



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JANAINA SERAGLIO

**DESENVOLVIMENTO DE UM ANTITRANSPIRANTE FOLIAR A PARTIR DE
MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS E RESÍDUO INDUSTRIAL COM ADIÇÃO DE
TiO₂ PARA A REDUÇÃO DO ESTRESSE HÍDRICO EM CULTIVARES**

FLORIANÓPOLIS

2021

Janaina Seraglio

**DESENVOLVIMENTO DE UM ANTITRANSPIRANTE FOLIAR A PARTIR DE
MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS E RESÍDUO INDUSTRIAL COM ADIÇÃO DE
TiO₂ PARA A REDUÇÃO DO ESTRESSE HÍDRICO EM CULTIVARES**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo

Coorientadoras: Prof. Dr.^a Claudia Sayer e Dr.^a Daniela Bresolin

Florianópolis

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Seraglio, Janaina

Desenvolvimento de um antitranspirante foliar a partir de matérias-primas renováveis e resíduo industrial com adição de TiO_2 para a redução do estresse hídrico em cultivares / Janaina Seraglio; orientador, Pedro Henrique Hermes de Araújo, coorientadora, Claudia Sayer, coorientadora, Daniela Bresolin, 2021.

130 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Licor negro. 3. Óleo de mamona. 4. Poliol. 5. Antitranspirante. I. Hermes de Araújo, Pedro Henrique. II. Sayer, Claudia. III. Bresolin, Daniela IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Janaina Seraglio

Desenvolvimento de um antitranspirante foliar a partir de matérias-primas renováveis e resíduo industrial com adição de TiO₂ para a redução do estresse hídrico em cultivares

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Dr.^a Ana Paula Serafini Immich Boemo
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Bruno Augusto Mattar Carciofi
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Prof.^a Dr.^a Débora de Oliveira
Coordenadora do Programa

Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo
Orientador

Florianópolis, 23 de julho de 2021.

Este trabalho é dedicado ao meu companheiro João Pedro, aos meus pais e irmã.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao Criador e aos meus pais, Gilberto e Elenice pela vida. Aos meus pais, estendo minha gratidão aos ensinamentos morais a mim repassados, além do incentivo e apoio emocional.

À espiritualidade amiga, que sempre me acompanha, me ensina e me dá motivos para continuar.

Ao meu companheiro e amigo de longa data João Pedro, por todo apoio e suporte na vida pessoal e profissional.

Ao meu orientador Pedro Henrique, por acreditar e embarcar na ideia deste projeto, além de todo suporte e orientação ao longo do desenvolvimento do trabalho.

À UFSC e ao Departamento de Engenharia Química, pela oportunidade da realização do mestrado e ao LCP por toda a estrutura fornecida.

A Danyelle, pela disposição e suporte ao repassar a metodologia e a Daniela e Ricardo pelo auxílio nas análises.

À minha irmã Jaíne, pelo apoio emocional e suporte nos testes de aplicação agrícola.

Aos meus colegas de laboratórios e amigos, por todo auxílio e pela troca de conhecimentos.

Aos laboratórios Linden-metro e a Central de análises EQA, pelas análises realizadas.

Ao José, pela proposta do tema do estudo e Vivi, Marina e Vinícius por todo apoio.

Por fim, agradeço a CAPES, pela concessão da bolsa durante o período de mestrado e ao povo brasileiro que contribuindo com impostos financiou o presente estudo.

RESUMO

O emprego de matérias-primas de fontes renováveis no desenvolvimento de novas tecnologias tem como objetivo principal a substituição de derivados de petróleo, além de possuírem maior potencial biodegradável. Um grande desafio das indústrias é encontrar soluções para seus resíduos e fornecer-lhes um destino mais nobre. Diante destas premissas, foi desenvolvido um biopoliol a partir de óleo de mamona, glicerol e licor negro para a aplicação na agricultura como agente antitranspirante. As matérias-primas, o polioliol e as dispersões foram caracterizadas quanto a análises de pH, densidade, viscosidade, comportamento reológico, teor de sólidos, teor de cinzas, tamanho de partícula, índice de acidez, teor de umidade, estudo da síntese, DRX, FTIR, TGA, DSC, potencial zeta, estabilidade acelerada e ésteres metílicos. As dispersões foram aplicadas em folhas de soja e café e analisado a emissividade, espalhabilidade, temperatura foliar e massa aplicada. Também foi determinado o FPS e a fitotoxicidade. Para a produção do biopoliol empregou-se uma concentração limite de 30% v/v de licor negro sob a proporção de óleo de mamona. O polioliol apresentou densidade relativa de $1503,9 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ e comportamento reológico de um fluido pseudoplástico com limite de escoamento. A proporção encontrada de ésteres metílicos por CG-MS do óleo de mamona e biopoliol é similar, constatando que a reação de interesterificação não degradou significativamente suas estruturas. A análise de FTIR mostrou um desvio no número de onda do óleo de mamona 964 cm^{-1} para o biopoliol 924 cm^{-1} o que pode estar indicando que houve a reação de interesterificação. Como não foi adicionado catalisador ao processo, foi investigado sua atuação na reação e foi constatado que a temperatura de $210 \text{ }^\circ\text{C}$ favorece a quebra das ligações alifáticas da lignina e proporciona o aumento dos grupos fenólicos, induzindo a uma geração de catalisador. O polioliol foi disperso em água nas concentrações de 1% (dispersão B1) e 2% (dispersão B2) m/v com objetivo de atuar como antitranspirantes em cultivares. Visando maximizar os resultados, foi adicionado às formulações de biopoliol, 0,5% m/v de TiO_2 para atuar como agente reflexivo. As formulações apresentaram pH médio de 8,6, e tamanho de partícula abaixo de 300 nm podendo ser consideradas nanométricas. O potencial zeta encontrado ficou em torno de -20 mV , inferindo que as dispersões possuem baixa estabilidade eletrostática e a estabilidade por análise acelerada, constatou que as dispersões B1 e B2 são estáveis, indicando que pode estar ocorrendo impedimento estérico. As formulações foram aplicadas em folhas de soja (*Glycine max*) e a variação da temperatura foliar foi avaliada. Os resultados mostram que na maior concentração de polioliol a temperatura foliar ficou acima das demais, caracterizando a ação antitranspirante. Quando adicionado TiO_2 à formulação, as temperaturas foliares decaíram, ficando evidente a ação reflexiva desse composto. A formulação que se destacou foi na menor concentração de polioliol com adição de TiO_2 , onde apresentou as menores temperatura foliares. Os testes de fitotoxicidade por germinação de sementes, constataram que nas maiores concentrações as formulações são altamente tóxicas e nas menores, são estimulantes.

Palavras-chave: Licor negro. Óleo de mamona. Polioliol. Agricultura sustentável. Antitranspirante.

ABSTRACT

The use of raw materials from renewable sources in the development of new technologies has as its main objective the replacement of petroleum derivatives, in addition to showing greater biodegradable potential. A major challenge for industries is to find solutions for their waste and provide them with a nobler destination. Given these premises, a biopolyol was developed from castor oil, glycerol and black liquor for agricultural application as an antitranspirant agent. The raw materials, biopolyol and the dispersions were characterized for pH, density, viscosity, rheological behavior, solids content, ash content, particle size, acid index, water content, synthesis study, XRD, FTIR, TGA, DSC, zeta potential, accelerated stability and methyl esters content. The dispersions were applied to soybean and coffee leaves and analyzed for emissivity, spreadability, leaf temperature and application mass. The SPF and phytotoxicity were also determined. For the production of polyol, a limit concentration of 30% v/v of black liquor was used under the proportion of castor oil. The polyol shows a relative density of $1503.9 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ and rheological behavior of a yield pseudoplastic. The proportion of methyl esters found by GC-MS of castor oil and biopolyol is similar, revealing that the interesterification reaction did not significantly degrade their structures. The FTIR analysis showed a shift in wavenumber from castor oil 964 cm^{-1} to biopolyol 924 cm^{-1} which may be indicating that an interesterification reaction occurred. In addition to the catalyst present in the black liquor, there was generation of catalyst during the synthesis due to the elevated temperature $210 \text{ }^\circ\text{C}$, favoring the break of aliphatic bonds of lignin and increasing the phenolic groups, inducing catalyst generation. Polyol was dispersed in water at concentrations of 1% (dispersion B1) and 2% (dispersion B2) m/v in order to act as antitranspirant in cultivars. In order to maximize results, 0.5% m/v TiO_2 was added to the biopolyol formulations to act as a reflective agent. The formulations had an average pH of 8.6 and particle size below 300 nm, that can be considered nanometric. The zeta potential found was around -20 mV, inferring that the dispersions have low electrostatic stability, also, the stability evaluated by the accelerated analysis found that the dispersions B1 and B2 are stable, indicating that steric shielding may be occurring. The formulations were applied to soybean leaves (*Glycine max*) and leaf temperature variation was evaluated. The results showed that at the highest concentration of polyol (B2) the leaf temperature was higher than the others, showing the antitranspirant action. When TiO_2 was added to the formulation, leaf temperatures decreased, making evident the reflective action of this compound. The highlighted formulation was the B1T where it presented the lowest leaf temperature. Phytotoxicity tests by seed germination found that at the highest concentrations, the formulations are highly toxic and at the lowest, they are stimulant.

Keywords: Black liquor. Castor oil. Polyol. Sustainable Agriculture. Antiperspirant.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular dos álcoois precursores das ligninas.....	19
Figura 2 – Algumas estruturas parciais de lignina kraft.....	21
Figura 3 – Modelo estrutural de lignina de madeira macia advinda do processo lignossulfonato.	22
Figura 4 – Estrutura molecular do glicerol.....	23
Figura 5 – Estrutura molecular do triglicerídeo do ácido ricinoleico.....	25
Figura 6 – Alcoólise na presença de hidróxido de sódio e temperatura elevada.....	29
Figura 7 – Conformações moleculares de MAG e DAG.....	30
Figura 8 – Alcoólise entre o álcool precursor da lignina e o triglicerídeo em meio básico.	32
Figura 9 – Esterificação do grupo carboxílico presente na lignina e glicerol.	32
Figura 10 – Espectro eletromagnético.	34
Figura 11 – Espectro de absorção da clorofila.	35
Figura 12 – Absorção e emissão da radiação pela clorofila.	36
Figura 13 – Espectros de ação da radiação UV sob um alvo biológico.	37
Figura 14 – Estrutura dos estômatos.	38
Figura 15 – Estrutura da epiderme foliar.....	39
Figura 16 – Esquema da reação de glicerólise.	52
Figura 17 – Sojas utilizada para as leituras das temperaturas foliares após as aplicações.	58
Figura 18 – Radícula da alface.	61
Figura 19 – Difratoograma das cinzas do licor negro.	64
Figura 20 – Distribuição do diâmetro das partículas de TiO ₂	67
Figura 21 – Esquema da conformação molecular da lignina após o processo de polpação, síntese do biopoliol e titulação.	71
Figura 22 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos polióis.....	72
Figura 23 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento dos polióis.....	73
Figura 24 – Espectros FTIR do óleo de mamona, licor negro e biopoliol.	75
Figura 25 – Cromatograma do biopoliol e óleo de rícino após a metilação.....	77
Figura 26 – Degradação térmica do poliol.	79
Figura 27 – Resultados completos obtidos através da análise DSC do biopoliol.....	80
Figura 28 – Curva DSC do segundo aquecimento do biopoliol.....	81
Figura 29 – Distribuição do diâmetro médio das partículas sob agitação.	85

Figura 30 – Distribuição do diâmetro médio das partículas sob agitação e sonicação.	86
Figura 31 – Dispersões de TiO ₂ e biopoliol aplicado a folhas de café (a) e soja (b).....	92
Figura 32 – Folhas de soja com aplicação de diferentes dispersões captadas por câmera fotográfica e termográfica.	94
Figura 33 – Índice ultravioleta de Florianópolis e da América do Sul dia 29/02/2020.....	96
Figura 34 – Leitura das temperaturas foliares da soja no dia 29/02/2020.....	97
Figura 35 – Índice ultravioleta de Florianópolis e da América do Sul dia 15/03/2020.....	98
Figura 36 – Leitura das temperaturas foliares da soja no dia 15/03/2020.....	99
Figura 37 – Dados da absorbância em função do comprimento de onda.....	104
Figura 38 – Fator de proteção solar (FPS) <i>in vitro</i> das formulações.....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição aproximada de licor negro de processo kraft.	20
Tabela 2 – Estudos realizados com antitranspirantes formadores de filme.	40
Tabela 3 – Estudos realizados com protetores solares ou antitranspirantes refletos.	44
Tabela 4 – Dispersões em água com diferentes concentrações de biopoliol e TiO ₂ (m/v).	56
Tabela 5 – Função normalizada do produto usado no cálculo do FPS.	60
Tabela 6 – Parâmetros físico-químicos do licor negro.	63
Tabela 7 – Distribuição média dos diâmetros das partículas de TiO ₂ agitado e sonicado.	66
Tabela 8 – Porcentual da composição dos ácidos graxos do biopoliol e do óleo de rícino.	78
Tabela 9 – Parâmetros físico-químicos das formulações propostas.	82
Tabela 10 – Diâmetro médio das partículas (Dp) e índice de polidispersão (PDI) sob agitação.	84
Tabela 11 – Diâmetro médio das partículas (Dp) e índice de polidispersão (PDI) sob agitação/sonicação.	85
Tabela 12 – Potencial zeta das formulações propostas e do TiO ₂ com variação de pH.	87
Tabela 13 – Índices de instabilidade e velocidade de sedimentação a 25 e 40 °C.	88
Tabela 14 – Perfis de transmissão das formulações B1, B2, B1T e B2T com variação de temperatura.	89
Tabela 15 – Dados climáticos de Florianópolis referentes ao dia 29/02/2020.	96
Tabela 16 – Dados climáticos de Florianópolis referentes ao dia 15/03/2020.	99
Tabela 17 – Massas relativas a 3 borrifadas das formulações propostas.	103
Tabela 18 – Resultados da análise de fitotoxicidade da dispersão B1.	106
Tabela 19 – Resultados da análise de fitotoxicidade da dispersão B2.	107
Tabela 20 – Resultados da análise de fitotoxicidade da dispersão B1T.	108
Tabela 21 – Resultados da análise de fitotoxicidade da dispersão B2T.	109

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA – Análise de variância

B1 – Dispersão de 1% de biopoliol em água

B2 – Dispersão de 2% de biopoliol em água

B1T – Dispersão de 1% de biopoliol + 0,5% de TiO₂ em água

B2T – Dispersão de 2% de biopoliol + 0,5% de TiO₂ em água

B-HQ – Beta-Hidroxiquinolina

B-Nine – Ácido N-Dimetilano Succinâmico

CCC – Cloreto de 2-Cloroetil Trimetil Amônio

CO₂ – Dióxido de carbono

DAG – Diacilglicerol

DLS – Espalhamento de luz dinâmico

Dp – Diâmetro da partícula

DRX – Difração de raios x

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

FPS – Fator de proteção solar

FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

GC-MS – Cromatógrafo Gasoso acoplado a Espectrômetro de Massas

HCl – Ácido clorídrico

H₂O – Água

IR – Infravermelho

KBr – Brometo de potássio

MAG – Monoacilglicerol

NaOH – Hidróxido de sódio

Na₂S – Sulfeto de sódio

nm – nanômetro

O₂ – Oxigênio

OH – Hidroxila

PAR – Radiação fotossinteticamente ativa

PDI – Índice de polidispersão

PMA – Acetato fenil mercúrio

PVOH – Poli-álcool vinílico

Si – Silício

SiNp – Nanopartícula de silício

TAG – Triacilglicerol ou Triglicerídeo

TGA – Análise Termogravimétrica

Tar – Temperatura do ar

Tf – Temperatura foliar

TiO₂ – Dióxido de Titânio

UV – Ultra violeta

UV-Vis – Espectroscopia UV/visível

ZnO – Óxido de Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	17
1.1.1	Objetivo Geral	17
1.1.2	Objetivos Específicos	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	Lignina.....	18
2.1.1	Licor Negro do processo Kraft	20
2.1.1.1	Estrutura da lignina resultante dos processos de deslignificação	21
2.2	Glicerol	23
2.3	Óleos vegetais.....	24
2.3.1	Óleo de mamona	25
2.4	Reação de interesterificação	26
2.4.1	Alcoólise ou glicerólise	28
2.4.2	Monoacilgliceróis e diacilgliceróis	30
2.5	Poliol.....	30
2.6	Agricultura e seu potencial econômico	33
2.6.1	Fisiologia das plantas e seus processos fotossintéticos	33
2.6.1.1	Radiação solar	34
2.6.1.2	Radiação fotossinteticamente ativa (PAR).....	35
2.6.1.3	Influência da radiação e consequências dos raios UVB nas plantas	36
2.6.1.4	Trocas gasosas e superfície foliar.....	38
2.7	Agentes antitranspirantes.....	39
2.8	Filtros solares.....	41
2.8.1	Agentes orgânicos	42
2.8.1.1	Lignina como agente de proteção UV	42
2.8.1.2	Taninos como agente de proteção UV	43

2.8.2	Agentes inorgânicos.....	43
2.8.2.1	Dióxido de titânio.....	44
2.9	Aplicação na agricultura: biopoliol e TiO ₂ como agente antitranspirante e protetor solar do sistema vegetativo foliar.....	45
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
3.1	Matérias-primas empregadas na síntese dos polióis e suas caracterizações.....	47
3.1.1	Licor negro.....	47
3.1.1.1	pH.....	47
3.1.1.2	Densidade.....	47
3.1.1.3	Teor de sólidos.....	47
3.1.1.4	Teor de cinzas.....	48
3.1.1.5	Análise por difração de raio X (DRX).....	48
3.1.1.6	Análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ..	48
3.1.2	Óleo de mamona (rícin).....	49
3.1.2.1	Índice de acidez.....	49
3.1.2.2	Densidade.....	49
3.1.2.3	FTIR.....	49
3.1.2.4	Ésteres metílicos.....	49
3.1.3	Dióxido de titânio (TiO₂).....	50
3.1.3.1	pH.....	50
3.1.3.2	Distribuição do tamanho das partículas.....	50
3.1.3.3	Estabilidade eletrostática (Potencial Zeta).....	51
3.2	Síntese do poliol.....	51
3.2.1	Teor de umidade resultante do processo de evaporação.....	51
3.2.2	Alcoólise.....	51
3.2.3	Estudo do processo catalítico envolvendo o licor negro e a síntese.....	52
3.3	Caracterizações dos polióis.....	54

3.3.1	Densidade relativa	54
3.3.2	Comportamento reológico	54
3.3.3	Ésteres metílicos	54
3.3.4	FTIR	54
3.3.5	Análise termogravimétrica (TGA).....	55
3.3.6	Teor de umidade.....	55
3.3.7	Análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	55
3.4	Dispersão do biopoliol e TiO₂ em água.....	55
3.4.1	Caracterizações das dispersões propostas na Tabela 4.....	56
3.4.1.1	Viscosidade	56
3.4.1.2	pH.....	56
3.4.1.3	Distribuição do tamanho das partículas.....	56
3.4.1.4	Estabilidade eletrostática (Potencial Zeta)	56
3.4.1.5	Estabilidade acelerada	57
3.5	Aplicação das dispersões propostas.....	57
3.5.1	Espalhabilidade do biopoliol e do TiO₂ na superfície foliar.....	57
3.5.2	Emissividade das dispersões	57
3.5.3	Aplicação das dispersões de biopoliol e TiO₂ em folhas da soja	58
3.5.4	Determinação da temperatura foliar	59
3.5.5	Massa aplicada em cada folha.....	59
3.5.6	Fator de proteção solar (FPS)	59
3.5.7	Fitotoxicidade.....	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1	Caracterização das matérias-primas	63
4.1.1	Licor negro	63
4.1.2	Óleo de mamona	66
4.1.3	Dióxido de titânio.....	66

4.2 Síntese do polioliol	67
4.2.1 Estudo do processo catalítico envolvendo o licor negro e a síntese.....	68
4.2.2 Parâmetros físico-químicos	72
4.2.3 FTIR	74
4.2.4 Ésteres metílicos	76
4.2.5 TGA	78
4.2.6 DSC	80
4.3 Dispersões em água	82
4.3.1 Parâmetros físico-químicos das formulações propostas	82
4.3.2 Distribuição do tamanho das partículas.....	83
4.3.3 Estabilidade eletrostática (Potencial zeta)	87
4.3.4 Estabilidade acelerada	88
4.4 Aplicações das formulações de biopolioliol e TiO ₂	92
4.4.1 Espalhabilidade do biopolioliol e TiO ₂ na superfície foliar	92
4.4.2 Emissividade das dispersões	93
4.4.3 Temperaturas foliares da soja.....	94
4.4.4 Massa média de produto aplicado a folha.....	103
4.4.5 Fator de proteção solar (FPS)	104
4.4.6 Fitotoxicidade.....	106
5 CONCLUSÃO	111
5.1 Sugestões para trabalhos futuros	112
REFERÊNCIAS	113

1 INTRODUÇÃO

A agricultura é fundamental para o desenvolvimento das nações, estando associada a segurança alimentar e ao fornecimento de matérias-primas para as civilizações (MKONDA, 2021). A demanda por alimentos aumenta à medida que as populações crescem e, para suprir essa carência, é necessário um aumento da produtividade agrícola (CHHIPA, 2017). Como as áreas agricultáveis estão limitadas sem possibilidades de grandes expansões, em virtude de serem inapropriadas ao cultivo ou fazerem parte das áreas de preservação ambiental, há a necessidade de investimentos constantes em tecnologia para aumentar a produtividade (ZHAOLIANG; HUANG; WANG, 2021).

Uma das problemáticas que assolam a agricultura atual é a utilização de produtos que afetam o meio ambiente. Perante a isso, o desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis é fundamental para a expansão da produtividade e a minimização dos impactos aos ecossistemas (FABIANI et al., 2020; MWALUPASO et al., 2019). Além disso, há muitas outras problemáticas que abalam o planeta e são de total responsabilidade dos seres humanos, destacando-se o esgotamento dos recursos fósseis. No entanto, pesquisas tem demonstrado que há a possibilidade da substituição de materiais fósseis por matérias-primas renováveis, tornando os produtos procedentes desta vertente mais ecológicos e mais sustentáveis (COMAN et al., 2021).

Tratando-se de produção de alimentos, o Brasil é destaque, sendo um dos grandes produtores mundiais, fato esse, que decorre principalmente das grandes áreas agricultáveis e do clima (KUCUKVAR et al., 2019). Como a agricultura é muito dependente dos fatores climáticos, os prejuízos muitas vezes são inevitáveis, sejam ocasionados por secas severas, tempestades, granizos, geadas, radiação solar elevada, entre outras causas naturais. Alguns destes fatores causadores de danos e perdas na produtividade podem ser minimizados, como por exemplo, a intensidade solar que chega na planta e a baixa disponibilidade de água no solo (ALMEIDA et al., 2020). O uso de produtos que amenizem essas adversidades, como os antitranspirantes, que atuam nas folhas dos cultivares impedindo sua transpiração, e os agentes refletores que bloqueiam os raios UVB, impedindo-os de atingir as folhas e causar danos as células, tornam-se estratégicos para que seja atingida uma alta produtividade (FAHEY; ROGIERS, 2019; MPHANDE et al., 2020).

Um dos grandes desafios da ciência e indústria é usar os recursos naturais da melhor forma possível, gerando o mínimo de perdas para maximizar os ganhos econômicos e contribuir com o meio ambiente (UGARTONDO; MITJANS; VINARDELL, 2008). Neste sentido, encontrar soluções que agreguem valor aos resíduos industriais, é fundamental, pois evita o desperdício de matérias-primas ou subprodutos, além de possibilitar a agregação de valor e minimização dos impactos socioambientais, que a geração de resíduos pode causar. Um dos resíduos industriais gerado em larga escala no Brasil e também a nível global, é o licor negro, oriundo das indústrias de papel e celulose, que apresenta possibilidades de reaproveitamento devido ao alto teor de lignina (SRICHAROENCHAIKUL; HICKS; FREDERICK, 2001).

A lignina contida no licor negro é um polímero complexo que contém em sua estrutura diversos anéis aromáticos e corresponde ao segundo componente mais abundante nas plantas. Trata-se de um material renovável com grande disponibilidade industrial, que geralmente é queimado como combustível (QIAN et al., 2017; KUN; PUKÁNSZKY, 2017). Diante disso, nota-se uma deficiência de estudos que possibilitem um melhor aproveitamento deste material vegetal.

A indústria química, no intuito de reduzir o impacto ambiental causado pelo consumo de matérias-primas fósseis e pelos rejeitos gerados pelos seus processos e produtos, vem buscando o desenvolvimento de novos materiais de origem renovável, que sejam biodegradáveis e com baixo potencial poluente (NASCIMENTO; COSTA, 2020). Nesta premissa, o emprego de insumos como o óleo de mamona, glicerol e licor negro para a produção de biopoliol por reação de interesterificação é uma possibilidade, que visa obter um produto potencialmente biodegradável com diversas finalidades, sendo uma delas, a utilização na agricultura como agente antitranspirante (ZHANG et al., 2020; WU et al., 2019).

Os óleos vegetais em geral, assim como o glicerol e a lignina são oriundos de fontes renováveis abundantes em nosso planeta, sendo assim, a produção de polioliol utilizando licor negro, que é um resíduo industrial pode se tornar uma alternativa promissora, apresentando vantagens econômicas, energéticas e ambientais quando comparado com os polióis produzidos a partir de derivados petroquímicos (MENSHEIN et al., 2019; CUI; LUO; LI, 2017).

As plantas, no decorrer de sua existência, são de muitas formas afetadas, sejam por fatores biológicos e/ou climáticos, tais como a baixa umidade do solo causada pela escassez de chuvas e radiação solar intensa, onde acabam sofrendo com o estresse abiótico gerando danos aos tecidos. Para amenizar essas consequências e evitar maiores perdas de produtividade, devem ser desenvolvidos produtos sob a forma de dispersões aquosas, que possam ser

pulverizados sobre a superfície foliar, atuando como antitranspirante e bloqueador solar. Estes compostos devem apresentar baixo impacto ambiental, e o uso de resíduos oriundos de biomassa pode apresentar uma excelente alternativa a compostos de origem fóssil.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver um agente antitranspirante a partir de óleo de mamona, glicerol e licor negro com adição de TiO_2 para aplicação em folhas de soja visando a redução do estresse hídrico.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Estudar as características das matérias-primas e dos produtos obtidos;
- Investigar a concentração limite de licor negro adicionado à reação de alcoólise para obtenção de biopoliol;
- Analisar as dispersões aquosas de biopoliol e TiO_2 ;
- Aplicar as dispersões aquosas em plantas de soja e aferir a variação da temperatura foliar em dias quentes;
- Avaliar o potencial fitotóxicos das formulações.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta a contextualização do trabalho desenvolvido, abordando aspectos das matérias-primas utilizadas (óleo vegetal de mamona, glicerol, licor negro e dióxido de titânio), a reação de interesse (alcoólise), a problemática (ação dos raios ultravioletas sobre as plantas) e a possível aplicação do produto da reação (biopoliol).

2.1 Lignina

A lignina que está presente em todos os vegetais e é um dos três principais componentes da madeira, representando cerca de 20 a 30% da biomassa lignocelulósica. É uma macromolécula tridimensional amorfa que consiste em unidades de estrutura fenilpropano metoxiladas encontradas principalmente nas paredes celulares. Sua função na planta é fornecer rigidez à parede celular, atua também como impermeabilizante; no transporte de água, nutrientes e metabólitos; e resiste ao ataque de microrganismos (CHAKAR; RAGAUSKAS, 2004; NOGUEIRA, 2016).

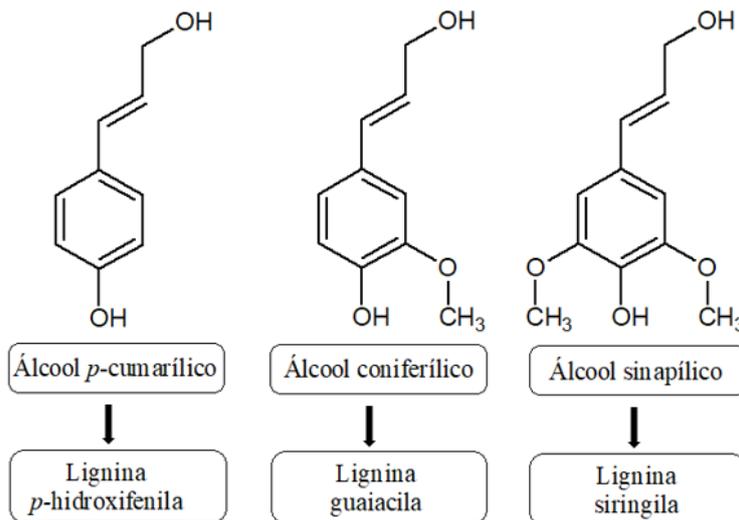
O segundo polímero orgânico mais abundante encontrado na natureza é a lignina, ficando atrás apenas da celulose. A lignina é uma macromolécula complexa, sendo composta por unidades monoméricas dispostas de forma irregular em sua estrutura. Devido sua complexidade e por sofrerem transformações durante os processos de extração, estas não possuem sua estrutura completamente definida (POMPÊU, 2019; SANTOS, 2008).

Atualmente, a principal fonte de lignina é proveniente das indústrias de papel e celulose, correspondendo a uma produção mundial de aproximadamente 100 milhões de toneladas por ano (BAJWA et al., 2019). A lignina oriunda das indústrias de polpação está presente no licor negro, e para extração da celulose existem inúmeros processos, como explosão a vapor, método organosolv, digestão enzimática, método soda, porém o mais comum, representando cerca de 85%, é o kraft (SOUTO; CALADO; JUNIOR, 2015).

A origem da matéria-prima influencia nas propriedades da lignina, há suaves diferenças entre a lignina extraída de plantas folhosas, coníferas ou gramíneas. Os três principais precursores que compõe estes polímeros são: álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico como representado na Figura 1. Respectivamente, cada anel aromático é chamado de p-hidroxifenil, guaiacil e siringil se o anel não for metoxilado, ou se tiver um ou dois grupos, metoxil (LOURENÇO; PEREIRA, 2018). A lignina presente nas coníferas, objeto

de estudo deste trabalho, é formada principalmente por unidades de guaiacil (WAGNER et al., 2015).

Figura 1 – Estrutura molecular dos álcoois precursores das ligninas.



Fonte: Adaptado (LOURENÇO; PEREIRA, 2018).

Para a indústria, a lignina é considerada um resíduo de baixo valor agregado. No entanto, há inúmeras aplicações destinadas a valorizar sua utilização. A lignina apresenta diversas características que dependem da sua origem e forma de extração e pode ser utilizada em formulações cosméticas; como substituinte do fenol em resinas fenol-formaldeído; como adsorvente; para produção de vanilina; e oferece proteção contra raios solares ultravioleta (UV) e visíveis (TREVISAN, 2019). Também pode ser utilizada para produzir syngas (gás de síntese), fibras de carbono, compostos fenólicos, vários produtos oxidados e hidrocarbonetos multifuncionais (BAJWA et al., 2019).

A lignina para ser utilizada em diversas formulações, geralmente necessita passar por processos de modificação química, como por exemplo, o acoplamento em sua estrutura química de moléculas contendo grupamentos alifáticos e menos polares, para que haja uma diminuição das forças atração intermolecular, facilitando com isto sua dispersão. Um outro método simples para reduzir estas fortes interações é a plastificação, os agentes plastificantes são compostos de baixo peso molecular que substituem as interações polímero-polímero com aquelas entre

polímero e plastificante. O glicerol é um destes agentes e foi considerado eficiente quando combinado ao álcool polivinílico (PVOH) e lignina sódica (KUN; PUKÁNSZKY, 2017).

2.1.1 Licor Negro do processo Kraft

O licor negro é um resíduo do processo de polpação das indústrias de papel e celulose. No processamento tipo kraft, este licor consiste em uma solução aquosa complexa, contendo matéria orgânica (residuais da madeira), matéria inorgânica (sais utilizados para favorecer a separação das fibras lignocelulósicas) e água que atua como meio dispersante (MARINS, 2012).

Para a produção de celulose pelo método kraft, é utilizado um reator de cozimento, em que, cavacos da madeira são transferidos para este sistema juntamente com uma solução de hidróxido e sulfeto de sódio, que sob elevada temperatura e pressão é realizada a digestão deste material. Ao final da reação, são separadas as fibras celulósicas e hemicelulósicas dos demais componentes da madeira, principalmente da lignina. O resultante deste processo, além do material celulósico, é o resíduo conhecido como licor negro. Sua composição aproximada está apresentada na Tabela 1 (LEITE et al., 2013).

Tabela 1 – Composição aproximada de licor negro de processo kraft.

Elemento	Composição (%)	Material orgânico	Composição (%)
Carbono	34-39	Lignina alcalina	30-45
Hidrogênio	3-5	Hidroxiácidos	25-35
Oxigênio	33-38	Extrativos	3-5
Sódio	17-25	Ácido fórmico	3
Enxofre	3-7	Ácido acético	5
Potássio	0,1-2	Metanol	1
Cloro	0,2-2	-	-
Nitrogênio	0,04-0,2	-	-
Outros	0,1-0,3	-	-

Fonte: (SRICHAROENCHAIKUL; HICKS; FREDERICK, 2001).

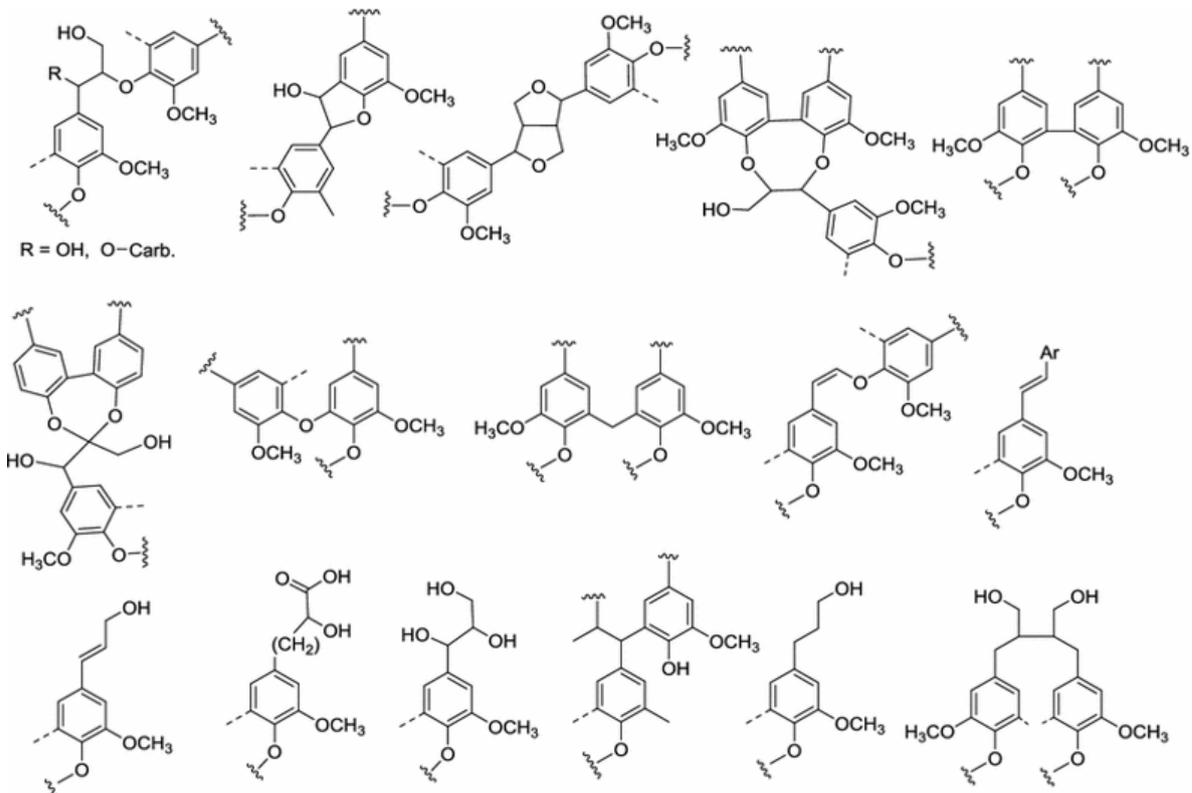
Neste tipo de processamento da madeira os grupos ativos responsáveis pela deslignificação são os íons hidroxila (OH^-), sulfetos (S^{2-}) e bissulfetos (HS^-). Estes dois últimos íons são altamente nucleofílicos, reagindo unicamente com a lignina e formando fenolatos solúveis no meio de cozimento (DIAS, 2014).

2.1.1.1 Estrutura da lignina resultante dos processos de deslignificação

Um dos grandes problemas dos polímeros naturais é sua estrutura química. As moléculas de lignina e estruturas derivadas de sua degradação, possuem muitos centros assimétricos e não apresentam atividade óptica, contendo diversos tipos de ligações. Além disso, possui vários grupos funcionais, o que lhe confere características importantes. São estes grupos que determinam as propriedades ópticas, de reatividade química, de dispersão e a indicação qualitativa. Estes centros reativos podem ser grupos hidroxila de álcool, grupo hidroxila fenólica, grupo carbonila, grupo carboxila, metoxila e ácido sulfônico (QI et al., 2019).

Freudenberg (1960) conduziu estudos sobre a lignina durante os anos de 1940 à 1970, foi um dos primeiros pesquisadores a propor algumas unidades básicas da composição estrutural da lignina. Na Figura 2, estão apresentadas algumas estruturas parciais de lignina kraft (MATSUSHITA, 2015).

Figura 2 – Algumas estruturas parciais de lignina kraft.

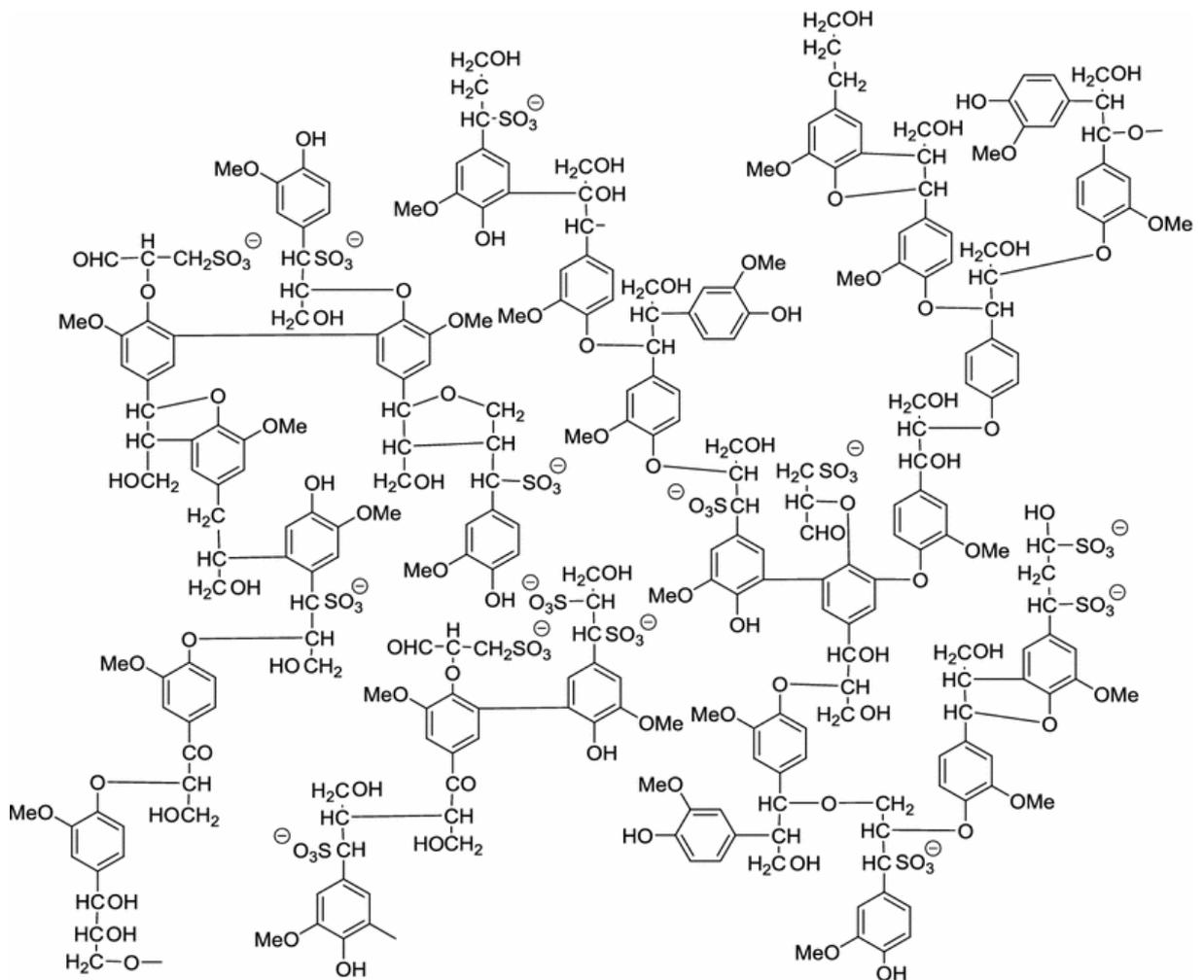


Fonte: (MATSUSHITA, 2015).

Já Adler (1977) apresentou um modelo de malha tridimensional contendo mais de dez ligações e utilizando dezesseis unidades estruturais, porém, este modelo não era quantitativo e indicou apenas a existência dessas estruturas (Qi et al., 2019). Sakakibara (1980) apresentou um novo modelo tridimensional preliminar de lignina de madeira macia, com apenas 28 unidades básicas, o que não é suficiente para abranger todos os tipos de ligação entre unidades e grupos funcionais.

Com base na estrutura proposta por Sakakibara (1980), Matsushita (2015) apresentou uma estrutura de lignina oriunda de madeira macia após sofrer um processo de lignossulfonato e está apresentada na Figura 3.

Figura 3 – Modelo estrutural de lignina de madeira macia advinda do processo lignossulfonato.



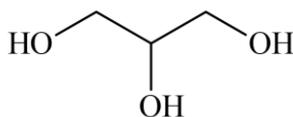
Fonte: (MATSUSHITA, 2015).

2.2 Glicerol

O glicerol (1,2,3-propanotriol) comercialmente conhecido como glicerina, é um líquido incolor, inodoro e viscoso, com sabor doce, do qual se origina seu nome que em grego é glykys e significa “doce”. É um óleoquímico, produto derivado de óleos e gorduras naturais de origem animal ou vegetal, com propriedades químicas e físicas únicas que possibilitam uma gama de aplicações (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013).

O glicerol é um subproduto de reações de hidrólise de triacilgliceróis para a fabricação de sabão e de reações de transesterificação de triacilgliceróis com metanol para produção de biodiesel. A partir dessas reações, obtêm-se o glicerol, que é o esqueleto molecular de todos os triglicerídeos conforme Figura 4, e corresponde 10% em média do peso da matéria lipídica da qual é liberada (PAGLIARO, 2017).

Figura 4 – Estrutura molecular do glicerol.



Fonte: Autor (2021).

As indústrias oleoquímicas e de biodiesel são as principais responsáveis pela grande produção de glicerina disponível no mercado. Isso ocorreu nas últimas duas décadas, devido a necessidade de uma demanda global por alternativas mais ecológicas aos produtos petroquímicos. No período de 2000 à 2012, a produção de biodiesel aumentou de 15 para 430 mil barris, sendo que, a cada 100 kg de biodiesel produzidos, gera-se em média 10 kg de glicerol, com cerca de 50 a 55% de pureza. Esse aumento crescente da produção de biodiesel resultou na queda dos preços do glicerol (BAGNATO et al., 2017).

As moléculas da glicerina são conectadas principalmente por pontes de hidrogênio intra e intermolecular, fazendo com que sua viscosidade e ponto de ebulição sejam extremamente elevados. Possui caráter higroscópico e é completamente miscível em água justamente por conter em sua estrutura molecular três grupos hidroxilas. Além destas

características, também possui boa compatibilidade com diversos materiais químicos, estabilidade física e química, não é tóxica, nem irritante (PAGLIARO, 2017).

Em processos químicos, o glicerol é combinado a diversos materiais naturais ou sintéticos, como éteres e ésteres, sendo, portanto, óleos e gorduras os materiais mais empregados. Estes se enquadram como ésteres de glicerol de ácidos graxos superiores saturados ou insaturados, sendo que, as três hidroxilas do glicerol podem ser esterificadas. Por tratar-se de uma fonte renovável e pela ampla gama de aplicações, o glicerol apresenta-se como uma boa alternativa nos processos de interesterificação (ASHWORTH, 1979).

2.3 Óleos vegetais

Os óleos vegetais são substâncias hidrofóbicas pertencentes a classe química dos lipídeos e extraídos das plantas, quase que exclusivamente de sementes. Os compostos mais presentes são ácidos graxos livres e seus derivados, como acilglicerídeos e fosfatídeos. Estes ácidos graxos são ácidos orgânicos lineares e diferenciam-se pelo número de carbonos e pela presença ou não de insaturação em sua cadeia (RAMOS et al., 2017).

A estrutura molecular básica do triacilglicerol é composta por três ácidos graxos ligados por grupamentos éster a uma molécula de glicerol. Os triglicerídeos, em temperatura ambiente podem possuir características líquidas ou sólidas, a depender da composição química dos ácidos graxos. Se estão na forma líquida, são chamados de óleos e sob a forma sólida, são denominados de gorduras (GONZALEZ et al., 2008).

A presença de ligações duplas no ácido carboxílico favorece determinadas sínteses químicas. Esta insaturação corresponde a um sítio com maior probabilidade das reações ocorrerem com maior eficácia. Um exemplo seria a funcionalização da cadeia através da inserção de grupos epóxido ou hidroxila. Para trabalhar com a funcionalização da cadeia é muito importante analisar as características da matéria-prima (NASCIMENTO; COSTA, 2020).

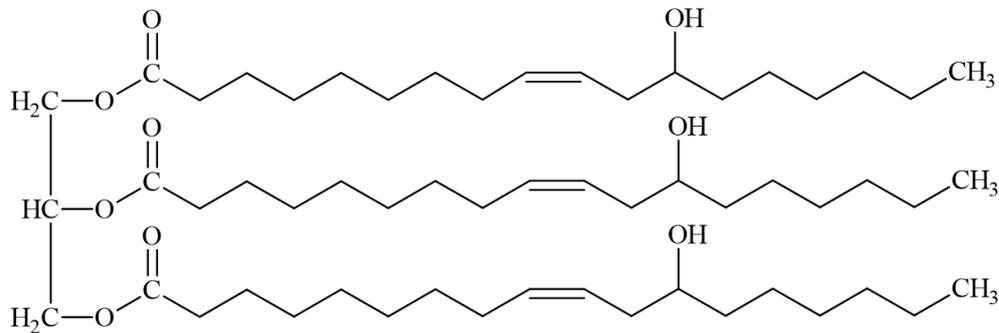
Os óleos vegetais aparecem como uma alternativa viável para a substituição de matérias-primas derivadas do petróleo e conseqüentemente para a redução das problemáticas ambientais. Nos últimos tempos os óleos de soja, mamona, linhaça e oliva vem sendo amplamente estudados para variadas aplicações industriais (SANTHOSH; RAO, 2021).

2.3.1 Óleo de mamona

A planta *Ricinus communis L.*, conhecida popularmente como mamona, é uma espécie oleaginosa originária da África, que atualmente está espalhada por todo o mundo e cultivada para a extração do óleo vegetal. O óleo de rícino é proveniente de suas sementes, cujo teor chega a 50% em peso (RIZZARDO et al., 2012). Sua composição é basicamente de triglicerídeos, em menores quantidades também apresentam-se carotenoides, fosfolipídeos, fitoquímicos, fenólicos, fotoesteróis, tocoferóis e tocotrienóis (YEBOAH et al., 2020).

O triglicerídeo do óleo de mamona é composto por 75 a 90% de ácido ricinoleico, cuja estrutura apresenta um ácido carboxílico com uma cadeia de 18 carbonos, uma hidroxila e uma instauração cis (YEBOAH et al., 2020). Este ácido, por possuir três grupos funcionais passíveis de reação em sua estrutura química, torna-se muito atrativo para indústria química. Os grupos podem ser observados na Figura 5, sendo que, há um grupo carbonila no 1° carbono, insaturação no 9° carbono e uma hidroxila no 12° carbono (TROVATI et al., 2019).

Figura 5 – Estrutura molecular do triglicerídeo do ácido ricinoleico.



Fonte: Adaptado (PLANTE et al., 2011).

O grupo carboxílico da estrutura possibilita a geração de uma ampla gama de produtos de esterificação. No ponto de insaturação pode ocorrer alterações na cadeia, que podem ser provocadas por processos como a carboxilação, epoxidação ou hidrogenação. Já o grupo hidroxila pode ser acetilado ou eliminado através do processo de desidratação. O sítio reativo da hidroxila também pode ser dividido através do processo de fusão cáustica e pirólise visando a obtenção de cadeias mais curtas (YEBOAH et al., 2020).

2.4 Reação de interesterificação

A modificação das características físico-químicas de óleos e gorduras pode ser realizada por processos de hidrogenação, fracionamento e interesterificação (NOOR LIDA et al., 2002). O termo interesterificação compreende outros métodos para modificar ésteres como os triacilgliceróis. Estes procedimentos de modificação dos triacilgliceróis ocorrem por randomização da mistura de ésteres de glicerol de um óleo ou gordura ou por uma reação semelhante de dois ou mais óleos diferentes (GUNSTONE, 1996). Na interesterificação os ácidos graxos são redistribuídos dentro (intraesterificação) e entre (interesterificação) os triacilgliceróis, até que reação atinja o equilíbrio termodinâmico (RODRÍGUEZ et al., 2001).

A interesterificação é portanto, uma das técnicas disponíveis para alterar a distribuição dos ácidos graxos e a composição da molécula de triacilglicerol, porém, a estrutura molecular destes ácidos carboxílicos se mantém inalteradas. Os produtos resultantes das modificações das cadeias triglicerídeas é dependente das matérias-primas utilizadas, do tipo de processo e do catalizador empregado (AKOH, 2017; CÁCERES, 2008).

Estas reações ocorrem com um éster e formam uma ou mais novas ligações com éster. Este tipo de reação pode ser segmentada em três grupos, sendo relativo ao tipo de reação: troca de ésteres, alcoólise e acidólise. No caso deste trabalho o objetivo é a reação de alcoólise com um éster (triglicerídeo) e um álcool (glicerol) (HUYGBEBAERT; VERBAEGBE; MOOR, 1994).

As características físicas dos óleos e gorduras dependem da composição dos triglicerídeos e obviamente pelo arranjo dos ácidos graxos e sua disposição na molécula. A função da interesterificação é alterar as características de fusão e cristalização destes lipídeos. Se a interesterificação for realizada com um único óleo, há um rearranjo dos grupos acil, já se for realizada com uma mistura de óleos, há mudanças na composição dos ácidos graxos e dos triacilgliceróis. Com essas novas conformações estruturais das cadeias, é alterado as propriedades organolépticas, físicas e químicas, o que pode caracterizar algumas vantagens e tratando-se de indústria, este processo, pode se tornar uma ferramenta poderosa (GUNSTONE, 1996).

Para este método de síntese, geralmente é empregado catalisador, que pode ser químico ou enzimático, com objetivo de acelerar as reações, uma vez que, sem o uso de catalisadores a reação ocorre apenas em temperaturas acima de 300 °C, que acaba sendo lenta e promovendo reações de decomposição, polimerização e isomerização indesejadas (AKOH, 2017).

A catálise química desses processos são as mais utilizadas, sendo que, o catalisador mais empregado é o metóxido de sódio (MeONa), embora outras bases, ácidos e metais também podem ser utilizados. Os hidróxidos são os menos reativos nestes processos e requerem maior temperatura (acima de 150°C) para atuarem como catalisadores (D'AGOSTINI, 2001). Já os catalisadores mais ativos são os alquilatos de sódio ou potássio, que podem ser aplicados em temperaturas relativamente baixas (50 a 90°C), porém, são extremamente suscetíveis à decomposição por água e por ácidos graxos livres, bem como, são afetados por peróxidos, dióxido de carbono e oxigênio. Nesta técnica, óleos e gorduras livres de umidade, juntamente com o catalisador em proporções de (0,1 a 0,5%) são aquecidos de forma que o catalisador disperse rapidamente, e sob agitação e atmosfera inerte a reação ocorre. Ao final da reação é adicionado água ou algum neutralizante para desativar o catalisador (RIBEIRO, 2009). A grande adversidade deste processo são as elevadas temperaturas necessárias para um bom desempenho, o que demanda um alto consumo energético (SONNTAG, 1983).

As enzimas utilizadas como catalisadores destas reações são as lipases derivadas principalmente de bactérias, fungos e leveduras. Possuem grande afinidade com a fração hidrofóbica e são absorvidas nas interfaces hidrofílica/hidrofóbica. Estas reações são de múltiplos substratos, pois além da presença de ácidos graxos e glicerídeos, também requerem água em excesso. No primeiro estágio da interesterificação por lipases ocorre a hidrólise dos triacilgliceróis (TAG) com consumo de água para formar diacilgliceróis (DAG) e monoacilgliceróis (MAG), que serão formados até que a reação encontre um equilíbrio (WILLIS; LENCKI; MARANGONI, 1998). Os produtos gerados a partir do uso de lipases, como insumos alimentícios que são produzidos em larga escala, não são atrativos, devido ao custo de produção e operação. No entanto, se o objetivo for a produção de lipídios com composições específicas para aplicações medicinais e funcionais, este procedimento é mais interessante (CÁCERES, 2008).

Há um grande interesse comercial na produção de monoacilgliceróis, diacilgliceróis, ácidos graxos livres e derivados a partir de óleos e gorduras. Os monoacilgliceróis são muito empregados nas indústrias cosméticas, farmacêuticas e alimentícias como agente emulsificante, equivalendo-se em torno de 70%. Já os DAG's, possuem características similares aos MAG's, são utilizados como emulsificantes não-iônicos e agentes texturizadores (FREGOLENTE et al., 2009).

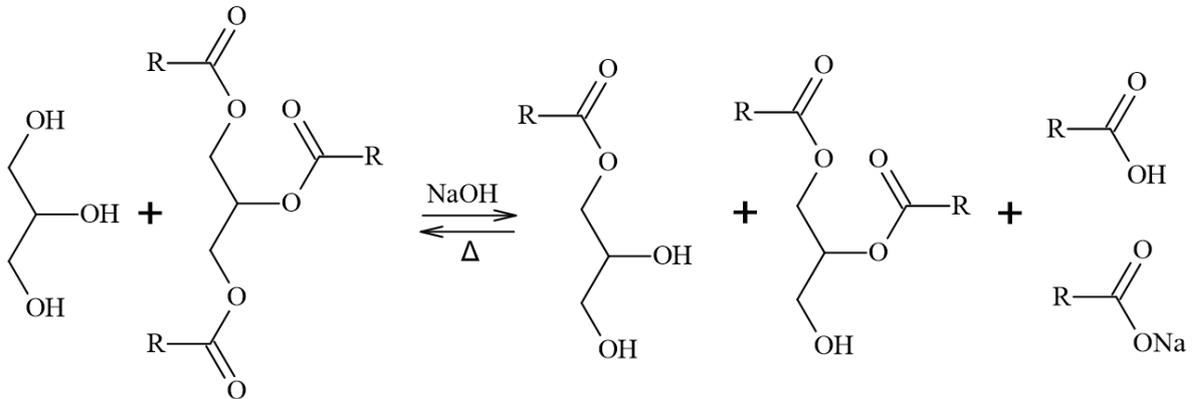
2.4.1 Alcoólise ou glicerólise

Para a produção industrial de mono e diacilgliceróis geralmente é empregado o processo de alcoólise de óleos e gorduras ou a esterificação direta de ácidos graxos com glicerol. Na alcoólise utilizando catalisadores químicos, as temperaturas utilizadas são elevadas, entre 220 à 250°C, tendo a finalidade de aumentar a miscibilidade das matérias-primas empregadas (glicerol e o lipídeo) que é baixa à temperatura ambiente, e portanto, aumentar a reatividade dos compostos. Também é empregado um catalisador para facilitar o processo, levando um tempo médio de reação de 4 horas. Para finalizar a reação, o catalisador é neutralizado e o produto é resfriado rapidamente para evitar a reversão da reação. Após o resfriamento, a glicerina que não reagiu pode ser separada por decantação ou destilação (DOS SANTOS; REZENDE, 2012).

A presença de catalisador e o fato da reação ocorrer em temperaturas altas, frequentemente resulta em reações indesejadas de oxidação e decomposição, o que ocasiona algumas características, como odor forte (cheiro de queimado), escurecimento, formação de espuma e baixo rendimento de monoglicerídeos (FELIZARDO et al., 2011).

A glicerólise ocorre em dois passos e com diferentes taxas de reação, inicialmente o glicerol e a gordura reagem e geram isômeros diglicerídeos que podem ser 1,3 e 1,2-diglicerídeos, e a partir destes produtos, é formado 1 ou 2-monoglicerídeos. O produto resultante da glicerólise é um mistura de 35-60% de monoglicerídeos, 35-50% de diglicerídeos, 1-20% de triglicerídeos, 1-10% de ácidos carboxílicos livre e seus respectivos sais (sabão) (SILVEIRA, 2012). Os sabões são gerados em baixas taxas e são formados devido a presença de catalisadores alcalinos e de ácidos graxos livres, atuam como emulsificantes e com isso, auxiliam na miscibilidade entre o glicerol e gordura (SONNTAG, 1983). A Figura 6 apresenta a alcoólise na presença de NaOH e temperatura.

Figura 6 – Alcoólise na presença de hidróxido de sódio e temperatura elevada.



Fonte: Adaptado (GAMALLO; MACHADO JÚNIOR; SALDANHA, 2019; HUYGBEBAERT; VERBAEGBE; MOOR, 1994).

A reação apresentada na Figura 6 é reversível quando em condições de homogeneidade. Se houver um excesso de glicerol, além dos 2 moles requeridos teoricamente pela reação, o equilíbrio será deslocado para a direita e como consequência, maiores taxas de monoacilgliceróis serão gerados. Caso esse excesso de glicerol seja removido, o que ocorre geralmente ao final da glicerólise, o produto estará sujeito a Lei da Ação das Massas onde pode ocorrer a reversão do equilíbrio para a esquerda. Devido a estes fatores, o catalisador geralmente é neutralizado ao final da reação, a fim de reduzir a taxa de reversão (SONNTAG, 1983).

Resumidamente, o objetivo da glicerólise é a produção de DAG e MAG. Os substratos da reação são o glicerol e o TAG. O TAG é o doador de acila, e na reação de troca dupla, um dos grupos acila se liga a molécula do glicerol e produz DAG e MAG (AWADALLAK; DA SILVA; DA SILVA, 2019).

O balanço da reação de glicerólise para a formação de MAG e DAG ocorre de forma gradual, sendo que, um mol de TAG reage com um mol de glicerol e produz um mol de MAG e um mol de DAG, na reação subsequente, um mol de DAG reage com um mol de glicerol e geram dois moles de MAG (AKOH, 2017).

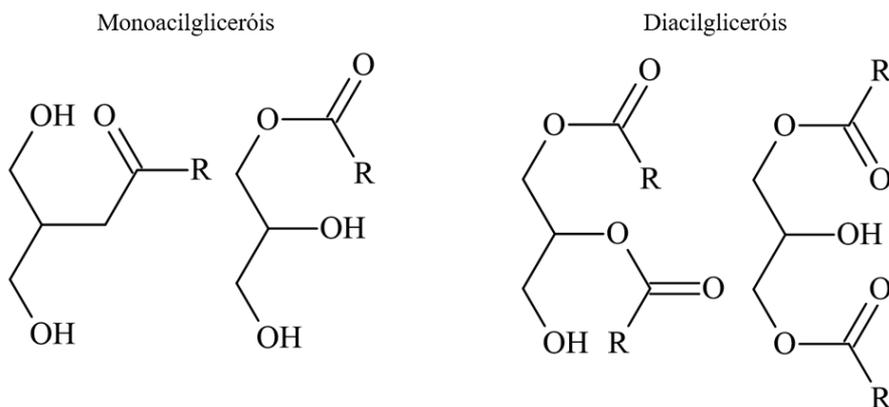
2.4.2 Monoacilgliceróis e diacilgliceróis

Os monoacilgliceróis e os diacilgliceróis são surfactantes não iônicos, biodegradáveis biocompatíveis e não tóxicos. Possuem várias aplicações industriais por não apresentarem efeitos colaterais quando ingeridos ou irritações na pele, ao contrário dos tensoativos iônicos (BÔAS, 2014). Atuam como emulsificantes em produtos alimentícios (margarinas, molhos, laticínios e produtos de confeitaria), também são utilizados como plastificantes e texturizantes em produtos cosméticos, farmacêuticos e têxteis (PALACIOS et al., 2019).

Estes acilgliceróis parciais são moléculas constituídas por uma cabeça hidrofílica que pode ser formada pelo glicerol ou um de seus derivados éster de ácido orgânico (lático, cítrico, acético ou tartárico) e uma cauda hidrofóbica composta pelo ácido graxo (láurico, ácido mirístico, palmítico, oleico e esteárico) (JUNIOR et al., 2012).

A dispersão em água da mistura de MAG e DAG é limitada, isso ocorre devido as quantidades relativamente altas de ácidos graxos, uma vez que, possuem caráter lipofílico. No entanto, os MAGs conseguem interagir melhor com a água e quando puros formam estruturas bem definidas, conhecidas como mesofases (BÔAS, 2014). Na Figura 7 está apresentado as duas conformações moleculares de monoacilgliceróis e diacilgliceróis.

Figura 7 – Conformações moleculares de MAG e DAG.



Fonte: Autor (2021).

2.5 Poliol

Os polióis são moléculas orgânicas com mais de um grupo funcional álcool (RUSSELL; GUIMARÃES, 1994). Os álcoois são ligados a um átomo de carbono saturado, sendo que, o carbono pode estar ligado a um grupo alquila simples ou uma molécula mais

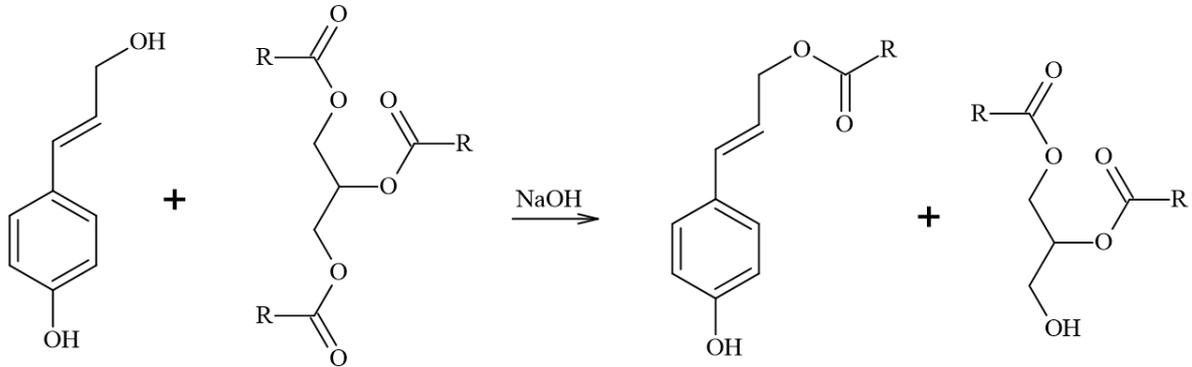
complexa. O grupo hidroxila permite reações de substituição ou de eliminação, bem como, pode ser convertido a um grupo de saída (SOLOMONS; FRYHLE, 1934).

As pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de polióis estão sendo direcionadas a gerar produtos mais sustentáveis e biodegradáveis, substituindo desta forma os polióis petroquímicos. Os polióis oriundo de fontes renováveis podem ser produzidos a partir de modificações químicas de óleos vegetais (KURANŃSKA; MALEWSKA, 2021). As técnicas mais empregadas para a síntese destes polióis são: hidroxilação das ligações duplas carbono-carbono, epoxidação mais abertura do anel epóxi dos óleos, ozonólise, hidroformilação, transesterificação e alcoólise, objetivando a obtenção de mono e diglicerídeos, que é o intuito deste trabalho (NASCIMENTO; COSTA, 2020).

As reações envolvendo os ácidos graxos dos óleos vegetais, ocorrem na dupla ligação ou na insaturação da molécula, onde pode ser introduzido um novo grupo hidroxila, resultando em novas estruturas de polióis. Estes polióis podem ser de alta funcionalidade, onde grande parte das insaturações sofreram ataque, ou com conversões parciais, relativo as condições utilizadas no processo (CLEMENTE et al., 2014). Os óleos vegetais são matéria-prima para a produção de polióis e compostos poliméricos, apresentando baixa toxicidade, baixo custo de produção e a geração de resíduos é menor se comparado com derivados de petróleo (FRIDRIHSONE et al., 2020).

Reações de alcoólise entre óleos vegetais e glicerol, com interesse na geração de polióis para uma subsequente polimerização, já vem sendo estudadas como alternativa de substituição dos derivados petroquímicos. Com o objetivo de maximizar as possibilidades de conformação dessas moléculas na busca de novas aplicações, uma alternativa é incrementar novas moléculas orgânicas como a da lignina. Segundo (GURGEL et al., 2021), é interessante explorar estas reações utilizando rejeito de indústria como o licor negro, uma vez que, possui hidróxidos presentes devido o processo de cozimento da madeira e moléculas de lignina em arranjos moleculares diversos. Este resíduo, pode ser empregado em reações de glicerólise ou de esterificação sem necessidade de adição de catalisador. Sugeriu, portanto, uma reação de alcoólise entre o álcool precursor da lignina com o triglicerídeo do óleo vegetal, sendo que, a reação mais provável é entre o álcool primário da molécula da lignina com o éster, isso porque, a hidroxila fenólica é menos reativa, conforme apresentado na Figura 8.

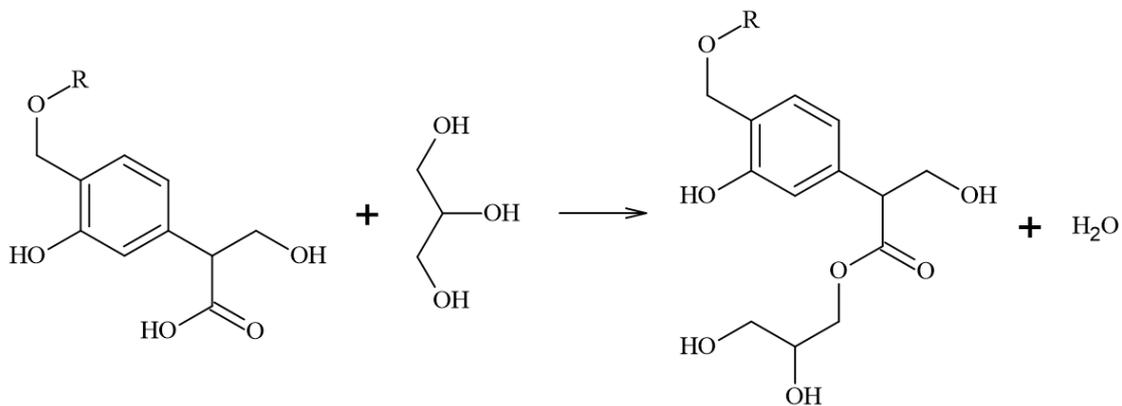
Figura 8 – Alcoólise entre o álcool precursor da lignina e o triglicerídeo em meio básico.



Fonte: Adaptado (GURGEL et al., 2021).

Já na Figura 9, Gurgel et al. (2021) traz uma possível reação de esterificação entre grupos carboxílicos da molécula da lignina com o glicerol. Também coloca que estas reações com interesse na formação de polioliol, propiciam uma melhor compatibilidade da lignina com o glicerol e o óleo vegetal, havendo ao final do processo uma dispersão homogênea entre os compostos originados.

Figura 9 – Esterificação do grupo carboxílico presente na lignina e glicerol.



Fonte: Adaptado (GURGEL et al., 2021).

O polioliol dentre suas inúmeras aplicações, pode ser empregado na agricultura como um agente antitranspirante aplicado a vegetais, que pode ser combinado a materiais com finalidade de proteção aos raios solares ultravioleta.

2.6 Agricultura e seu potencial econômico

A agricultura foi fundamental para o surgimento das civilizações, e desde então sua prática vem sendo aprimorada para suprir as necessidades das organizações (VEASEY et al., 2011). Esta forma encontrada de domesticação e manejo das plantas não compreende apenas a produção de alimento e insumos, mas também está ligada a gestão do meio ambiente e a cultura dos povos. Ao longo da evolução das sociedades, a agricultura passou por uma série de transformações, e necessita continuamente de desenvolvimento de novas técnicas de manejo e cultivo, novos equipamentos e insumos mais eficientes, visando reduzir as perdas de produtividade e aumentar o rendimento das culturas, resultando em uma maior lucratividade (SOARES FILHO; DA CUNHA, 2015).

Para que haja boa produção agrícola com uma ampla variedade de cultivares alimentícios e culturas não alimentares, mas com grande relevância no setor do agronegócio, alguns fatores são determinantes, como solo e clima apropriado. Neste sentido, o Brasil é um gigante, seus diversos climas e seus diferentes solos abrem um leque de possibilidades de cultivares. O país se posiciona como um importante produtor e exportador de alimento, principalmente de *commodities*, e com grande potencial de expansão (SAATH; FACHINELLO, 2018; BÜHLER; GUIBERT; DE OLIVEIRA, 2016).

2.6.1 Fisiologia das plantas e seus processos fotossintéticos

As plantas são dependentes da luz solar para realizar os processos de fotossíntese. A energia luminosa no momento em que é absorvida pela clorofila provoca uma reação fotoquímica, que além de assimilar o CO₂, também é necessária para a manutenção das células e para o crescimento. Esta reação, mais especificamente ocorre quando os fótons ao encontrarem a clorofila promovem a síntese de carboidratos e a liberação de oxigênio a partir do dióxido de carbono e água (MENDES; DE LUCENA; MEDEIROS, 2015).

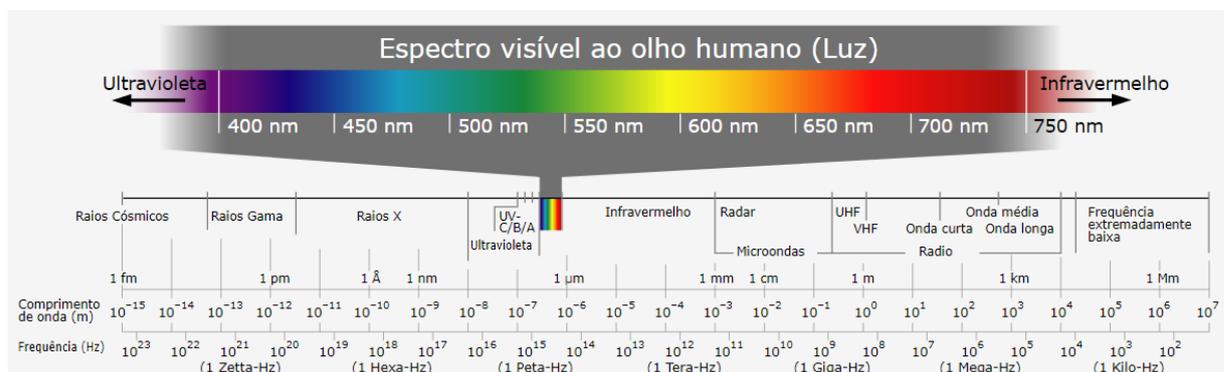
2.6.1.1 Radiação solar

O sol é uma fonte de radiação eletromagnética e está diretamente ligado a vida terrestre. A energia emitida é fundamental para aos processos químicos, físicos e biológicos e divide-se em luz infravermelha, visível e ultravioleta (GÓMEZ et al., 2018). A radiação solar que chega a biosfera terrestre apresenta comprimento de onda no intervalo de 290 e 3000 nm, uma vez que, o planeta possui a camada atmosférica que bloqueia parte da radiação (FLOSS, 2008). Os raios que adentram a superfície correspondem a 50% de infravermelho, 45% de visível e apenas 5% de ultravioleta (PAVELKOVA et al., 2020).

A radiação ultravioleta (UV) é dividida em três faixas de comprimento de onda, UVA compreende a faixa de 320 a 400 nm, UVB de 290 a 320 nm e UVC de 100 a 290 nm. A maior parte dos raios UV que adentram a camada terrestre são UVA, cerca de 95% e o restante é UVB cerca de 5%, isso porque, os raios UVC são absorvidos pela camada de ozônio e praticamente não adentram a superfície da terra (JAIN et al., 2017; MULLIKEN; RUSSAK; RIGEL, 2012).

O comprimento de onda do raio é diretamente proporcional ao seu efeito de dano, ou seja, quanto menor seu comprimento, mais energético e por consequência mais propenso a realizar reações fotoquímicas. Neste sentido, os danos causados pelos raios UVB são muito mais intensos que o UVA e assim por diante conforme a escala do espectro representado na Figura 10 (NISHIKAWA, 2012).

Figura 10 – Espectro eletromagnético.



Fonte: (BERGUA, 2017).

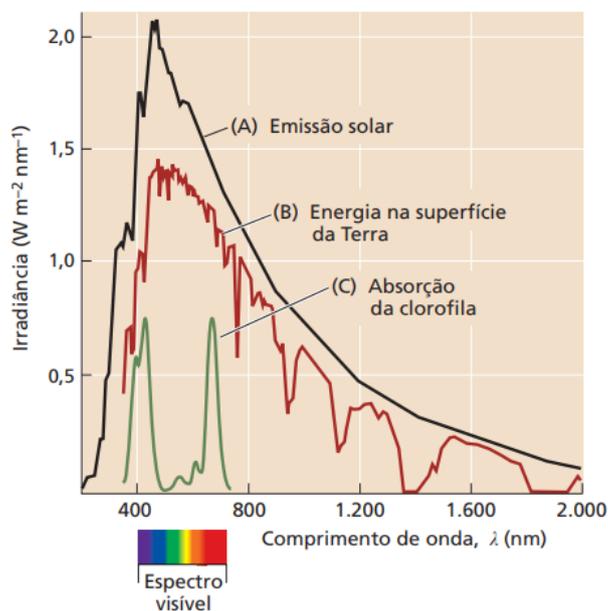
Simplificando, a radiação solar é como uma chuva de fótons de diferentes frequências, porém, o olho humano capta apenas uma pequena região do espectro que é a do visível.

2.6.1.2 Radiação fotossinteticamente ativa (PAR)

A radiação PAR (*Photosynthetically Active Radiation*) é a fração do espectro entre os comprimentos de onda 400 e 700 nm, correspondentes a 50% em média do espectro que atinge a superfície terrestre e utilizados pelas plantas para realizar a fotossíntese (ANDRADE et al., 2014).

Para maior entendimento dos comprimentos de onda utilizados pelas plantas para realizarem os processos fotossintéticos, pode-se observar a Figura 11, onde traz a curva C que estão representados os picos da absorção da clorofila. A clorofila absorve mais precisamente dois comprimentos de onda, na região do azul (cerca de 430 nm) e na vermelha (cerca de 660 nm) do espectro. A coloração característica verde das plantas se dá pelo fato da baixa absorção de luz na escala do verde, refletindo desta forma a faixa do espectro que a olho humano identificamos por verde (TAIZ et al., 2017; FLOSS, 2008).

Figura 11 – Espectro de absorção da clorofila.

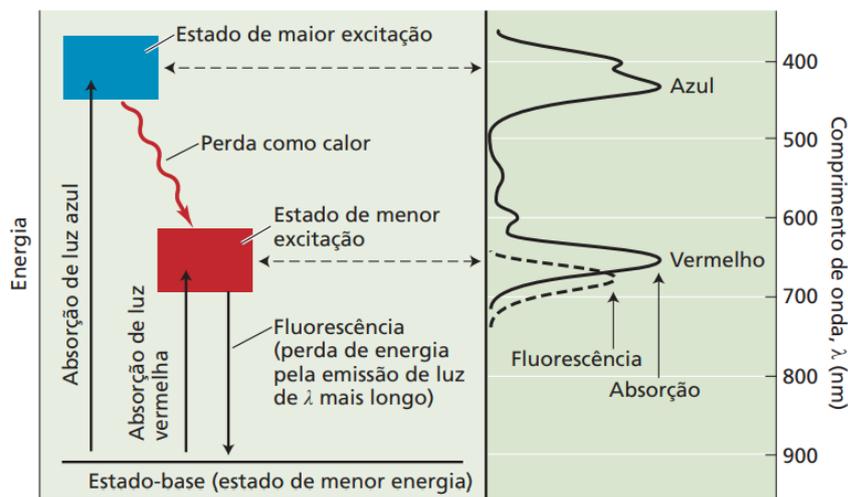


Fonte: (TAIZ et al., 2017).

A clorofila absorve fótons principalmente de dois comprimentos de onda, na faixa azul e vermelho, porém ela realiza suas reações em apenas um dos estados de energia, conforme demonstrado da Figura 12. A clorofila ao absorver a luz azul que possui menor comprimento

de onda e estado de energia mais elevado, fica extremamente instável e rapidamente libera parte dessa energia na forma de calor, dessa forma, reduz seu estado de excitação podendo ser utilizada pela planta para processos extremamente rápidos, pois permanece estável por apenas alguns nanossegundo (10^{-9} s). Já na faixa do vermelho, onde o estado de energia é menor, a clorofila excitada pode realizar quatro rotas: reemitir um fóton (fluorescência), converter a energia em forma de calor, transferir energia para outra molécula ou realizar o processo de fotossíntese (reações mais rápidas) (TAIZ et al., 2017).

Figura 12 – Absorção e emissão da radiação pela clorofila.



Fonte: (TAIZ et al., 2017).

2.6.1.3 Influência da radiação e consequências dos raios UVB nas plantas

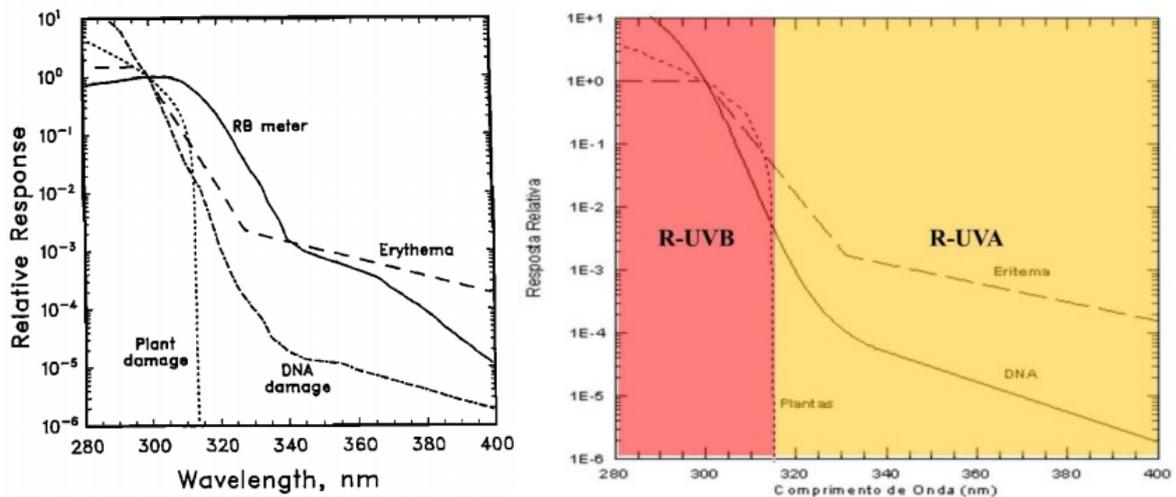
As plantas apesar de parecerem seres frágeis, possuem mecanismos de defesa, seja contra pragas (fungos, bactérias, vírus, nematóides e insetos) ou relacionado a condições adversas (variações de temperatura, ausência de água, tratamento com agentes químicos, radiação solar), porém, nem sempre estes mecanismos são totalmente efetivos (FERNANDES et al., 2009).

Tratando-se da radiação, os raios ultravioletas com comprimento na faixa do UVB afetam as células vegetativas causando danos, porém, as plantas possuem um mecanismo de fotoproteção, que são os flavonoides que dentre tantas funções, uma delas é a proteção contra raios UVB. Os pigmentos formados pelos flavonoides são responsáveis para absorver a radiação e evitam que os raios alcancem outras células como o DNA (MARTINS, 2012).

Com o aumento da radiação UVB em determinados períodos, as plantas ficam mais vulneráveis, em virtude de alguns componentes celulares absorverem estes comprimentos de onda mais energéticos. Os efeitos dessa radiação pode ser constatado em muitas espécies de plantas, causando impactos no crescimento e desenvolvimento, afetando principalmente sua fisiologia e morfologia (CECHIN; ROCHA; FUMIS, 2012). Além disso, pode interferir na eficiência da floração, fotossíntese e transpiração (DEAN et al., 2014).

As mudanças que ocorrem na camada de ozônio interferem principalmente a radiação UVB, já a cobertura de nuvens afeta os raios UVA e UVB, que diretamente influenciam nos processos biológicos e químicos. Para demonstrar os efeitos dos comprimentos de onda, um alvo biológico foi colocado a testes laboratoriais sob vários comprimentos de onda UVA e UVB isolados e comparado suas respostas. Desta forma Madronich (1992) plotou um espectro de ação normalizado para danos a planta, ao eritema e DNA e adaptado por Young et al. (1993), conforme mostrado na Figura 13.

Figura 13 – Espectros de ação da radiação UV sob um alvo biológico.

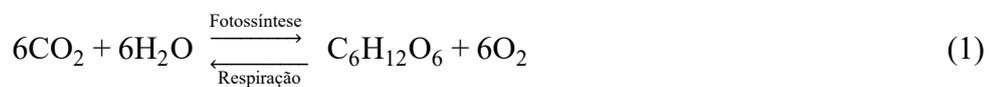


Fonte: (MADRONICH, 1992) adaptado por (YOUNG et al., 1993).

Segundo estudos apresentados por Madronich (1992) na Figura 13, apontam danos generalizados causados a planta apenas na faixa de raios UVB. Já se observar os eritemas e os danos causados ao DNA, nota-se que nos comprimentos de onda UVA os danos são menores quanto maior o comprimento de onda, e ao adentrar na faixa do UVB estes danos ficam muito mais acentuados.

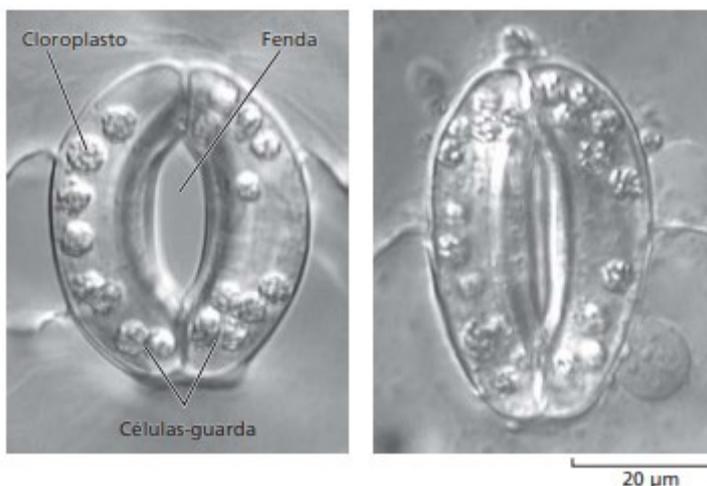
2.6.1.4 Trocas gasosas e superfície foliar

As trocas gasosas realizadas pelas plantas ocorrem através de uma estrutura de duas células-guarda localizadas na epiderme foliar chamadas de estômatos. São os estômatos, por meio do controle de sua fenda (ostíolo) que liberam a entrada por difusão do CO₂ utilizado no processo de fotossíntese e saída do O₂ para atmosfera. Estes, também são responsáveis pelo processo de transpiração, liberando moléculas de H₂O. Já no processo de respiração, o O₂ é absorvido e o CO₂ e H₂O são liberados conforme Equação 1 (FLOSS, 2008; MENDES; DE LUCENA; MEDEIROS, 2015):



Os estômatos, que derivam da palavra grega “boca”, possuem mecanismos de abertura e fechamento de sua fenda pela incidência de luz, conforme os níveis de luz que incidem sobre a superfície foliar se intensificam, os estômatos vão se abrindo e ao diminuir esta luminosidade, vão se fechando conforme a Figura 14 (TAIZ et al., 2017). Além deste estímulo, há outros fatores ambientais e endógenos que interferem no mecanismo dos estômatos, como por exemplo, em épocas de déficit hídrico, para reduzir a perda de água, a tendência da planta é contrair suas células-guarda. Nesta situação, há também a redução da condutância estomática que conseqüentemente afeta a taxa fotossintética (SILVA et al., 2015).

Figura 14 – Estrutura dos estômatos.

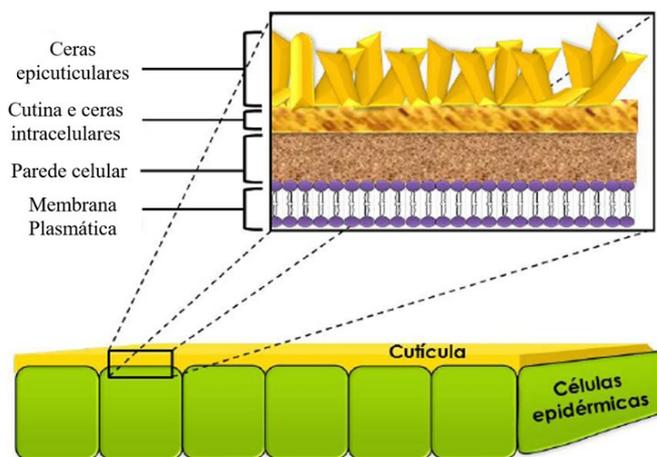


Fonte: (TAIZ et al., 2017).

A concentração de estômatos por folha varia muito de planta para planta, a média desta densidade fica em torno de 100 a 300 por milímetro quadrado, e sua distribuição pode ser na face superior da folha (adaxial), na inferior (abaxial) ou em ambas (KIRKHAM, 2005). A grande parte das plantas possuem estômatos em ambos os lados, com maior concentração na epiderme abaxial (LIMA; LOPES; CAFÉ FILHO, 2010).

A epiderme é revestida externamente pela cutícula, ela protege as células de penetração de soluções, porém não é totalmente impermeável (MALAVOLTA, 1980). A cutícula é formada por ceras, cutina, pectinas e celulose. A cutina é um polímero composto principalmente por ácidos graxos e glicerol. As ceras epicuticulares e intracelulares tem como função principal a limitação da perda de água pela cutícula (TAFOLLA-ARELLANO et al., 2013). Para a agricultura, conhecer as estruturas das superfícies foliares é de grande interesse, uma vez que, essa camada influencia na aderência de produtos pulverizados (CASTRO et al., 2017). A estrutura foliar de grande parte das plantas superiores pode ser observada na Figura 15.

Figura 15 – Estrutura da epiderme foliar.



Fonte: (TAFOLLA-ARELLANO et al., 2013).

2.7 Agentes antitranspirantes

Os antitranspirantes são substâncias químicas empregadas para reduzir a condutância estomática, objetivando minimizar a transpiração foliar (DA SILVA et al., 2019). Podem ser classificados como refletores (TiO_2 , ZnO , Caulim), formadores de filme (ceras, emulsões

poliméricas, álcool de alto peso molecular) e metabólicos (inibidores metabólicos PMA e B-HQ, retardadores de crescimento CCC e B-Nine). Os materiais poliméricos, tendem a ter permeabilidade seletiva de gases, impedindo de forma mais efetiva a transpiração do que a absorção de CO₂ (CASTRO et al., 2017); XIANG et al., 2021). Na Tabela 2 está apresentado alguns estudos realizados com antitranspirantes formadores de filme.

Tabela 2 – Estudos realizados com antitranspirantes formadores de filme.

Produto	Planta	Destaques	Referência
Poli-1- <i>p</i> -menteno	Rosas	Redução da transpiração e aumento da vida de vaso	(DI STASIO et al., 2018)
Di-1- <i>p</i> -menteno	Uva	Redução da condutância estomática, fotossíntese e transpiração das folhas e dos cachos, elevação da temperatura nas folhas e frutos	(FAHEY; ROGIERS, 2019)
Poli-1- <i>p</i> -menteno	Canola	Redução da transpiração e condutância estomática, aumento do potencial e rendimento da água	(FARALLI et al., 2017)
Óleo de canola	Pepino	Redução dos míldios pulverulentos e penugentos em 99% e 96%, respectivamente	(JEE et al., 2009)
Óleo de rícino	Soja	Aumento da biomassa e rendimento dos grãos	(JAVAN; TAJBAKHS; MANDOULAKANI, 2013)
Di-1- <i>p</i> -menteno	Trigo	Melhor rendimento em alto déficit de água no solo	(KETTLEWELL; HEATH; HAIGH, 2010)
Parafina	Batata	Transpiração reduzida, aumento na eficiência do uso da água, rendimento total e rendimento comercializável	(KHALEL, 2015)
Di-1- <i>p</i> -menteno	Feijão	Redução da condutância estomática	(LUDWIG et al., 2010)
Di-1- <i>p</i> -menteno	Citrus	Efeito não significativo nas trocas gasosas, água na planta, conteúdo de clorofila e prolina	(MOHAWESH; AL-ABSI; TADROS, 2010)
Polímero hidrofílico carboxilado	Pau-de-água	Não melhorou as taxas de crescimento e nem reduziu o estresse e a mortalidade dos transplantes	(PAGE; AWARAU, 2012)

Fonte: Adaptado (MPHANDE et al., 2020).

Comercialmente, o uso de antitranspirantes compostos por polímeros sintéticos vem crescendo, o que não é um bom indicativo, uma vez que, estes materiais persistem no meio ambiente por meses ou décadas antes de serem completamente decompostos, resultando numa problemática ambiental (GONÇALVES, 2018).

A transpiração das plantas se dá pela diferença de potencial de umidade da planta com o ambiente, e dessa forma também permite manter sua temperatura constante (MENDES; DE LUCENA; MEDEIROS, 2015). A utilização destes agentes para redução da transpiração em cultivares é empregada principalmente em alguns estágios de crescimento mais sensíveis (ALMEIDA et al., 2020); no replantio de mudas até que a planta desenvolva seu sistema radicular e em épocas de baixa disponibilidade de água (PALLARDY, 2008); em árvores frutíferas, para evitar escaldaduras na folhagem e nos frutos (YUN; LIHUA, 2013) e antes da colheita para manter a concentração de umidade dos frutos (CASTRO et al., 2017); e também pode ser aplicado nos frutos pós colheita para evitar a perda de água e ataque de fungos e insetos (KOVÁCS; KERESZTES, 2002).

O uso dos antitranspirantes pode retardar o crescimento das plantas devido ao impedimento de parte da condutância estomática, reduzindo consequentemente a taxa de fotossíntese (CADORIN; DRANSKI; MALAVASI, 2016). Por outro lado, se a planta continuar seu processo de transpiração natural sem a utilização destes agentes, ela entrará em ponto de murcha temporário devido à baixa disponibilidade de água no solo e alta demanda transpiratória, o que leva também a uma diminuição do seu crescimento. Portanto, estes agentes são utilizados principalmente para retardar o estresse hídrico, e evitar maiores danos ao sistema vegetativo (SCHMIDT et al., 2017).

2.8 Filtros solares

Os filtros solares podem ser classificados como orgânicos (químicos) ou inorgânicos (físicos), possuem mecanismo de ação diferentes, porém sua função é a mesma, atuam na proteção contra raios solares, minimizando os danos causados.

2.8.1 Agentes orgânicos

Os filtros solares orgânicos são constituídos por moléculas orgânicas que absorvem os raios ultravioleta de alta energia e transformam essa energia em menor vibração (LATHA et al., 2013). Estas estruturas orgânicas são formadas por compostos aromáticos com grupos carboxílicos, que agem como cromóforos. A eficiência de absorção dos cromóforos está associada a sua estrutura química, quanto maior o número de cadeias duplas conjugadas maior é o fator de proteção (GONTIJO; PUGLIESI; ARAÚJO, 2009; KIM; CHOI, 2014). No caso destes filtros o mecanismo de ação geralmente parte de um grupo doador de elétrons (amina ou um grupo metoxila), sendo que, ao absorver a radiação UV os elétrons situados no orbital molecular de maior energia são excitados para o orbital molecular de menor energia, e ao regressar para sua posição de origem esse excesso de energia é liberado na forma de calor. Estes filtros portanto, são chamados de bloqueadores químicos (PAVELKOVA et al., 2020; BALOGH; PEDRIALI; KANEKO, 2011).

2.8.1.1 Lignina como agente de proteção UV

A lignina é rica em anéis aromáticos, contendo grupos funcionais fenólicos, cetonas e outros cromóforos, que absorvem os comprimentos de onda ultravioleta, sendo então, um bloqueador solar natural (QIAN et al., 2017). É o componente da madeira que possui maior capacidade de absorver energia UV e visível, com um range de absorção de 280 nm prolongando-se até um pouco acima de 400 nm, que corresponde a região do visível. A lignina ao absorver a luz gera radicais livre que reagem com o oxigênio e com isso, produzem grupos carbonílicos e carboxílicos cromóforos, o que ocasiona a mudança de cor da madeira (PASTORE et al., 2008).

Além das potenciais aplicações como protetores de raios UV em dermocosméticos, a lignina, possui atividade antioxidante que eleva o tempo útil de uso do filtro, visto que, fornece proteção contra os radicais livres e espécies oxidantes geradas durante a radiação (TREVISAN, 2019). Também, foi realizado testes para avaliar a citotoxicidade de diferentes ligninas em culturas celulares e os resultados apontaram que não há efeito tóxico, porém, se utilizada em concentrações muito alta este efeito pode ser adverso (UGARTONDO; MITJANS; VINARDELL, 2008).

2.8.1.2 Taninos como agente de proteção UV

Os taninos são moléculas naturais extraídas de vegetais principalmente na casca e madeira, possuem em sua estrutura muitos polifenóis, são produzidos pelas plantas para a proteção do material lignocelulósico. Podem ser classificados como condensados, formados por proantocianidina que caracterizam por sua reatividade semelhante a do fenol na polimerização com formaldeído; (TONDI, 2017) e hidrolisáveis, que são misturas de fenóis simples (SHIRMOHAMMADLI; EFHAMISISI; PIZZI, 2018). Vários estudos demonstram que os taninos e flavonoides possuem atividade de proteção UV podendo ser incorporados aos protetores solares já existentes com objetivo de complementar as formulações, reduzindo a quantidade de protetor sintético, a toxicidade e o seu custo (ROMANHOLE et al., 2020; LI et al., 2019; DAS et al., 2020).

2.8.2 Agentes inorgânicos

Os filtro solares inorgânicos impedem que a radiação solar ultravioleta (UV) alcance as células, agem tanto na absorção quanto na dissipação e na reflexão dos raios, atuando como bloqueador físico (DE ARAUJO; DE SOUZA, 2008). Os agentes comumente mais empregados são o óxido de zinco (ZnO) e o dióxido de titânio (TiO₂). Estes óxidos são semicondutores, não tóxicos e seus mecanismos de absorção e de desativação envolvem transições entre bandas de valência e de condução do sólido (FLOR; DAVOLOS; CORREA, 2007).

O que determina se a onda UV será absorvida, dispersada ou refletida é o tamanho da partícula do agente de proteção. Se as partículas forem grandes de 200 a 500 nm com boa eficácia, a luz será refletida, já se as partículas forem micronizadas ou ultrafinas com tamanho de 10 a 50 nm a luz será dispersada ou absorvida, reduzindo desta forma a proteção UVA (TUCHINDA et al., 2006; HEXSEL et al., 2008). Na Tabela 3 está apresentado alguns estudos realizados com protetores solares ou antitranspirantes refletivos.

Tabela 3 – Estudos realizados com protetores solares ou antitranspirantes refletivos.

Produto	Planta	Destaque	Referência
TiO ₂	Espinafre	Aumentou a fotossíntese e a reação fotoquímica nos cloroplastos	(HONG et al., 2005)
TiO ₂	Espinafre	Redução de radicais livres, aumento de enzimas antioxidantes e O ₂ nos cloroplastos quando submetido a radiação UV-B	(LEI et al., 2008)
ZnO	Soja	Aumento na taxa e porcentagem de germinação sob estresse hídrico	(SEDGHI; HADI; TOLUIE, 2013)
TiO ₂	Tomate	Aumento da eficiência fotossintética sob elevada temperatura	(QI; LIU; LI, 2013)
Ag	Lentilha	Aumento da germinação em condições de estresse hídrico	(HOJJAT, 2016)
Fe ₃ O ₄	Morango	Aumento de crescimento e qualidade em condições de estresse hídrico	(MOZAFARI; HAVAS; GHADERI, 2018)
Caulim	Manga	Redução da temperatura foliar e aumento na fotossíntese e condutância estomática. Aumentou o número de frutos em 41% e o rendimento em 44%	(CHAMCHAIYAPORN et al., 2013)
Caulim	Soja	Aumento de componentes de rendimento, biomassa e rendimento de grãos	(JAVAN; TAJBAKHS; MANDOULAKANI, 2013)
Caulim	Canola	Redução da frequência de irrigação	(BADUKALE et al., 2015)
Silicato de potássio	Tomate	Aumento do conteúdo relativo de água, expansão foliar, uso eficiente da água, biomassa vegetal e rendimento	(EL-AZM; YOUSSEF, 2015)

Fonte: Adaptado (MPHANDE et al., 2020).

2.8.2.1 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio é um óxido metálico, quimicamente estável, não apresenta toxicidade e possui muitas aplicações, sendo amplamente empregado em produtos para atenuar

efeitos da radiação solar. Seu comprimento de onda de absorção é 365 nm, sendo seu índice de refração maior que o ZnO e, portanto, mais branco, oferecendo melhor proteção contra raios UVB. Já o ZnO oferece melhor proteção contra os raios UVA (SAMBANDAN; RATNER, 2011; HEXSEL et al., 2008).

O TiO_2 pode ser encontrado em três formas cristalinas, de ordem mineral natural ou tratado sinteticamente, suas configurações podem ser: anatásio, rutilo e bruquita. Dentre estes, apenas o anatásio e o rutilo são produzidos comercialmente. Na fase anatásio e bruquita, o TiO_2 é metaestável, podendo ser configurado exotermicamente e irreversivelmente para uma fase estável que é o rutilo (SALEIRO et al., 2010).

O TiO_2 além de ser considerado um antitranspirante, também é um bloqueador solar pelo fato de refletir fótons com comprimento de onda na faixa do UVB, que são causadores de eritemas nas células vegetais. Somado a isso, o titânio possui valor comercial relativamente menor quando comparado ao ZnO, sendo escolhido, portanto, como objeto de estudo do presente trabalho.

2.9 Aplicação na agricultura: biopoliol e TiO_2 como agente antitranspirante e protetor solar do sistema vegetativo foliar

As plantas ao longo de sua existência sofrem interferências de diversos fatores, sejam biológicas ou climáticas, e uma delas é a radiação intensa na faixa do UVB. Elas possuem inúmeros mecanismos de defesa contra estes agentes indesejados, porém, nem sempre atuam de forma eficiente. Neste sentido, o desenvolvimento de novas tecnologias para atenuar estas problemáticas são fundamentais para produção em larga escala. Ao desenvolver novas tecnologias aplicadas a agricultura, é necessário compreender a morfologia e fisiologia vegetal, principalmente conhecer a estrutura da superfície foliar e os mecanismos de ação que necessitam desempenhar para que seus processos internos não sejam comprometidos.

Em épocas de baixa disponibilidade de água e altos índices de radiação, as plantas podem sofrer com o estresse hídrico, estresse salino, escaldaduras nas folhas e frutos, reduzem a taxa de desenvolvimento, além de sua produtividade ser amplamente afetada. Para amenizar essas perdas, algumas soluções podem ser decisivas nestes momentos, como o uso de agentes antitranspirantes e protetores solares. Estes atuam na transpiração e na proteção contra os raios

solares, o que pode ser averiguado através da temperatura foliar. Geralmente, os formadores de filme impedem a difusão de água e a temperatura foliar tende a ficar mais elevada devido a não dissipação do calor latente através da transpiração, já os refletores tendem a diminuir a temperatura foliar, justamente por refletir os raios solares (GONÇALVES, 2018; SILVA et al., 2015).

Estes produtos são pulverizados sobre a superfície das folhas e frutos formando uma camada protetora contra os raios solares e reduzindo a perda de água. Com relação a aplicação nas folhas, a face onde os produtos são depositados é a adaxial, sendo que, a concentração de estômatos nesta face geralmente é menor, impedindo apenas parte destas trocas gasosas.

Grande parte da água consumida no mundo é destinada a produção agrícola, contudo, faz-se necessário aumentar a eficiência do uso desta água para tornar a agricultura mais sustentável. Uma alternativa é a utilização de polímeros biodegradáveis e de baixa persistência no meio ambiente.

Neste sentido, a proposta do trabalho foi desenvolver um polioliol potencialmente biodegradável utilizando óleo de mamona e glicerol, ligado a moléculas de lignina advindas do licor negro descartado do processo de produção de papel e celulose. As moléculas de lignina possuem potencial de absorção dos raios UV, o dióxido de titânio atua na reflexão dos raios solares, e o polioliol por possuir características tensoativas pode ser disperso em água e auxiliar os cultivares na atenuação dos danos causados pela baixa concentração de água e pela radiação UVB.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matérias-primas empregadas na síntese dos polióis e suas caracterizações

As matérias-primas utilizadas nos experimentos para obtenção do biopoliol foram, óleo de mamona comercial cedido pela Azevedo Óleos; glicerina comercial da marca LabSynth com pureza 99,5%; licor negro cedido gentilmente pela Klabin S.A. com concentração de sólidos aproximado de 25% na saída do evaporador; óxido de titânio IV (TiO₂) na forma rutilo da marca Neon com 98% de pureza; tanino em pó Weibull AQ cedido gentilmente pela Tanac S.A. e lignina em pó cedida pela Suzano. A glicerina utilizada já é caracterizada pelo fornecedor, não necessitando de maiores caracterizações, já o tanino e a lignina em pó, também não foram caracterizados devido a apresentarem resultados não satisfatórios.

3.1.1 Licor negro

3.1.1.1 pH

A determinação do pH foi realizada em triplicata utilizando um pHmetro de bancada Quimis seguindo a norma 017/IV - Determinação do pH (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

3.1.1.2 Densidade

A determinação da densidade foi realizada em triplicata com base na norma 011/IV - Densidade (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008) empregando um picnômetro a uma temperatura de 20 °C.

3.1.1.3 Teor de sólidos

O teor de sólidos do licor foi determinado em triplicata empregando a norma 012/IV Perda por dessecação – secagem direta em estufa a 105°C (INSTITUTO ADOLFO LUTZ,

2008). Com os dados de massa inicial (Mi) e massa final (Mf) é possível determinar o teor de sólidos através da Equação 2:

$$\text{Teor de sólidos (\%)} = \frac{Mf}{Mi} * 100 \quad (2)$$

3.1.1.4 Teor de cinzas

Para determinar o teor de cinzas ou resíduo por incineração em mufla a temperatura de 550 °C, utilizou-se a norma 018/IV do Instituto Adolfo Lutz (2008). O teor de cinzas foi determinado em triplicata e é calculado pela Equação 3, sendo a massa inicial (Mi) e massa final (Mf):

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = \frac{Mf}{Mi} * 100 \quad (3)$$

3.1.1.5 Análise por difração de raio X (DRX)

A partir das cinzas obtidas do licor negro observou-se uma coloração azul predominante, não característico de outros licores, portanto, esta análise possui o interesse de esclarecer qualitativamente os principais compostos residuais policristalinos através do difratograma de raio X utilizando um difratômetro DRX da marca Rigaku MiniFlex600, do Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN-metro) da UFSC, operando com radiação CuK α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), faixa de varredura de 3° a 140°, percorrida com velocidade de 0,05° s⁻¹ e tratadas através do software Match!3[®] e com o apoio do software OriginPRO 8[®].

3.1.1.6 Análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O licor negro foi levemente pincelado em pastilhas de KBr e analisado por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) Shimadzu IR Prestige-21 na faixa de número de onda 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 *scans*.

3.1.2 Óleo de mamona (rícino)

3.1.2.1 Índice de acidez

A determinação do índice de acidez do óleo é essencial para avaliar seu estado de conservação. O método empregado consiste em titular com solução álcali-padrão a acidez do produto seguindo a norma 325/IV - Determinação da acidez (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). Este índice é definido como o número de mg hidróxido de potássio necessários para neutralizar um grama de amostra. Foi analisado em triplicata empregando a Equação 4:

$$Acidez = \frac{V*f*5,61}{P} \quad (4)$$

V = n° de mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 M gasto na titulação;

f = fator da solução de hidróxido de sódio;

P = n° de g da amostra.

3.1.2.2 Densidade

Esta aferição segue o mesmo procedimento adotado ao item 3.1.1.2.

3.1.2.3 FTIR

Esta análise segue o mesmo procedimento adotado no item 3.1.1.6.

3.1.2.4 Ésteres metílicos

Para determinação dos ésteres metílicos presentes no óleo de mamona, foi utilizado o método de metilação direta de ácidos graxos proposto por O'FALLON et al. (2007) e posteriormente empregado um cromatógrafo gasoso acoplado a espectrometria de massas (GC-MS) da Central de Análises do EQA/UFSC na faixa de temperatura de 60 a 300 °C, tempo de análise de 63 minutos e coluna com comprimento de 30 metros, para separar e identificar os

compostos presentes. As análises foram realizadas em duplicata e os compostos referentes aos picos obtidos foram comparados com curvas padrões do próprio equipamento e tratadas pelo software s OriginPro 9.

O número de pratos teóricos (n) e a resolução (R) são calculados para avaliar a eficiência do cromatograma empregando as Equações 5 e 6 (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008; ISO 5508, 1990):

$$n = 16 \left(\frac{dR_1}{w_1} \right)^2 \quad (5)$$

$$R = \frac{2\Delta}{w_1 + w_2} \quad (6)$$

dR_1 = distância de retenção do início da injeção ao máximo do pico do metil estearato;

w_1 e w_2 = larguras dos picos do metil estearato e oleato, respectivamente;

Δ = distância entre os máximos dos picos do metil estearato e metil oleato.

3.1.3 Dióxido de titânio (TiO₂)

3.1.3.1 pH

O TiO₂ foi disperso em água deionizada e aferido conforme item 3.2.1.1.

3.1.3.2 Distribuição do tamanho das partículas

O diâmetro médio das partículas e índice de polidispersão do TiO₂ foi analisado em triplicata por espalhamento dinâmico de luz (DLS) utilizando aparelho Zetasizer Nano S da Malvern. O TiO₂ foi disperso em água na concentração de 0,5% e agitado com agitador magnético por 5 minutos e em seguida foi empregado um dispersor ultrassônico (Fisher Scientific Model 500) por 1 minuto com ciclo de 15 segundos ligado e 5 segundos desligado a uma amplitude de 70%. As amostras tanto agitadas como sonicadas, foram diluídas em uma proporção de 1:50 a uma temperatura de aproximadamente 25 °C para a realização da leitura.

3.1.3.3 Estabilidade eletrostática (Potencial Zeta)

Para avaliar o potencial zeta do TiO₂, o mesmo foi disperso em água na concentração de 0,5% e analisado pelo equipamento Stabino NANOflex do LINDEN-metro que através da titulação automática determina o potencial das dispersões em relação a variação de pH. Foi variado o pH de 5 à 9 para avaliar o comportamento da amostra.

3.2 Síntese do polioli

Como grande parte do licor negro é composto por água, esta deve ser removida do sistema para evitar hidrólise competitiva e reduzir sua interferência na reação.

3.2.1 Teor de umidade resultante do processo de evaporação

Para determinar a água evaporada do licor, empregou-se o mesmo recipiente utilizado para a síntese de polióis, sendo este, um balão de três bocas com fundo redondo de 50 mL. Este balão, juntamente com o licor negro e glicerina foi acomodado em banho de areia a 110 °C sob agitação a 500 rpm em chapa de aquecimento por 3 horas. Após este período, o balão foi transferido para um dessecador para arrefecer e a partir das massas determina-se o teor de umidade restante conforme a Equação 7:

$$\text{Teor de umidade (\%)} = \frac{M_f - M_s}{M_t} * 100 \quad (7)$$

M_f – massa final de licor;

M_s – massa sólidos ideal do licor;

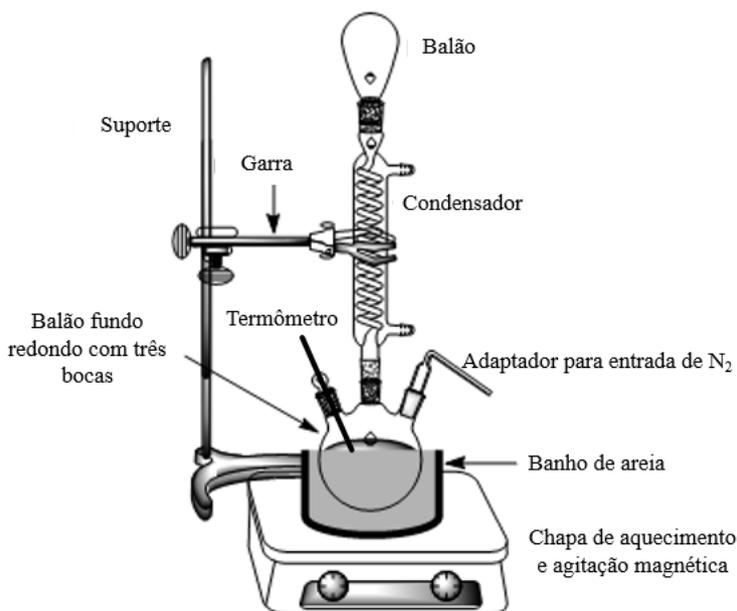
M_t – massa total dos reagentes.

3.2.2 Alcoólise

Seguido do item 3.2.1, adiciona-se ao balão o óleo de mamona e sob condição de atmosfera modificada utilizando gás nitrogênio e agitação de 500 rpm a reação de glicerólise

passa a ocorrer a uma temperatura de 210°C por 1,5 horas adaptando a condições mais baixas da metodologia proposta por Gurgel et al. (2021). A Figura 16 apresenta o esquema da reação:

Figura 16 – Esquema da reação de glicerólise.



Fonte: Adaptado (MORCILLO-BOLAÑOS et al., 2018).

A síntese de polióis seguiu a razão molar 5:1 (glicerina:óleo de mamona) (BRESOLIN et al., 2018). Com base na massa de óleo de mamona, determina-se a proporção de licor negro (livre de umidade) a ser adicionada a reação. As concentrações testadas foram 20%, 25%, 30%, 35% e 40%. Como o licor negro possui caráter extremamente básico, e em sua composição há a presença de OH^- , que é catalisador de glicerólise química, não foi necessário a adição desse componente. Os testes com 30% de licor negro foram realizados em triplicata no mesmo dia para as análises de caracterização.

As mesmas condições usando 30% de licor negro foram empregadas para a glicerólise com tanino em pó e com a lignina em pó. Porém para a síntese com estes compostos, houve a necessidade de adição de catalisador, portanto foi utilizado NaOH 0,2% (m/m) sobre a massa total (GURGEL et al., 2021). Os testes foram realizados em duplicata.

3.2.3 Estudo do processo catalítico envolvendo o licor negro e a síntese

Como na composição do licor negro, há a presença de OH^- remanescentes do processo de polpação da madeira, um estudo dessas hidroxilas foi proposto empregando o método de

titulometria. Portanto, 10 g de licor negro foi titulado com uma solução de ácido clorídrico $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ até atingir pH de neutralização, e posteriormente, para determinar o consumo do catalisador durante a reação da glicerólise, uma dispersão de 2% de biopoliol em água foi titulada com uma solução $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de HCl. Os ensaios foram conduzidos em triplicata e a avaliação do pH foi realizada com um pHmetro de bancada Quimis[®]. Para chegar aos cálculos das hidroxilas dissociada empregou-se a Equação 8 e 9:

$$M_1 * V_1 = M_2 * V_2 \quad (8)$$

M_1 – molaridade do HCl;

V_1 – volume do HCl consumido;

M_2 – molaridade a ser encontrada na amostra;

V_2 – volume de amostra titulada.

$$m = M_2 * V_2 * PM \quad (9)$$

Para facilitar a determinação do álcali residual foi considerado apenas a neutralização das hidroxilas (OH^-) que dissociaram a partir do NaOH e não foi considerado os íons S^{2-} dissociados a partir do Na_2S , ambos adicionados no processo de deslignificação da madeira.

m – massa estimada de OH^- ;

PM – peso molecular do OH igual a $17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

A partir das massas estimadas de OH^- , empregou-se um balanço massa para o componente catalisador, conforme a Equação 10 e 11:

$$m_{entra} + m_{gerada} - m_{sai} - m_{consumida} = m_{acumulada} \quad (10)$$

Por ser um processo em batelada, a massa acumulada é nula, portanto:

$$m_{entra} + m_{gerada} - m_{sai} - m_{consumida} = 0 \quad (11)$$

3.3 Caracterizações dos polióis

3.3.1 Densidade relativa

Como o poliol formado caracteriza-se como uma pasta viscosa, o método encontrado para a determinação deste parâmetro foi pesando uma massa de poliol em uma proveta de 5 mL e submergi-la em óleo de mamona até completar o volume de 1 mL. A partir desta relação determinou-se a densidade do poliol relativa ao óleo de mamona pelo Princípio de Arquimedes (TIE et al., 2012) conforme as Equação 12 e 13:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{V_{total} - V_{\acute{o}leo}} \quad (12)$$

$$V_{\acute{o}leo} = \frac{m}{\rho} \quad (13)$$

A escolha do óleo de mamona como o fluido de relação, foi devido as propriedades do poliol não se dissipar neste meio. A análise foi realizada em duplicata.

3.3.2 Comportamento reológico

O comportamento reológico do poliol foi realizado em triplicata e verificado com auxílio de um reômetro Haake Mars da Thermo Scientific com sensor PP20 a uma temperatura de 20 °C.

3.3.3 Ésteres metílicos

Esta análise foi conduzida em triplicata seguindo o mesmo procedimento adotado no item 3.1.2.4.

3.3.4 FTIR

Esta análise foi conduzida em triplicata seguindo o mesmo procedimento adotado no item 3.1.1.6.

3.3.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica do polioliol foi realizada pelo equipamento STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH), utilizando 10,8 mg de amostra. As condições do equipamento empregadas foram, temperatura no intervalo de 30 a 700 °C com taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹ e vazão de nitrogênio 60 mL·min⁻¹. Os dados foram tratados com auxílio do software OriginPro 9.

3.3.6 Teor de umidade

A partir da análise termogravimétrica foi possível determinar o teor de umidade presente no polioliol, sendo que, foi considerada umidade evaporada até atingir temperatura de 150 °C.

3.3.7 Análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A análise do polioliol por calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada pelo calorímetro modelo Jade-DSC (Perkin Elmer) da Central de análises do EQA/USFC. Para a análise, foi empregado uma amostra com massa aproximada de 8,6 mg, rampa de aquecimento e refreamento de -30 a 150 °C a uma taxa de 5 °C·min⁻¹ e fluxo de gás nitrogênio de 20 mL·min⁻¹. A partir dessa análise foi obtido o histórico térmico do biopolioliol e tratados pelo software OriginPro 9.

3.4 Dispersão do biopolioliol e TiO₂ em água

Como na composição do biopolioliol há a presença de moléculas de monoacilgliceróis e os diacilgliceróis que são surfactantes não iônicos, esses são facilmente dispersos em água. Para a dispersão em água, uma amostra do biopolioliol é transferida para um béquer e adicionado água e TiO₂, conforme as concentrações apresentadas na Tabela 4. Para a dispersão das amostras foi empregado temperatura de 40°C e agitação magnética por 15 min.

Tabela 4 – Dispersões em água com diferentes concentrações de biopoliol e TiO₂ (m/v).

Dispersões	Biopoliol (%)	TiO ₂ (%)
B1	1	-
B2	2	-
B1T	1	0,5
B2T	2	0,5

Fonte: Autor (2021).

As concentrações de polioliol seguiram o trabalho proposto por (FAHEY; ROGIERS, 2019).

3.4.1 Caracterizações das dispersões propostas na Tabela 4

3.4.1.1 Viscosidade

A viscosidade das dispersões foi verificada com auxílio de um reômetro Haake Mars da Thermo Scientific com sensor PP60 a uma temperatura de 20 °C.

3.4.1.2 pH

As dispersões foram aferidas conforme o item 3.1.1.1.

3.4.1.3 Distribuição do tamanho das partículas

Esta análise seguiu o mesmo padrão do item 3.1.3.2, empregando as formulações já agitadas da Tabela 4 e sob condições de sonicação conforme especificado.

3.4.1.4 Estabilidade eletrostática (Potencial Zeta)

Esta análise foi conduzida em triplicata e seguiu o mesmo procedimento que o item 3.1.3.3.

3.4.1.5 Estabilidade acelerada

A análise de estabilidade acelerada de uma dispersão permite a avaliação de separação de fase de forma acelerada. Para avaliar a estabilidade das formulações propostas, foi empregando um analisador centrífugo analítico LUMiSizer[®] (LUM GmbH, Berlin, Alemanha) nas condições de 25 °C à 4000 rpm por 5,8 h e uma segunda análise operando a 40 °C à 4000 rpm por 5,8 h, ambas acumularam um total de 1000 perfis de transmissão com intervalo de medidas de 21 s. Estes perfis juntamente com os índices de instabilidade e as velocidades de separação de fase foram obtidos a partir do software SEPView[®]. Esta análise foi conduzida em triplicata.

3.5 Aplicação das dispersões propostas

3.5.1 Espalhabilidade do biopoliol e do TiO₂ na superfície foliar

Para avaliar a espalhabilidade do biopoliol e do TiO₂ na superfície foliar, foi escolhido folhas que apresentam cutículas diferentes, como o café (maior presença de cera) e a soja (maior presença de tricomas ou pêlos). As folhas foram divididas ao meio por um material isolante e borrifado nas metades da esquerda dispersões em água de TiO₂ 0,5%; polioliol 1% mais TiO₂ 0,5%; e polioliol 1% (m/v). A avaliação ocorreu de forma visual, observando a diferença da espalhabilidade das formulações quando em contato com a superfície foliar das duas diferentes espécies e comparando-as entre si.

3.5.2 Emissividade das dispersões

Como os produtos desenvolvidos a serem aplicados em folhas vegetais são muito distintos quimicamente, houve a necessidade de averiguar a ocorrência de diferentes emissividades quando aspersidos sobre as folhas. Para isso, foram coletadas três folhas de soja e divididas no meio com material isolante, para delimitar as áreas. Nas metades da esquerda, foram aspersidas as dispersões em água de TiO₂ 0,5%; polioliol 1% mais TiO₂ 0,5%; e polioliol 1% (m/v), respectivamente, enquanto nas metades da direita nada foi aplicado. Este material foi

analisado por uma câmera termográfica FLIR, 360 ± 2 °C do laboratório Profi/UFSC, que possui capacidade de medir a temperatura em vários pontos de uma área relativamente grande e formar uma imagem bidimensional. Para a captura das imagens, a emissividade foi ajustada para 0,95 (madeira) e 0,70 (TiO₂) (FLUKE, 2006) e realizado na sombra com temperatura ambiente controlada.

3.5.3 Aplicação das dispersões de biopoliol e TiO₂ em folhas da soja

Foram utilizados no experimento 30 plantas de soja (*Glycine max*) da variedade BRS5601, safra 2018-2019, em estágio de desenvolvimento da vagem R4-final (reprodutivo 4) e folhas completamente desenvolvidas conforme a Figura 17.

Figura 17 – Sojas utilizada para as leituras das temperaturas foliares após as aplicações.



Fonte: Autor (2020).

As amostras aplicadas ao trifólio da soja seguem as dispersões apresentadas na Tabela 4. A aplicação foi feita ao anoitecer entre as 18:00 e 19:30 horas do dia 28/02/2020 e 14/03/2020. Foram escolhidas para a aplicação 25 folhas para cada amostra e para o controle, totalizando 125 folhas para o teste. As aplicações das amostras foram realizadas com um frasco tipo spray de 50 mL, e aspergido até a saturação da folha (em torno de três borrifadas para cada folha). Para evitar a contaminação das folhas do entorno da folha a receber aplicação, utilizou-

se papel toalha atrás de cada folha antes de ser borrifada. No grupo controle não foi realizado nenhuma aplicação (LUCIANI et al., 2020).

A área experimental onde foram realizados os testes localiza-se no Campus da UFSC no município de Florianópolis/SC a uma Latitude de -27.599442 e Longitude de -48.513676 com elevação de 9 metros acima do nível do mar (27°35'58.0"S48°30'49.2"W).

3.5.4 Determinação da temperatura foliar

Para aferição da temperatura foliar utilizou-se um termômetro infravermelho Fluke 62 MAX⁺ -30°C à 650 °C com dois lasers indicando a região de abrangência da medição. O equipamento capta a energia emitida pela superfície do material e varia conforme a diferença de temperatura. Como os materiais em geral possuem diferentes emissividades, o termômetro foi ajustado utilizando emissividade 0,95 que corresponde a da madeira (material natural) (FLUKE, 2006). A leitura da temperatura foliar foi extraída a uma distância de 5 cm entre a folha e o termômetro.

As médias e os desvios foram determinados a partir dos dados coletados e posteriormente comparado as médias entre os grupos do mesmo horário de coleta pelo teste de Tukey utilizando o software Statistica 13[®].

3.5.5 Massa aplicada em cada folha

Para determinar a massa média aplicada em cada folha, foi borrifado três vezes as formulações da Tabela 4 em placas de Petri e avaliado a massa úmida e massa seca.

3.5.6 Fator de proteção solar (FPS)

Para determinação *in vitro* do fator de proteção solar (FPS) de produtos, utiliza-se em geral medidas de absorvância e transmitância a partir de filmes em placas de quartzo ou biomembranas e também através de medidas analíticas com base em soluções diluídas.

O método a ser utilizado foi proposto por Mansur et al. (1986) que é uma modificação das fórmulas de Sayre et al. (1979), sendo desenvolvido a partir dos danos ocasionados pela

ação dos raios UV sobre a pele humana. Como não há nenhuma equação que se adeque a ação dos raios sobre os vegetais e os eritemas causados, utilizou-se este método a fim de avaliar a eficiência do produto.

Foi utilizado uma diluição de $2 \mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$, e o solvente empregado neste procedimento foi água. A partir das diluições, obteve-se a leitura da absorbância através de um espectrofotômetro UV-VIS e cubeta de quartzo em diferentes comprimentos de onda conforme a Tabela 5. Para a determinação do fator de proteção solar (FPS) utiliza-se a Equação 14 proposta por Mansur et al. (1986):

$$FPS_{espectro} = CF * \sum_{290}^{320} EE(\lambda) * I(\lambda) * Abs(\lambda) \quad (14)$$

CF – Fator de correção igual a 10;

EE – Espectro de efeitos eritematosos;

I – Espectro de intensidade solar;

Abs – Absorbância do produto protetor solar.

Os valores de (EE * I) são constantes e foram determinados por (SAYRE et al., 1979) e estão representados na Tabela 5:

Tabela 5 – Função normalizada do produto usado no cálculo do FPS.

Comprimento (λnm)	EE * I (normalizado)
290	0,0150
295	0,0817
300	0,2874
305	0,3278
310	0,1864
315	0,0839
320	0,0180
Total	1

Fonte: Autor (2021).

3.5.7 Fitotoxicidade

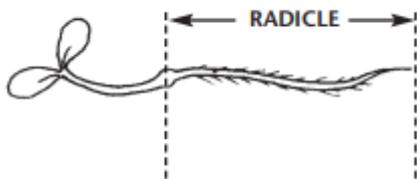
Para realizar os ensaios de fitotoxicidade, foi utilizado o método de germinação de sementes seguindo a metodologia USEPA (2012). A espécie escolhida foi alface Mônica SF 31

(*Lactuca sativa* L.) comercializadas pela Feltrin Sementes com taxa de germinação de 98% e ausente de defensivos, foi escolhida devido a sensibilidade a produtos químicos e a rápida germinação (GEZAHEGN; SAIN; THOMAS, 2021).

Para a execução experimental utilizou-se papel filtro estéril acondicionado à placas de petri estéreis de 9 cm de diâmetro com tampa. Sobre o papel foi dosado 5 mL das formulações referentes a Tabela 4 nas concentrações de 100%, 50%, 25%, 12,5%, 6,25% e 0% (controle). Para todos os ensaios incluindo o controle, utilizou-se água deionizada. Em cada placa foi distribuído 15 sementes de alface e fechadas em seguida para evitar a perda de umidade. Todos os experimentos foram conduzidos em triplicata, totalizando 45 sementes para cada concentração com suas respectivas formulações. As sementes foram incubadas a uma temperatura de 22 ± 2 °C por 120 h no escuro. Após o cumprimento deste período, registrou-se o número de sementes germinadas em cada placa e efetuou-se a medição das raízes com auxílio de um paquímetro conforme Figura 18 (BAGUR-GONZÁLEZ et al., 2011). Para considerar como semente germinada, o critério utilizado foi a radícula apresentar tamanho mínimo de 1 mm (GUEVARA et al., 2019).

Vale ressaltar que as formulações de biopoliol 1% (B1) e biopoliol 2% (B2) apenas diferem-se quanto a concentração, sendo que, B2 possui o dobro de polioliol em relação a B1. Dessa forma, para a avaliação da fitotoxicidade utilizou-se os resultados de B2 nas concentrações 50%, 25%, 12,5%, 6,25% e 3,125% como os resultados de B1 equivalendo-se as concentrações de 100%, 50%, 25%, 12,5% e 6,25% respectivamente.

Figura 18 – Radícula da alface.



Fonte: (TRAUTMANN; KRASNY, 1997).

A partir dos dados coletados do teste de germinação, é possível determinar dois índices de toxicidade através das equações normalizadas de geminação de sementes (GS) Equação 15 e alongamento da radícula (AR) Equação 16 (MTISI; GWENZI, 2019):

$$GS = \frac{Ga(i) - Gc}{Gc} \quad (15)$$

Onde: $Ga(i)$ é o número médio das sementes germinadas da amostra (i) e Gc é o número médio das sementes germinadas do controle.

$$AR = \frac{Ra(i) - Rc}{Rc} \quad (16)$$

Onde: $Ra(i)$ é o comprimento médio das radículas da amostra (i) e Rc é o comprimento médio das radículas do controle.

Os valores dos índices GS e AR podem variar de -1 (máxima fitotoxicidade) a > 0 (estímulo da germinação - hormese). Dentro deste intervalo foram definidos graus de fitotoxicidade: baixa (0 a - 0,25), moderada (- 0,25 a - 0,50), alta (- 0,50 a - 0,75) e muito alta (- 0,75 a - 1) (BAGUR-GONZÁLEZ et al., 2011).

As médias e os desvios foram determinados a partir dos dados coletados e tratados por meio da análise de variância unilateral (ANOVA), com comparações das médias pelo teste de Tukey ($p < 0,05$) utilizando o software Statistica 13[®].

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão dispostos os resultados obtidos das caracterizações das matérias-primas, do biopoliol e das formulações propostas, bem como, sua aplicação. Em torno destes resultados, foi realizado uma discussão com observações do autor e em comparação com dados da literatura.

4.1 Caracterização das matérias-primas

4.1.1 Licor negro

O licor negro é um resíduo industrial oriundo das indústrias de papel e celulose, nesse resíduo estão presentes compostos advindos tanto da madeira, como do processo de produção, sua qualificação torna-se complexa devido a infinidade de compostos. Algumas análises físico-químicas foram determinadas e estão descritas na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros físico-químicos do licor negro.

Licor Negro	Parâmetros
ph	$12,42 \pm 0,01$
Densidade ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	$1108,9 \pm 2,4$
Teor de sólidos (%)	$25,58 \pm 0,19$
Teor de cinzas (%)	$10,03 \pm 0,16$

Fonte: Autor (2021).

O potencial hidrogeniônico (pH) analisado do licor negro possui caráter altamente alcalino, o que já é esperado dos processos de polpação da madeira pelo método kraft, onde emprega-se hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na_2S). Nesses processos o pH apresenta-se geralmente entre 13 e 14 (KUN; PUKÁNSZKY, 2017). Jian et al. (2021), avaliaram o pH do licor negro e constaram ficar em torno de $12,8 \pm 0,1$.

A densidade do licor varia muito com a concentração de sólidos orgânicos (lignina e polissacarídeos) e compostos inorgânicos empregados ao processo. Portanto, a densidade encontrada para o licor oriundo de pinus com concentração de sólidos em torno de 25% fica muito próxima da densidade encontrada por Cardoso; De Oliveira; Passos (2009) do licor negro

de eucalipto nesta mesma concentração e temperatura, ficando em torno de 1100 a 1150 kg·m⁻³.

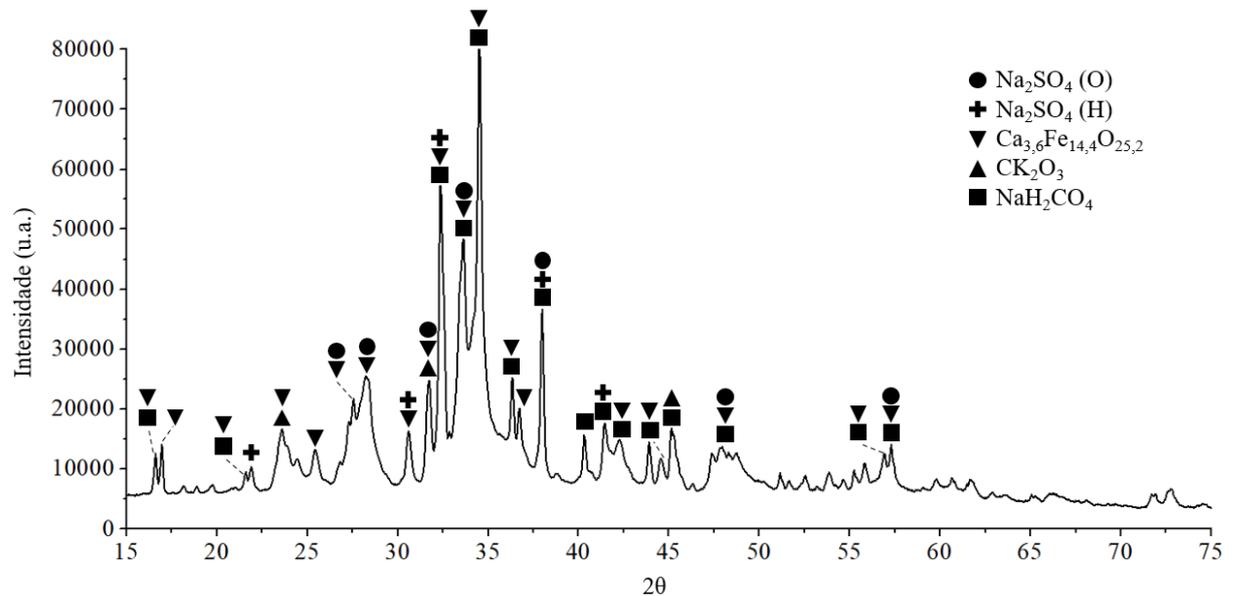
O teor de sólidos é influenciado pelo estágio de evaporação dos licores, ao sair do processo de polpação o licor negro passa por evaporadores para diminuir a concentração de água e ser encaminhado para outros processos de separação. A concentração do licor encontrada, condiz com a concentração de sólidos fornecida pela empresa ficando em torno de 25% de sólidos.

Segundo Sricharoenchaikul; Hicks; Frederick (2001) o teor de cinzas do licor normalmente encontrado fica em torno de 35 e 45% da massa de sólidos secos, portanto fazendo esta relação tem-se 39,21% de cinzas em relação ao teor de sólidos, estando dentro desta variação.

O teor de lignina presente no licor negro avaliado por Gurgel et al. (2021) em um estudo anterior foi de 15,91%, sendo que, a empresa fornecedora foi a mesma e na mesma concentração de sólidos, o que mudou para o presente trabalho foi o lote. Contudo, a proporção de lignina presente no licor utilizado fica muito próxima à encontrada por Gurgel.

A técnica de difração de raios X foi utilizada para identificar a composição das cinzas do licor negro e o difratograma está apresentado na Figuras 19.

Figura 19 – Difratograma das cinzas do licor negro.



Fonte: Autor (2021).

A partir da Figura 19, é possível observar a presença de picos característicos de cinco fases cristalinas. A curva obtida foi comparada com os padrões disponibilizados pelas bases de dados Crystallography Open Database e Inorganic Crystal Structure Database através do software Match!3[®], identificando duas fases monoclinicas composta por óxido de cálcio e ferro ($\text{Ca}_{3,6}\text{Fe}_{14,4}\text{O}_{25,2}$ – ICSD 41037) e carbonato de potássio (CK_2O_3 – ICSD 10191); duas fases ortorrômbicas composta por carbonato de sódio hidratado ($\text{CNa}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ – ICSD 34886) e sulfato de sódio (Na_2SO_4 – ICSD 27654); e uma fase hexagonal composta por sulfato de sódio (Na_2SO_4 – ICSD 62516) (MILLON et al., 1986; GATEHOUSE; LLOYD, 1973; EL SAFFAR, 1968; NARUSE et al., 1987; MEHROTRA et al., 1978).

Oliveira et al. (2021) utilizaram licor negro como precursor para a síntese de adsorventes. No trabalho, também realizaram a avaliação deste resíduo através da técnica de DRX. O difratograma obtido do licor negro calcinado oriundo da indústria de papel e celulose indicou a presença de carbonato de sódio, sulfato de sódio, carbonato de potássio e carbonato de cálcio ortorrômbico e trigonal. Esses sais inorgânicos também foram identificados no presente trabalho com exceção do carbonato de cálcio, o qual se encontrou juntamente com o carbonato de cálcio e ferro.

Já Yotwadee; Duangduen; Viboon (2020), avaliaram o licor negro de dois processos distintos, método soda e kraft, para o isolamento da lignina. No trabalho, analisaram através do DRX ambos resíduos industriais calcinados e identificaram quatro fases cristalinas distintas: cloreto de sódio, carbonato de sódio, sulfato de sódio e óxido de cálcio e ferro. Esses compostos assemelham-se com os encontrados no presente trabalho, principalmente quanto a presença de ferro. Cardoso; De Oliveira e Passos (2009) também abordaram que no licor negro há a presença de elementos inertes ou de não processamento como o potássio, cloro, cálcio, alumínio, silício e íons de ferro.

Mikkanen et al. (1996) foi um dos pioneiros ao analisar através da técnica de DRX as cinzas do licor negro presente na caldeira de recuperação do processo kraft. Os pesquisadores identificaram duas fases cristalinas presentes na amostra, sendo tenardita (Na_2SO_4), sulfato de sódio e potássio ($\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$). Os compostos também são similares aos encontrados no presente trabalho, principalmente quanto a composição elementar, indicando a presença principalmente de sódio, sulfato e potássio.

4.1.2 Óleo de mamona

A análise do índice de acidez avalia o grau de degradação dos grupos COOH de óleo e gorduras, sendo que, um índice baixo minimiza reações indesejadas como a saponificação de ácidos graxos livres durante a reação de interesterificação promovida pela ação do catalisador básico (VIEIRA; NADALETI; SARTO, 2021). O valor do índice de acidez encontrado foi $1,914 \pm 0,009 \text{ mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$ ficando muito próximo ao encontrado por Chen; Tai (2018) que foi de $1,8 \text{ mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$. O valor máximo deste índice segundo Naughton (2011) e Yeboah et al. (2020) não pode ultrapassar a $2 \text{ mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$, portanto o óleo está dentro do limite para ser utilizado.

A densidade dos compostos que fazem parte da reação de interesterificação influenciam diretamente na densidade e viscosidade do poliol. A densidade encontrada a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ foi $950,6 \pm 1,6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ficando próxima da densidade encontrada por Yeboah et al. (2020) a $28 \text{ }^\circ\text{C}$ sendo $961 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

4.1.3 Dióxido de titânio

O pH encontrado do TiO_2 disperso em água foi 6,85, ficando muito próximo do pH da água utilizada para dispersar o TiO_2 , o que não ocasionará interferências deste parâmetro sobre as formulações da Tabela 4.

Foi realizado a análise da distribuição média dos diâmetros das partículas dispersas em água do TiO_2 na mesma concentração à adicionada nas formulações da Tabela 4. Esta determinação é interessante para avaliar a influência do titânio sobre o diâmetro das partículas das formulações. Os resultados do diâmetro médio das partículas (D_p) sob agitação magnética e sob sonicação estão apresentados na Tabela 7 juntamente com o índice de polidispersão (PDI).

Tabela 7 – Distribuição média dos diâmetros das partículas de TiO_2 agitado e sonicado.

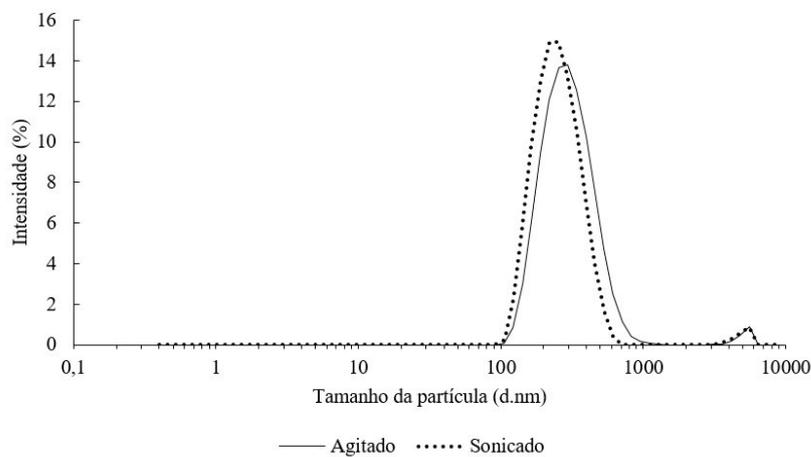
Formulação	D_p (nm)	PDI
TiO_2 agitado	$283,6 \pm 5,4$	$0,21 \pm 0,01$
TiO_2 sonicado	$250,5 \pm 8,6$	$0,20 \pm 0,04$

Fonte: Autor (2021).

Pela Tabela 7, nota-se que houve uma diminuição do diâmetro médio das partículas de TiO_2 quando aplicado a sonicacção. O PDI também mostrou uma maior homogeneidade da amostra quando sonicada.

As curvas da distribuição do diâmetro médio das partículas de TiO_2 estão representadas na Figura 20 e como pode se observar são bimodais, onde os menores picos são menos representativos, porém com diâmetro médio muito maior e se apresentará também nos Dp das formulações da Tabela 4.

Figura 20 – Distribuição do diâmetro das partículas de TiO_2 .



Fonte: Autor (2021).

4.2 Síntese do polioli

Como praticamente 75% do licor negro é composto por água, e idealmente a sua presença em reações de interesterificação não é aconselhável, pois reações de hidrólise podem ocorrer concomitantemente, interferindo assim na síntese, a mesma deve ser removida do sistema através de um processo de evaporação. Juntamente com o licor, foi adicionado o glicerol, que é um dos compostos que participam da reação, porém, nesta etapa é empregado para diminuir a viscosidade final do licor, reduzir a incrustação da lignina nas paredes do balão e para minimizar a degradação da lignina. Após o período de evaporação da umidade, o balão foi colocado para arrefecer em dessecador, e em seguida avaliado a diferença de massas em função da concentração ideal de sólidos e determinado o teor de umidade presente que participará da reação, sendo este portanto $1,27 \pm 0,81\%$. Segundo Vieira; Nadaleti; Sarto (2021)

a composição das matérias-primas e as proporções utilizadas para a reação, influenciam qualitativamente no produto final. A umidade provoca reações de saponificação, consumindo o catalisador e reduzindo a eficiência.

Para a síntese de polioliol proposta, foi utilizado como base estudos anteriores de Bresolin et al. (2018) e Gurgel et al. (2021) que propôs a adição de licor negro à síntese na concentração de 15% em peso em relação ao óleo de mamona. No presente estudo, foi realizado vários testes intuindo aumentar a concentração de licor negro ao máximo sem comprometer a reação, objetivando alcançar a maior concentração de lignina no polioliol para a aplicação como um possível protetor solar químico. Portanto, foram testadas glicerólise com concentrações de licor negro 20%, 25%, 30%, 35% e 40% e por determinação de processo, sendo verificado que a concentração limite para a reação é de 30% de licor negro. As concentrações de 35% e 40% apresentaram muita incrustação no balão e a agitação ficava comprometida devido alta viscosidade da reação, mesmo operando a 210 °C.

Como o licor negro é um resíduo industrial e apresenta uma ampla variedade de compostos oriundos do processo de polpação, outras propostas para a aplicação desejada foram testadas, realizando a substituição do licor negro por lignina em pó proveniente de processo de fabricação de papel e celulose; e por taninos em pó oriundo da acácia negra. O objetivo principal desta alteração seria propor uma formulação mais concisa e robusta conhecendo os componentes da reação, para termos de comparação, especialmente quanto ao grau de toxicidade. Porém, este método com a concentração de catalisador proposta, não foi suficiente para que a reação ocorresse em sua totalidade, notando-se ao final da reação uma separação de fases, o que não é verificado quando utilizado licor negro, que possivelmente contém uma concentração de catalisador muito maior. Outros fatores também podem ter contribuído para que a reação não tenha ocorrido, como a dificuldade de dispersão da lignina e do tanino por estarem em estado sólido, no caso em pó, ou devido ao pH da mistura não estar adequado para uma boa dispersão e facilitar a interação entre as moléculas.

4.2.1 Estudo do processo catalítico envolvendo o licor negro e a síntese

No processo de digestão da madeira é empregado uma solução de hidróxido e sulfeto de sódio, que continuam presentes no licor negro conferindo-lhe o caráter básico. Na reação de alcoólise, as hidroxilas que provêm da dissociação iônica do NaOH, são utilizadas como

catalisador, não sendo, portanto, necessário a adição de mais catalisador uma vez que, ao final da reação o pH encontra-se básico (~8,6), indicando excesso de catalisador no processo.

Para realizar o estudo do catalisador ao final da reação utilizou-se o método de titulometria no intuito de determinar a concentração residual OH^- no poliol. A massa de OH^- estimada a partir da titulação com HCl até pH neutro do licor negro utilizado na reação é $0,201 \pm 0,003$ g, já a massa de OH^- que sai ou que está presente no poliol é $0,311 \pm 0,004$ g. Para melhor compreensão empregou-se o balanço de massa como apresentado a seguir.

$$\begin{aligned} m_{entra} + m_{gerada} - m_{sai} - m_{consumida} &= 0 \\ 0,201 + m_{gerada} - 0,311 - m_{consumida} &= 0 \\ m_{gerada} - m_{consumida} &= 0,110 \text{ g} \end{aligned} \tag{17}$$

Nota-se pela Equação 17, que a massa estimada de catalisador ao final da reação é maior que na entrada, o que não era esperado, uma vez que, durante a reação de alcoólise pode haver reações paralelas de saponificação consumindo o catalisador. Portanto, com base em estudos de outros autores pode-se compreender as possíveis causas desta particularidade. Pichler; Maitz; Kienberger (2020) realizaram um amplo estudo sobre a influência da temperatura sobre o licor negro, oriundo de processo Kraft e madeira macia, e sua interferência nas estruturas da lignina. Os parâmetros físico-químicos do licor negro são semelhantes aos empregados neste trabalho, sendo a concentração de sólidos 41% em base mássica, teor de lignina 15,9% e pH 13. O experimento consistiu em adicionar um litro de licor negro em um reator de aço inoxidável extremamente vedado e, sob agitação, elevar a temperaturas para 100 °C, 150 °C e 200 °C, permanecendo por 24 h e 48 h cada tratamento, sendo o tratamento de 200 °C apenas conduzido por 24 h. Como no presente trabalho, a reação foi conduzida a 210 °C por 1,5 h a base de comparação será pela temperatura de 200 °C. Portanto, o autor observou que pH o diminuiu de 13 para 11,7 e pontuou que esta redução ocorre devido a degradação da lignina e hemicelulose em compostos ácidos, como ácido fórmico, ácido acético e outros ácidos orgânicos. Também observou, que na maior temperatura houve a maior diminuição na viscosidade, de 33,9 mPa·s para 17,9 mPa·s. O teor de lignina diminuiu de 15,9% para 12,1%, e a massa molar média em peso de 4000 g·mol⁻¹ para 1820 g·mol⁻¹. Outro fato importante que o estudo observou, que também foi observado na reação de alcoólise do presente trabalho, foi

a mudança de coloração de castanho escuro para preto e com algumas partículas visíveis relativas a degradação da lignina.

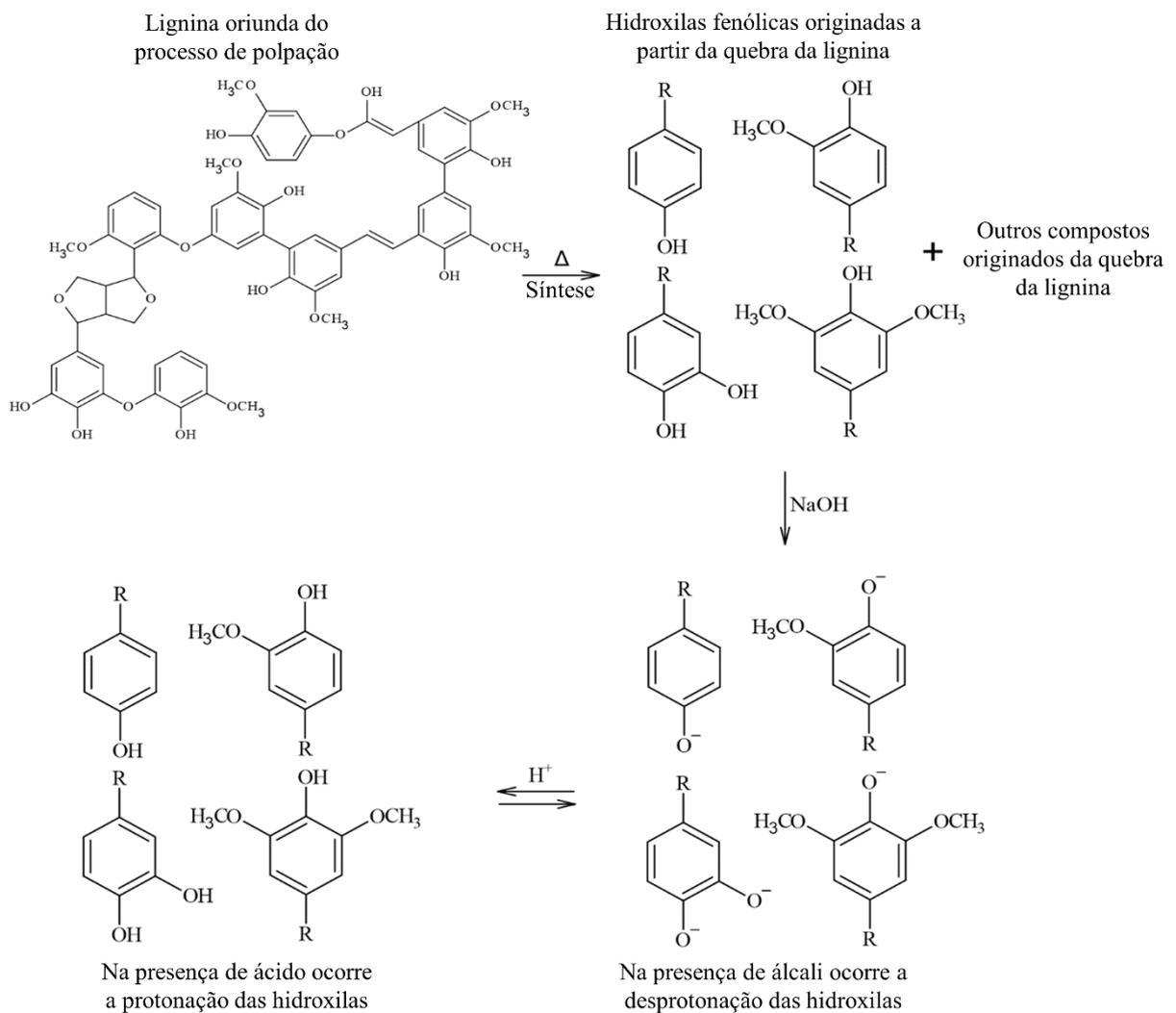
O autor ainda observou que o tratamento térmico alterou o conteúdo de grupos funcionais da lignina, aumentando os grupos OH totais nas temperaturas de 150 °C e 200 °C, sendo mais expressivo na maior temperatura, com aumento de 31%. Constatou também que o tempo influencia para uma maior degradação. Este aumento dos grupos OH pode ser atribuído principalmente as frações de guaiacil e catecol que fazem parte da molécula de lignina. Os grupos OH fenólicos aumentaram, enquanto os alifáticos degradaram, e com essa maior presença fenólicos na lignina, a capacidade tampão do licor tratado aumentou, o que também foi observado no momento da titulação do licor e do polioliol no presente estudo. Este aumento dos grupos OH fenólicos está relacionado com a desmetilação da lignina e, quando tratado a 200 °C, essa desmetilação alcançou 99%. Quando titulado com ácido clorídrico para determinar a concentração de catalisador, tanto do licor negro, quanto do polioliol, o consumo de ácido é maior devido à presença destes sítios reativos fenólicos que são protonados.

Em um processo de despolimerização da lignina empregando um reator hidrotermal e catalisado por uma base forte, o nucleófilo, um doador de elétrons como OH⁻ interage com os compostos fenólicos e resulta em sua grande maioria na retirada de prótons. A desprotonação de grupos OH fenólicos entre outras subunidades aromáticas da lignina altera a estrutura eletrônica, que por sua vez, desestabiliza outras ligações da molécula e facilita a clivagem, bem como, a solubilidade em água (OTROMKE; WHITE; SAUER, 2019). Utilizando a mesma técnica hidrotermal para a degradação da lignina, Peng et al. (2019) observaram que em meio alcali ocorreu um aumento dos grupos fenólicos por descarboxilação e desmetoxilação.

Com base nos resultados encontrados e estudos de outros autores, o método de titulometria para determinar o consumo de catalisador é indireto e necessita de análises mais específicas para sua quantificação, uma vez que, a lignina é degradada em altas temperaturas, uma metodologia empregada para esse tipo de avaliação é a SCAN-N 30:85 que emprega a titulometria, porém a indicação é apenas para a determinação em licores brancos e verdes devido às características físico-químicas da lignina. Com a degradação, a lignina libera os grupos hidroxila das cadeias alifáticas e favorece o aumento das hidroxilas fenólicas através da desmetilação, cujo alcali residual é responsável pela desprotonação desses grupos, o que justifica a redução do pH notado antes e após o processo de síntese. Somado a isso, ao adicionar o titulante ácido às hidroxilas fenólicas desprotonadas após a síntese do polioliol, os íons H⁺ que seriam responsáveis por tornar a solução neutra, são utilizados para a protonação dos grupos

hidroxila, que acaba resultando na precipitação da lignina, notado experimentalmente entre os pH 7,2 e 7,8. Dessa forma, na titulação do biopoliol após a síntese, é possível notar que antes de atingir o pH neutro durante a titulação, ocorre a precipitação da lignina, revelando um efeito tampão que eleva o consumo de titulante a níveis superiores quando comparado com o licor negro antes do processo de síntese. A Figura 21 esquematiza as possíveis interferências na molécula de lignina quando na presença de calor, base e ácido, como mencionado.

Figura 21 – Esquema da conformação molecular da lignina após o processo de polpação, síntese do biopoliol e titulação.



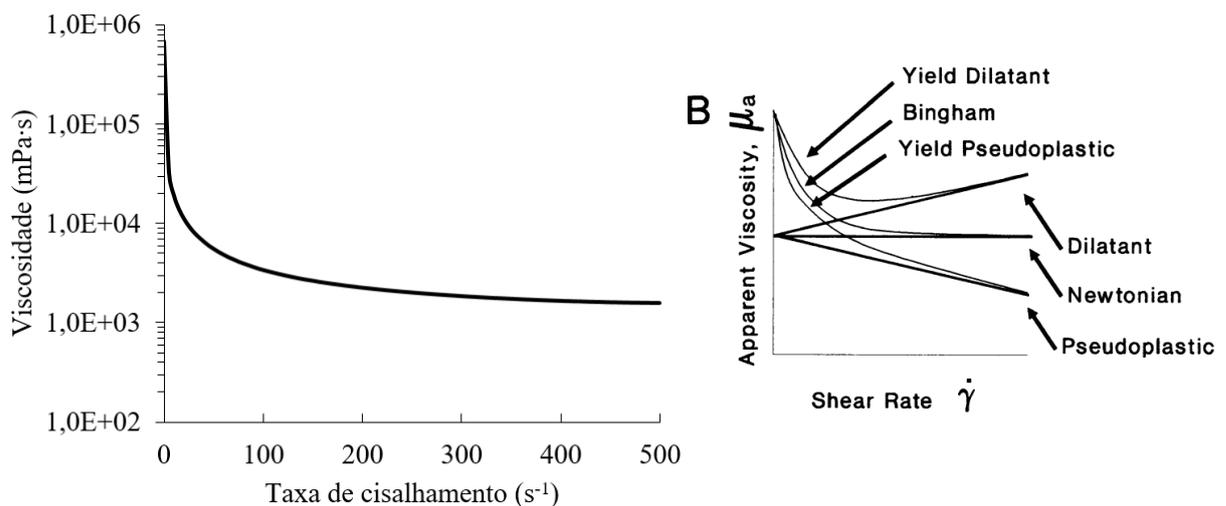
Fonte: Autor (2021).

4.2.2 Parâmetros físico-químicos

Alguns parâmetros físico-químicos foram determinados. A densidade do polioli encontrada foi de $1503,9 \pm 71,9 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, sendo esse valor relativamente alto. Isso decorre principalmente das moléculas de lignina presentes e dos sais oriundos do processo de polpação; o alto desvio corresponde a possíveis bolhas de ar que estavam presentes no interior da massa de polioli. O teor de umidade encontrado no polioli foi de 0,16%, ficando muito próximo ao valor encontrado por Gurgel et al. (2021) que foi em média de 0,44%.

O biopolioli produzido a partir de óleo de mamona, glicerina e licor negro possui característica pastosa, muito diferente da maioria dos polióis comumente produzidos, e este parâmetro interfere no modo de manipulação a ser empregado. Para estimar o comportamento reológico ou viscosidade dependendo da força aplicada ao polioli produzido, foi utilizado um reômetro. A reologia é a indicação do comportamento da viscosidade a medida que o fluido é agitado em diferentes taxas. E a viscosidade é uma medida das propriedades de fricção de um fluido, avalia a resistência ao corte ou fluxo (RAMSEY, 2019). A Figura 22 mostra o comportamento reológico do polioli em comparação com a imagem trazida por Funk; Dinger (1994) do comportamento reológico de diferentes fluidos sob variação da taxa de cisalhamento.

Figura 22 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos polióis.



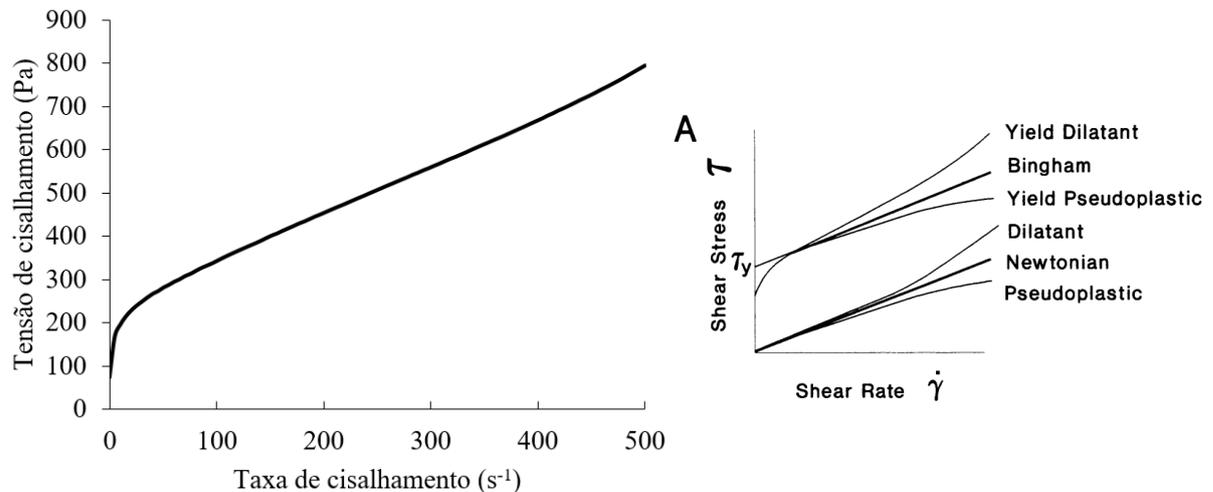
Fonte: Autor (2021) e (FUNK; DINGER, 1994).

Ao analisar a Figura 22 do comportamento reológico do polioli, observa-se que a viscosidade reduz conforme o aumento da taxa de cisalhamento. A viscosidade decai bruscamente quando aplicação uma taxa de cisalhamento até 100 s^{-1} , já entre 100 s^{-1} e 300 s^{-1} , a

viscosidade decai com menor intensidade e a partir de 300 s^{-1} , há uma leve diminuição da viscosidade, não havendo grandes deformações.

A Figura 23 traz a tensão de cisalhamento do poliol em comparação com a imagem trazida por Funk; Dinger, (1994) do comportamento reológico de diferentes fluidos sob variação da taxa de cisalhamento.

Figura 23 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento dos polióis.



Fonte: Autor (2021) e (FUNK; DINGER, 1994).

Ao analisar a Figura 23, nota-se que a tensão de cisalhamento aumenta conforme aumenta-se a taxa de cisalhamento e a curva não parte do ponto zero, portanto não é um fluido newtoniano. Ao comparar as Figuras 22 e 23 com o comportamento de diferentes fluidos, pode-se afirmar que o poliol se comporta como um fluido pseudoplástico com limite de escoamento (*Yield Pseudoplastic*).

Moser; Cornelio; Nicoletti Telis (2013) estudaram as propriedades reológicas quando adicionado polióis em concentrações diferentes à goma guar e avaliaram o comportamento alterando a taxa de cisalhamento (oscilatória e constante). Para uma mesma taxa de cisalhamento, a viscosidade aparente das soluções aumentou com o aumento da concentração de poliol para a maioria dos casos. No geral, os sistemas avaliados apresentaram comportamento pseudoplástico, onde a viscosidade aparente diminuiu com o aumento da taxa de cisalhamento. Este comportamento ocorre devido as moléculas do fluido se organizarem em

direção ao fluxo e ao rompimento dos agregados, que dessa forma, diminuem a resistência ao movimento.

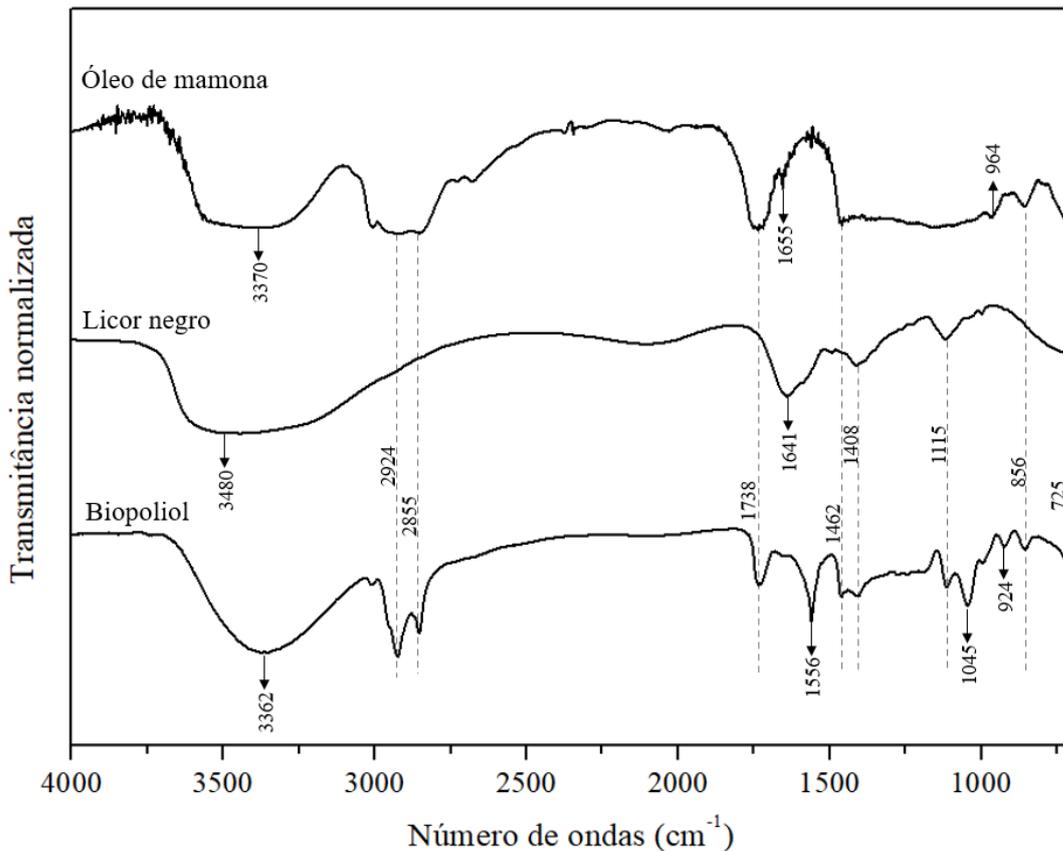
Nascimento; Costa (2020) sintetizaram e caracterizaram polióis vegetais a partir do óleo de girassol, milho e crambe e apresentaram viscosidade 1096,4 mPa·s, 486,8 mPa·s e 649,9 mPa·s, respectivamente.

O comportamento reológico do polioli produzido, é fortemente afetado pela adição de licor negro devido a concentração, massa e estrutura molar da lignina e dos polissacarídeos que podem se agrupar em moléculas amorfas e volumosas com massa molar grande. E o licor negro quando em concentrações de sólidos acima de 50% comportam-se como fluidos pseudoplásticos, e esta característica pode estar associada ao comportamento do polioli produzido (CARDOSO; DE OLIVEIRA; PASSOS, 2009).

4.2.3 FTIR

A Figura 24 traz os espectros do óleo de mamona, licor negro e do biopolioli produzidos pelo espectrômetro FTIR (Infravermelho por Transformada de Fourier). Como as estruturas químicas ou as moléculas produzem traços espectrais diferentes quando empregado raios infravermelhos, a identificação dos compostos nas amostras é factível.

Figura 24 – Espectros FTIR do óleo de mamona, licor negro e biopoliol.



Fonte: Autor (2021).

O primeiro pico notado em todos os espectros, entre 3.300 cm^{-1} a 3.500 cm^{-1} , está relacionado ao estiramento da ligação O-H. Este pico está ligado à presença de água no biopoliol após a síntese e no licor negro, além disso, está relacionado ao estiramento O-H nas estruturas fenólicas e alifáticas, indicando a presença dos grupos hidroxila em todas as análises, como as hidroxilas do ácido ricinoleico presente no óleo de mamona e a lignina presente no licor negro (RAHMA et al., 2016; CHEN; TAI, 2018).

Os picos localizados nos números de onda 2.924 cm^{-1} e 2.885 cm^{-1} correspondem à vibração simétrica e assimétrica da ligação C-H dos grupos metil e metileno, respectivamente. O aumento notado nestes picos no polioliol, quando comparados com as matérias-primas, ocorrem devido a presença de uma maior concentração de compostos alifáticos após a síntese, indicando a possível fragmentação parcial da lignina (YOTWADEE; DUANGDUEN; VIBOON, 2020).

Os picos encontrados entre 1.738 cm^{-1} e 1.641 cm^{-1} estão associados ao estiramento da ligação C=O, indicando a presença de grupos cetonas, aldeídos e grupos carboxila. O desvio

do pico 1.655 cm^{-1} do óleo de mamona e 1.641 cm^{-1} do licor negro, quando comparado com o polioliol, indica que os grupos carboxilas destes compostos podem ter reagido durante o processo (OLIVEIRA et al., 2021).

O pico em 1.556 cm^{-1} na curva do polioliol está relacionado à vibração do estiramento assimétrico das ligações COO^- , indicando a presença de sais carboxílicos. Dessa forma, este pico pode indicar que durante a síntese houve a reação de saponificação do óleo de mamona, favorecendo a formação destes subprodutos, os quais podem estar em mínimas quantidades nas matérias-primas. O surgimento deste pico também pode estar associado à redução do pico 1.655 cm^{-1} e 1.641 cm^{-1} no polioliol quando comparado com o óleo de mamona (SHEVCHENKO, 1963; YOTWADEE; DUANGDUEN; VIBOON, 2020).

O pico 1.462 cm^{-1} está relacionado a deformação angular da ligação CH_2 adjacente a carbonila, a qual é notada na molécula principal constituinte do óleo de mamona, e permanecendo após o processo de síntese (SADEGHI-JORABCHI et al., 1990).

O pico 1.408 cm^{-1} presente nos polióis e no licor negro está associado à presença das ligações $\text{C}=\text{C}$ presentes nos anéis aromáticos, possivelmente provenientes da lignina contida no licor negro (OLIVEIRA et al., 2021).

A região entre 1.150 e 850 cm^{-1} também é muito informativa. Nesta faixa, são visualizados o estiramento das ligações alcoólicas $\text{C}-\text{O}$ (1.130 – 1.030 cm^{-1}), a vibração de estiramento simétrico das ligações $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (924 cm^{-1} e 964 cm^{-1}) e assimétrico (1.100 – 1.000 cm^{-1}). O surgimento de picos nesta região do polioliol sintetizado pode estar atrelado à adição de glicerol como uma das matérias-primas. Além disso, o desvio notado no número de onda do óleo de mamona (964 cm^{-1}) para o biopolioliol (924 cm^{-1}), pode estar indicando a reação de interesterificação (JAMRÓZ et al., 2007).

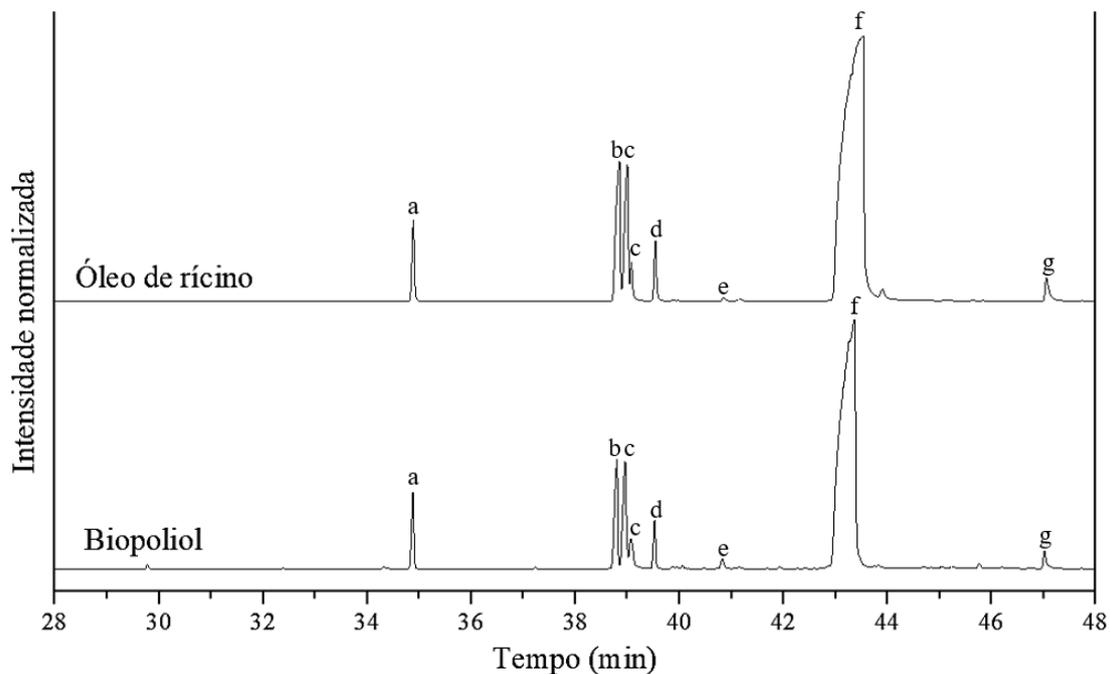
O pico 856 cm^{-1} , presente tanto no biopolioliol sintetizado quanto no óleo de mamona, é referente a deformação da ligação $\text{C}-\text{H}$ (MULLER et al., 2019). Já o pico 725 cm^{-1} está associado à deformação angular (*rocking*) da cadeia $-(\text{CH}_2)_n-$, sendo $n > 3$. Dessa forma, tanto no óleo de mamona quanto no biopolioliol é possível verificar a existência dessas ligações em suas cadeias alifáticas (ROHMAN; MAN, 2010).

4.2.4 Ésteres metílicos

Como a técnica de GC-MS encontra dificuldade na detecção de cadeias carbônicas longas, maiores que 22 carbonos, e também devido a presença de impurezas oriundas do licor

negro, realizou-se a etapa de metilação do biopoliol a fim de reduzir as cadeias carbônicas dos triacilgliceróis, diacilgliceróis e monoacilgliceróis (MERLIER et al., 2018). Dessa forma, as ligações entre os ésteres e os gliceróis foram rompidas, sendo substituídas pelo radical metila (O’FALLON et al., 2007). O cromatograma obtido do óleo de rícino e do biopoliol após a etapa de metilação estão apresentados na Figura 25.

Figura 25 – Cromatograma do biopoliol e óleo de rícino após a metilação.



Fonte: Autor (2021).

Os compostos identificados em maior concentração através da técnica de GC-MS são: ácido hexadecanóico, metil éster (a); ácido cis-9, cis-12-octadecadienóico, metil éster (b); ácido cis-9-octadecenóico, metil éster (c); estearato de metila (d); ácido cis-9, trans-11-octadecadienoato, metil éster (e); ácido 12-hidroxi-9-cis-octadecenóico, metil éster (f); ácido cis-7-hexadecenóico, metil éster (g). Os ésteres, cuja composição apresentaram-se correspondentes a mais de 2% do total, estão apresentados na Tabela 8 com o nome do ácido graxo correspondente.

Tabela 8 – Porcentual da composição dos ácidos graxos do biopoliol e do óleo de rícino.

Composição (Ésteres metílicos)	Óleo de rícino (%)	Biopoliol (%)
Ácido ricinoleico (f)	74,36 ± 0,96	71,13 ± 0,46
Ácido linoleico (b)	8,79 ± 0,38	7,46 ± 0,49
Ácido oleico (c)	7,25 ± 0,10	8,75 ± 1,32
Ácido palmítico (a)	2,89 ± 0,05	3,89 ± 0,02
Estearato de metila (d)	2,20 ± 0,06	2,42 ± 0,07
Pratos teóricos (n)	23178 ± 2914	14971 ± 529
Resolução (R)	2,54 ± 0,29	3,33 ± 0,12

Fonte: Autor (2021).

Através dos dados obtidos na Tabela 8, nota-se que o número de pratos teóricos e a resolução são muito superiores ao limite mínimo solicitado pela norma ISO 5508 (1990) cujos mínimos são 2.000 pratos teóricos e 1,25 para a resolução, bem como, aos limites mínimos previstos pela norma 344/IV do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (2008), sendo 3.000 pratos teóricos e 1,25 para a resolução. Dessa forma, é possível aferir que a qualidade da análise é alta e torna possível a avaliação dos ésteres metílicos encontrados.

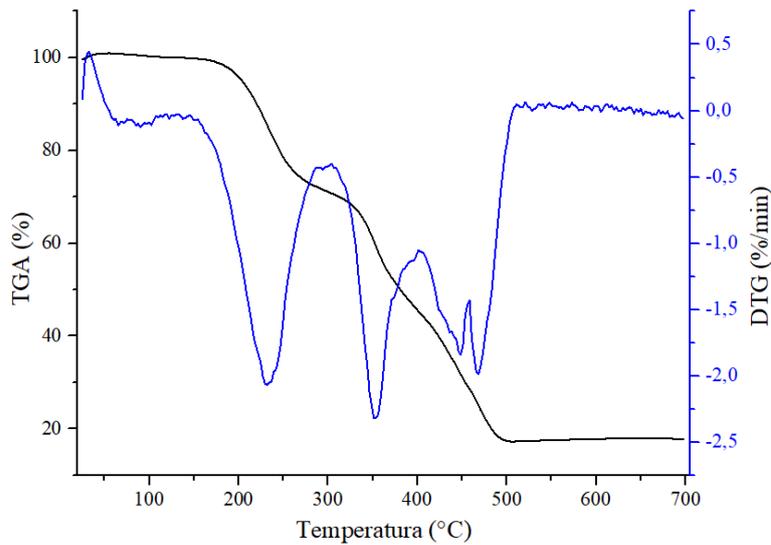
Através da metilação, identificou-se principalmente 5 ésteres metílicos, sendo que, os compostos com concentração menor que 2% não foram apresentados na tabela. Estes ésteres são verificados tanto no óleo de mamona utilizado como matéria-prima, tanto no biopoliol. Dessa forma, é possível inferir que através do processo de síntese não houve grandes alterações nas estruturas dos ésteres, os quais permanecem com pequenas variações após a síntese.

Halek; Delavari; Kavousi-Rahim (2013), analisaram a composição dos ésteres metílicos após a síntese de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de mamona, através da técnica GC-MS. Os principais ácidos graxos encontrados foram: ricinoleico (81%), linoleico (5%), oleico (5%), palmítico (1,7%) e esteárico (1,6%). Os pesquisadores encontraram valores muito similares com o presente trabalho após a síntese, também aferindo que não houve degradação dos compostos durante o processo de esterificação.

4.2.5 TGA

A decomposição térmica do biopoliol ocorre em 3 etapas, sendo que os limites de cada etapa podem ser estudados através da análise das curvas TGA e DTG. As curvas dessa degradação estão apresentadas na Figura 26.

Figura 26 – Degradação térmica do polioliol.



Fonte: Autor (2021).

A primeira etapa ocorre entre as temperaturas 25 °C e 150 °C, onde a água fracamente ligada ao biopoliol é evaporada. A partir de 150 °C até 290 °C há a perda de alguns compostos voláteis oriundos do licor negro (LEITE et al., 2013; NASSAR, 2007). Segundo resultados de Bresolin (2014), na temperatura próxima a 160 °C, a glicerina apresenta seu ponto de fulgor, onde passa a perder massa até a temperatura de 250 °C, sendo consumida totalmente. Portanto, a perda de massa neste intervalo de temperatura, também pode estar associado a glicerina remanescente.

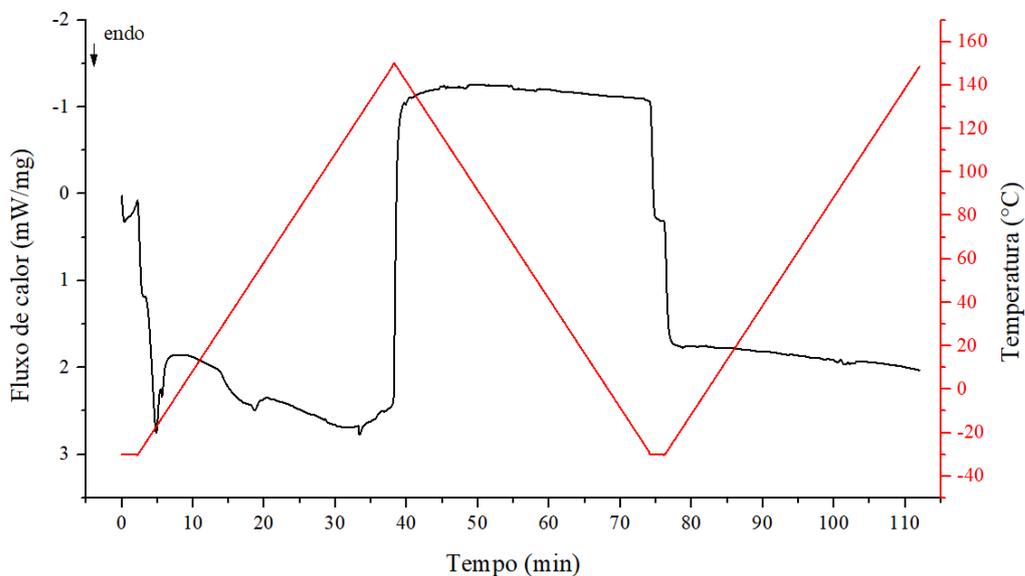
A degradação térmica entre 290 e 390 °C foi responsável por reduzir a massa da amostra em 24% e pode corresponder a fragmentação das ligações entre as unidades de lignina, liberando fenóis monoméricos na fase de vapor. Além disso, a taxa máxima de perda de massa ocorre nessa faixa de temperatura, alcançando o máximo em 350 °C. Ao avaliar a degradação térmica de uma resina a base de lignina, Tejado et al. (2007), encontrou o valor da taxa máxima a uma temperatura muito próxima com o presente trabalho, 345 °C, motivada pela mesma ocorrência.

Entre 390 e 500 °C ocorre uma perda de massa de 30,2%, decorrente da decomposição das ligações ésteres do óleo de mamona presentes no polioliol, restando apenas 17,3% de resíduo devido a formação de carvão e também à presença de sais oriundos do licor negro (TROVATI et al., 2010).

4.2.6 DSC

As propriedades térmicas do biopoliol foram analisadas através da calorimetria diferencial de varredura (DSC). A Figura 27 apresenta o resultado completo da análise, a qual foi dividida em 5 etapas: temperatura de -30 °C mantida por 2 minutos, aquecimento de -30 °C até 150 °C a uma taxa de $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, resfriamento da amostra de 150 °C até -30 °C a uma taxa de $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, temperatura mantida a -30 °C por 2 minutos e reaquecimento de -30 °C até 150 °C a uma taxa de $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Figura 27 – Resultados completos obtidos através da análise DSC do biopoliol.



Fonte: Autor (2021).

Através das curvas obtidas de aquecimento para o biopoliol na Figura 27, é possível notar um pico endotérmico inicialmente entre a temperatura -20 °C até 0 °C . Esse pico nesta faixa pode estar relacionado ao descongelamento da água e do glicerol presente na amostra, no qual a presença de água já foi identificada na análise de umidade e FTIR. Suresh et al. (2017) também obtiveram um pico endotérmico similar nesta região ao analisar um alimento liofilizado, os pesquisadores indicaram que a presença deste pico deve-se ao descongelamento da água restante no alimento.

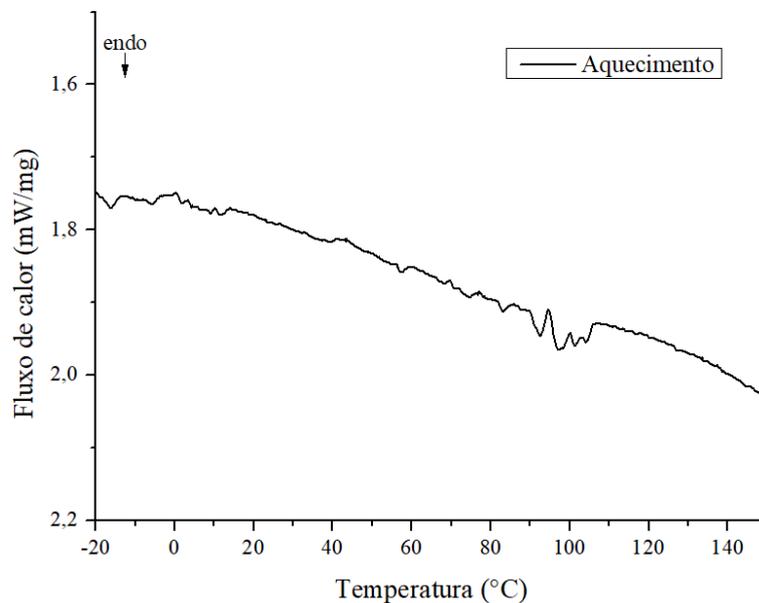
Os picos endotérmicos na região de 40 °C até 150 °C da curva do primeiro aquecimento estão relacionados, principalmente, a perda de massa da amostra, principalmente de água, como demonstrado na análise de umidade (CHENG; WU; LI, 2015).

Leite et al. (2013) realizaram a análise de TGA e DSC do licor negro de eucalipto como um método alternativo para estimar o conteúdo de sólidos. Os pesquisadores encontraram, na análise DSC, um pico similar com o presente trabalho na região entre 30 a 100 °C, eles atribuíram o pico endotérmico à dessolvatação da água na amostra.

Talik et al. (2021) analisaram a hidratação e comportamento de retenção de água de microrganismos liofilizados através da análise DSC, onde obtiveram dois picos característicos, sendo o primeiro entre -20 °C e 0 °C, atribuído ao descongelamento da água residual, e o segundo entre 100 °C e 140 °C, atribuído a evaporação da água da amostra. Ambos os picos também foram identificados na presente análise.

Através da Figura 27, observou-se uma diferença no padrão das curvas obtidas no primeiro e segundo aquecimento do biopoliol quanto ao fluxo de calor medido. Como no primeiro aquecimento há a presença de água e interferentes, plotou-se a curva do segundo aquecimento na Figura 28.

Figura 28 – Curva DSC do segundo aquecimento do biopoliol.



Fonte: Autor (2021).

A evaporação da água no primeiro processo de aquecimento é importante, pois facilita a análise do comportamento do biopoliol quando a amostra é novamente submetida ao aquecimento, como demonstrado na Figura 28. Rials e Glasser (1990), encontraram a

temperatura de transição vítrea para soluções de diferentes concentrações de lignina. Na concentração de 15%, identificaram a temperatura de 107 °C. Já Ma et al. (2019), ao analisarem através de DSC diferentes tipos de polióis como plastificantes de filmes de quitosana, encontraram a temperatura de transição vítrea de 127 °C, possivelmente devido a presença de quitosana na amostra. Apesar dos pesquisadores citados terem encontrados temperaturas de transição vítrea da lignina e de outros polióis, não foi possível identificar a temperatura de transição vítrea do poliól produzido, devido à alta heterogeneidade deste material, influenciada pela presença das várias matérias-primas e principalmente pelo resíduo industrial.

4.3 Dispersões em água

As formulações das dispersões estudadas do poliól em água e também com a presença de TiO₂ estão apresentadas na Tabela 4. Essas formulações foram definidas com base em outros estudos de aplicação de antitranspirantes e protetores UVB em foliares, bem como, foram realizados vários pré-testes para ajustar as concentrações e minimizar ao máximo a quantidade de biopoliól e TiO₂ sem comprometer a aplicação final a fim de obter resultados relevantes.

4.3.1 Parâmetros físico-químicos das formulações propostas

Alguns parâmetros físico-químicos das formulações estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros físico-químicos das formulações propostas.

Dispersões	pH	Viscosidade (mPa·s)
B1	8,62 ± 0,11	0,748 ± 0,058
B2	8,70 ± 0,08	0,890 ± 0,066
B1T	8,59 ± 0,11	0,753 ± 0,004
B2T	8,67 ± 0,13	0,896 ± 0,020

Fonte: Autor (2021).

Os pHs das formulações não apresentaram diferenças significativas entre si, ficando em média 8,64. Como o pH inicial da reação de alcoólise está relacionado apenas ao pH do licor negro, nota-se que houve uma redução do pH, de 12,42 para 8,64. Esta queda do pH está relacionada com a degradação da lignina e hemicelulose em compostos ácidos pelo aumento da temperatura do sistema reacional (PICHLER; MAITZ; KIENBERGER, 2020); bem como, pelo consumo de catalisador durante a síntese do poliól. Tratando-se de aplicação foliar, a faixa de

pH das caldas de pulverização geralmente empregadas varia de 3 à 9 dependendo do produto, do cultivar e da ação desejada. O pH de grande parte das caldas ficam próximos da neutralidade e quanto mais baixo, menos severos são os danos causados às folhas (FLOSS, 2008).

Ao avaliar a viscosidade dinâmica das dispersões, nota-se uma redução da viscosidade em relação a da água que a 20 °C é 1,002 mPa·s. Esta viscosidade baixa pode ser atribuída ao pH, que influencia diretamente na viscosidade segundo experimento realizado por Brito; Gouvêa; Ganzella (2007), onde avaliaram o comportamento reológico de uma solução de alumina em função da variação do pH de 8 a 11, e observaram que a menor viscosidade determinada foi no pH 9. Ho et al. (2018) realizaram um estudo sobre a influência do pH do leite variando de 6,2 a 7,2 e também constataram alterações na viscosidade em função do pH.

4.3.2 Distribuição do tamanho das partículas

A distribuição do tamanho das partículas tem relação com a estabilidade e aplicação desejada ao produto. Como o produto deve ser aspergido em pequenas gotículas sobre as folhas formando um filme, o tamanho das partículas pode interferir na aderência às folhas e também pode influenciar na deriva do produto. Quando as partículas são muito grandes, um dos vários problemas que pode ocorrer, é o entupimento dos bicos do equipamento de pulverização, prejudicando a aplicação.

Para determinar o tamanho das partículas foi utilizado um equipamento com espalhamento dinâmico de luz (DLS). As formulações propostas foram analisadas sob condições de agitação magnética e também forçando um maior cisalhamento através da sonicação das amostras pré agitadas, com o objetivo de avaliar a redução do diâmetro médio das partículas.

O índice de polidispersão indica a homogeneidade das amostras, quanto menor o índice, maior a homogeneidade, sendo que, valores inferiores a 0,2 apontam que a distribuição do diâmetro das partículas se encontram em um pequeno intervalo de medida (SOUZA et al., 2012).

Os valores dos diâmetros médios das partículas (Dp) e o índice de polidispersão (PDI) sob agitação estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Diâmetro médio das partículas (Dp) e índice de polidispersão (PDI) sob agitação.

Formulações	Dp (nm)	PDI
B1	165,0 ± 5,0 a	0,21 ± 0,01 a
B2	177,7 ± 4,2 a	0,18 ± 0,04 a
B1T	299,6 ± 6,8 b	0,24 ± 0,06 a
B2T	300,8 ± 5,7 b	0,24 ± 0,02 a

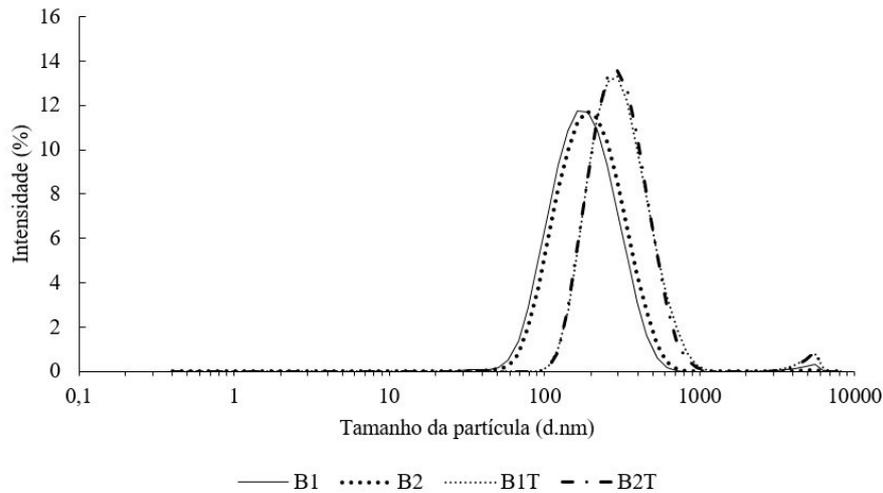
Fonte: Autor (2021).

A partir dos dados da Tabela 10, é possível observar que o tamanho médio das partículas apenas sob condição de agitação, pode ser considerado como nanométrico, apresentando-se com tamanhos médios menores que 300 nm. O aumento do tamanho médio das partículas quando empregado titânio, deve-se justamente por sua adição à formulação, uma vez que, seu tamanho médio é maior que o polioli disperso. O índice de polidispersão ficou abaixo de 0,2 apenas na formulação B2, indicando uma maior homogeneidade que pode ser decorrente da maior massa de polioli a formulação e possivelmente a ação surfactante do MAG e DAG.

Estatisticamente, nota-se a formação de dois grupos representativos quanto ao diâmetro das partículas, demonstrando que a adição de titânio à formulação promove o aumento do diâmetro médio. Quanto ao índice de polidispersão, através também da análise de variância (Tukey), é possível notar que não houve diferenças estatísticas.

As curvas dos tamanhos das partículas estão apresentadas na Figura 29 e todas apresentam picos bimodais, sendo que, os maiores picos são mais representativos e os menores menos representativos. Os menores picos exibem diâmetros médios que variam de 2 a 6 μm , que pode ser relativo a presença partículas de lignina degradada que passam a ficar visíveis pela ação da alta temperatura usada na síntese do polioli e por partículas maiores de TiO_2 como apresentado no item 4.1.3 (PICHLER; MAITZ; KIENBERGER, 2020).

Figura 29 – Distribuição do diâmetro médio das partículas sob agitação.



Fonte: Autor (2021).

A distribuição do diâmetro médio das partículas (D_p) e o índice de polidispersão (PDI) sob agitação e posteriormente sonicação estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Diâmetro médio das partículas (D_p) e índice de polidispersão (PDI) sob agitação/sonicação.

Formulações	D_p (nm)	PDI
B1	$107,3 \pm 7,7$ b	$0,23 \pm 0,01$ a
B2	$53,6 \pm 6,6$ a	$0,44 \pm 0,04$ b
B1T	$257,9 \pm 10,9$ c	$0,18 \pm 0,02$ a
B2T	$267,9 \pm 11,0$ c	$0,17 \pm 0,02$ a

Fonte: Autor (2021).

A ação da sonicação influenciou no tamanho médio das partículas, sendo que, todas as formulações apresentaram diminuição de seu tamanho. Entretanto, a formulação B2 manifestou uma redução expressiva de seu tamanho médio, de 177,7 nm para 53,6 nm e elevando o PDI de 0,18 para 0,44 que pode ter decorrido da reorganização da conformação das moléculas, ocasionando diferentes tamanhos de partículas que estão sendo surfactadas pelas moléculas MAG e DAG, bem como, essa ação surfactante favorece o surgimento de partículas com diâmetro menor.

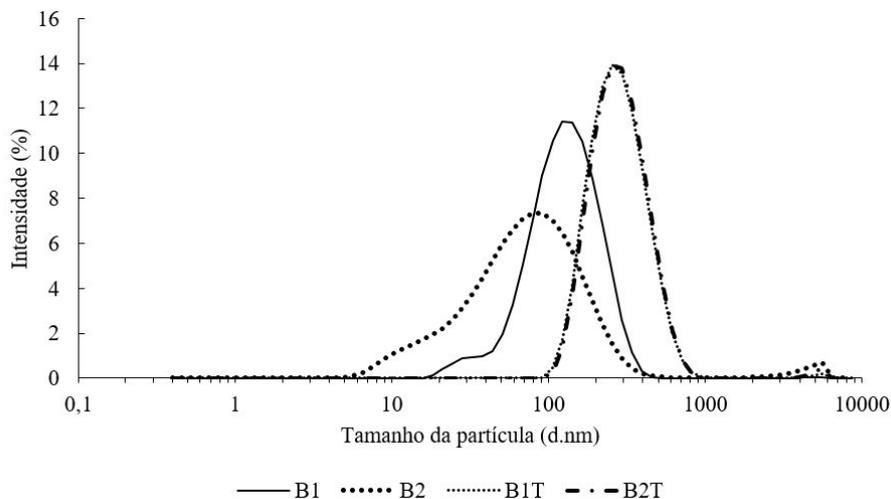
Analisando estatisticamente os resultados da Tabela 11, é possível notar a formação de três grupos representativos quanto aos diâmetros das partículas, novamente demonstrando que a adição de titânio à formulação promove um maior diâmetro médio. Porém diferentemente

do experimento com somente agitação, a sonicação provocou uma redução representativa, da média dos diâmetros das partículas na maior concentração de biopoliol sem a adição de titânio.

Quanto ao índice de polidispersão, através também da análise de variância (Tukey), é possível notar que houve a formação de dois grupos representativos, sendo que a concentração de biopoliol que apresentou a menor média de diâmetro de partícula apresentou também o maior índice de polidispersão.

As curvas dos tamanhos das partículas sob agitação e sonicação estão apresentadas na Figura 30 e conferem picos bimodais, sendo que, os diâmetros médios dos picos menores também variam de 2 a 6 μm , podendo, portanto, também serem atribuídos a lignina degradada e a presença de partículas maiores de TiO_2 . Pelas curvas B1 e B2, pode-se observar a grande faixa de diâmetros das partículas, apresentando uma heterogeneidade das amostras, principalmente referente a B2. Quando empregado TiO_2 , é notável uma estabilização dos picos, que possivelmente decorrente das cargas presentes de sua estrutura.

Figura 30 – Distribuição do diâmetro médio das partículas sob agitação e sonicação.



Fonte: Autor (2021).

Tratando-se de tamanhos de partículas aplicadas via foliar a cultivares em geral, o tamanho varia desde íons dissociados a micropartículas. Quanto menor o tamanho das partículas, menor é a ocorrência de decantação, além de evitar problemas de qualidade do produto (GODOY et al., 2013). Entretanto, ao realizar uma comparação das formulações propostas quando empregado agitação e agitação mais sonicação, os resultados obtidos são significativos, porém não relevantes ao ponto de gerar mudanças no momento da aplicação.

Portanto, apenas a ação da agitação é suficiente para a aplicação desejada e mais viável economicamente.

4.3.3 Estabilidade eletrostática (Potencial zeta)

O potencial zeta é o potencial elétrico que as partículas desenvolvem em um meio geralmente aquoso formando uma dupla camada elétrica, onde através da repulsão eletrostática evitam que as partículas se aglomerem. Geralmente o potencial zeta é analisado para determinar as cargas superficiais e a estabilidade das partículas. Em geral, quando altera-se o pH ou a força iônica do meio, ocorre uma mudança nas cargas superficiais e na estabilidade das partículas (SIZOCHENKO et al., 2021).

Na Tabela 12, estão apresentados os diferentes potenciais zetas das formulações propostas e do TiO₂ disperso em água em função da variação do pH.

Tabela 12 – Potencial zeta das formulações propostas e do TiO₂ com variação de pH.

pH	Potencial zeta (mV)				
	B1	B2	B1T	B2T	TiO ₂
8,6 ⁽ⁱ⁾	-20,45 ± 0,40	-19,19 ± 0,19	-19,88 ± 0,33	-18,12 ± 1,22	-17,17
8,0	-19,40 ± 1,48	-16,84 ± 0,34	-17,97 ± 0,27	-15,92 ± 1,25	-17,98
7,5	-20,24 ± 5,28	-13,92 ± 0,05	-16,73 ± 0,55	-13,81 ± 0,45	-18,45
7,0	-16,15 ± 0,56	-11,32 ± 0,42	-15,40 ± 0,11	-11,64 ± 0,79	-18,79
6,5	-15,93 ± 1,99	-12,62 ± 1,89	-12,64 ± 1,16	-10,69 ± 0,26	-19,10
6,0	-10,39 ± 2,67	-9,15 ± 1,61	-12,81 ± 1,70	-9,15 ± 0,15	-17,29
5,5	-4,01 ± 1,02	-7,14 ± 1,26	-7,87 ± 0,57	-8,67 ± 0,99	-13,28
5,0	1,75 ± 6,92	-5,92 ± 1,20	-6,88 ± 1,21	-6,79 ± 1,86	-13,43

⁽ⁱ⁾ - pH inicial das formulações. Fonte: Autor (2021).

A magnitude do potencial zeta varia de -200 a +200 mV e quanto mais próximo do zero, menos estável é a dispersão, sendo que, estas cargas também estão atreladas as propriedades físico-químicas do sistema coloidal (FENG; KILKER; LEE, 2020). Quanto maior é o valor do potencial zeta, tanto positivo como negativo, a tendência é que ocorra a repulsão entre as partículas, já se os valores são baixos, não há força suficiente para evitar que as partículas se aglomerem. Para determinar a estabilidade eletrostática das suspensões, o valor limitante geralmente empregado é de -30 ou +30 mV, neste intervalo a suspensão é considerada instável e nos demais, estável (MALVERN INSTRUMENTS LTD, 2013).

Ao avaliar o potencial zeta em função do pH das formulações e do TiO₂ apresentadas na Tabela 12, nota-se que conforme reduz-se o pH, o potencial zeta decai, e por conseguinte sua estabilidade eletrostática diminui. Em geral, o pH médio inicial das formulações é 8,65 apresentando um potencial zeta médio de -19,43 mV, o que caracteriza as suspensões como instáveis ou com baixa estabilidade eletrostática. Também, nota-se que as cargas do titânio são muito semelhantes às formulações em função do pH, não interferindo, portanto, nas suspensões.

4.3.4 Estabilidade acelerada

Este método de separação de fases sob ação centrífuga, permite de forma mais rápida a identificação da estabilidade das dispersões. As partículas sob aceleração centrífuga sedimentam ou floculam em diferentes velocidades, dependendo principalmente a seu tamanho e os perfis resultantes geralmente se apresentam em degrau, enquanto dispersões coloidais estáveis formam um leito plano. Através dos perfis de transmissão, é possível avaliar a separação de fase, bem como rastrear a estabilidade das dispersões (CADDEO et al., 2013). Além dos perfis fornecidos pelo software e apresentados na Tabela 14, é possível calcular o índice de instabilidade e a velocidade de separação de fases apresentados na Tabela 13:

Tabela 13 – Índices de instabilidade e velocidade de sedimentação a 25 e 40 °C.

Formulações	Velocidade $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ a 25 °C	Índice de instabilidade 25 °C	Velocidade $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ a 40 °C	Índice de instabilidade 40 °C
B1	0,002 ± 0,002	0,075 ± 0,021	0,404 ± 0,689	0,051 ± 0,018
B2	-	0,081 ± 0,023	0,007	0,057 ± 0,020
B1T	0,726 ± 0,949	0,519 ± 0,051	3,904 ± 5,519	0,524 ± 0,048
B2T	0,003	0,378 ± 0,071	6,423	0,392 ± 0,016

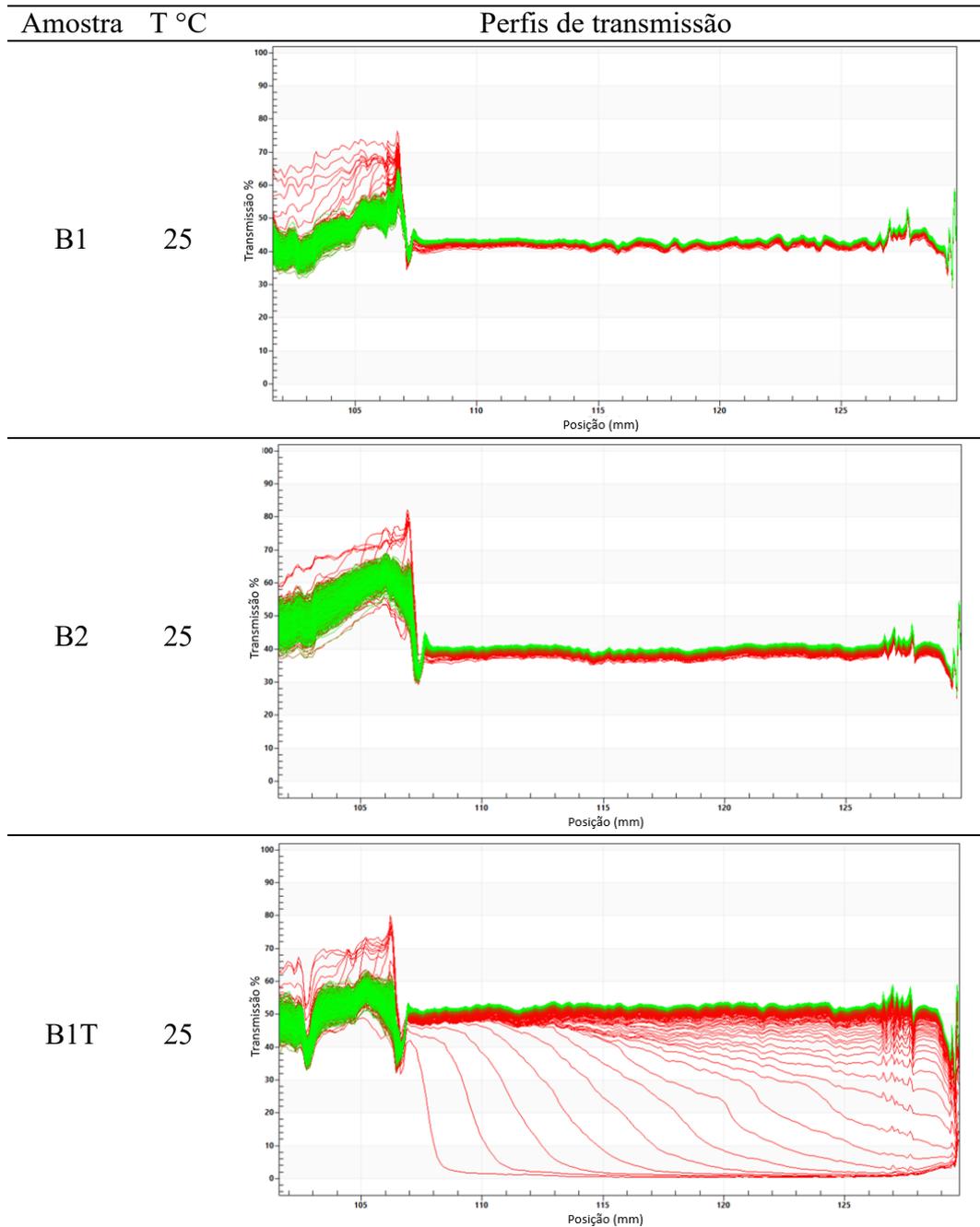
Fonte: Autor (2021).

Os índices de instabilidade são valores adimensionais que variam de 0 (mais estável) a 1 (mais instável) (ZIELIŃSKA et al., 2018). Portanto, ao analisar os índices apresentados na Tabela 13, pode-se constatar que para ambas as temperaturas testadas, as formulações B1 e B2 são estáveis, já B1T e B2T são mais instáveis devido a adição de titânio nas amostras, uma vez que, este sedimenta facilmente.

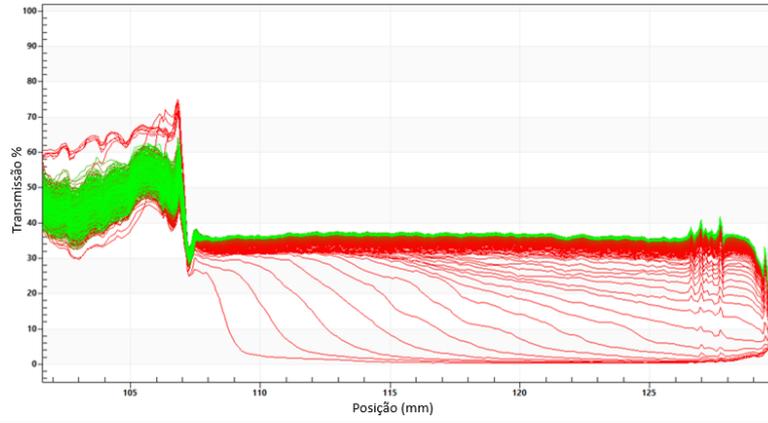
As velocidades de separação de fase também foram analisadas, porém o equipamento não conseguiu determinar algumas dessas velocidades. Dessa forma, na Tabela 13 encontram-se somente os valores e os desvios padrões das amostras em que o equipamento conseguiu

determinar. Nota-se também, que os desvios padrões encontrados são elevados, indicando que a análise deste parâmetro apresenta grande variabilidade e dificulta a interpretação. Esse fato pode estar atrelado a composição das amostras, que por apresentarem compostos heterogêneos, sua velocidade de decantação é afetada.

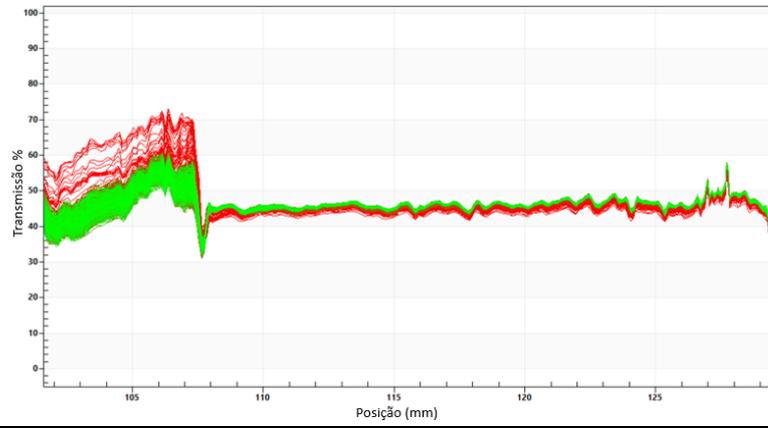
Tabela 14 – Perfis de transmissão das formulações B1, B2, B1T e B2T com variação de temperatura.



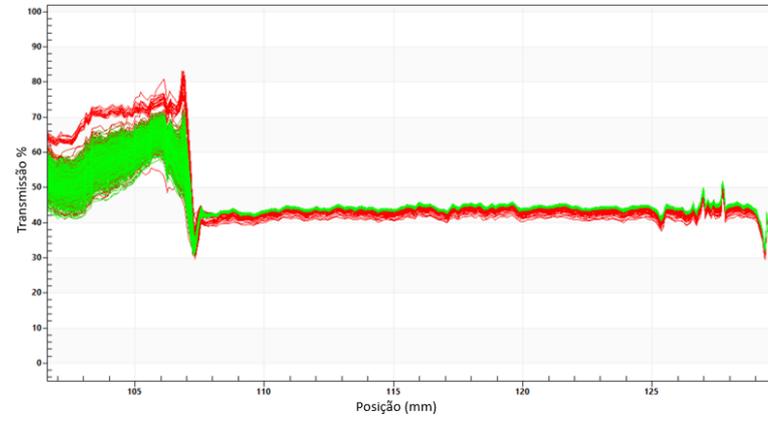
B2T 25



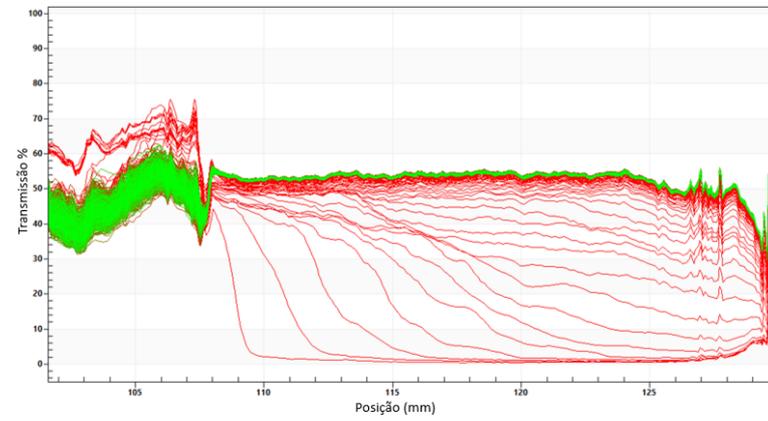
B1 40



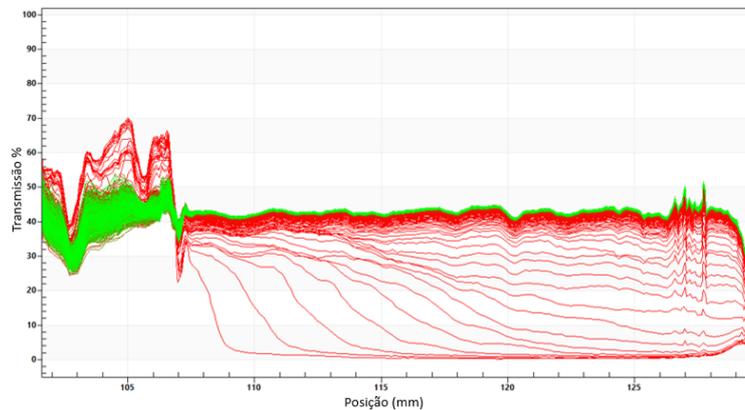
B2 40



B1T 40



B2T 40



Fonte: Autor (2021).

Ao avaliar os perfis de transmissão apresentados na Tabela 14, nota-se uma similaridade entre as mesmas formulações em temperaturas diferentes, e uma diferença entre as formulações com e sem a presença de TiO_2 . Nas amostras B1 e B2 para ambas as temperaturas, os perfis gerados não apresentaram nenhum degrau apesar da alta velocidade de rotação, do calor submetido e do tempo de centrifugação. Portanto, pelo perfil formado, denota-se que as partículas do biopoliol não desestabilizaram nestas condições. Caddeo et al. (2013) realizou um ensaio de separação de fases com nanocarreadores e constataram que não houve nenhum sinal de separação detectável pelo perfil e estimou que o nanocarreador pode ter pelo menos de 3 a 6 meses a $25\text{ }^\circ\text{C}$ de vida útil.

As formulações B1T e B2T que contam com presença de TiO_2 , geraram perfis tipo degrau, constatando, portanto, separação de fases. Nota-se pelas distâncias das primeiras curvas extraídas e representadas em vermelho, que houve uma ligeira decantação de partículas, o que está associado a decantação do titânio, uma vez que, é possível observar a decantação do mesmo sem a interferência de ação centrífuga. Pereira et al. (2018) realizaram estudos da estabilidade de nanopartículas lipídicas e obtiveram perfis parecidos ao deste trabalho, com ligeira sedimentação nas primeiras leituras e concluíram que o produto não é estável, sendo que, a vida de prateleira não passa de um mês.

Ao comparar ambas as análises de estabilidade das dispersões estudadas, observou-se que, a estabilidade eletrostática conferida através do potencial zeta, apresentou-se relativamente baixa, indicando que as cargas dos coloides são fracas e não evitam possíveis aglomerações. No entanto, quando determinada a estabilidade coloidal por análise acelerada, constatou-se que,

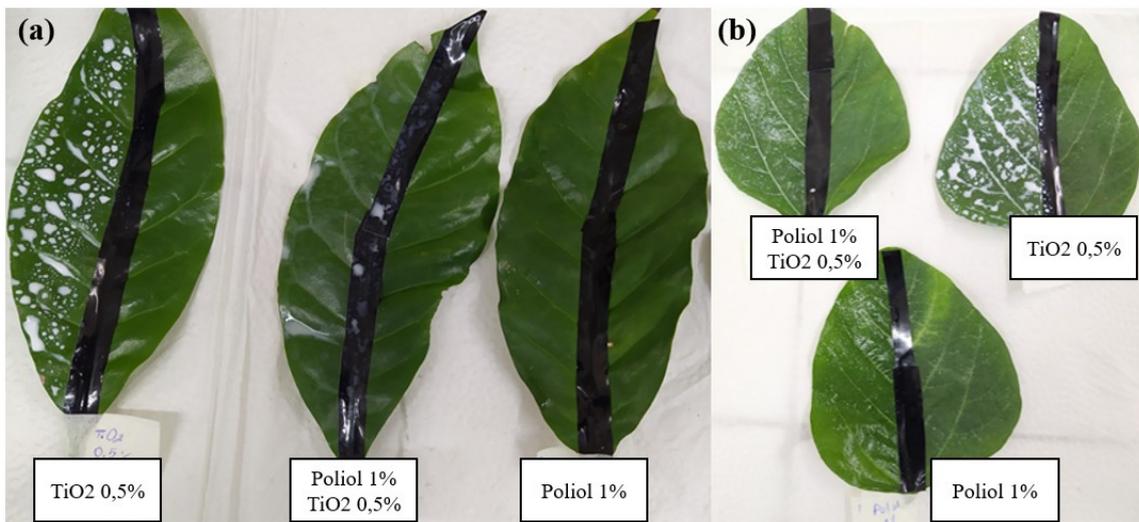
mesmo sob forte ação centrífuga, calor e tempo, os coloides apresentaram ótima estabilidade. Este fato, pode estar atribuído a estabilidade estérica, devido a presença das moléculas mono e diacilgliceróis que são surfactantes não-iônicos e evitam agregações através do impedimento estérico.

4.4 Aplicações das formulações de biopoliol e TiO₂

4.4.1 Espalhabilidade do biopoliol e TiO₂ na superfície foliar

Através da análise visual da Figura 31, pode-se observar diferenças bem aparentes nas três formulações pulverizadas. Nas folhas com a formulação de TiO₂, nota-se gotas relativamente grandes com a predominância da cor branca relativa ao titânio; nas folhas com TiO₂ mais polioliol, nota-se que a espalhabilidade do produto é muito mais favorável, não identificando gotas grandes e nem a presença do TiO₂ tão evidente; já na formulação apenas com polioliol, nota-se que a folha ganha um aspecto mais brilhante e oleoso, proveniente das moléculas de triacilgliceróis, remanescentes do óleo de mamona.

Figura 31 – Dispersões de TiO₂ e biopoliol aplicado a folhas de café (a) e soja (b).



Fonte: Autor (2020).

A melhor espalhabilidade ocorre quando há a presença do polioliol nas formulações, e se dá devido suas características de surfactante, oriundas dos monoacilgliceróis e diacilgliceróis que quebram a tensão superficial da água e reduzem o tamanho da gota. O tamanho da gota

interfere na ação do produto, uma vez que, possui maior dificuldade de haver uma interação interfacial, havendo maior facilidade escoar para o solo, ocorrendo perdas do produto.

O tamanho das gotas pulverizadas e seu ângulo de contato com a superfície, influenciam diretamente na eficiência da aplicação do produto. A retenção de gotas menores é maior na maioria dos vegetais (ROMAN et al., 2005). No caso da formulação com apenas TiO_2 , observa-se que as gotas tendem a ser maiores e com conformação esférica, caracterizada pela presença da água sem adjuvantes, que ocorre devido suas moléculas serem atraídas fortemente entre si reduzindo sua área superficial. Para minimizar este aspecto, o uso de surfactantes torna-se interessante, uma vez que, possuem afinidade tanto com água (hidrofílica), quanto com óleo (hidrofóbico). O surfactante presente na gota ao atingir a superfície cerosa atua na formação de uma ponte entre a água e a cera, que é o observado quando há presença de poliol na formulação.

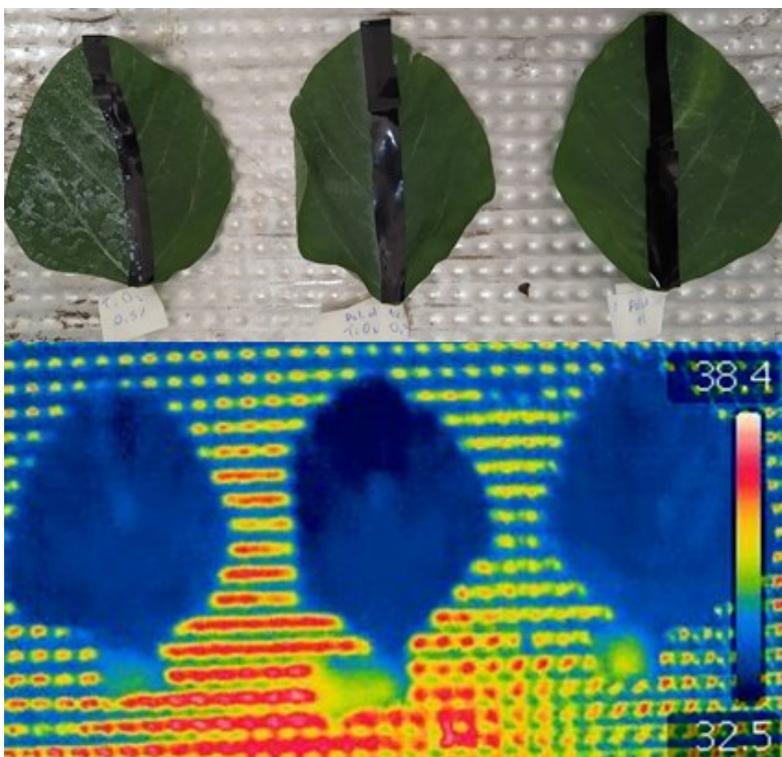
Como a cutícula foliar possui natureza lipofílica (VARGAS; ROMAN, 2006), a agricultura emprega amplamente adjuvantes em suas formulações para modificar as propriedades de superfície dos líquidos, um destes são os surfactantes que atuam no processo de adsorção interfacial, são usados como agentes molhantes, espalhantes, dispersantes, aderentes e emulsificantes, para facilitar a adesão de soluções aquosas às folhas. Outro adjuvante utilizado, são os óleos vegetais, que atuam para aumentar o tamanho da gota (MONQUERO et al., 2004). Desta forma, o poliol desenvolvido pode ser um surfactante potencialmente biodegradável com molécula de triglicérides podendo ser adicionado em diversos produtos agrícolas para melhorar sua dispersabilidade na epiderme foliar.

4.4.2 Emissividade das dispersões

Partindo do pressuposto que os materiais possuem emissividades diferentes, o que poderia inferir nos resultados das temperaturas foliares, houve a necessidade de determinar se ocorria essa divergência de temperatura nas diferentes aplicações dos produtos. A leitura da varredura de temperatura na superfície foliar foi realizada por meio de uma câmera termográfica, da qual, foi variado a emissividade de 0,70 e 0,95, porém ambas apresentaram mesmo padrão de imagem, estando apresentada juntamente com a captura de outra imagem por uma câmera fotográfica na Figura 32. Pode-se observar pela figura, que não houve diferença significativa de temperatura entre as três folhas e nem nas regiões da aplicação dos produtos.

Esta diferença não foi notada devido à baixa concentração de produto disperso, não havendo mudanças significativas na superfície foliar e nem em sua coloração, portanto a predominância de emissividade correspondeu ao material vegetal. Isso ponderou que não seria necessário alterações do valor da emissividade no termômetro infravermelho durante as leituras das temperaturas foliares no campo, evitando assim possíveis equívocos provenientes da calibração do equipamento.

Figura 32 – Folhas de soja com aplicação de diferentes dispersões captadas por câmera fotográfica e termográfica.



Fonte: Autor (2020).

Glenn et al. (2002) constataram que a emissividade térmica do produto comercial Surround-WP composto por partícula de caulim altamente processado e reflexivo é equivalente a emissividade do tecido da planta, confirmando, portanto, os resultados encontrados da emissividade.

4.4.3 Temperaturas foliares da soja

A temperatura foliar está relacionada com o balanço hídrico da planta e é dependente de fatores biológicos como a distribuição e número de estômatos; fatores climáticos, através da

radiação solar, umidade, temperatura e velocidade do ar; e fatores anatômicos da própria folha, como massa, dimensões e pigmentação. Esta temperatura é controlada pelas plantas através da transpiração foliar, se a planta está com limitação de água, a transpiração fica comprometida e por consequência, ocorre o aumento da temperatura foliar (TRENTIN et al., 2011; HOLDO; MCHARGUE, 2020). A partir destas prerrogativas a temperatura foliar foi um método encontrado para avaliar os efeitos da radiação sobre o sistema foliar da soja com e sem uso de agentes atenuantes dos efeitos abióticos, sendo estes, empregados para reduzir a perda de água em épocas com baixa disponibilidade hídrica, minimizando os danos causados ao sistema vegetativo.

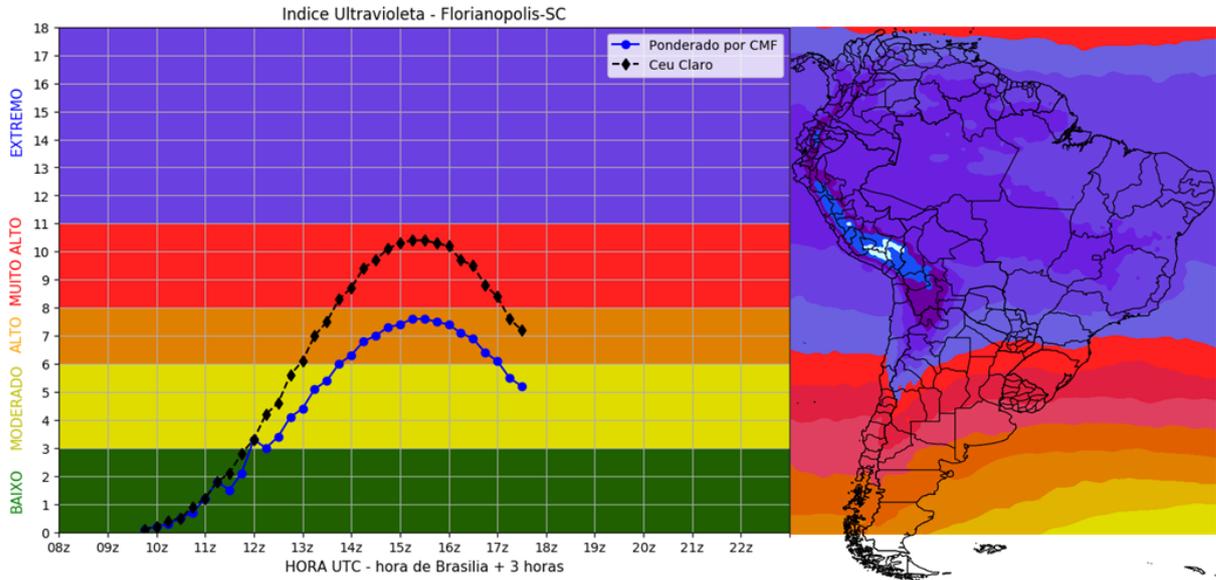
O intuito desta análise é a avaliação do comportamento da folha perante a aplicação do produto a partir da relação dos raios UVB com os infravermelhos que são os responsáveis pelo aquecimento. A radiação que adentra ao globo terrestre em diferentes frequências geralmente é proporcional, portanto, quanto maior radiação infravermelha maior radiação UVB, e maiores serão os danos. Conforme estudos realizados por Luciani et al. (2020) do efeito do protetor solar caulim em avelã, aumenta com o aumento do estresse, refletindo o excesso de radiação PAR, UV e IR.

Para a determinação das temperaturas foliares da soja, foi escolhido um período com menor precipitação de chuvas, apresentando um clima mais seco e quente. Porém, estas condições não são facilmente encontradas na estação do verão no município de Florianópolis, apesar das altas temperatura e elevados índices de UV, há também as maiores precipitação de chuvas do ano. A escolha do período fundamentou-se nas previsões meteorológicas da região.

Foram coletadas temperaturas de 25 folhas da soja para cada formulação, porém como são muitos os fatores que interferem na leitura devido a plantação estar em campo aberto, não havendo maiores controles como barreiras físicas contra vento e umidade, 5 folhas foram descartadas. Estas sofreram influência de sombreamento da própria planta ou interferência das rajadas de vento repentinas, que por serem muito sensíveis perdem temperatura rapidamente no momento da coleta.

O dia 29/02/2020 foi o primeiro dia da coleta e índice de UV para Florianópolis está apresentado na Figura 33, bem como o índice de UV da América Latina para termos de comparação.

Figura 33 – Índice ultravioleta de Florianópolis e da América do Sul dia 29/02/2020.



Fonte: (INPE, 2020).

Analisando as curvas da Figura 33 com céu claro, o início do dia começa com índice de UV baixo, aumentando para moderado e às 10:00 h o UV passa a ser alto, já às 11:00 h o UV encontra-se na faixa muito alto, estendendo-se até as 14:00 h e reduzindo para alto às 15:00 h. Foi dentro deste período de radiação mais intensa que foram coletadas as temperaturas foliares.

Os dados climáticos de Florianópolis no intervalo da coleta das temperaturas foram obtidos pelo INMET (2020) e estão apresentados na Tabela 15, sendo a precipitação nula apenas por dois antes das leituras.

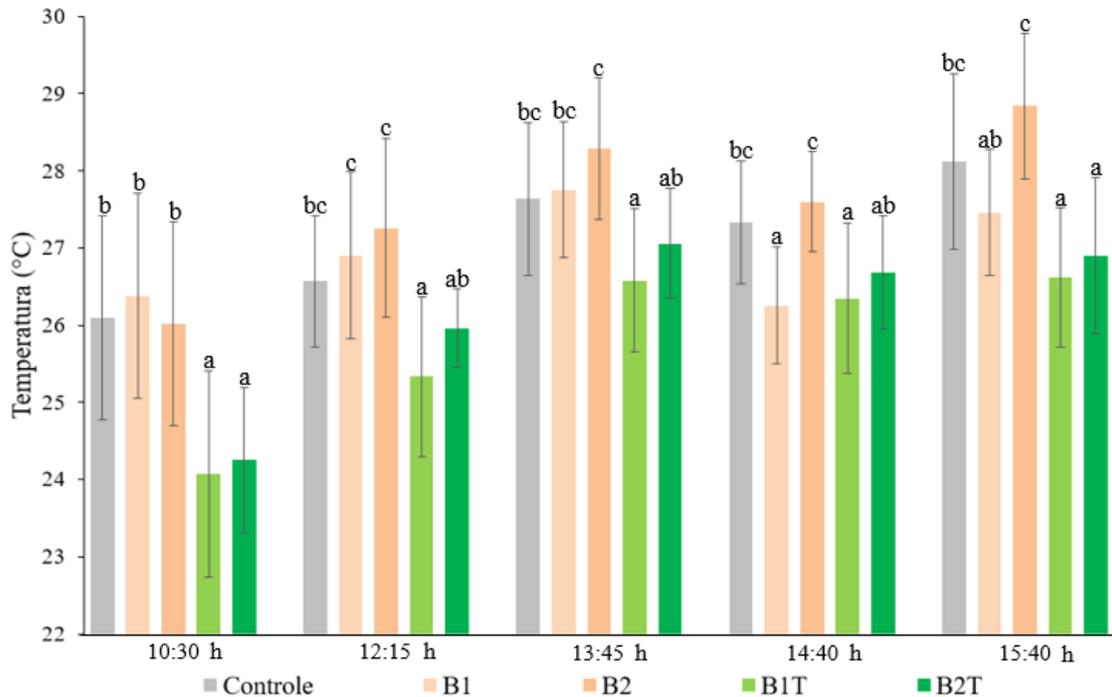
Tabela 15 – Dados climáticos de Florianópolis referentes ao dia 29/02/2020.

Horário (h)	Temperatura (°C)	Umidade (%)	Vento ($m \cdot s^{-1}$)
10:00	24,1	65	1,9
11:00	26,0	61	2,1
12:00	27,6	47	2,1
13:00	28,5	47	1,5
14:00	26,3	56	3,5
15:00	27,3	52	4,4
16:00	26,0	59	3,5

Fonte: Adaptado (INMET, 2020).

Na Figura 34 estão apresentadas as temperaturas foliares coletadas no dia 29/02/2020 em 5 horários diferentes.

Figura 34 – Leitura das temperaturas foliares da soja no dia 29/02/2020.



Fonte: Autor (2021).

Ao analisar as temperaturas coletadas, pode-se notar que ao longo das horas a amplitude alcançada foi entre 23 e 30 °C e ao comparar com as temperaturas médias por horário informados pelo INMET constata-se que as temperaturas foliares também oscilam conforme as variações da temperatura ambiente. No horário das 10:30 h, as temperaturas em geral foram menores, se comparadas por formulação, isso decorre devido ao clima mais ameno do período da manhã.

As formulações com a presença de TiO₂ em geral apresentaram temperaturas médias menores em todos os horários, destacando-se a formulação B1T apresentando sempre a menor temperatura média. Esta diferença de temperatura com relação ao controle e as formulações sem TiO₂, ocorre devido a ação de reflexão dos raios UV pelo titânio, atuando, portanto, como protetor solar. E nestas formulações, observa-se que a concentração de biopoliol interfere na temperatura média foliar, não sendo muito relevante, entretanto, quanto maior sua concentração, maior a temperatura foliar, caracterizando sua ação como agente antitranspirante.

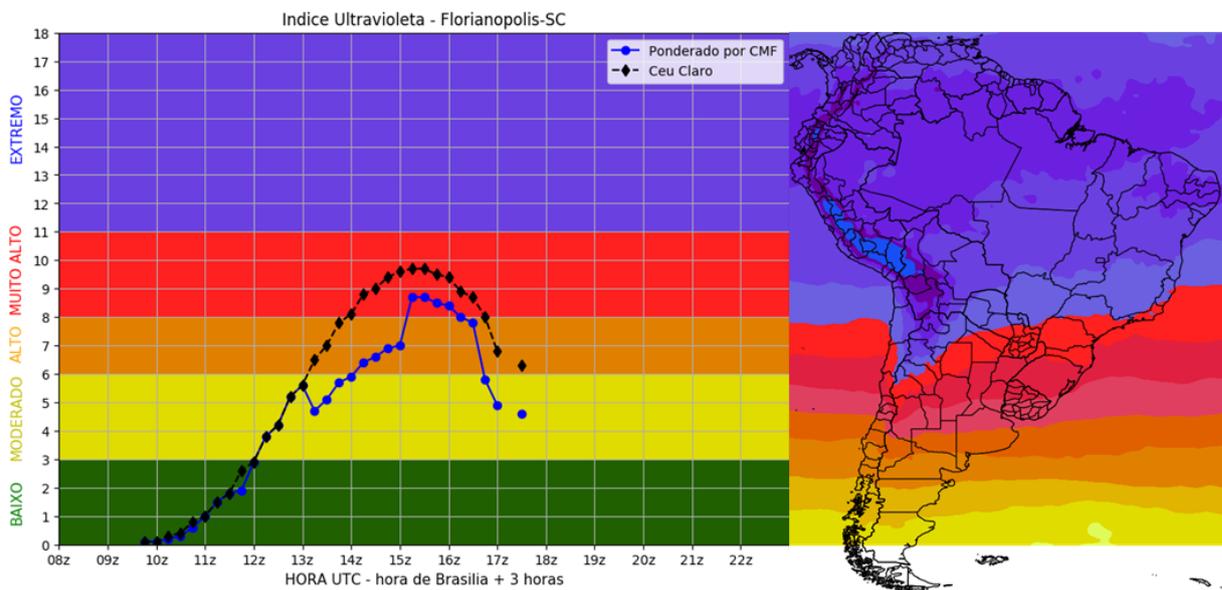
Outra leitura que chama a atenção é a formulação B2, sendo as temperaturas médias gerais sempre acima das demais, o que caracteriza a ação do biopoliol como antitranspirante,

bloqueando a transpiração realizada pelos estômatos, que desta forma reduz a perda de água e consequentemente eleva a temperatura foliar.

Estatisticamente, avaliando as temperaturas do primeiro horário, houve a formação de dois grupos relevantes, onde B1, B2 e controle não apresentaram variações significativas de temperatura entre si, já B1T e B2T não apresentaram variação significativa entre si, mas possuem em relação ao controle e as demais formulações sem TiO₂. Ao avaliar globalmente os grupos, evidencia-se o B1T, apresentando diferença significativa com o controle, mas não apresentando diferença com o B2T. Já o B2T não apresenta diferença estatística com o controle nos horários mais críticos do UV. O B2 não apresenta diferença estatística com o controle em nenhum horário. Já o B1 fica não apresenta diferença significativa com B2 e controle nos primeiros três horários, entretanto, no horário das 14:40 h apresenta-se significativo para ambas as formulações, e as 15:40 h não apresenta diferença significativa com o controle.

O índice de raios ultravioleta para Florianópolis no dia 15/03/2020 estão demonstrados na Figura 35, bem como as faixas de intensidade do UV para toda a América do Sul.

Figura 35 – Índice ultravioleta de Florianópolis e da América do Sul dia 15/03/2020.



Fonte: (INPE, 2020).

Ao avaliar a curva de céu claro do índice de UV, nota-se que às 10:00 h o UV estava alto e a partir das 11:00 h passou a ser muito alto permanecendo até praticamente às 14:00 h e decaindo para alto às 15:00 h e para moderado as 16:00h.

Os dados climáticos no intervalo da coleta das temperaturas também foram obtidos pelo INMET (2020) e estão apresentados na Tabela 16, sendo a precipitação nula por 14 dias antes das leituras, indicando portanto que as plantas provavelmente estavam sob estresse hídrico.

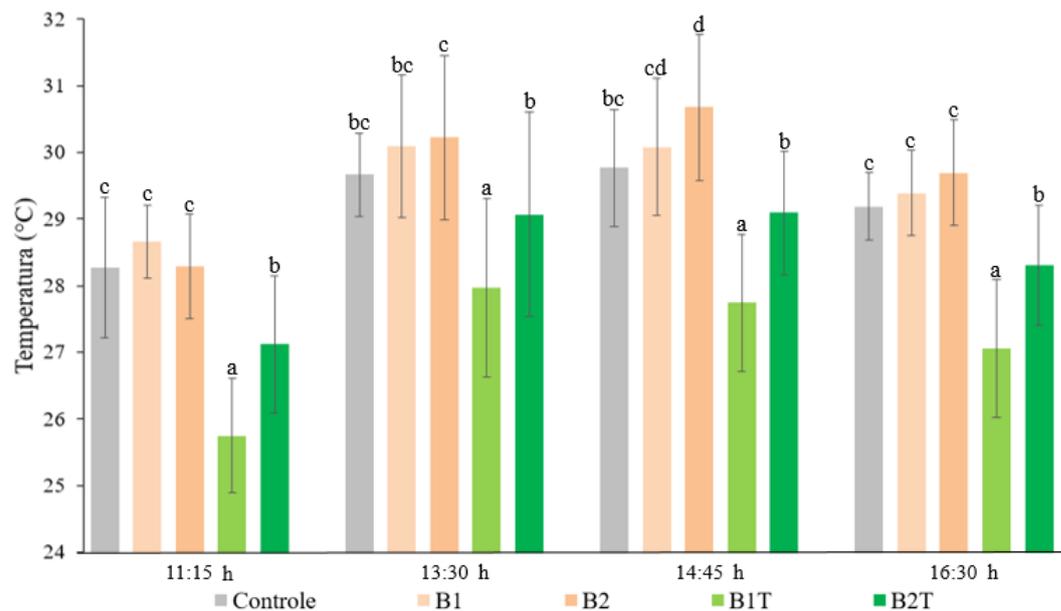
Tabela 16 – Dados climáticos de Florianópolis referentes ao dia 15/03/2020.

Horário (h)	Temperatura (°C)	Umidade (%)	Vento (m·s ⁻¹)
10:00	29,4	53	2,6
11:00	30,7	51	2,8
12:00	31,8	48	2,5
13:00	31,0	54	3,4
14:00	30,6	56	3,5
15:00	30,3	57	3,2
16:00	29,7	62	3,1

Fonte: Adaptado (INMET, 2020).

As temperaturas foliares foram coletadas em quatro diferentes horários do dia 15/03/2020 e estão apresentadas na Figura 36.

Figura 36 – Leitura das temperaturas foliares da soja no dia 15/03/2020.



Fonte: Autor (2021).

Na Figura 36, pode-se notar que a amplitude de temperatura ficou entre 25 e 32 °C, ficando 2 °C acima das temperaturas médias encontradas no dia 29/02, que pode ter decorrido da temperatura ar neste dia estar maior. Também se observa que nas formulações que levam TiO₂, as temperaturas são sempre menores independentemente do horário da coleta, o que se denota ao titânio a característica de protetor solar eficiente também para as plantas.

Estatisticamente, as medições das 11:15 h apresentaram três grupos relevantes, sendo que, o controle, B1 e B2 não apresentam diferenças significativas de temperatura. Já B1T e B2T não apresentaram semelhança entre si e nem com o grupo do controle. Esta dinâmica também se repetiu para as medições do horário das 16:30 h.

Na leitura das 13:30 h, a estatística apresentou três grupos relevantes, porém o único que não se assemelha com os demais é o B1T, sendo, portanto, significativo apresentando as menores temperaturas. Esta comparação se repetiu para a leitura das 14:45 h, apresentando quatro grupos estatisticamente relevantes, porém o único que não se assemelha estatisticamente com os demais é B1T, apresentando novamente a menor temperatura.

A partir dos resultados obtidos e apresentados pelas Figuras 34 e 36, pode-se afirmar que a formulação que apresentou maior eficiência apontando a menor temperatura foliar para a soja foi a B1T, podendo ser utilizada como um protetor solar.

O grande desvio observado em ambos os dias das leituras, deve-se muito pelo fato dos testes serem realizados em campo aberto, sem controle das adversidades, como o vento, a nebulosidade, a posição das folhas no dossel e seu ângulo de inclinação. Segundo Holdo; McHargue (2020) o microambiente da folha está sujeito a mudanças de radiação ou fluxo de ar que podem exercer fortes efeitos na camada limite das folhas influenciando a condutância estomática e temperatura foliar.

Considerando que as médias das temperaturas em geral por horário, não apresentaram grandes variações, demonstrando diferença da mínima para a máxima em média de 3 °C, o que pode ter ocorrido devido a soja ser um cultivar geneticamente modificado e bem adaptado as altas variações climática; outra consideração relevante seria pelos testes terem ocorrido na cidade de Florianópolis que possui uma maior estabilidade climática por estar próxima do mar; a época das leituras não ocorreram na radiação mais intensa que é no mês de janeiro por motivos do estágio vegetativos juvenil das plantas; ou ainda, pela baixa eficiência do produto aplicado.

Luciani et al. (2020) realizaram tratamento com caulim na concentração de 3% em pomar de avelã, a aplicação foi feita seguindo recomendação da *Australian Grape and Wine Authority* que sugere pulverizar quando a temperatura máxima do ar ultrapassar 40 °C por um

dia ou ultrapassar a 35 °C por dois a três dias seguidos. As leituras das temperaturas foliares (Tf) totalmente expostas ao sol, foram coletadas no verão e perante efeito do caulim reduziram de 2,9 para 3,8 °C nos dias em que temperatura do ar (Tar) ultrapassava a 30 °C, e chegou a variar 6,9 °C sob privação de água por duas semanas e Tar a 35,7 °C. Outro resultado interessante foi o aumento do óleo da amêndoa de 4,3% quando tratadas com caulim. Com isso, observa-se que na Tar a 30 °C a variação de Tf quando aplicado caulim variou em torno de 2 °C, não ficando distante dos dados apresentados no presente trabalho.

Holdo; McHargue (2020) realizaram um estudo utilizando sete diferentes plantas sob condições controladas para avaliar o índice térmico foliar e rastrear sua transpiração. Notaram que a variação de temperatura apresentou um padrão diário esperado de transpiração quando impostas a variações de iluminação e uso de água por meio da irrigação, sugerindo dessa forma que a métrica da variação da temperatura é uma ferramenta eficaz para identificar oscilações da transpiração foliar em resposta as mudanças ambientais. Também demonstraram que as medições de temperatura de uma folha ou um grupo pequeno de folhas pode rastrear a transpiração da planta inteira.

Glenn et al. (2002) estudaram a ação de TiO₂ e Surround WP produto composto por caulim em frutos da macieira, e constataram que reduziu a temperatura da superfície da fruta e as lesões ocasionas pelo sol.

A radiação UVB que chega a crosta terrestre representa apenas uma pequena fração da radiação solar, porém é responsável por causar uma série de perturbações nas plantas (BECATTI et al., 2009). Alguns autores trazem resultados dos efeitos dessa radiação sobre as plantas, como Tripathi et al. (2017) que avaliaram a implicação da radiação UVB sobre mudas de trigo, e constataram que esta radiação influencia negativamente sobre seu crescimento, prejudicando as estrutura internas das folhas, mas ao realizarem uma pré-adição de silício (Si) e nanopartículas de silício (SiNp), estes protegeram as folhas contra lesões sob exposição de UVB. Portanto, fica constatado que o uso de agentes protetores favorece o desenvolvimento das plantas.

Da Silva et al. (2019) realizaram um estudo em videiras utilizando carbonato de cálcio (CaCO₃) e óxido de cálcio (CaO) nas concentrações de 10% p/v e 20% p/v, respectivamente, e constataram que os filmes foram eficientes no sombreamento, conferindo propriedades fotoprotetoras, estando estes, diretamente relacionado a redução da temperatura foliar, no

entanto, as concentrações aplicadas devem ser reduzidas devido ao excesso de fotoproteção. Isso nos mostra que o excesso de filme pode ser prejudicial ao desenvolvimento da planta, interferindo nos processos fotossintéticos.

Fahey e Rogiers (2019) realizaram um estudo com o composto di-1-p-menteno, conhecido como pinoleno que é um polímero terpênico emulsionável, que forma uma película sobre a folha e atua como uma barreira física à perda de água em folhas e frutos da videira. Foi realizado tratamento com concentração de 1% e 2% em água, nas duas faces da folha (abaxial e adaxial). Constataram que as temperaturas das folhas tratadas não foram afetadas quando a temperatura do ambiente controlado foi de 20 ou 25 °C; quando a 30 °C a temperatura da folha aumentou 0,3 °C; e a 35 °C aumentou 1,0 °C. Também comprovaram que o tratamento reduziu a transpiração foliar, sendo mais eficaz quando aplicado na face abaxial da folha, isso porque a folha não apresenta estômatos na superfície adaxial. Com relação a concentração aplicada, quando na proporção de 1% notaram a redução da transpiração foliar em todas as faixas de temperatura 20 a 35 °C, e na proporção de 2% constataram que não houve nenhum benefício adicional. Quanto a temperatura das superfícies, tanto do fruto como da folha foram ligeiramente maiores, indicando que a capacidade da planta de se resfriar foi reduzida. Este trabalho se assemelha muito ao presente trabalho quanto a aplicação de polioliol, tanto nas concentrações aplicadas e nos resultados encontrados.

Mphande et al. (2020) traz em sua revisão que os antitranspirantes formadores de filme podem aumentar significativamente a temperatura foliar devido à baixa transpiração quando em condições de alta radiação solar e velocidade do vento muito baixa, por isso são interessantes apenas em momentos de estresse hídrico. Quando ocorre o advento da chuva, é desejável que a água escoe e remova-o da superfície da planta, o que pode ser constatado no biopoliol, devido suas propriedades surfactantes. Também coloca, que o uso de antitranspirantes formadores de filme pode ser relevante para alguns ambientes, entretanto, os reflexivos podem atuar fortemente na atenuação do estresse hídrico, sendo, portanto, mais relevantes. Com isso, a associação de ambos os agentes antitranspirantes como o biopoliol (formador de filme) e TiO₂ (reflexivo) pode ser interessante e com bom potencial protetor.

Ao assimilar as pesquisas encontradas na área dos antitranspirantes tanto formadores de filme quanto os reflexivos, observou-se que os demais pesquisadores também encontraram escassez de trabalhos relacionados, mesmo sendo conhecida a ação destes agentes. Nos últimos três anos ocorreu um aumento de pesquisas nesta área, mas ainda assim é essencial o avanço dos estudos nesta temática.

No presente trabalho, para comprovar a ação das formulações, faz-se necessário um estudo mais aprofundado quanto as atividades relativas a planta, como a transpiração foliar; taxa de fotossíntese; danos causados com a incidência de raios UVB e aumento de temperatura foliar (eritemas); resultados de produtividade e sua viabilidade econômica. Tratando-se de estudo relativos a biologia das plantas, uma possível continuação do trabalho fica direcionada e dependente das áreas agrárias, devido a necessidade de equipamentos adequados as análises.

4.4.4 Massa média de produto aplicado a folha

Na Tabela 17 estão apresentados os valores médios das massas de cada formulação representando a quantidade máxima de produto aspergidos sobre uma folha de vegetal. O campo de abrangência da aplicação não compreende apenas a área da folha, mas também ao seu entorno, portanto, essa massa é relativa ao tamanho da folha e a área do jato de aspersão. Foi determinado a massa úmida e massa seca relativa a 3 borrifadas.

Tabela 17 – Massas relativas a 3 borrifadas das formulações propostas.

Formulação	Massa úmida (g)	Massa seca (g)	% sólido
B1	0,2901 ± 0,0419	0,0030 ± 0,0014	1,03 ± 0,50
B2	0,3350 ± 0,0106	0,0060 ± 0,0003	1,79 ± 0,02
B1T	0,3224 ± 0,0236	0,0040 ± 0,0011	1,24 ± 0,32
B2T	0,3499 ± 0,0107	0,0067 ± 0,0004	1,98 ± 0,05

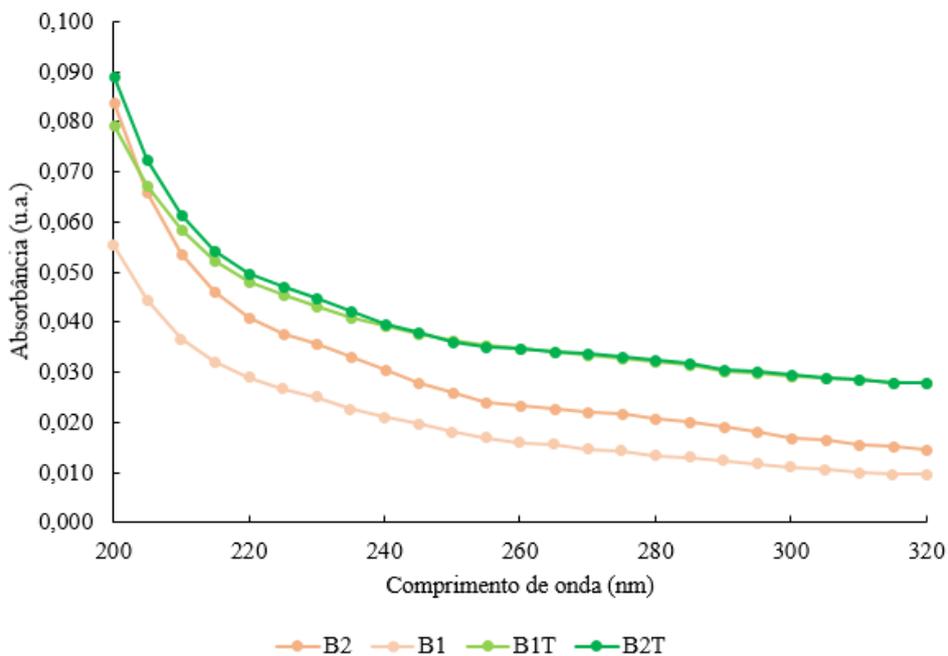
Fonte: Autor (2021).

Ao avaliar a massa seca, que seria equivalente a massa fixada a folha, nota-se que a massa final é relativamente baixa, e quando aplicado a campo essa massa é muito menor, pois sofre perdas devido a área aplicação e por escoamento do produto sobre a folha quando há saturação, porém, mesmo assim, surte resultados diferentes como apresentado no capítulo das temperaturas foliares. Tratando-se do percentual de sólidos, este ficou próximo as concentrações das formulações e é relativo à massa aspergida e sujeito aos erros do borrifador e do próprio operador no momento da aplicação.

4.4.5 Fator de proteção solar (FPS)

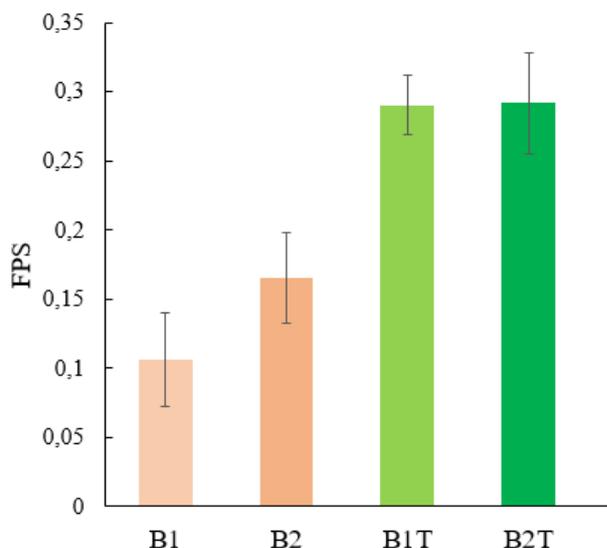
Com o propósito de obter uma determinação do fator de proteção solar que as formulações propostas podem oferecer as plantas, foi utilizado o método modificado por Mansur et al. (1986) para obter uma medida indireta do FPS. A Figura 37 traz a absorvância das partículas presentes nas formulações em função do comprimento de onda.

Figura 37 – Dados da absorvância em função do comprimento de onda.



Fonte: Autor (2021).

O comprimento de onda UVB que é o maior causador de eritemas na pele humana e de danos aos vegetais está na faixa de 290 a 320 nm, e neste intervalo nota-se pela Figura 37, que absorvância das partículas é muito baixa, o que refletirá no seu FPS. A Figura 38 traz os FPS de cada formulação.

Figura 38 – Fator de proteção solar (FPS) *in vitro* das formulações.

Fonte: Autor (2021).

Pela Figura 38, observa-se que a presença do titânio aumentou o FPS, e uma maior concentração de biopoliol na formulação B2 também elevou o FPS.

A determinação do FPS tem relação com a quantidade de radiação UV necessária para queimar uma pele protegida e desprotegida. Os países do Reino Unido estipularam níveis de proteção UVA a partir do FPS, porém devem fornecer proteção contra um comprimento de onda mínimo crítico de 37 nm, estes índices são categorizados portanto, em baixo com FPS 6 e 10, médio com FPS 15, 20 e 25, alto com FPS 30 e 50 e muito alto com FPS acima de 50 (LATHA et al., 2013). Avaliando os FPS da Figura 38 pode-se afirmar que o fator de proteção apresentado pelas formulações é extremamente baixo, não fornecendo fator de proteção a pele humana. Como as formulações foram produzidas para serem aplicadas em plantas, e sabendo que elas já possuem um sistema de proteção dos raios UV, sendo afetadas apenas em dias com intensa radiação, talvez um baixo FPS já seja suficiente para amenizar os danos causados as suas células. Este método de determinação do FPS *in vitro* torna-se inconclusivo quando se trata de outro sistema biológico, como as plantas, porém não há técnicas para avaliação deste parâmetro.

4.4.6 Fitotoxicidade

Os resultados da germinação das sementes de *Lactuca sativa L.* e do alongamento das radículas, bem como, dos índices de indicação de fitotoxicidade estão apresentados nas Tabelas 18, 19, 20 e 21.

Como há dois índices para a determinação da fitotoxicidade, foi comparado o índice de germinação com o índice de alongamento da radícula e optado pelo potencialmente mais tóxico para definir o grau de toxicidade.

Tabela 18 – Resultados da análise de fitotoxicidade da dispersão B1.

Concentração (%)	Germinação (%)	Índice de germinação	Alongamento da radícula (mm)	Índice de alongamento	Fitotoxicidade
0,00	95,6 ± 3,8 a	0,00 ± 0,04 a	4,9 ± 0,7 c	0,00 ± 0,08 c	-
6,25	97,8 ± 3,8 a	0,02 ± 0,04 a	9,8 ± 0,8 a	1,00 ± 0,15 a	Estimulante
12,50	97,8 ± 3,8 a	0,02 ± 0,04 a	6,6 ± 0,5 b	0,28 ± 0,10 b	Estimulante
25,00	95,6 ± 7,7 a	0,00 ± 0,08 a	4,6 ± 0,8 c	-0,10 ± 0,15 c	Baixa
50,00	82,2 ± 3,8 b	-0,14 ± 0,04 b	1,6 ± 0,2 d	-0,70 ± 0,04 d	Alta
100,00	0,0 ± 0,0 c	-1,00 ± 0,00 c	0,0 ± 0,0 e	-1,00 ± 0,00 e	Muito alta

Fonte: Autor (2021).

Ao analisar categoricamente os resultados da Tabela 18 pode-se observar que na concentração máxima da dispersão B1, a toxicidade é máxima para as sementes, inibindo sua germinação. Já em concentrações menores de 12,50% e 6,25%, ocorreram efeitos estimulantes nas radículas, quanto menos concentrado o produto maior sua estimulação.

Estatisticamente, nota-se pela Tabela 18, que na germinação houve a formação de três grupos relevantes, onde o experimento com a maior concentração apresenta a taxa de germinação nula. Já, os três experimentos com a menor concentração avaliada, apresentam-se no mesmo grupo que o controle, ou seja, nestas concentrações não há diferenças estatísticas entre o controle e os experimentos 6,25%, 12,5% e 25%, repetindo-se na avaliação do índice de germinação.

Quanto ao alongamento da radícula e índice de alongamento, houve a formação de 5 grupos estatisticamente representativos, apresentando uma forte interferência do parâmetro avaliado através das alterações na concentração de biopoliol. Nota-se a existência de dois grupos com o índice de alongamento superior ao controle, nas concentrações 6,25% e 12,5%, no qual, a concentração de 6,25% destaca-se por ser superior aos demais experimentos,

indicando uma forte estimulação no crescimento. Além disso, o controle ficou no mesmo grupo da concentração de 25%, indicando que nesta concentração não houve diferenças estatísticas.

Tabela 19 – Resultados da análise de fitotoxicidade da dispersão B2.

Concentração (%)	Germinação (%)	Índice de germinação	Alongamento da radícula (mm)	Índice de alongamento	Fitotoxicidade
0,00	95,6 ± 3,8 a	0,00 ± 0,04 a	4,9 ± 0,7 b	0,00 ± 0,08 b	-
6,25	97,8 ± 3,8 a	0,02 ± 0,04 a	6,6 ± 0,5 a	0,28 ± 0,10 a	Estimulante
12,50	95,6 ± 7,7 a	0,00 ± 0,08 a	4,6 ± 0,8 b	-0,10 ± 0,15 b	Baixa
25,00	82,2 ± 3,8 b	-0,14 ± 0,04 b	1,6 ± 0,2 c	-0,70 ± 0,04 c	Alta
50,00	0,0 ± 0,0 c	-1,00 ± 0,00 c	0,0 ± 0,0 d	-1,00 ± 0,00 d	Muito alta
100,00	0,0 ± 0,0 c	-1,00 ± 0,00 c	0,0 ± 0,0 d	-1,00 ± 0,00 d	Muito alta

Fonte: Autor (2021).

Pelos resultados da Tabela 19, os efeitos inibitórios de germinação apresentaram-se tanto na máxima concentração como na diluição de 50%, mostrando-se altamente tóxico para a germinação das sementes. E na menor concentração, apresentou um leve estímulo nas radículas.

Ao analisar estatisticamente os resultados da Tabela 19 relativos à germinação, nota-se a formação de três grupos relevantes, onde os dois experimentos com a maior concentração, apresentam a menor taxa de germinação, ou seja, nula. Já, os dois experimentos com a menor concentração de biopoliol avaliada, apresentam-se no mesmo grupo que o controle, ou seja, nestas concentrações não há diferenças estatísticas entre o controle e os experimentos 6,25% e 12,5%. Tais análises se repetem na avaliação do índice de germinação.

Quanto ao alongamento da raiz e índice de alongamento, as duas maiores concentrações não apresentaram germinação, portanto, não houve crescimento da radícula. Na concentração de 6,25% o crescimento da radícula se destaca por apresentar-se estatisticamente superior ao próprio controle, indicando uma possível estimulação vegetativa.

Tabela 20 – Resultados da análise de fitotoxicidade da dispersão B1T.

Concentração (%)	Germinação (%)	Índice de germinação	Alongamento da radícula (mm)	Índice de alongamento	Fitotoxicidade
0,00	95,6 ± 3,8 a	0,00 ± 0,04 a	4,9 ± 0,7 c	0,00 ± 0,08 c	-
6,25	96,7 ± 3,8 a	0,02 ± 0,04 a	10,6 ± 1,1 a	1,15 ± 0,22 a	Estimulante
12,50	96,7 ± 3,8 a	0,00 ± 0,04 a	7,1 ± 1,0 b	0,45 ± 0,20 b	Estimulante
25,00	76,7 ± 6,7 b	-0,16 ± 0,07 b	5,5 ± 1,1 bc	0,12 ± 0,23 bc	Baixa
50,00	63,3 ± 6,7 c	-0,37 ± 0,07 c	1,7 ± 0,5 d	-0,65 ± 0,09 d	Alta
100,00	0,0 ± 0,0 d	-1,00 ± 0,00 d	0,0 ± 0,0 d	-1,00 ± 0,00 d	Muito alta

Fonte: Autor (2021).

Pela Tabela 20, nota-se que a formulação B1T na maior concentração apresenta-se altamente tóxica, e nas duas menores, expressa efeito estimulante para as radículas. Ao comparar o efeito do estímulo com os resultados da Tabela 18, pode-se notar um maior estímulo da radícula quando na presença do TiO₂, portanto, percebe-se que o TiO₂ influencia positivamente no crescimento da radícula. Já se comparar a taxa de germinação nota-se que a germinação é muito menor quando empregado TiO₂, influenciando negativamente.

Estatisticamente, quanto a germinação, nota-se pela Tabela 20 que houve a formação de quatro grupos relevantes, onde o experimento com a maior concentração apresenta taxa de germinação nula. Já, os dois experimentos com a menor concentração avaliada, apresentam-se no mesmo grupo que o controle, ou seja, nestas concentrações não há diferenças estatísticas entre o controle e os experimentos 6,25% e 12,5%, repetindo-se na avaliação do índice de germinação.

Quanto ao alongamento da radícula e índice de alongamento, houve a formação de 4 grupos estatisticamente representativos. Nota-se a existência de dois grupos com o índice de alongamento superior ao controle, nas concentrações 6,25% e 12,5%, no qual, a concentração de 6,25% se destaca-se por ser superior aos demais experimentos, indicando uma forte estimulação no crescimento. Além disso, o controle ficou no mesmo grupo da concentração de 25%, indicando que nesta concentração não houve diferenças estatísticas.

Tabela 21 – Resultados da análise de fitotoxicidade da dispersão B2T.

Concentração (%)	Germinação (%)	Índice de germinação	Alongamento da radícula (mm)	Índice de alongamento	Fitotoxicidade
0,00	95,6 ± 3,8 a	0,00 ± 0,04 a	4,9 ± 0,7 b	0,00 ± 0,08 b	-
6,25	96,7 ± 3,8 a	0,00 ± 0,04 a	8,0 ± 1,1 a	0,64 ± 0,23 a	Estimulante
12,50	76,7 ± 3,8 b	-0,19 ± 0,04 b	4,8 ± 0,5 b	-0,02 ± 0,10 b	Baixa
25,00	63,3 ± 3,8 c	-0,35 ± 0,04 c	1,6 ± 0,1 c	-0,67 ± 0,02 c	Alta
50,00	0,0 ± 0,0 d	-1,00 ± 0,00 d	0,0 ± 0,0 d	-1,00 ± 0,00 d	Muito alta
100,00	0,0 ± 0,0 d	-1,00 ± 0,00 d	0,0 ± 0,0 d	-1,00 ± 0,00 d	Muito alta

Fonte: Autor (2021).

Na Tabela 21, a dispersão B2T também apresentou alta toxicidade nas duas maiores concentrações, e efeito estimulante para a menor concentração. Quando comparado aos resultados da Tabela 19, também se nota que a radícula se desenvolve mais na presença de TiO₂ e a taxa de germinação decai.

Ao analisar a Tabela 21 estatisticamente, quanto a germinação, nota-se a formação de quatro grupos relevantes, onde os dois experimentos com a maior concentração apresentam a taxa de germinação nula. Já, o experimento com a menor concentração 6,25% do produto, apresenta-se no mesmo grupo que o controle, ou seja, nesta concentração não há diferenças estatísticas com o controle.

Quanto ao alongamento da raiz e índice de alongamento, nota-se que as duas maiores concentrações se apresentaram com valores nulos conforme análise da germinação. Porém, ao avaliar o melhor resultado deste índice, a concentração 6,25% se destaca por apresentar-se estatisticamente superior ao próprio controle, indicando uma possível estimulação vegetativa. Quanto ao experimento controle, este não apresenta diferença estatística com a concentração 12,5%, mas ambos são estatisticamente superiores à concentração de 25%.

As formulações aplicadas na soja foram nas concentrações de 100% como apresentadas nas tabelas de fitotoxicidade, e concluiu-se que são altamente tóxicas, resultando num efeito inibitório para a germinação das sementes de alfaca. Segundo Roman et al. (2005), os sintomas fitotóxicos são geralmente causados pelo uso de doses de produto acima do recomendado e dosagem incorretas de surfactantes e espalhantes, além de outros fatores como a aplicação em culturas que já apresentam outras fitopatogenias. Porém, além da alta fitotoxicidade apresentada pelas formulações de maior concentração, há também uma estimulação da radícula em relação ao controle nas concentrações menores que 12,50%,

portanto, supõe-se que este maior alongamento da radícula ocorre devido a presença de macronutrientes como potássio, nitrogênio e enxofre; e micronutriente como o cloro, presentes no licor negro conforme apresentado na Tabela 1.

Com relação a interação do TiO_2 com plantas, Brar et al. (2010) aponta que, vários estudos foram realizados utilizando nanopartículas de TiO_2 . O titânio portanto, favoreceu a fotossíntese e o metabolismo de nitrogênio, estimulando o crescimento do espinafre utilizando concentrações muito baixas $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Também colocou que, a mistura de TiO_2 e SiO_2 aplicada na cultura da soja, pode melhorar a absorção e utilização da água e fertilizantes, estimular seu sistema antioxidante e supostamente acelera a germinação e o crescimento. Lei et al. (2007) demonstraram que nanoanatase TiO_2 pode melhorar o transporte de elétrons da cadeia inteira do espinafre, além de, melhorar a atividade de fotorredução de PS II, a atividade de evolução do O_2 e a atividade de fotofosforilação

Segundo Gerber et al. (2017) os surfactantes são contaminantes comumente encontrados em efluente industriais como de matadouros de suínos estudado pelo autor, e sua presença no efluente bruto apresentou fitotoxicidade para sementes de alface. Sugeriu que o surfactante atuou com potencial ação de repulsão da água para com as sementes, interferindo no crescimento das raízes.

Mtisi e Gwenz (2019) realizaram um estudo de germinação com sementes de alface aplicando cinzas de carvão e observaram que nas concentrações 5%, 15% e 25% houve maior alongamento das radículas quando comparado com o controle, já nas concentrações de 50% e 75% o alongamento da radícula foi reduzido significativamente, indicando efeito inibitório.

5 CONCLUSÃO

O desenvolvimento de um polioliol mais sustentável e potencialmente biodegradável, empregando matérias-primas renováveis como o óleo de mamona e o glicerol, bem como, licor negro, que é um resíduo da indústria de papel e celulose foi alcançado com êxito.

A concentração de licor negro para a produção de polioliol foi estudada para que incorporasse o limite máximo sem interferir na síntese, alcançando 30% v/v sob a proporção de óleo de mamona. Este polioliol foi objeto de estudo do trabalho e apresentou densidade relativa de $1503,89 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, comportando-se como um fluido pseudoplástico com limite de escoamento. Os ésteres metílicos encontrados foram correspondentes aos do óleo de mamona, sendo o ácido ricinoleico seu principal constituinte, onde observou-se que no processo de síntese não houve grandes degradações em suas estruturas. Pela análise FTIR, o desvio notado no número de onda do óleo de mamona 964 cm^{-1} para o biopolioliol 924 cm^{-1} , pode estar indicando a reação de interesterificação. A determinação do catalisador consumido ficou limitada devido a reação de alcoólise ser conduzida à $210 \text{ }^\circ\text{C}$, onde favorece a quebra das ligações alifáticas da lignina e aumenta os grupos fenólicos, induzindo a uma geração de catalisador.

As estruturas de monoacilgliceróis e diacilgliceróis presentes no polioliol caracterizam-se como surfactantes não-iônicos, dispersando facilmente em água. Portanto, foram propostas formulações de polioliol disperso em água nas concentrações de 1 e 2% m/v para atuarem como antitranspirante quando aplicado em cultivares, e, para maximizar os resultados, foi adicionado nas formulações 0,5% m/v de TiO_2 , que é um agente reflexivo para atuar na redução da temperatura foliar. Estas dispersões apresentaram pH médio de 8,6 e distribuição do tamanho das partículas abaixo de 300 nm, podendo ser consideradas nanométricas. A estabilidade eletrostática das dispersões, conferida através do potencial zeta, apresentou-se baixa. Já a estabilidade do polioliol disperso, conferida através de análise acelerada, apresentou boa estabilidade coloidal, que pode estar atribuída a estabilidade estérica.

As formulações foram aplicadas em folhas de soja (*Glycine max*) e foi avaliado a variação da temperatura foliar em dois dias distintos, sendo escolhido dias e horários com maior intensidade de radiação solar. Os resultados obtidos apresentaram que na maior concentração de polioliol (B2) a temperatura foliar foi maior, caracterizando a ação antitranspirante pelo fechamento dos estômatos e a não transpiração da planta. Também ficou evidente a ação do

TiO₂ como agente reflexivo dos raios solares, devido a diminuição da temperatura foliar quando comparado com o controle, destacando-se a formulação BIT com menor concentração de polioliol e adição de TiO₂. Os testes de fitotoxicidade das formulações realizadas pela germinação de sementes de alface, constataram que nas concentrações de 100% e 50% o produto é altamente tóxico e nas concentrações de 12,5% e 6,25% o produto é estimulante.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Com base no estudo realizado, algumas sugestões para trabalhos futuros podem ser exploradas:

- Substituir o licor negro por lignina ou tanino em pó para alcançar resultados mais precisos sem interferências dos compostos presentes no licor negro, bem como, estudar as concentrações de catalisador necessárias para que a reação de alcoólise ocorra;
- Avaliar a diferença de um biopolioliol produzido a partir de óleo de mamona e um produzido com óleo vegetal menos oneroso, como o óleo de soja;
- Uma pequena área experimental com plantação de café foi construída para os testes de aplicação do presente trabalho, porém isso não foi possível. Portanto, testes de aplicação de novos produtos com características antitranspirantes e de proteção solar podem ser realizados nesta área, havendo possibilidades de resultados mais promissores, uma vez que, o café sofre muito mais com radiação do que a soja.

REFERÊNCIAS

ADLER, E. Lignin chemistry - past, present and future. **Wood Science and Technology**, v. 11, p. 169–218, 1977.

AKOH, C. C. **Food lipids : chemistry, nutrition, and biotechnology**. 1. ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2017.

ALMEIDA, L. G. et al. Chitosan application in the induction of water deficit tolerance in maize plants. **Acta Scientiarum - Agronomy**, v. 42, p. 1–10, 2020.

ANDRADE, A. M. D. DE et al. Radiação Fotossinteticamente Ativa incidente e refletida acima e abaixo do dossel de floresta de Mata Atlântica em Coruripe, Alagoas. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 29, n. 1, p. 68–79, mar. 2014.

ASHWORTH, M. R. F. Glycerol Compounds: Introduction, and Methods Based on Residual Hydroxyl Groups. **Analytical Methods for Glycerol**, p. 95–132, 1979.

AWADALLAK, J. A.; DA SILVA, E. A.; DA SILVA, C. Production of linseed diacylglycerol-rich oil by combined glycerolysis and esterification. **Industrial Crops and Products**, 2019.

BADUKALE, K. E. et al. Effect of antitranspirants and frequency of irrigations on growth, yield attributes and yield of Indian mustard (*Brassica juncea* L.). **Journal of Soils and Crops**, v. 25, n. 1, p. 210–214, 2015.

BAGNATO, G. et al. Glycerol production and transformation: A critical review with particular emphasis on glycerol reforming reaction for producing hydrogen in conventional and membrane reactors. **Membranes**, v. 7, n. 2, 2017.

BAGUR-GONZÁLEZ, M. G. et al. Toxicity assessment using *Lactuca sativa* L. bioassay of the metal(loid)s As, Cu, Mn, Pb and Zn in soluble-in-water saturated soil extracts from an abandoned mining site. **Journal of Soils and Sediments**, v. 11, n. 2, p. 281–289, fev. 2011.

BAJWA, D. S. et al. A concise review of current lignin production, applications, products and their environment impact. **Industrial Crops and Products**, 2019.

BALOGH, T. S.; PEDRIALI, C. A.; KANEKO, T. M. Proteção à radiação ultravioleta : recursos disponíveis na. v. 1, p. 732–742, 2011.

BECATTI, E. et al. Solar UV-B radiation influences carotenoid accumulation of

tomato fruit through both ethylene-dependent and independent mechanisms. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 22, p. 10979–10989, 2009.

BERGUA, A. **Das menschliche Auge in Zahlen**. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2017.

BÔAS, R. DE N. V. **Avaliação da atividade de antioxidantes naturais na síntese de monoglicerídeos via glicerólise do óleo de babaçu durante o curso de reações descontínuas e contínuas**. Lorena: UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2014.

BRAR, S. K. et al. Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge – Evidence and impacts. **Waste Management**, v. 30, n. 3, p. 504–520, 1 mar. 2010.

BRESOLIN, D. **Poliuretanas obtidas em diferentes técnicas de polimerização oriunda de óleo de mamona modificado**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

BRESOLIN, D. et al. Polyurethane Foams Based on Biopolyols from Castor Oil and Glycerol. v. 26, p. 2467–2475, 2018.

BRITO, S. L. M.; GOUVÊA, D.; GANZELLA, R. Comportamento reológico de suspensões aquosas de um sistema varistor à base de ZnO. **Cerâmica**, v. 53, n. 326, p. 169–174, jun. 2007.

BÜHLER, E. A.; GUIBERT, M.; DE OLIVEIRA, V. L. **Agriculturas empresariais e espaços rurais na globalização: abordagens a partir da América do Sul**. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2016.

CÁCERES, M. C. **Obtenção de Gorduras LowTrans por Interesterificação Química**. Campinas: UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE, 2008.

CADDEO, C. et al. Nanocarriers for antioxidant resveratrol: Formulation approach, vesicle self-assembly and stability evaluation. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 111, p. 327–332, 1 nov. 2013.

CADORIN, D. A.; DRANSKI, J. A. L.; MALAVASI, U. C. Efeito de Antitranspirante na Condutância Estomática em Mudanças de *Cordia trichotoma* (Vell.) Arrab. ex Steud. **Scientia Agraria Paranaensis**, v. 15, n. 2, p. 115–120, 30 jun. 2016.

CARDOSO, M.; DE OLIVEIRA, É. D.; PASSOS, M. L. Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills. **Fuel**, v. 88, n. 4, p. 756–763, 1 abr. 2009.

CASTRO, P. R. DE C. E et al. **Manual de estimulantes vegetais: nutrientes, biorreguladores, bioestimulantes, bioativadores, fosfitos e biofertilizantes na agricultura**

tropical. 1. ed. Ouro Fino: Ceres, 2017.

CECHIN, I.; ROCHA, V. DE J.; FUMIS, T. DE F. Sensitivity of yellow passion fruit to ultraviolet-B radiation. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 47, n. 10, p. 1422–1427, out. 2012.

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

CHAMCHAIYAPORN, T. et al. Effects of kaolin clay coating on mango leaf gas exchange, fruit yield and quality. **Kasetsart Journal - Natural Science**, v. 47, n. 4, p. 479–491, 2013.

CHEN, Y.-C.; TAI, W. Castor Oil-Based Polyurethane Resin for Low-Density Composites with Bamboo Charcoal. **Polymers**, v. 10, n. 10, p. 1100, 5 out. 2018.

CHENG, H.; WU, S.; LI, X. Comparison of the oxidative pyrolysis behaviors of black liquor solids, alkali lignin and enzymatic hydrolysis/mild acidolysis lignin. **RSC Advances**, v. 5, n. 97, p. 79532–79537, 2015.

CHHIPA, H. Nanofertilizers and nanopesticides for agriculture. **Environmental Chemistry Letters**, v. 15, n. 1, p. 15–22, 5 mar. 2017.

CLEMENTE, M. et al. DESENVOLVIMENTO DE TECNOLOGIA DE PRÉ-POLÍMEROS NA SÍNTESE DE POLIURETANOS EMPREGADOS EM COMBUSTÍVEIS SÓLIDOS. **Química Nova**, v. 37, n. 6, p. 982–988, 2014.

COMAN, A. E. et al. Synthesis and characterization of renewable polyurethane foams using different biobased polyols from olive oil. **European Polymer Journal**, v. 149, p. 110363, 15 abr. 2021.

CUI, S.; LUO, X.; LI, Y. Synthesis and properties of polyurethane wood adhesives derived from crude glycerol-based polyols. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 79, p. 67–72, 1 dez. 2017.

D'AGOSTINI, D. **Obtenção de lipídeos estruturados por interesterificação de triacilgliceróis de cadeia média e longa**. São Paulo: UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2001.

DA SILVA, P. S. O. et al. Effects of calcium particle films and natural shading on ecophysiological parameters of conilon coffee. **Scientia Horticulturae**, v. 245, p. 171–177, 9 fev. 2019.

DAS, A. K. et al. Review on tannins: Extraction processes, applications and possibilities. **South African Journal of Botany**, v. 135, p. 58–70, 1 dez. 2020.

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

DEAN, J. C. et al. Plant sunscreens in the UV-B: Ultraviolet spectroscopy of jet-cooled sinapoyl malate, sinapic acid, and sinapate ester derivatives. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 42, p. 14780–14795, 2014.

DI STASIO, E. et al. Postharvest performance of cut rose cv. Lovely Red as affected by osmoprotectant and antitranspirant compounds. **Advances in Horticultural Science**, p. 311–318, 2018.

DIAS, L. M. S. **Síntese e caracterização de adesivos de lignina kraft de eucalipto**. Lavras: Universidade Federal de Lavras, 2014.

DOS SANTOS, N. B. L.; REZENDE, M. J. C. Produção de Monoacilgliceróis: Rotas e Catalisadores. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 2, p. 118–129, 2012.

EL-AZM, N. A. I. A.; YOUSSEF, S. M. S. Spraying potassium silicate and sugar beet molasses on tomato plants minimizes transpiration, relieves drought stress and rationalizes water use. **Middle East J**, v. 4, n. 4, p. 1047–1064, 2015.

EL SAFFAR, Z. M. Determination of hydrogen positions in some crystalline hydrates with use of nuclear magnetic resonance results. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 24, n. 8, p. 1131–1133, 15 ago. 1968.

FABIANI, S. et al. Assessment of the economic and environmental sustainability of Variable Rate Technology (VRT) application in different wheat intensive European agricultural areas. A Water energy food nexus approach. **Environmental Science & Policy**, v. 114, p. 366–376, 1 dez. 2020.

FAHEY, D. J.; ROGIERS, S. Y. Di-1- p -menthene reduces grape leaf and bunch transpiration. **Australian Journal of Grape and Wine Research**, v. 25, n. 1, p. 134–141, jan. 2019.

FARALLI, M. et al. Modulation of Brassica napus source-sink physiology through film antitranspirant induced drought tolerance amelioration that is dependent on the stress magnitude. **Journal of Agronomy and Crop Science**, v. 203, n. 5, p. 360–372, out. 2017.

FELIZARDO, P. et al. Study on the glycerolysis reaction of high free fatty acid oils for use as biodiesel feedstock. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 1225–1229, 2011.

FENG, Y.; KILKER, S. R.; LEE, Y. Surface charge (zeta-potential) of

nanoencapsulated food ingredients. In: JAFARI, S. M. (Ed.). . **Characterization of Nanoencapsulated Food Ingredients**. 1. ed. Gorgan: Elsevier, 2020. p. 213–241.

FERNANDES, C. DE F. et al. **Mecanismos de defesa de plantas contra o ataque de agentes fitopatogênicos**. 21. ed. Porto Velho: EMBRAPA, 2009. v. 1

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

FLOSS, E. L. **Fisiologia das plantas cultivadas: o estudo do que está por trás do que se vê**. 4. ed. Passo Fundo: Universidade de Passo Fundo, 2008.

FLUKE, C. Ti20 Thermal Imager: Manual do Usuário. p. 68, 2006.

FREGOLENTE, P. B. L. et al. Produção de monoacilgliceróis e diacilgliceróis via glicerólise enzimática e destilação molecular. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1539–1543, 2009.

FREUDENBERG, K. Principles of Lignin Growth. **JOURNAL OF POLYMER SCIENCE**, v. 48, p. 371–377, 1960.

FRIDRIHSONE, A. et al. Life Cycle Assessment of vegetable oil based polyols for polyurethane production. **Journal of Cleaner Production**, v. 266, p. 121403, 1 set. 2020.

FUNK, J. E.; DINGER, D. R. Viscosity and Rheology. In: **Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions**. Boston, MA: Springer US, 1994. p. 235–252.

GAMALLO, O. D.; MACHADO JÚNIOR, H. F.; SALDANHA, T. Synthesis, characterization and evaluation of the heterogeneous basic catalyst DAPTS-MCM-41 in the interesterification reaction of palm oil and palm kernel oil blends. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 3, p. 1185–1194, jul. 2019.

GATEHOUSE, B. M.; LLOYD, D. J. Crystal structure of anhydrous potassium carbonate. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 1, p. 70, 1973.

GERBER, M. D. et al. Phytotoxicity of effluents from swine slaughterhouses using lettuce and cucumber seeds as bioindicators. **Science of The Total Environment**, v. 592, p. 86–90, 15 ago. 2017.

GEZAHEGN, S.; SAIN, M.; THOMAS, S. C. Phytotoxic condensed organic compounds are common in fast but not slow pyrolysis biochars. **Bioresource Technology Reports**, v. 13, p. 100613, 1 fev. 2021.

GLENN, D. M. et al. A Reflective, Processed-Kaolin Particle Film Affects Fruit Temperature, Radiation Reflection, and Solar Injury in Apple. **Journal of the American**

Society for Horticultural Science, v. 127, n. 2, p. 188–193, mar. 2002.

GODOY, L. J. G. DE et al. Concentração foliar de manganês e zinco em laranjeiras adubadas com óxidos e carbonatos via foliar. **Revista Ciência Agronômica**, v. 44, n. 3, p. 437–444, set. 2013.

GÓMEZ, J. R. et al. A irradiância solar: conceitos básicos Solar Irradiance: basic concepts. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 40, p. 3312, 2018.

GONÇALVES, W. V. **Efeito de coberturas poliméricas contendo compostos naturais sobre o crescimento da planta e o manejo do oídio em Hibiscus sabdariffa L.** Dourados: Universidade Federal da Grande Dourados, 2018.

GONTIJO, G. T.; PUGLIESI, M. C. C.; ARAÚJO, F. M. Fotoproteção. **Surgical and Cosmetic Dermatology**, v. 1, n. 4, p. 186–192, 2009.

GONZALEZ, W. A. et al. **Biodiesel e óleo vegetal in natura soluções: energéticas para a Amazônia.** 1. ed. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008.

GUEVARA, M. D. F. et al. Fitotoxicidade em águas residuárias domésticas utilizando sementes como bioindicadores. **Revista DAE**, v. 67, n. 216, p. 44–51, 2019.

GUNSTONE, F. **Fatty acid and lipid chemistry.** 1. ed. Reino Unido: Chapman & Hall, 1996. v. 53

GURGEL, D. et al. Flexible polyurethane foams produced from industrial residues and castor oil. **Industrial Crops and Products**, v. 164, p. 113377, 1 jun. 2021.

HALEK, F.; DELAVARI, A.; KAVOUSI-RAHIM, A. Production of biodiesel as a renewable energy source from castor oil. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 15, n. 6, p. 1063–1068, 27 dez. 2013.

HEXSEL, C. L. et al. Current sunscreen issues: 2007 Food and Drug Administration sunscreen labelling recommendations and combination sunscreen/insect repellent products. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 59, n. 2, p. 316–323, 1 ago. 2008.

HO, Q. T. et al. Effect of pH and heat treatment on viscosity and heat coagulation properties of milk protein concentrate. **International Dairy Journal**, v. 85, p. 219–224, 1 out. 2018.

HOJJAT, S. S. The Effect of silver nanoparticle on lentil Seed Germination under drought stress. **International Journal of Farming and Allied Sciences**, v. 5, n. 3, p. 208–212, 2016.

HOLDO, R. M.; MCHARGUE, W. Foliar temperature as a tool for quantifying whole-plant transpiration in tree seedlings under laboratory and greenhouse conditions. **Plant**

Ecology, v. 221, n. 4, p. 283–293, 17 abr. 2020.

HONG, F. et al. Influences of Nano-TiO₂ on the Chloroplast Aging of Spinach Under Light. **Biological Trace Element Research**, v. 104, n. 3, p. 249–260, 2005.

HUYGBEBAERT, A.; VERBAEGBE, D.; MOOR, H. DE. Chemical and Enzymatic Interesterification. In: MORAN, D. P. J. ET AL. (Ed.). . **Fats in Food Products**. Belgium: Chapman & Hall, 1994. p. 319–345.

INMET. **Banco de Dados Meteorológicos do INMET**. Disponível em: <<https://bdmep.inmet.gov.br/>>. Acesso em: 17 jun. 2021.

INPE. **Índice Ultravioleta**. Disponível em: <<http://satelite.cptec.inpe.br/uv/>>. Acesso em: 17 jun. 2021.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. v. 1

ISO 5508. **Animal and vegetable fats and oils - Analysis by gas chromatography of methyl esters of fatty acids**INTERNATIONAL STANDARD, 1990.

JAIN, P. et al. Nanostructure lipid carriers: A modish contrivance to overcome the ultraviolet effects. **Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 4, n. 2, p. 89–100, 8 jun. 2017.

JAMRÓZ, M. E. et al. Mono-, di-, and tri-tert-butyl ethers of glycerol. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 67, n. 3–4, p. 980–988, 1 jul. 2007.

JAVAN, M.; TAJBAKSH, M.; MANDOULAKANI, B. A. Effect of antitranspirants application on yield and yield components in soybean (*Glycine max L.*) under limited irrigation. **Journal of Applied Biological Sciences**, v. 7, n. 1, p. 70–74, 2013.

JEE, H.-J. et al. Control of Powdery and Downy Mildews of Cucumber by Using Cooking Oils and Yolk Mixture. **The Plant Pathology Journal**, p. 280–285, 2009.

JIAN, Z. et al. Black liquor increases methane production from excess pulp and paper industry sludge. **Chemosphere**, v. 280, p. 130665, 1 out. 2021.

JUNIOR, I. I. et al. Lipase-catalyzed monostearin synthesis under continuous flow conditions. **Organic Process Research and Development**, v. 16, n. 5, p. 1098–1101, 2012.

KETTLEWELL, P. S.; HEATH, W. L.; HAIGH, I. M. Yield enhancement of droughted wheat by film antitranspirant application: rationale and evidence. **Agricultural**

Sciences, v. 01, n. 03, p. 143–147, 2010.

KHALEL, A.-M. S. Effect of Drip Irrigation Intervals and Some Antitranspirants on the Water Status, Growth and Yield of Potato (*Solanum tuberosum* L.). **Journal of Agricultural Science and Technology B**, v. 5, n. 1, p. 15–23, 28 jan. 2015.

KIM, S.; CHOI, K. Occurrences, toxicities, and ecological risks of benzophenone-3, a common component of organic sunscreen products: A mini-review. **Environment International**, v. 70, p. 143–157, 1 set. 2014.

KIRKHAM, M. B. Stomata and Measurement of Stomatal Resistance. In: **Principles of Soil and Plant Water Relations**. Kansas: Elsevier, 2005. p. 379–401.

KOVÁCS, E.; KERESZTES. Effect of gamma and UV-B/C radiation on plant cells. **Micron**, 2002.

KUCUKVAR, M. et al. Assessing regional and global environmental footprints and value added of the largest food producers in the world. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 144, p. 187–197, 1 maio 2019.

KUN, D.; PUKÁNSZKY, B. Polymer/lignin blends: Interactions, properties, applications. **European Polymer Journal**, v. 93, p. 618–641, 1 ago. 2017.

KURÁŃSKA, M.; MALEWSKA, E. Waste cooking oil as starting resource to produce bio-polyol - analysis of transesterification process using gel permeation chromatography. **Industrial Crops and Products**, v. 162, p. 113294, 1 abr. 2021.

LATHA, M. S. et al. Sunscreening Agents. **Clinical and Aesthetic Dermatology**, v. 6, n. 1, p. 16–26, 2013.

LEI, Z. et al. Effects of nanoanatase TiO₂ on photosynthesis of spinach chloroplasts under different light illumination. **Biological Trace Element Research**, v. 119, n. 1, p. 68–76, 2007.

LEI, Z. et al. Antioxidant stress is promoted by nano-anatase in spinach chloroplasts under UV-B radiation. **Biological Trace Element Research**, v. 121, n. 1, p. 69–79, 2008.

LEITE, B. S. et al. TG and DSC analyses of eucalyptus black liquor as alternative methods to estimate solids content. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 112, n. 3, p. 1539–1544, 29 jun. 2013.

LI, P. et al. Anti-oxidative and UV-absorbing biohybrid film of cellulose nanofibrils and tannin extract. **Food Hydrocolloids**, v. 92, p. 208–217, 1 jul. 2019.

LIMA, M. L. P.; LOPES, C. A.; CAFÉ FILHO, A. C. Padrão estomático de *Capsicum* ssp. resistentes e suscetíveis a *Oidiopsis haplophylli*. **Summa Phytopathologica**, n. 1, p. 25–

29, 2010.

LOURENÇO, A.; PEREIRA, H. Compositional Variability of Lignin in Biomass. In: POLETTO, M. (Ed.). **Lignin Trends and Applications**. 1. ed. Londres: IntechOpen, 2018. v. ip. 35.

LUCIANI, E. et al. Kaolin treatments on Tonda Giffoni hazelnut (*Corylus avellana* L.) for the control of heat stress damages. **Scientia Horticulturae**, v. 263, p. 109097, 15 mar. 2020.

LUDWIG, N. et al. Reduction of evaporative flux in bean leaves due to chitosan treatment assessed by infrared thermography. **Infrared Physics & Technology**, v. 53, n. 1, p. 65–70, 1 jan. 2010.

MA, X. et al. Structural characterization and properties of polyols plasticized chitosan films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 135, p. 240–245, 15 ago. 2019.

MADRONICH, S. Implications of recent total atmospheric ozone measurements for biologically active ultraviolet radiation reaching the earth's surface. **GEOPHYSICAL RESEARCH LETTER**, v. 19, n. 1, p. 37–40, 1992.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas**. 3. ed. Piracicaba: Ceres, 1980.

MALVERN INSTRUMENTS LTD. **Zetasizer Nano User Manual** United Kingdom, 2013.

MANSUR, J. DE S. et al. Correlação entre a determinação do fator de proteção solar em seres humanos e por espectrofotometria. **Anais brasileiros de dermatologia**, v. 61, n. 4, p. 167–172, 1986.

MARINS, G. DE. **Caracterização do licor negro de eucalipto para avaliação do potencial de inscrustação em evaporadores**. Campinas: UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, 2012.

MARTINS, C. D. M. **Estudo químico, atividade antioxidante, atividade antimicrobiana e análise do óleo essencial da espécie *kielmeyera coriacea* mart. & zucc (pau-santo) do cerrado**. Uberlândia: UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, 2012.

MATSUSHITA, Y. Conversion of technical lignins to functional materials with retained polymeric properties. **Journal of Wood Science**, v. 61, n. 3, p. 230–250, 2015.

MEHROTRA, B. N. et al. Crystal chemistry of compounds with thenardite (Na₂SO₄V) structure - Neues Jahrbuch für Mineralogie. **Monatshefte**, p. 408–421, 1978.

MENDES, R. M. DE S.; DE LUCENA, E. M. P.; MEDEIROS, J. B. L. DE P. **Princípios de Fisiologia Vegetal**. 2. ed. Fortaleza: UECE, 2015.

MENSHHEIN, G. et al. Concentration of renewable products of crude bio-oil from thermal cracking of the methyl esters in castor oil. **Renewable Energy**, v. 142, p. 561–568, 1 nov. 2019.

MERLIER, F. et al. A gas chromatography full scan high resolution Orbitrap mass spectrometry method for separation and characterization of 3-hydroxymethyl pyridine ester of fatty acids at low levels. **Journal of Chromatography A**, v. 1575, p. 72–79, 9 nov. 2018.

MIKKANEN, P. et al. Alkali Salt Ash Formation During Black Liquor Combustion at Kraft Recovery Boilers. In: **Applications of Advanced Technology to Ash-Related Problems in Boilers**. Boston, MA: Springer US, 1996. p. 409–423.

MILLON, E. et al. Structure cristalline du ferrite hemicalcique CaFe₄O₇. **Materials Research Bulletin**, v. 21, n. 8, p. 985–994, 1 ago. 1986.

MKONDA, M. Y. The underway to pragmatic implementations of sustainable and intensive agricultural systems in Tanzania. **Environmental and Sustainability Indicators**, v. 11, p. 100117, 1 set. 2021.

MOHAWESH, O. E.; AL-ABSI, K. M.; TADROS, M. J. Effect of antitranspirant application on physiological and biochemical parameters of three orange cultivars grown under progressive water deficit. **Advances in Horticultural Science**, v. 24, n. 3, p. 183–194, 2010.

MONQUERO, P. A. et al. Caracterização da superfície foliar e das ceras epicuticulares em *Commelina benghalensis*, *Ipomoea grandifolia* E *Amaranthus hybridus*. **Planta Daninha**, v. 22, n. 2, p. 203–210, 8 dez. 2004.

MORCILLO-BOLAÑOS, Y. D. et al. Polyurethane flexible foam recycling via glycolysis using Zn/Sn/Al hydrotalcites as heterogeneous catalyst. **Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia**, n. 87, p. 77–85, jun. 2018.

MOSER, P.; CORNELIO, M. L.; NICOLETTI TELIS, V. R. Influence of the concentration of polyols on the rheological and spectral characteristics of guar gum. **LWT - Food Science and Technology**, v. 53, n. 1, p. 29–36, 1 set. 2013.

MOZAFARI, A. AKBAR; HAVAS, F.; GHADERI, N. Application of iron nanoparticles and salicylic acid in in vitro culture of strawberries (*Fragaria × ananassa* Duch.) to cope with drought stress. **Plant Cell, Tissue and Organ Culture (PCTOC)**, v. 132, n. 3, p.

511–523, 22 mar. 2018.

MPHANDE, W. et al. **The potential of antitranspirants in drought management of arable crops: A review** *Agricultural Water Management* Elsevier B.V., , 30 jun. 2020.

MTISI, M.; GWENZI, W. Evaluation of the phytotoxicity of coal ash on lettuce (*Lactuca sativa* L.) germination, growth and metal uptake. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 170, p. 750–762, 15 abr. 2019.

MULLER, L. C. et al. Functionalising lignin in crude glycerol to prepare polyols and polyurethane. **Polymers from Renewable Resources**, v. 10, n. 1–3, p. 3–18, 17 fev. 2019.

MULLIKEN, J. S.; RUSSAK, J. E.; RIGEL, D. S. **The Effect of Sunscreen on Melanoma Risk** *Dermatologic Clinics* Elsevier, , 1 jul. 2012.

MWALUPASO, G. E. et al. Recuperating dynamism in agriculture through adoption of sustainable agricultural technology - Implications for cleaner production. **Journal of Cleaner Production**, v. 232, p. 639–647, 20 set. 2019.

NARUSE, H. et al. Structure of Na₂SO₄ (I) at 693 K. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, v. 43, n. 2, p. 143–146, 1 abr. 1987.

NASCIMENTO, B. Z.; COSTA, A. P. O. Hidroxilação dos óleos de girassol, milho e crambe e caracterização química dos polióis vegetais obtidos. **Revista Materia**, v. 25, n. 3, p. 11, 2020.

NASSAR, M. M. Thermal studies on kraft black liquor. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Chemical Technology**, v. 34, n. 1, p. 21–24, 29 maio 2007.

NAUGHTON, F. C. Castor Oil. In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011. v. 3p. 20.

NISHIKAWA, D. D. O. **Desenvolvimento , avaliação da eficácia e estabilidade de formulações fotoprotetoras bioativas**, 2012.

NOGUEIRA, I. D. M. **Obtenção de nanolignina de resíduos fibrosos do dendê (elaeis guineensis): avaliação do potencial anti-UV**. Fortaleza: UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ CENTRO, set. 2016.

NOOR LIDA, H. M. D. et al. TAG composition and solid fat content of palm oil, sunflower oil, and palm kernel olein blends before and after chemical interesterification. **JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 11, p. 1137–1144, 2002.

O'FALLON, J. V. et al. A direct method for fatty acid methyl ester synthesis:

Application to wet meat tissues, oils, and feedstuffs. **Journal of Animal Science**, v. 85, n. 6, p. 1511–1521, 1 jun. 2007.

OLIVEIRA, M. et al. Adsorbents obtained from black liquor residues: synthesis, characterization, and evaluation in the removal of textile dyes. **Scientia Plena**, v. 16, n. 12, 18 jan. 2021.

OTROMKE, M.; WHITE, R. J.; SAUER, J. Hydrothermal base catalyzed depolymerization and conversion of technical lignin – An introductory review. **Carbon Resources Conversion**, v. 2, n. 1, p. 59–71, 1 abr. 2019.

PAGE, T.; AWARAU, W. Performance of agarwood (*Aquilaria crassna*) seedling transplants improved by shade and fertiliser. **Forest Ecology and Management**, v. 265, p. 258–269, 1 fev. 2012.

PAGLIARO, M. Properties, Applications, History, and Market. In: **Glycerol**. Amsterdam: Elsevier, 2017. p. 1–21.

PALACIOS, D. et al. Lipase-catalyzed glycerolysis of anchovy oil in a solvent-free system: Simultaneous optimization of monoacylglycerol synthesis and end-product oxidative stability. **Food Chemistry**, 2019.

PALLARDY, S. G. Transpiration and Plant Water Balance. In: **Physiology of Woody Plants**. 3. ed. Missouri: Elsevier, 2008. p. 325–366.

PASTORE, T. C. M. et al. Efeito do intemperismo artificial em quatro madeiras tropicais monitorado por espectroscopia de infravermelho (DRIFT). **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2071–2075, 2008.

PAVELKOVA, R. et al. Preparation and characterisation of organic UV filters based on combined PHB/liposomes with natural phenolic compounds. **Journal of Biotechnology: X**, v. 7, p. 100021, 1 out. 2020.

PENG, C. et al. Hydrothermal conversion of lignin and black liquor for phenolics with the aids of alkali and hydrogen donor. **Carbon Resources Conversion**, v. 2, n. 2, p. 141–150, 1 ago. 2019.

PEREIRA, I. et al. Optimization of linalool-loaded solid lipid nanoparticles using experimental factorial design and long-term stability studies with a new centrifugal sedimentation method. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 549, n. 1–2, p. 261–270, 5 out. 2018.

PICHLER, T.; MAITZ, S.; KIENBERGER, M. Influence of long-term heat treatment of kraft black liquor on lignin precipitation and material properties. **Holzforschung**, v. 74, n.

3, p. 286–292, 25 fev. 2020.

PLANTE, M. et al. Characterization of Castor Oil by HPLC and Charged Aerosol Detection. **Dionex Application Note**, p. 1–5, 2011.

POMPÊU, G. C. S. **Estudo do conteúdo calorífico de ligninas extraídas de diferentes fontes de biomassa vegetal**. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2019.

QI, C. et al. Structure and Characteristics of Lignin. In: HUANG, J.; FU, S.; GAN, L. (Eds.). **Lignin Chemistry and Applications**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Inc, 2019. p. 25–50.

QI, M.; LIU, Y.; LI, T. Nano-TiO₂ Improve the Photosynthesis of Tomato Leaves under Mild Heat Stress. **Biological Trace Element Research**, v. 156, n. 1–3, p. 323–328, 10 dez. 2013.

QIAN, Y. et al. Fabrication of uniform lignin colloidal spheres for developing natural broad-spectrum sunscreens with high sun protection factor. **Industrial Crops and Products**, 2017.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2013.

RAHMA, A. et al. Intermolecular Interactions and the Release Pattern of Electrospun Curcumin-Polyvinyl(pyrrolidone) Fiber. **Biological & Pharmaceutical Bulletin**, v. 39, n. 2, p. 163–173, 2016.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: Raw materials, production technologies and fuel properties. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 317–369, 2017.

RAMSEY, M. S. Rheology, Viscosity, and Fluid Types. In: **Practical Wellbore Hydraulics and Hole Cleaning**. Texas: Elsevier, 2019. p. 217–237.

RIALS, T. G.; GLASSER, W. G. Multiphase materials with lignin: 5. Effect of lignin structure on hydroxypropyl cellulose blend morphology. **Polymer**, v. 31, n. 7, p. 1333–1338, jul. 1990.

RIBEIRO, A. P. B. **Obtenção De Gorduras Zero Trans Por Interesterificação Química E Caracterização Para Aplicação Em Alimentos**. Campinas: UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE, 2009.

RIZZARDO, R. A. G. et al. Apis mellifera pollination improves agronomic productivity of anemophilous castor bean (*Ricinus communis*). **Anais da Academia Brasileira**

de Ciências, v. 84, n. 4, p. 1137–1145, 18 set. 2012.

RODRÍGUEZ, A. et al. Interesterification of tallow and sunflower oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 78, n. 4, p. 431–436, abr. 2001.

ROHMAN, A.; MAN, Y. B. C. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for analysis of extra virgin olive oil adulterated with palm oil. **Food Research International**, v. 43, n. 3, p. 886–892, 1 abr. 2010.

ROMAN, E. S. et al. **Como funcionam os herbicidas: Da biologia a aplicação**. 21. ed. Passo Fundo: Berthier, 2005.

ROMANHOLE, R. C. et al. Unplanned absorption of sunscreen ingredients: Impact of formulation and evaluation methods. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 591, p. 120013, 15 dez. 2020.

RUSSELL, J. B.; GUIMARÃES, D. Química Geral. **Química Geral**, v. I, p. 163–167, 1994.

SAATH, K. C. D. O.; FACHINELLO, A. L. Crescimento da demanda mundial de alimentos e restrições do fator terra no Brasil. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 56, n. 2, p. 195–212, jun. 2018.

SADEGHI-JORABCHI, H. et al. Determination of the Total Unsaturation in Oils and Margarines by Fourier Transform Raman Spectroscopy. **JAOCs**, v. 67, n. 8, p. 483–486, 1990.

SAKAKIBARA, A. A structural model of softwood lignin. **Wood Science and Technology**, v. 14, n. 2, p. 89–100, 1980.

SALEIRO, G. T. et al. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 56, n. 338, p. 162–167, 2010.

SAMBANDAN, D. R.; RATNER, D. Sunscreens: An overview and update. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 64, n. 4, p. 748–758, 1 abr. 2011.

SANTHOSH, G.; RAO, R. N. Effect of castor oil on mechanical and thermal behaviours of hybrid fibres reinforced epoxy based polymer composites. **Materials Today: Proceedings**, 15 mar. 2021.

SANTOS, I. D. **Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica, contração da madeira e nos rendimentos e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado**. Brasília: Universidade de Brasília, 2008.

SAYRE, R. M. et al. A COMPARISON OF IN VIVO AND IN VITRO TESTING OF SUNSCREENING FORMULAS. **Photochemistry and Photobiology**, v. 29, n. 3, p. 559–566, mar. 1979.

SCAN-N, 30:85. **Total , active and effective alkali**, 1985.

SCHMIDT, D. et al. Physiological response of cidró to different water replacement levels in two seasons of the year. **Horticultura Brasileira**, v. 35, n. 2, p. 203–209, abr. 2017.

SEDGHI, M.; HADI, M.; TOLUIE, S. G. Effect of Nano Zinc Oxide on the Germination Parameters of Soybean Seeds Under Drought Stress. **ser. Biology**, v. XVI, n. 2, p. 73–78, 2013.

SHEVCHENKO, L. L. INFRARED SPECTRA OF SALTS AND COM- PLEXES OF CARBOXYLIC ACIDS AND SOME OF THEIR DERIVATIVES. **Russian Chemical Reviews**, v. 32, n. 4, p. 201–207, 1963.

SHIRMOHAMMADLI, Y.; EFHAMISISI, D.; PIZZI, A. Tannins as a sustainable raw material for green chemistry: A review. **Industrial Crops and Products**, v. 126, p. 316–332, 15 dez. 2018.

SILVA, F. G. DA et al. Trocas gasosas e fluorescência da clorofila em plantas de berinjeleira sob lâminas de irrigação. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 10, p. 946–952, 2015.

SILVEIRA, K. C. DA. **Estudo de materiais poliméricos derivados de monoglicerídeos produzidos com biodiesel**. Porto Alegre: UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2012.

SIZOCHENKO, N. et al. Zeta potentials (ζ) of metal oxide nanoparticles: A meta-analysis of experimental data and a predictive neural networks modeling. **NanoImpact**, v. 22, p. 100317, 1 abr. 2021.

SOARES FILHO, R.; DA CUNHA, J. P. A. R. Agricultura de precisão: Particularidades de sua adoção no sudoeste de goiás - Brasil. **Engenharia Agrícola**, v. 35, n. 4, p. 689–698, 2015.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 10. ed. Flórida: LTC, 1934.

SONNTAG, N. O. V. Glycerolysis of Fats Status, Review and and Methyl Esters - Critique. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 59, n. 7, p. 795–802, 1983.

SOUTO, F.; CALADO, V.; JUNIOR, N. P. Fibras de carbono a partir de lignina: Uma revisão da literatura. **Revista Materia**, v. 20, n. 1, p. 100–114, 2015.

SOUZA, P. M. S. et al. Desenvolvimento de nanocápsulas de poli- ϵ -caprolactona

contendo o herbicida atrazina. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 132–137, 2012.

SRICHAROENCHAikul, V.; HICKS, A. L.; FREDERICK, W. J. Carbon and char residue yields from rapid pyrolysis of kraft black liquor. **Bioresource Technology**, 2001.

SURESH, S. et al. Thermal characteristics and state diagram of freeze-dried broccoli: Freezing curve, maximal-freeze-concentration condition, glass line and solids-melting. **Thermochimica Acta**, v. 655, p. 129–136, 10 set. 2017.

TAFOLLA-ARELLANO, J. C. et al. Composición, fisiología y biosíntesis de la cutícula en plantas. **Revista fitotecnia mexicana**, v. 36, n. 1, p. 3–12, 2013.

TAIZ, L. et al. **Fisiologia e desenvolvimento vegetal**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2017.

TALIK, P. et al. DSC study of hydration and water-holding behaviour of cultured in vitro mycelium and naturally grown fruiting bodies of freeze-dried *Boletus badius*, *Agaricus bisporus* and *Cantharellus cibarius*. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 143, n. 5, p. 3525–3532, 11 mar. 2021.

TEJADO, A. et al. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol–formaldehyde resin synthesis. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 8, p. 1655–1663, 1 maio 2007.

TIE, K. et al. Measurement of Bone Mineral Density in the Tunnel Regions for Anterior Cruciate Ligament Reconstruction by Dual-Energy X-Ray Absorptiometry, Computed Tomography Scan, and the Immersion Technique Based on Archimedes' Principle. **Arthroscopy: The Journal of Arthroscopic & Related Surgery**, v. 28, n. 10, p. 1464–1471, 1 out. 2012.

TONDI, G. Tannin-Based Copolymer Resins: Synthesis and Characterization by Solid State ¹³C NMR and FT-IR Spectroscopy. **Polymers**, v. 9, n. 12, p. 223, 13 jun. 2017.

TRAUTMANN, N. M.; KRASNY, M. E. Composting in the classroom - Scientific Inquiry for high school students. n. JUNE 2014, p. 126, 1997.

TRENTIN, R. et al. Transpiração e temperatura foliar da cana-de-açúcar sob diferentes valores de potencial matricial. **Engenharia Agrícola**, v. 31, n. 6, p. 1085–1095, dez. 2011.

TREVISAN, H. **Extração de lignina do capim elefante para produção de nanopartículas de lignina**. Campinas: UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, 2019.

TRIPATHI, D. K. et al. Silicon nanoparticles more effectively alleviated UV-B stress than silicon in wheat (*Triticum aestivum*) seedlings. **Plant Physiology and Biochemistry**,

2017.

TROVATI, G. et al. Characterization of polyurethane resins by FTIR, TGA, and XRD. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, n. 1, p. 263–268, 5 jan. 2010.

TROVATI, G. et al. Production and characterization of polyurethane castor oil (*Ricinus communis*) foam for nautical fender. **Polymer Testing**, v. 73, n. October 2018, p. 87–93, 2019.

TUCHINDA, C. et al. Novel Emerging Sunscreen Technologies. **Dermatologic Clinics**, v. 24, n. 1, p. 105–117, 1 jan. 2006.

UGARTONDO, V.; MITJANS, M.; VINARDELL, M. P. Comparative antioxidant and cytotoxic effects of lignins from different sources. **Bioresource Technology**, 2008.

USEPA. **Ecological effects test guidelines. OCSPP 850.4100: seedling emergence and seedling growth**. Washington, D.C.: United States Environmental Protection Agency, 2012.

VARGAS, L.; ROMAN, E. S. **Conceitos e aplicações dos adjuvantes**. 1. ed. Passo Fundo: EMBRAPA, 2006. v. 56

VEASEY, E. A. et al. Processos evolutivos e a origem das plantas cultivadas. **Ciencia Rural**, v. 41, n. 7, p. 1218–1228, 2011.

VIEIRA, B.; NADALETI, W. C.; SARTO, E. The effect of the addition of castor oil to residual soybean oil to obtain biodiesel in Brazil: Energy matrix diversification. **Renewable Energy**, v. 165, p. 657–667, 1 mar. 2021.

WAGNER, A. et al. Syringyl lignin production in conifers: Proof of concept in a Pine tracheary element system. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 112, n. 19, p. 6218–6223, 2015.

WILLIS, W. M.; LENCKI, R. W.; MARANGONI, A. G. Lipid modification strategies in the production of nutritionally functional fats and oils. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 38, n. 8, p. 639–674, 1998.

WU, W.-X. et al. Lipase-catalyzed synthesis of renewable acid-degradable poly(β -thioether ester) and poly(β -thioether ester-co-ricinoleic acid) copolymers derived from castor oil. **European Polymer Journal**, v. 121, p. 109315, 1 dez. 2019.

XIANG, J. et al. Estimation of film antitranspirant spray coverage on rapeseed (*Brassica napus* L.) leaves using titanium dioxide. **Crop Protection**, v. 142, p. 105531, 1 abr.

2021.

YEBOAH, A. et al. Castor oil (*Ricinus communis*): a review on the chemical composition and physicochemical properties. **Food Science and Technology**, v. 2061, 30 out.

2020.

YOTWADEE, H.; DUANGDUEN, A.; VIBOON, S. Lignin Isolation from Black Liquor for Wastewater Quality Improvement and Bio-material Recovery. **International Journal of Environmental Science and Development**, v. 11, n. 8, p. 365–371, 2020.

YOUNG, A. R. et al. **Environmental UV Photobiology**. New York: Springer US, 1993. v. 4

YUN, G.; LIHUA, Z. **Sunscreen cream for sunlight burns resistance of plants, its manufacturing method and its application**. China, 2013.

ZHANG, Y. et al. Waterborne polyurethanes from castor oil-based polyols for next generation of environmentally-friendly hair-styling agents. **Progress in Organic Coatings**, v. 142, p. 105588, 1 maio 2020.

ZHAOLIANG, L.; HUANG, W.; WANG, D. Functional agricultural monitoring data storage based on sustainable block chain technology. **Journal of Cleaner Production**, v. 281, p. 124078, 25 jan. 2021.

ZIELIŃSKA, A. et al. Anti-inflammatory and anti-cancer activity of citral: Optimization of citral-loaded solid lipid nanoparticles (SLN) using experimental factorial design and LUMiSizer®. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 553, n. 1–2, p. 428–440, 20 dez. 2018.