no QUADRO 6 demonstram que o FPS variou de 0,51 a 1,13, sendo que os valores mais baixos de FPS foram aqueles referentes às formulações preparadas com ligninas e nanopartículas de lignina Klason.

O maior FPS (1,13) foi obtido para a formulação preparada com nanopartículas de lignina Kraft branqueada de 8 passes, porém as formulações preparadas com ligninas e nanopartículas de lignina Organossolve foram as que apresentaram maior homogeneidade, sendo que todas elas apresentaram FPS superior a 1.

Segundo Nascimento et al. (2014), os valores de FPS comuns, comerciais, podem variar de 6 a 50. Embora os valores obtidos sejam significativos, eles ainda se apresentam inferiores ao desejável e estabelecido como mínimo aceito pela legislação brasileira, através da Resolução da Diretoria Colegiada (RDC nº 30 de 1 de julho de 2012), que é um FPS de 6. Porém, Widsten (2020), relata que os valores de FPS de protetores solares formulados com ligninas branqueadas tendem a ser significativamente mais baixos do que aqueles preparados usando ligninas não branqueadas.

Li et al. (2022), ao prepararem formulações fotoprotetoras utilizando diferentes cremes bases, testaram três diferentes concentrações (1, 5 e 10%) de lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar. O FPS obtido variou de 1,20 a 1,76 para a concentração de 1%, de 2,25 a 3,53 para a concentração de 5% e de 3,19 a 3,99 para a concentração de 10%. Porém, conforme o aumento da concentração de lignina, mais marrom se mostrou a formulação. Assim, os autores concluíram que a adição de 5% foi a mais satisfatória pelo resultado de FPS obtido versus a coloração do creme que não se apresentou tão escura como aquele em que foi adicionado 10% de lignina.

Qian et al. (2015), em seu trabalho com lignina alcalina, adicionaram a lignina não branqueada a dois protetores solares físicos já comercializados e, através do teste de FPS in vitro, verificaram que o FPS subiu em 5,72 e 5,33 respectivamente. Apesar da coloração marrom adquirida pelas formulações, os autores concluíram que a lignina é um bom material a ser empregado em protetores solares de amplo espectro (UVB + UVA).

Além do uso de lignina, outros trabalhos de desenvolvimento de formulações fotoprotetoras são realizados ao utilizar extratos de diversas plantas. Teixeira (2016), ao testar a atividade de formulação fotoprotetora ao utilizar extrato de *Garcinia cambogia*, obteve valores de FPS de 1,69 a 2,90 a depender do solvente utilizado

para produção do extrato. Teixeira ainda realizou o teste de FPS ao adicionar um filtro físico as suas formulações previamente preparadas e testadas, obtendo valores de 5,36 a 8,27.

Lee et al. (2020), ao incorporarem nanopartículas de lignina organossolve de casca de arroz, clareadas por meio de tratamento enzimático e posterior extração com solvente, a dois diferentes filtros solares físicos comerciais observaram que o FPS destes dois filtros solares aumentou em 4,3 e 2,6 respectivamente. Os autores concluíram que, apesar da cor marrom clara resultante nas formulações após a mistura de lignina, há um efeito sinérgico da lignina com os ingredientes ativos dos protetores solares, o que resulta neste aumento do FPS.

Já Balogh (2011) analisou o FPS de vários extratos glicólicos em formulações fotoprotetoras a 10%. As formulações desenvolvidas apresentaram valores de FPS variando de 0,23 a 0,37, assim o autor concluiu que as formulações não poderiam ser consideradas fotoprotetoras devido à ausência de filtro solar na composição dessas formulações. Posteriormente, ao adicionar às suas formulações 5% p/p do filtro físico bisetilexiloxifenol metoxifenil trizina, Balogh (2011) obteve valores de FPS na faixa de 6,13 a 7,57, indicando elevação no valor de FPS devido à incorporação deste filtro físico nas formulações.

As formulações fotoprotetores desenvolvidas neste trabalho possuem em sua composição apenas filtros químicos (orgânicos), precisando dessa forma utilizar uma maior concentração destes para atingir um FPS elevado. Almeida et al. (2020), afirmam que uma quantidade reduzida de amostras é uma limitação neste tipo de estudo.

Além disso, diversos outros fatores podem interferir no FPS de uma formulação, como a escolha dos filtros utilizados, método de preparação, matérias-primas empregadas, em especial os emolientes, emulsionantes, solventes e ativos utilizados, foto estabilidade e cristalização dos filtros solares (SECCO et al., 2018). Flor et al., (2007) ainda acrescenta que o grau de proteção atingido por fotoprotetores está associado ao maior conhecimento das estruturas com capacidade de absorver e/ou dispersar a radiação solar e de como essas estruturas se comportam frente a um determinado veículo ou matéria-prima, podendo esta oferecer diferentes FPS's incorporadas a diferentes veículos.

Segundo Caswell (2001), a eficácia dos filtros é diferente entre si, visto que alguns podem ser mais efetivos que outros, sendo até mesmo necessária a combinação de dois ou mais filtros para alcançar um FPS desejado. Portanto, os resultados obtidos podem ser promissores já que, de acordo com a literatura, filtros solares derivados de produtos naturais podem ser utilizados como coadjuvantes aos filtros físicos (CABRAL et al., 2011).

Outros estudos demonstram que a tendência é a redução na concentração de filtros físicos ou utilização de novas tecnologias, como o encapsulamento para incorporação dos filtros orgânicos nas formulações, devido aos eventos adversos ocasionados pelo uso tópico destas substâncias e ao mesmo tempo pela sua absorção cutânea, o que compromete a eficácia do fotoprotetor (FLOR et al., 2007; BALLOGH et al., 2011a; VELASCO et al., 2008). Outra vantagem ao reduzir os filtros físicos é a redução do impacto ambiental causado aos recifes de corais, pois estima-se que 14 mil toneladas/ano de resíduos de protetores solares chegam aos oceanos e seus efeitos, como o branqueamento de corais, são persistentes ao longo do tempo (WIDSTEN, 2020).

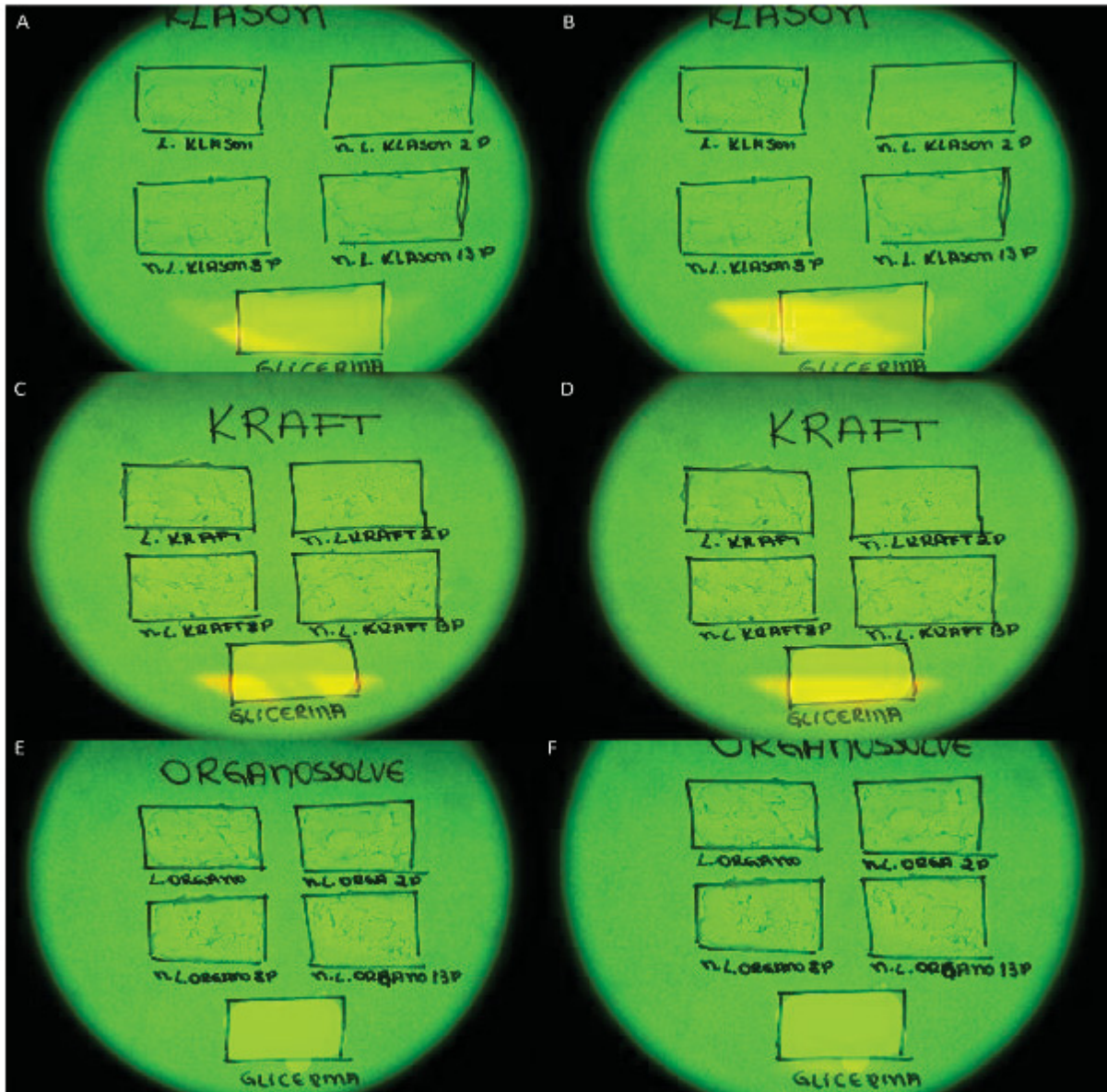
4.3.5 Análise Qualitativa das Formulações

Esta análise foi realizada ao observar a capacidade das diferentes formulações em absorver a radiação UV nos comprimentos de onda de 254 e 365 nm. Portanto, as formulações foram espalhadas em folhas de papel sulfite e colocadas sob a luz UV.

O resultado pode ser observado a partir das fotografias obtidas conforme a exposição das diferentes formulações a cada comprimento de onda. Para esta análise, quando a formulação fica tal qual a glicerina tem-se que não há absorção da radiação UV, ou seja, não há nenhum fator de proteção. Quando ocorrem pontos/áreas escuros tem-se a foto proteção devido à absorção da radiação UV.

Na FIGURA 24 foi possível observar amostras das formulações preparadas com lignina e nanopartículas de lignina Klason, Kraft e Organossolve branqueadas.

FIGURA 24 – IMAGENS DA ANÁLISE QUALITATIVA DAS FORMULAÇÕES. COM LIGNINA E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KLASON BRANQUEADA NO COMPRIMENTO DE ONDA DE 254 NM (A) E 365 NM (B); COM LIGNINA E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT BRANQUEADA NO COMPRIMENTO DE ONDA DE 254 NM (C) E 365 NM (D); COM LIGNINA E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA ORGANOSOLVE BRANQUEADA NO COMPRIMENTO DE ONDA DE 254 NM (E) E 365 NM (F).



FONTE: A autora (2023).

Conforme a FIGURA 24 A-B, a amostra de Nanopartícula de Lignina Klason de 2 passes mostrou-se muito próxima do parâmetro de controle negativo de absorção que é a glicerina. Já as demais formulações preparadas com lignina Klason e nanopartículas de lignina Klason apresentaram pequenas regiões onde a luz é absorvida.

A imagem das formulações preparadas com lignina e nanopartículas de lignina Kraft branqueadas (FIGURA 24 C-D) demonstra que todas apresentaram pequenas regiões onde a luz é absorvida. Neste teste qualitativo visual a formulação com Nanopartículas de Lignina Kraft de 2 passes é a que apresenta pontos/áreas menores de absorção da radiação UV.

Todas as formulações preparadas com lignina e nanopartículas de lignina Organossolve branqueadas (FIGURA 24 E-F) apresentaram regiões onde ocorre a absorção da radiação UV, destoando do parâmetro de controle negativo de absorção (glicerina). Porém, a absorção não ocorre de maneira homogênea e eficaz em toda a extensão nas quais foram aplicadas as formulações.

Almeida et al. (2020), em seu trabalho sobre avaliação da qualidade de 6 diferentes formulações fotoprotetoras já comercializadas, realizaram esta análise qualitativa e observaram que houve absorção da radiação UV devido à presença de regiões escuras, apesar da não homogeneidade, enquanto o controle negativo da glicerina não apresentou o mesmo sinal.

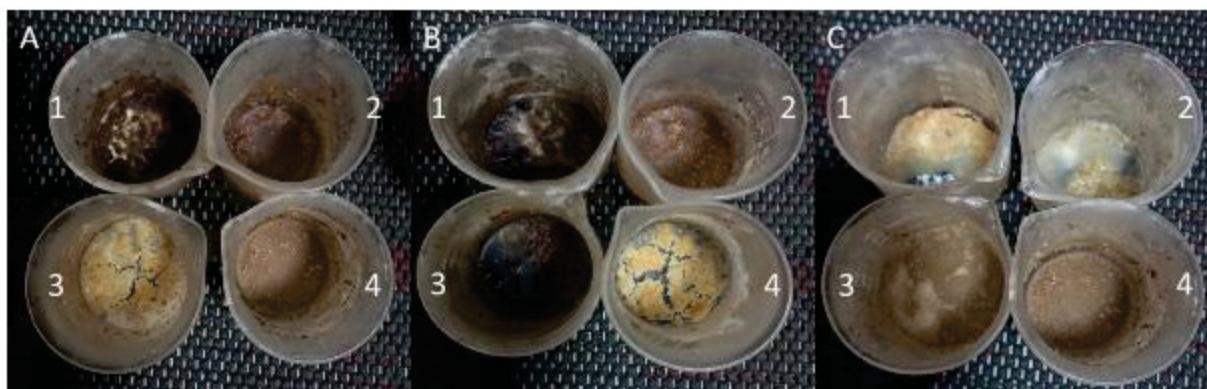
Esta análise demonstra que dentre as formulações desenvolvidas, as que apresentaram os melhores resultados foram aquelas preparadas a partir de ligninas e nanopartículas de lignina Kraft e Organossolve, devido às maiores regiões de absorção de radiação UV observadas nesta análise qualitativa. Desta forma, os resultados desta análise estão de acordo com os resultados obtidos na análise de FPS *in vitro*.

Portanto, conclui-se que diferentes processos de obtenção de ligninas podem afetar as propriedades das ligninas quanto ao seu potencial de proteção UV, conforme observado também em estudo desenvolvido por Lee et al. (2019).

4.3.6 Estabilidade

Na FIGURA 25 foi possível observar as formulações desenvolvidas com lignina e nanopartículas de lignina Klason, Kraft e Organossolve branqueadas após o teste de estabilidade realizado.

FIGURA 25 – FORMULAÇÕES APÓS TESTE DE ESTABILIDADE. COM LIGNINA KLASON BRANQUEADA (A-1); COM NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KLASON BRANQUEADA 2 PASSES (A-2), 8 PASSES (A-3), 13 PASSES (A-4); COM LIGNINA KRAFT BRANQUEADA (B-1); COM NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT BRANQUEADA 2 PASSES (B-2), 8 PASSES (B-3), 13 PASSES (B-4); COM LIGNINA ORGANOSSOLVE BRANQUEADA (C-1); COM NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA ORGANOSSOLVE BRANQUEADA 2 PASSES (C-2), 8 PASSES (C-3), 13 PASSES (C-4).



FONTE: A autora (2023).

Esta análise foi interrompida no quinto dia de teste devido às características que as formulações adquiriram. O principal motivo de interromper a análise foi a significativa redução do volume de todas as formulações, sendo que algumas chegaram a queimar, adquirindo coloração marrom clara a escura.

No QUADRO 7 constam características organolépticas das formulações após o teste de estabilidade.

QUADRO 7 – RESULTADO DO TESTE DE ESTABILIDADE DAS FORMULAÇÕES COM LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA BRANQUEADAS.

Formulação	Aspecto	Odor	Cor
Lignina Klason	Semissólido	Alterado	Marron escuro
Nanopartícula de lignina Klason 2P	Semissólido	Alterado	Marron escuro
Nanopartícula de lignina Klason 8P	Semissólido	Alterado	Amarelo
Nanopartícula de lignina Klason 13P	Semissólido	Alterado	Marron claro
Lignina Kraft	Semissólido	Alterado	Marron escuro
Nanopartícula de lignina Kraft 2P	Semissólido	Alterado	Marron claro
Nanopartícula de lignina Kraft 8P	Semissólido	Alterado	Marron escuro
Nanopartícula de lignina Kraft 13P	Semissólido	Alterado	Amarelo
Lignina Organossolve	Semissólido	Alterado	Amarelo
Nanopartícula de lignina Organossolve 2P	Semissólido	Alterado	Amarelo
Nanopartícula de lignina Organossolve 8P	Semissólido	Alterado	Marron claro
Nanopartícula de lignina Organossolve 13P	Semissólido	Alterado	Marron escuro

FONTE: A autora (2023).

Com relação ao aspecto, todas as formulações se mostraram semissólidas devido ao fato de que houve separação de fase, ou seja, parte da amostra se transformou em óleo (líquido) e parte se manteve sólido (pequenos grumos).

O odor também sofreu alteração, visto que as amostras praticamente queimaram na estufa, fazendo com que as formulações adquirissem um cheiro característico de queimado, tendo assim sido totalmente modificado em comparação às formulações antes da realização deste teste.

Já com relação à cor é possível observar uma alteração drástica de todas as formulações, as quais possuíam cor branca, levemente amarelada ou acinzentada e passaram a apresentar coloração amarela forte, marrom clara a marrom escuro.

Santos et al. (2019), ao avaliarem amostras de 6 gramas de formulações fotoprotetoras contendo vitamina C, observaram que houve uma alteração nas características organolépticas quando submetidas a temperatura de 40°C, tornando as formulações com coloração e consistência alteradas em relação à quando eram mantidas em geladeira. Os autores descrevem alteração de cor do branco para o amarelo, enquanto o aspecto passa de creme para líquido.

Importante destacar que as alterações das características organolépticas das formulações foram adquiridas quando passaram do freezer para a estufa, portanto a elevação da temperatura teve maior contribuição nestas alterações. Este fato pode estar ligado a homogeneidade do material e a viscosidade das formulações, pois a temperatura interfere diretamente na viscosidade de formulações, uma vez que quanto maior a temperatura, menor a viscosidade e maior a probabilidade de degradação dos componentes da formulação (SILVA et al., 2019).

Kerschner et al. (2021), observaram que suas formulações, contendo extrato de romã (*Punica granatum*) e metoxinamato de octila, quando em baixa temperatura, mantiveram os parâmetros de viscosidade e, quando armazenadas em estufa mostraram variações bruscas, com alterações de aspecto, cor, viscosidade e pH.

Este teste de estabilidade é um importante parâmetro, pois permite avaliar a fluidez e consistência das formulações ao longo do tempo e em diferentes condições de temperatura. Segundo Pombal et al. (2010), a temperatura é um importante parâmetro de estabilidade, pois é capaz de aumentar a taxa de velocidade das reações cerca de duas a três vezes mais por cada aumento de 10°C para a maioria das moléculas.

5 CONCLUSÕES

Todas as ligninas e nanopartículas de lignina obtidas (Klason, Kraft e Organossolve) foram caracterizadas por diferentes análises que demonstraram que a morfologia, composição e ligações químicas são características de ligninas e nanopartículas de lignina.

Não ficou evidenciada, para nenhuma das nanopartículas de lignina produzidas, a influência dos diferentes números de passes em relação ao tamanho das nanopartículas produzidas já que o material se apresentou em aglomerados indefinidos e de tamanhos variados para todos os passes.

O uso do moinho microprocessador Super Masscolloider Masuko Sangyo, mostrou-se eficiente ao produzir material em escala nano, nos diferentes passes aplicados. Porém, apenas a aplicação de uma outra análise, como a granulometria por exemplo, para garantir se houve ou não redução do tamanho das partículas quanto maior o número de passes, de forma a justificar a aplicação de diferentes números de passes.

O branqueamento realizado alterou a morfologia e química das ligninas e nanopartículas de lignina. A análise de microscopia eletrônica de varredura demonstrou que as nano esferas características de ligninas, após o processo de branqueamento, deixaram de possuir esta morfologia e passaram a se apresentar em aglomerados de formato e dimensões indefinidos.

Com relação às características organolépticas das formulações, foi observado que o aspecto da maioria das formulações se manteve sem alteração, porém quatro formulações a base de nanopartículas de lignina mostraram-se precipitadas e, conforme o Guia de estabilidade da Anvisa, estas foram reprovadas como uma formulação. Quanto ao odor, todas as formulações se mantiveram sem alteração e estáveis. Já com relação a cor, cinco das formulações apresentaram pequenas alteração de cor, porém 3 destas foram reprovadas, pois a alteração ocorreu nos primeiros 15 dias de avaliação conforme o guia da Anvisa.

Quanto ao pH, 10 das 12 formulações se mantiveram estáveis e dentro da faixa aceitável (4,5 a 6,5). As outras duas formulações apresentaram pH básico (acima de 6,6), porém dentro da faixa aceitável para cosméticos fotoprotetores (até 7,5). Portanto, com relação ao pH as formulações apresentaram elevada estabilidade.

As formulações, após o teste de centrifuga, foram classificadas em normais (sem alteração de aspecto, cor ou odor) e em levemente separadas, por apresentarem pequenos grumos.

Já no teste de estabilidade, as formulações sofreram alterações bruscas no aspecto (separação de fase), no odor e na cor (de branco para amarelo a marrom escuro), sendo que a elevação da temperatura teve maior contribuição nas alterações, interferindo diretamente na viscosidade das formulações com consequente degradação dos seus componentes.

O FPS *in vitro* variou de 0,51 a 1,13, sendo que os valores mais baixos de FPS são referentes as formulações preparadas com ligninas e nanopartículas de lignina Klason, enquanto os valores mais altos e homogêneos são referentes as formulações preparadas com ligninas e nanopartículas de lignina Organossolve.

Um ponto crítico deste trabalho foi o baixo volume de ligninas e nanopartículas de lignina obtidas após o branqueamento, não atingindo assim um FPS elevado. Este fato fica evidenciado nas imagens obtidas na análise qualitativa das formulações quanto à capacidade de absorção em relação a luz ultravioleta, nas quais as ligninas e nanopartículas de lignina incorporadas se mostram presentes apenas em pequenos pontos/áreas. Porém, esta análise qualitativa vai de encontro com a análise do FPS *in vitro*, demonstrando que os melhores resultados foram encontrados para as formulações preparadas a partir de ligninas e nanopartículas de lignina Organossolve.

Em geral, os resultados das formulações preparadas com ligninas e nanopartículas de lignina Klason, Kraft e Organossolve se mostraram satisfatórios com relação a todas as análises e testes ao confrontá-los com demais pesquisas desenvolvidas nesta área. Porém, modificações nos processos de desenvolvimento destas formulações devem ser testadas a fim de se alcançar um FPS mínimo de interesse comercial.

5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Devido ao baixo volume de ligninas e nanopartículas de lignina branqueadas, a primeira recomendação é de produzir maiores volumes de ligninas previamente aos demais processos inerentes ao desenvolvimento das formulações.

Quanto ao branqueamento, novos processos devem ser testados a fim de obter ligninas e nanopartículas de lignina branqueadas menos modificadas, podendo assim gerar melhores resultados quando ao fator de proteção das formulações.

Crems são amplamente indicados neste tipo de uso, porém há outros veículos nos quais as ligninas podem ser incorporadas (ex. géis). Testes com diferentes materiais são importantes para entender o comportamento de ligninas e nanopartículas de lignina, buscando melhores resultados quanto a proteção UVB.

A nano encapsulação de materiais orgânicos, a exemplos de ligninas, tem produzido bons resultados quando do desenvolvimento de formulações fotoprotetoras, sendo esta mais uma recomendação com o objetivo aumentar o FPS e estabilidade de formulações.

Por fim, testar a combinação das ligninas e nanopartículas de lignina (protetor químico) com protetores físicos amplamente utilizados comercialmente, buscando assim atingir maiores FPS.

REFERÊNCIAS

ABDI – Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial. **Cartilha Sobre Nanotecnologia**. 60 p., Brasília, 2010. Disponível em: <http://livroaberto.ibict.br/handle/1/572>

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

ALMEIDA, L. C.; SILVA, D. C.; COUTO, B. S.; SILVA, K. O.; BRAZ, W. R. Avaliação da qualidade de formulações magistrais fotoprotetoras géis-creme comercializadas na região centro-oeste de Minas Gerais. **Revista Conexão Ciência**, v. 15, n. 3, p. 24-42, 2020.

ANDRADE, A. S. **Utilização de micropartículas de lignina kraft combinadas com amido anfótero visando o aumento das propriedades do papel embalagem**. 2010. 196f. Tese. Pós Graduação em Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

ANDRADE, J. K.; KOMATSU, E.; PERREAULT, H.; TORRES, Y. R.; ROSA, M. R.; FELSNER, M. L. In house validation from direct determination of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) in Brazilian corn and cane syrups samples by HPLC–UV. **Food Chemistry**, v. 190, p. 481-486, 2015.

ARAUJO, T. S.; SOUZA, S. O. Protetores solares e os efeitos da radiação ultravioleta. **Scientia Plena**, v. 4, n. 11, p. 1-7, 2008.

ARSHANITSA, A.; KRUMINA, L.; TELYSHEVA, G.; DIZHBITE; T. Exploring the application potential of incompletely soluble organosolv lignin as a macromonomer for polyurethane synthesis. **Industrial Crops and Products**, v. 92, n. 1-2, p. 1–12, 2016.

ASIM, N.; BADIEI, M.; ALGHOUL, M. A.; MOHAMMAD, M.; FUDHOLI, A.; AKHTARUZZAMAN, M., AMIN, N.; SOPIAN, K. Biomass and industrial wastes as

resource materials for aerogel preparation: opportunities, challenges and research directions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 38, p. 17621–17645, 2019.

AZADFAR, M.; GAO, A. H.; BULE, M. V.; CHEN, S. Structural characterization of lignin: A potential source of antioxidants guaiacol and 4-vinylguaiacol. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 75, p. 58-66, 2015.

BALOGH, T. S.; VELASCO, M. V.; PEDRIALI, C. A.; KANEKO, T. M.; BABY, A. R. Proteção à radiação ultravioleta: recursos disponíveis na atualidade em fotoproteção. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, v. 86, n. 4, p. 732-742, 2011.

BALOGH, T. S. **Uso cosmético de extratos glicólicos: avaliação da atividade antioxidante, estudo da estabilidade e potencial fotoprotetor**. 2011. 267f. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Fármaco e Medicamentos, USP, São Paulo, 2011.

BEISL, S.; FRIEDL, A.; MILTNER, A. Lignin from micro-to nanosize: applications. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 18, n. 11, p. 2367, 2017.

BES, K. **Extração e caracterização da lignina proveniente da produção de etanol de 2ª geração a partir de Arundo e Arroz**. 2015. 49f. Trabalho de graduação (Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitarista) - Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015.

BIAZUS, A.; HORA, A. B.; LEITE, B. G. P. Papel e Celulose: O potencial de investimento nos setores florestal, de celulose e de papel. In: TORRES, E.; PUGA, F.; MEIRELLES, B. **Perspectivas do Investimento 2010-2013**. 1º edição, Rio de Janeiro: BNDES, p. 108–143, 2013.

BORGES, D. M. J.; MACHADO, G. G.; LIMA, M. C. S.; MAIA, M. E. A.; XAVIER, V. C.; RIBEIRO, M.F. A importância do uso do protetor solar na prevenção de doenças na pele. **Scientia Generalis**, v. 2, Suppl. 1, p. 100-100, 2021.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Guia de estabilidade de produtos cosméticos. Brasília, 46 p, 2004.

BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução RDC nº 30, de 1 de julho de 2012**. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2012/rdc0030_01_06_2012.pdf>

BRUMANO, G. C. B. **Avaliação de lignina solúvel em materiais lignocelulósicos pela técnica de pirólise associada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas**. 2015. 51f. Dissertação. Universidade Federal de Viçosa, Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Viçosa, 2015.

CABRAL, L. D. S.; PEREIRA, S. O.; PARTATA, A. K. Filtros solares e fotoprotetores mais utilizados nas formulações no Brasil. **Revista Científica do Itpac**, v. 4, n. 3, Pub. 4, 2011.

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

CARVALHO, J. A. **Estudo e caracterização de lignina de bagaço de cana-de-açúcar**. 2018. 76 f. Tese. Universidade Federal de Lavras, Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. Lavras, 2018.

CARVALHO, G.; FROLLINI, E. Lignina em espumas fenólicas. **Polímeros**, v. 9, n. 1, 1999.

CASTRO, H. F. **Processos químicos industriais II, apostila 4. Papel e Celulose**. Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de Lorena- EEL, 2009.

CASWELL, M. Sunscreen formulation and testing. **Cosmet Toiletries**, v. 116, n. 9, p. 49-60, 2001.

CHAUDHRY, Q.; WATKINS, R.; CASTLE, L. Nanotechnologies in the food arena: New opportunities, new questions, new concerns. **RSC Nanoscience & Nanotechnology**, v. 14, n. 14, p. 1-17, 2010.

CHORILLI, M.; UDO, M. S.; CAVALLINI, M. E.; LEONARDI, G. R. Desenvolvimento e estudos preliminares de estabilidade de formulações fotoprotetoras contendo Granlux GAI-45 TS. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 27, n. 3, p. 237-246, 2006.

COLMENAR, I.; GONZALEZ, S.; JIMENEZ, E.; MARTÍN, P.; SALGADO, S.; CABANAS, B.; ALBALADEJO, J. UV absorption cross sections between 290 and 380 nm of a series of furan aldehydes: Estimation of their photolysis lifetimes. **Atmospheric Environment**, v. 103, p. 1-6, 2015.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel: Tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2ª edição, volume 1. São Paulo: SENAI-IPT, 1988.

DETONI, C. B.; PAESE, K.; BECK, R. C.; POHLMAN, A. R.; GUTERRES, S. S. Nanosized and nanoencapsulated sunscreens. In: BECK, R.; GUTERRES, S.; POHLMANN, A. **Nanocosmetics and Nanomedicines: New approaches for skin care**. Springer, Chapter 17, p. 333- 362, 2011.

DIAS, L. M. S. **Síntese e caracterização de adesivos de lignina Kraft de Eucalipto**. 2014. 71f. Dissertação. Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

DIZHBITE, T.; TELYSHEVA, G.; JURKJANE, V.; VIESTURS, U. Characterization of the radical scavenging activity of lignins – natural antioxidants. **Bioresource Technology**, v. 95, n. 3, p. 309- 317, 2004.

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

DUVAL, A.; LAWOKO, M. A review on lignin-based polymeric, micro- and nano structured materials. **Reactive & Functional Polymers**, Stockholm, v. 85, p. 78-96, 2014.

ESPINOZA-A, J. L. C.; ESPINOZA-F, E. G.; ROSA-A, M. A. Recent progress in the production of lignin-based sunscreens: a review. **Bioresources**, v. 17, n. 2, p. 3674-3701, 2022.

FARIAS, I. L.; CAVALCANTE, L. S. **Avaliação in vitro do fator de proteção solar e estabilidade de fotoprotetores de farmácia magistral da cidade de Aracaju/SE**. 2018. 30f. Monografia (Conclusão graduação em Farmácia). Universidade Federal de Sergipe, 2018.

FELDMAN, D. Lignin nanocomposites. **Journal of Macromolecular Science**, Part A, v. 53, n. 6, 382-387, 2016.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood Chemistry, Ultrastructure and Reactions**. 1º edição, Walternde Gruyter: Berlin, 1989.

FERRARI, M.; OLIVEIRA, M. S. C.; NAKANO, A. K.; ROCHA-FILHO, P. A. Determinação do fator de proteção solar (FPS) in vitro e in vivo de emulsões com óleo de andiroba (*Carapa guianensis*). **Revista Brasileira Farmacognosia**, v. 17, n. 4: p. 626-630, 2007.

FERREIRA, H. R. F.; PIRES, J. O. M.; BELTRÃO, N. E. S.; FERREIRA, A. O.; SOUZA, F. M.; CAMPOS, L. A. **Logística Reversa: Um Estudo de Caso em uma Empresa Pública de Briquetes no Município de Tailândia**. In: XXXV Encontro da EnANPAD. Rio de Janeiro. 2011.

FLOR, J.; DAVOLOS, M.R.; CORREA, M.A. Protetores solares. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p.153-158, 2007.

GAO, A. H.; BULE, M. V.; CHEN, S. Structural characterization of lignin: A potential source of antioxidants guaiacol and 4-vinylguaiacol. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 75, p. 58-66, 2015.

GILABERTE, Y.; GONZÁLEZ, S. Update on photoprotection. **Actas Dermosifiliográficas**, v. 101, n. 8, p. 659-672, 2010.

GILCA, I. A.; GHITESCU, R. E.; PUITEL, A. C.; POPA, V. I. Preparation of lignin nanoparticles by chemical modification. **Iranian Polymer Journal**, v. 23, n. 5, p. 355–363, 2014.

GÎLCA, I. A.; POPA, V. I. Study on biocidal properties of some nanoparticles based on epoxy lignin. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 47, n. 3–4, p. 239-245, 2013.

GONZALEZ, M. N.; LEVI, M.; TURRI, S.; GRIFFINI, G. Lignin nanoparticles by ultrasonication and their incorporation in waterborne polymer nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 38, p. 1–10, 2017.

GRAÇA, M. P.; RUDNITSKAYA, A.; FARIA, F. A.; EVTUGUIN, D. V.; GOMES, M. T.; OLIVEIRA, J. A.; COSTA, L. C. Electrochemical impedance study of the lignin-derived conducting polymer. **Electrochimica Acta**, v. 76, p. 69-76, 2012.

GUARATINI, T.; MEDEIROS, M. H. G.; COLEPICOLO, P. Antioxidantes na manutenção do equilíbrio redox cutâneo: uso e avaliação da sua eficácia. **Química Nova**, v. 30, p. 206-213, 2007.

GUPTA A. K.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Influence of addition of vapor grown carbon fibers on mechanical, thermal and biodegradation properties of lignin nanoparticle filled biopoly (trimethylene terephthalate) hybrid nanocomposites. **RSC Advances**, v. 5, n. 69, p. 56028-56036, 2015.

HERNÁNDEZ, J. A. **Lignina organosolv de *Eucalyptus dunnii* Maiden, alternativa para a síntese de adesivos de poliuretano para madeira.** 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

HORST, D. J.; BEHAINNE, J. J. R.; JÚNIOR, P. P. A.; KOVALESKI, J. L. An experimental comparison of lignin yield from the Klason and Willstatter extraction methods. **Energy for Sustainable Development**, v. 23, p. 78-84, 2014.

IBÁÑEZ, A. B.; BAUER, S. Downscaled method using glass microfiber filters for the determination of Klason lignin and structural carbohydrates. **Biomass and Bioenergy**, v. 68, p. 75-81, 2014.

JAIN, S. K.; JAIN, N. K. Multiparticulate carriers for sun-screening agents. **International Journal of Cosmetic Science**, v.32, p. 89-98, 2010.

JIANG, C.; HE, H.; JIANG, H.; MA, L.; JIA, D. M. Nano-lignin filled natural rubber composites: Preparation and characterization. **eXPRESS Polymer Letters**, v. 7, n. 5, p. 480–493, 2013.

JIN, Y.; RUAN, X.; LU, Q. Liquefaction of lignin by polyethyleneglycol and glycerol. *Bioresource technology*. **Bioresource Technology**, v.102, n.3, p. 3581-3583, 2011.

KAI, D.; JIANG, S.; LOW, Z. W.; LOH, X. J. Engineering highly stretchable lignin-based electrospun nanofibers for potential biomedical applications. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 3, n. 30, p. 6194-6204, 2015.

KAI, D.; TAN, M. J.; CHEE, P. L.; CHUA, Y. K.; YAP, Y. L.; LOH, X. J. Towards ligninbased functional materials in a sustainable world. **Green Chemistry**, v. 18, n. 5, p. 1175-1200, 2016.

KERSCHNER, K. S.; SOUZA, E. B.; DEUSCHLE, V. C. K. N. Estabilidade e fotoproteção de formulações contendo extrato de *Punica granatum* e Metoxinamato de Octila. **Revista Contexto & Saúde**, v. 21, n. 44, p. 68-80, 2021.

KIM, D.; PAN, X. Preliminary study on converting hybrid poplar to high-value chemicals and lignin using organosolv ethanol process. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 23, p. 12156 –12163, 2010.

KUMAR, G.; GURUNATHAN, P. S.; KOBAYASHI, T.; XU, K. Q.; KIM, S. Simultaneous removal of 5-hydroxy methyl furfural (5-HMF) and hydrogen production from acid (H₂SO₄) pretreated red-algal hydrolysate via hybrid immobilized cells. **Algal Research**, v. 11, p. 326-333, 2015.

LARENTES, I. A. **Avaliação Preliminar da estabilidade de cremes fotoprotetores de farmácias magistrais**. 2009. 36f. Monografia – Faculdade Integrada da Grande Fortaleza – FGF, Maringá, 2009.

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

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

LEE, S. C.; YOO, E.; LEE, S. H.; WON, K. Preparation and application of light-colored lignin nanoparticles for broad-spectrum sunscreens. **Polymers**, v. 12, n. 3, p. 699, 2020.

LI, Y.; ZHAO, S.; SONG, X.; CAO, D. LI, K.; HASSANPOUR, M.; ZHANG, Z. UV-shielding performance and color of lignin and its application to sunscreen. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 307, n. 2, 2100628, 2022.

LOPES, M. S. **Obtenção e caracterização de ligninas e nanopartículas de lignina klason e kraft**. 2018. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

LU, Q.; ZHU, M.; ZU, Y.; LIU, W.; YANG, L.; ZHANG, Y.; ZHAO, X.; ZHANG, X.; ZHANG, X.; LI, W. Comparative antioxidant activity of nanoscale lignin prepared by a

supercritical antisolvent (SAS) process with non-nanoscale lignin. **Food Chemistry**, v. 135, n. 1, p. 63–67, 2012.

MACHADO, J. K. F. B.; MARÇAL, A. L.; LIMA, O. J.; CIUFFI, K. J.; NASSAR, E. J.; CALEFI, P. S. Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos (ormosil) obtidos por sol-gel com potencial uso como filtro solar. **Química Nova**. v. 34, n. 6, p. 945- 949, 2011.

MALCOLMSON, R. J.; EMBLETON, J. K. Dry powder formulations for pulmonary delivery. **Pharmaceutical Science and Technology Today**, v. 1, n. 9, p. 394–398, 1998.

MANSUR, J. S.; BREDER, M. N. R.; MANSUR, M. C. A.; AZULAY, R. D. Determinação do fator de proteção solar por espectrofotometria. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, v. 61, n. 3, p.121-124, 1986.

MANSUR, M. C. P. P. R. **Estudo preliminar das atividades fotoprotetora e antioxidante dos extratos das folhas de *Bauhinia microstachya* var. *massambabensis* Vaz numa formulação antissolar**. 2011. 145f. Dissertação. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas, 2011.

MESQUITA, R. R. S.; PAULA, M. H.; GONÇALEZ, J. C. Colorimetria e espectroscopia no infravermelho médio em madeira de curupixá frente ao intemperismo artificial com produtos de acabamento. **Ciência Florestal**, v. 30, n. 3, p. 688-699, 2020.

MILESI, S. S.; GUTERRESS, S. S. Fatores determinantes da eficácia de fotoprotetores. **Caderno de Farmácia**, v. 18, n. 2, p. 81-87, 2002.

MOLINA, M. J. C.; GRANADOS, M. L.; GERVASINI, A.; CARNITI, P. Exploiment of niobium oxide effective acidity for xylose dehydration to furfural. **Catalysis Today**, v. 254, p. 90-98, 2015.

MORSELLA, M.; D'ALESSANDRO, N.; LANTERNA, A. E.; SCAIANO, J. C. Improving the sunscreen properties of TiO₂ through an understanding of its catalytic properties. **ACS Omega**, v. 1, n. 3, p. 464-469, 2016.

MOTA, A. C. V.; VOLPATO, N. M. O.; FREITAS, Z. M. F.; SANTOS, E. P. Estudo de liberação in vitro do filtro solar p-metoxicinamato de octila incluso em lipossoma e β -ciclodextrina. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 29, n. 3, p. 285-289, 2008.

MÜLLER, R. H.; PETERS, K. Nanosuspensions for the formulation of poorly soluble drugs. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 160, p. 229–237, 1998.

NAIR, S. S.; SHARMA, S.; PU, Y.; SUN, Q.; PAN, S.; ZHU, J. Y.; DENG, Y.; RAGAUSKAS, A. J. High shear homogenization of lignin to nanolignin and thermal stability of nanolignin polyvinyl alcohol blends. **Chemistry-Sustainability-Energy-Materials**, v. 7, n. 12, p. 3513-3520, 2014.

NASCIMENTO, D. F. **Nanocosméticos em Fotoproteção: Desenvolvimento e Avaliação de Nanopartículas Poliméricas com Filtros Solares**, 2011, 152f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

NASCIMENTO, L.F.; SANTOS, E.P.; AGUIAR, A.P. Fotoprotetores orgânicos: pesquisa, inovação e a importância da síntese orgânica. **Revista Virtual de Química**, v.6, n. 2, p.190-223, 2014.

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

PAN, X.; KADLA, J. F.; EHARA, K.; GILKES, N.; SADDLER, J. N. Organosolv ethanol lignin from hybrid poplars a radical scavenger: relationship between lignin structure, extraction conditions, and antioxidant activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 16, p. 5806–5813, 2006.

PEDERSEN, A. T.; RINGBORG, R.; GROTKJR, T.; PEDERSEN, S.; WOODLEY, J. M. Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) by acid catalyzed dehydration of glucose–fructose mixtures. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 455-464, 2015.

PHILIP, D. Synthesis and spectroscopic characterization of gold nanoparticles. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 71, n. 1, p. 80-85, 2008.

POMBAL, R.; BARATA, P.; OLIVEIRA, R. Estabilidade dos medicamentos manipulados. **Revista da Faculdade de Ciências da Saúde**, n.7, p.330-341, 2010.

POPA, V. I.; CĂPRARU, A. M.; GRAMA, S.; MĂLUȚAN, T. Nanoparticles based on modified lignins with biocide properties. **Cellulose Chemistry and Technology**, n. 45, v. 3-4, p. 221-226, 2011.

PURIM, K. S.; LEITE, N. Fotoproteção e exercício físico. **Revista Brasileira de Medicina e Esporte**, v. 16, n. 3, p. 224-229, 2010.

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

QIAN, Y.; XUEQING, Q.; ZHU, S. Lignin: A nature-inspired sun blocker for broad-spectrum sunscreens. **Green Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 320, 2015.

QIAN, Y.; ZHONG, X.; LI, Y.; QIU, X. Fabrication of uniform lignin colloidal spheres for developing natural broad-spectrum sunscreens with high sun protection factor. **Industrial Crops and Products**, v. 101, p. 54-60, 2017.

QUINELATO, C. **Métodos de extração da lignina do bagaço da cana-de-açúcar do noroeste do estado de São Paulo**. 2016. 95f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, SP, 2016.

RAGAUSKAS, A. J.; BECKHAM, G. T.; BIDDY, M. J.; CHANDRA, R.; CHEN, F.; DAVIS, M. F.; LANGAN, P. Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery. **Science**, v. 344, p. 709–719, 2014.

RAMILI, N. A. S.; AMIN, N. A. S. A new functionalized ionic liquid for eficiente glucose conversion to 5-hydroxymethyl furfural and levulinic acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 407, p. 113-121, 2015.

ROCHA, G. J. M.; GONÇALVES, A. R.; OLIVEIRA, B. R.; OLIVARES, E. G.; ROSSELL, C. E. V. Steam explosion pretreatment reproduction and alkaline delignification reactions performed on a pilot scale with sugarcane bagasse for bioethanol production. **Industrial Crops and Products**, v. 35, p. 274-279, 2012.

ROCHA, G. J. M.; GONÇALVES, A. R.; NAKANISHI, S. C.; NASCIMENTO, V. M.; SILVA, V. F. N. Pilot scale steam explosion and diluted sulfuric acid pretreatments: Comparative study aiming the sugarcane bagasse saccharification. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 810-816, 2015.

RODRIGUES, J. S.; CARMO, K. P.; FREITAS, R. R. M.; SILVA, J. O.; LIMA, V.; BOTARO, V. R. Isolamento e caracterização de lignina acetossolve extraída do bagaço e cana-de-açúcar. **Revista Virtual Química**, v. 12, n. 4, p. 867-877, 2020.

ROGGIA, I.; FERRONY, D.; ALVES, M. P.; LAPORTA, L. V.; FRIEDRICH, M.; SANTOS, M. R.; RUBIM, A.; PEIXOTO, S. C.; PAESE, K. Validação de metodologia analítica para a determinação de benzofenona-3 nanoencapsulada incorporada em creme gel e estudo da estabilidade físico química. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 35, n. 2, p. 223-232, 2014.

ROSA, M. P. **Extração de Lignina do resíduo de casca de arroz pelo Método Organossolve**. 2015. 80f. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental). Universidade Federal do Rio Grande, 2015.

ROSEN, C. F. Topical and systemic photoprotection. **Dermatologic Therapy**, v. 16, p. 8-15, 2003.

RUZENE, D. S. **Obtenção de polpas de dissolução por processos organosolv a partir de palha ou bagaço de cana-de-açúcar**. 2005. 151f. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia química de Lorena, título de doutora em Biotecnologia Industrial. 2005.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; VELOSO, D. P. Ligninas – métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001.

SILVA, B. C. A.; CASTRO, M. S. **Avaliação da estabilidade de formulação fotoprotetora contendo extrato de *Vaccinium uligosum***. 31f. Monografia (Bacharelado em Farmácia), Faculdade de Pindamonhangaba, 2013.

SAMPAIO, S. A. P.; RIVITTE E. A. **Fisiopatologia cutânea. In: Dermatologia**. 4. Ed. São Paulo: Artes médicas, 2018.

SANTOS, F.; COLODETTE, J.; QUEIROZ, J. H. Cana-De-Açúcar E Espécies Florestais. **Bioenergia e Biorrefinaria**, 2013.

SANTOS, A. C. D.; ARAÚJO, A. M.; ROCHA, B. O.; ROCHA, B. O. CHAVES, M. F. S.; COELHO, A. G. Estudo da estabilidade de formulações de uso tópico contendo vitamina C manipulada em farmácias da cidade de Teresina-PI. **Brazilian Journal of Health Review**, v. 2, n. 2, p. 756-767, 2019.

SECCO, G. G.; BELTRAME, B. M.; SCHWANZ, M. Avaliação *in vitro* do fator de proteção solar (FPS) de cosméticos fotoprotetores manipulados. **Infarma**, v. 30, n. 4, 2018.

SILVA, F. S. **Obtenção de fibra de carbono a partir da lignina do bagaço de cana-de-açúcar**. 2014. 212f. Mestrado (Dissertação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

SILVA, S. H. F.; SANTOS, P. S. B.; LABIDI, J.; BRIONES, R.; GATTO, D. A. Caracterização por FTIR das ligninas kraft liquefeitas, sob diferentes condições de reação. **XVIII Encontro de Pós-Graduação da Universidade Federal de Pelotas**, 2016.

SILVA, T. F.; BORTOLOTTI, J. W.; DEUSCHLE, R. A. N.; CLAUDINO, T. S.; DEUSCHLE, V. C. K. N. Desenvolvimento e estudo de estabilidade físico-química de formulações cosméticas antienvhecimento. **Revista Contexto & Saúde**, v. 19, n. 36, 2019.

SOSA, I. R. H. **Sistemas multiagentes para controle inteligente da caldeira de recuperação**. 2007. 177f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

TAN, S. S. Y.; MACFARLANE, D. R.; UPFAL, J.; EDYE, L. A.; DOHERTY, W. O. S.; PATTI, A. F. Extraction of lignin from lignocellulose at atmospheric pressure using alkylbenzenesulfonate ionic liquid. **Green Chemistry**, v.11, n. 3, p. 339-345, 2009.

TANJUNG, F. A.; HUSSEINSYAH, S.; HUSSIN, K. Chitosan-filled polypropylene composites: The effect of filler loading and organosolv lignin on mechanical, morphological and thermal properties. **Fibers and Polymers**, v. 15, n. 4, p. 800-808, 2014.

TAPPI. TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI 222-om22**. Acid-insoluble lignin in wood and pulp. Atlanta, 2002.

TAPPI. TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI UM 250**. Acid-soluble lignin in wood and pulp. Atlanta, 2000.

TEIXEIRA, M. S. M. **Avaliação da atividade fotoprotetora de formulação cosmética contendo a Associação entre fração em clorofórmio de *Garcinia cambogia* Desr. (Clusiaceae) e filtro sintético de amplo espectro.** 2016. 61f. Monografia (Graduação em Farmácia). Universidade Federal de Juiz de Fora, 2016.

TEJADO, A.; PEÑA, C.; LABIDI, J.; ECHEVERRIA, J.M.; MONDRAGON, I. Caracterização físico-química de ligninas de diferentes fontes para uso na síntese de resina fenol-formaldeído. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 8, p. 1655-1663, 2007.

TREVISAN, H. **Extração de lignina do capim elefante para produção de nanopartículas de lignina.** 2019. 109f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2019.

TUTUS, A.; ATES, S.; DENIZ, I. Pulp and paper production from Spruce wood with kraft and modified kraft methods. **African Journal of Biotechnology**, v. 9, n.11, p. 1648-1654, 2010.

VARVARESOU, A. Percutaneous absorption of organic sunscreens. **Journal of Cosmetic Dermatology**, v. 5, n. 1, p. 53-57, 2006.

VELASCO, M. R. V.; BALOGH, T. S.; PEDRIALI, C. A.; SARRUF, F. D.; PINTO, C.; KANEKO, T. M.; BABY, A. R. Associação da rutina com p-metoxicinamato de octila e benzofenona-3: avaliação in vitro da eficácia fotoprotetora por espectrofotometria de refletância. **Latin American Journal of Pharmacy**, v. 27, n. 1, p. 23-27, 2008.

VICTOR, P. A. **Compostos poliméricos obtidos pela combinação de estireno e lignina.** 2014. 97 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

ZHANG, C.; CHAI, X.; LUO, X.; FU, S; ZHAN, H. Rapid method for determination of furfural and 5-hydroxymethyl furfural in pre-extraction stream of biomass using UV spectroscopy. **Spectroscopy and Spectral Analysis**, v. 30, n. 1, p. 247-250, 2010.

ZHANG, K.; PEI, Z.; WANG, D. Organic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals: a review. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 21–33, 2016.

ZHANG, H.; CHEN, F.; LIU, X.; FU, S. Micromorphology influence on the color performance of lignina and its application in guiding the preparation of light-colored lignina sunscreen. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 9, p. 12532-12540, 2018.

ZHANG, H.; LIU, X.; FU, S.; CHEN, Y. Fabrication of light-colored lignina microspheres for developing natural sunscreens with favorable UV absorbability and staining resistance. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 31, p. 13858 - 13867, 2019.

ZHANG, H.; FU, S.; CHEN, Y. Basic understanding of the color distinction of lignina and the proper selection of lignina in color-depended utilizations. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 147, p. 607-615, 2020.

ZHAO, X.; CHENG, K.; LIU, D. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 82, n. 5, p. 815–827, 2009.

ZHU, J. Y.; PAN, X.; ZALESNY JUNIOR, R. S. Pretreatment of woody biomass for biofuel production: energy efficiency, technologies, and recalcitrance. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 87, n. 3, p. 847–857, 2010.

WANG, J.; DENG, Y.; QIAN, Y.; QIU, X.; REN, Y.; YANG, D. Reduction of lignina color via one-step UV irradiation. **Green Chemistry**, v. 18, n. 3, p. 695-699, 2016.

WANG, H.; WANG, Y.; FU, F.; QIAN, Y.; XIAO, Y.; YANG, D.; QIU, X. Controlled preparation of lignina/titanium dioxide hybrid composite particles with excelente UV aging resistance and its high value application. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 150, p. 371-379, 2020.

WIDSTEN, P. Lignin-Based Sunscreens—State-of-the-Art, Prospects and Challenges. **Cosmetics**, v. 7, n. 4, p. 85, 2020.

WILD, P.J.; HUIJGEN, W.J.J.; LINDEN, R. V.D.; UIL, H. D.; SNELDERS, J.; BENJEL LOUN-MLAYAH, B. Organosolv Fractionation of Lignocellulosic Biomass for an Integrated Biorefinery. **Procestechologie**, v.1, p.10-11, 2015.

YANG, W.; FORTUNATI, E.; DOMINICI, F.; KENNY, J.M.M.; PUGLIA, D. Effect of processing conditions and lignin content on thermal, mechanical and degradative behavior of lignin nanoparticles/poly(lactic acid) bionanocomposites prepared by melt extrusion and solvent casting. **European Polymer Journal**, v. 71, p. 126–139, 2015.