



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Instituto de Ciência e Tecnologia
Câmpus de Sorocaba

ANNA BRANELLEC

**Fracionamento Estratégico da Lignina - Encapsulamento Sustentável e Liberação
Controlada de Ácido Pelargônico**

Sorocaba/SP
2025

ANNA BRANELLEC

**Fracionamento Estratégico da Lignina - Encapsulamento Sustentável e Liberação
Controlada de Ácido Pelargônico**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Estadual Paulista (UNESP),
Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba,
como parte dos requisitos para obtenção do
grau de Bacharel(a) em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr Leonardo Fernandes
Fraceto

Coorientadora: Dra. Jessica S. Rodrigues

Sorocaba/SP

2025

B821f Branellec, Anna

Fracionamento estratégico da lignina : encapsulamento sustentável e liberação controlada de ácido pelargônico / Anna Branellec. -- Sorocaba, 2025

34 p. : il., tabs.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia Ambiental) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba

Orientador: Leonardo Fernandes Fraceto

Coorientadora: Jessica Souza Rodrigues

1. Engenharia sustentável. 2. Lignina. 3. Microencapsulação. I. Título.

Branellec, Anna

**Fracionamento Estratégico da Lignina - Encapsulamento Sustentável e Liberação
Controlada de Ácido Pelargônico**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba, Universidade Estadual Paulista (UNESP), como parte dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel(a) em Engenharia Ambiental.

Data da defesa: 29/05/2025

Trabalho aprovado por meio de parecer, a ser referendado na próxima reunião do Conselho de Curso em 02/07/25.

A todos aqueles que me apoiaram durante a realização deste trabalho

RESUMO

Este trabalho apresentou o desenvolvimento de formulações à base de lignina kraft (KL) fracionada com potencial para liberação controlada de ácido pelargônico (PA), um herbicida natural de rápida ação e baixa toxicidade. A KL foi submetida a um fracionamento sequencial com ácido acético, originando frações com diferentes características químicas: KL30, KL40 e KL50. As formulações contendo PA foram preparadas por precipitação em antissolvente e caracterizadas por técnicas como Dispersão Dinâmica de Luz (DLS), Rastreamento de Nanopartículas (NTA), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC). A presença do PA foi sugerida por alterações nas bandas espectrais do FTIR, indicando interações moleculares entre o ativo e a matriz lignina. As formulações também foram avaliadas quanto à estabilidade térmica, coloidal e à exposição à radiação UV-C. Os resultados demonstraram que as propriedades estruturais das diferentes frações influenciaram diretamente o comportamento das nanopartículas. O estudo evidenciou o potencial do fracionamento ácido da lignina como estratégia verde para a produção de sistemas coloidais com propriedades ajustáveis e aplicação futura em tecnologias agrícolas sustentáveis.

Palavras-chave: lignina kraft (KL); ácido pelargônico (PA); formulações coloidais; FTIR; fracionamento ácido.

ABSTRACT

This study presented the development of colloidal formulations based on fractionated kraft lignin (KL) with potential for the controlled release of pelargonic acid (PA), a fast-acting natural herbicide with low toxicity. KL was sequentially fractionated using aqueous acetic acid solutions, resulting in chemically distinct fractions: KL30, KL40, and KL50. Formulations containing PA were prepared via antisolvent precipitation and characterized using techniques such as Dynamic Light Scattering (DLS), Nanoparticle Tracking Analysis (NTA), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The presence of PA was inferred from specific spectral changes in the FTIR, suggesting molecular interactions with the lignin matrix. The formulations were also evaluated for thermal, colloidal, and photostability under UV-C exposure. Results indicated that the structural properties of each lignin fraction directly influenced the behavior of the colloidal systems. This study demonstrated the potential of acid fractionation of lignin as a green strategy for designing tunable colloidal systems with future applications in sustainable agricultural technologies.

Keywords: kraft lignin (KL); pelargonic acid (PA); colloidal formulations; FTIR; acid fractionation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1.** Espectros de FTIR da amostra KL (preto), KL30 (azul), KL40 (verde) e KL50 (rosa) com 0,5% (A) e 1% de PA (B)..... 21
- Figura 2.** Análises termogravimétrica (TGA), derivada termogravimétrica (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) de nanopartículas de lignina encapsulando ácido pelargônico (PA) em concentrações de 0,5% e 1%. (A–D) Perfis de TGA e DTG de formulações baseadas em lignina kraft não fracionada e ligninas fracionadas (KL30, KL40, KL50); (E–F) Termogramas de DSC mostrando as regiões de transição vítrea..... 25
- Figura 3.** Estabilidade das nanopartículas de lignina (LNPs) sob exposição à radiação UV-C. (A–B) Variação no diâmetro hidrodinâmico; (C–D) Índice de polidispersividade (PDI); (E–F) Potencial zeta das LNPs preparadas com lignina não fracionada (KL) e fracionada (KL30, KL40, KL50), carregadas com 0,5% e 1% de ácido pelargônico. As medições foram realizadas após 0, 15, 30, 60, 90, 120 e 240 minutos de exposição à radiação UV-C..... 27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais propriedades físico-químicas das frações de lignina utilizadas na preparação das LNP.....	19
Tabela 2. Dados de diâmetro hidrodinâmico (nm), potencial zeta (mV) e PDI obtidos por DLS. Diâmetro hidrodinâmico (nm) e concentração (partículas/mL) obtidos por NTA. Para as amostras: KL, KL30, KL40, KL50 com 5 e 10 mg/mL de PA.....	22
Tabela 3. Resultados da análise termogravimétrica.....	23

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Alif-OH	Hidroxilas alifáticas
DLS	Espalhamento de Luz Dinâmica (<i>Dynamic Light Scattering</i>)
DMEM	Meio de cultura Dulbecco's Modified Eagle Medium
DPPH	2,2-difenil-1-picril-hidrazil (radical livre usado para medir atividade antioxidante)
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
DTG	Derivada Termogravimétrica (<i>Derivative Thermogravimetry</i>)
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (<i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>)
GAE	Equivalente de Ácido Gálico (<i>Gallic Acid Equivalent</i>)
KL	Lignina Kraft
KL30	Fração da lignina kraft obtida com solução de ácido acético a 30%
KL40	Fração da lignina kraft obtida com solução de ácido acético a 40%
KL50	Fração da lignina kraft obtida com solução de ácido acético a 50%
LNP	Nanopartículas de lignina
MTT	Brometo de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazólio
NTA	Análise por Rastreamento de Nanopartículas (<i>Nanoparticle Tracking Analysis</i>)
PA	Ácido pelargônico
PBS	Solução Tampão Fosfato Salina (<i>Phosphate Buffered Saline</i>)
Ph-OH	Hidroxilas fenólicas
PDI	Índice de Polidispersividade (<i>Polydispersity Index</i>)
R900°C	Resíduo carbonáceo a 900 °C
ROS	Espécies Reativas de Oxigênio (<i>Reactive Oxygen Species</i>)
T5%	Temperatura inicial de degradação (com 5% de perda de massa)
Tg	Temperatura de transição vítrea (<i>Glass Transition Temperature</i>)

TGA	Análise Termogravimétrica (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)
Tmax	Temperatura da taxa máxima de degradação
TPC	Teor Fenólico Total (<i>Total Phenolic Content</i>)
UV-C	Radiação Ultravioleta tipo C

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJECTIVOS	15
3 MATERIAIS E MÉTODOS	16
3.1 Materiais	16
3.2 Fracionamento sequencial da lignina kraft em meio ácido	16
3.3 Síntese de nanopartículas de lignina encapsulando ácido pelargônico	16
3.4 Caracterização estrutural das nanopartículas de lignina (LNP)	17
3.4.1. <i>Espalhamento de Luz Dinâmica (DLS)</i>	<i>17</i>
3.4.2. <i>Análise por Rastreamento de Nanopartículas (NTA)</i>	<i>17</i>
3.4.3. <i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	<i>17</i>
3.4.5. <i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	<i>17</i>
3.4.6. <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	<i>17</i>
3.5 Estudo de estabilidade: acelerado e exposição a luz UV-C.....	18
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	19
4.1 Propriedades-chave das frações de lignina e nanopartículas sem carga	19
4.2 Nanopartículas de Lignina com Ácido Pelargônico Encapsulado	20
4.2.1 <i>Estudos de estabilidade: Envelhecimento acelerado e exposição à radiação UV-C</i>	<i>26</i>
5. CONCLUSÃO	30
REFERÊNCIAS	31

1. INTRODUÇÃO

A interferência das plantas daninhas continua sendo um dos principais obstáculos para alcançar uma agricultura sustentável e produtiva. As espécies daninhas competem diretamente com as culturas por recursos vitais como luz, água, nutrientes e espaço, resultando na redução do desenvolvimento das culturas e em perdas substanciais de produtividade. Estimativas globais recentes sugerem que pragas – incluindo plantas daninhas – podem reduzir a produtividade agrícola entre 20% e 40% anualmente (Gula, 2023). Em casos específicos, como o cultivo da batata, a interferência das daninhas por si só pode resultar em perdas de rendimento de até 61% se não forem devidamente manejadas (Ganie *et al.*, 2023).

Embora os herbicidas sintéticos tenham contribuído significativamente para o controle de plantas daninhas, o seu uso contínuo e excessivo tem levado a sérias consequências ambientais e agronômicas. A evolução da resistência a herbicidas é uma das questões mais urgentes, com mais de 500 casos confirmados de resistência em mais de 260 espécies daninhas em todo o mundo (Heap, 2024). Além disso, práticas inadequadas de aplicação, toxicidade para organismos não alvo e persistência no ambiente têm gerado preocupações quanto à sustentabilidade e segurança das práticas atuais de manejo de plantas daninhas.

O ácido pelargônico (PA; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$), também conhecido como ácido nonanoico, é um ácido graxo de ocorrência natural presente em diversas fontes vegetais, como frutas e hortaliças. Atuando como herbicida de contato pós-emergente, o PA compromete a integridade da membrana celular, levando à rápida dessecação dos tecidos vegetais. É de ação rápida, eficaz contra um amplo espectro de espécies daninhas e se degrada rapidamente no ambiente – geralmente em até 48 horas – minimizando seu impacto ecológico (Sang *et al.*, 2022). Devido à sua baixa toxicidade para organismos não alvo e à sua origem natural, o PA representa uma alternativa promissora aos herbicidas sintéticos, especialmente para sistemas agrícolas integrados e orgânicos.

No entanto, a alta volatilidade do PA e sua sensibilidade às condições ambientais, incluindo exposição aos raios UV e variações de temperatura, limitam seu desempenho em campo e exigem aplicações repetidas. A encapsulação do PA em carreadores biocompatíveis tem sido proposta como estratégia para aumentar sua estabilidade e permitir uma liberação controlada, melhorando assim sua eficácia e reduzindo o impacto ambiental.

Dentre os polímeros naturais, a lignina se destaca como um biopolímero abundante, biodegradável e renovável, com potencial para aplicações agrícolas. Subproduto do processo de polpação kraft, a lignina apresenta estruturas aromáticas capazes de absorver radiação UV,

além de grupos funcionais que favorecem a autoagregação em nanopartículas. As nanopartículas à base de lignina (LNPs) têm demonstrado potencial na encapsulação e liberação de agroquímicos, contribuindo para o aumento da performance e redução da toxicidade (Nasir et al., 2022). Apesar disso, a maioria das abordagens utiliza lignina não fracionada ou quimicamente indefinida, resultando em propriedades variáveis das nanopartículas e controle limitado sobre a cinética de liberação.

Para superar essas limitações, este estudo propõe uma nova estratégia de fracionamento da lignina kraft utilizando soluções de ácido acético em concentrações controladas (30%, 40% e 50%), seguindo um processo verde patenteado (Rodrigues et al., 2025). As frações resultantes (KL30, KL40, KL50) foram utilizadas para produzir nanopartículas via precipitação por antissolvente, encapsulando o ácido pelargônico em um sistema de liberação de base biológica. Essas nanopartículas foram amplamente caracterizadas quanto à morfologia, eficiência de encapsulamento, estabilidade e perfil de liberação. Além disso, sua performance sob exposição à radiação UV-C e em ensaios de controle de plantas daninhas pós-emergência foi avaliada. A abordagem proposta integra a valorização da lignina e a nanotecnologia para desenvolver uma plataforma escalável e sustentável de liberação de agroquímicos, contribuindo para um manejo de plantas daninhas mais eficiente e ambientalmente responsável.

2. OBJECTIVOS

Este trabalho parte da premissa de que o aproveitamento da lignina — um subproduto abundante da indústria de celulose — pode ser uma alternativa estratégica para o desenvolvimento de tecnologias agrícolas mais sustentáveis. Assim, o objetivo central é explorar o potencial da lignina kraft fracionada como matriz para a criação de nanopartículas capazes de encapsular o ácido pelargônico, promovendo sua liberação gradual e protegida em condições de campo.

Para isso, pretende-se:

Obter frações distintas de lignina kraft por meio de um fracionamento sequencial com ácido acético, com o intuito de modular suas propriedades químicas e estruturais.

Utilizar essas frações como base para a síntese de nanopartículas, aplicando o método de precipitação por antissolvente.

Incorporar o ácido pelargônico em diferentes proporções e analisar sua interação com a matriz lignínica.

Caracterizar detalhadamente as nanopartículas geradas, avaliando desde sua estabilidade térmica e coloidal até sua resposta à radiação UV-C.

Refletir sobre como a estrutura da lignina influencia o desempenho do sistema de liberação, contribuindo para novas possibilidades de aplicação no controle de plantas daninhas com menor impacto ambiental.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

A lignina foi obtida por precipitação do licor negro proveniente do processo industrial de polpação kraft da madeira de *Eucalyptus urograndis*. Ácido acético (Synth), álcool etílico (Dinâmica), ácido pelargônico (Sigma-Aldrich), hidróxido de sódio (NaOH, Dinâmica) e ácido clorídrico (HCl, Anidrol) foram utilizados nos processos de síntese e caracterização.

3.2 Fracionamento sequencial da lignina kraft em meio ácido

O fracionamento seguiu os padrões da patente BR 10 2024 020181 7 (Rodrigues *et al.*, 2025). Neste processo, 10 g de lignina kraft (KL) foram adicionados a 100 mL de solução de HOAc (10% v/v, com 10 mL de HOAc e 90 mL de água deionizada) e agitados vigorosamente por 20 minutos à temperatura ambiente (~25°C). A lignina insolúvel foi separada por filtração a vácuo, seca a 40°C por 24 horas e, em seguida, fracionada. Foram utilizadas concentrações de HOAc de 30%, 40% e 50%. Aproximadamente 300 mL de água destilada foram adicionados ao filtrado para precipitar a fração solúvel, e cada fração solúvel de lignina foi denominada KL30, KL40 e KL50, de acordo com a concentração de HOAc.

3.3 Síntese de nanopartículas de lignina encapsulando ácido pelargônico

As nanopartículas de lignina (LNP) foram sintetizadas pelo método de precipitação por antissolvente descrito por Morsali et al. KL seca (0,5 g) foi dissolvida em uma solução contendo 30 g de álcool etílico e 10 g de água deionizada, com pH ajustado para 7 (NaOH 1 M). O ácido pelargônico, nas concentrações de 0,5% e 1% em relação ao volume final (5 e 10 mg/mL, respectivamente), foi então adicionado à solução para encapsulamento. A mistura foi agitada por 3 horas à temperatura ambiente. Em seguida, a solução foi filtrada através de uma membrana de 0,45 µm (Millipore) para remoção de sólidos não dissolvidos. Para formar a dispersão coloidal, foram adicionados 120 g de água deionizada, e o álcool etílico foi removido utilizando um evaporador rotativo a 40°C sob pressão reduzida. Este processo foi repetido para as frações KL30, KL40 e KL50, com as nanopartículas sendo nomeadas como KL_0.5%PA, KL_1%PA, KL30_0.5%PA, KL30_1%PA, KL40_0.5%PA, KL40_1%PA, KL50_0.5%PA e KL50_1%PA, de acordo com a fração.

3.4 Caracterização estrutural das nanopartículas de lignina (LNP)

3.4.1. Espalhamento de Luz Dinâmica (DLS)

O DLS foi utilizado para avaliar o tamanho, o índice de polidispersidade (PDI) e o potencial zeta das amostras de LNP. As emulsões coloidais foram diluídas em água deionizada na proporção 1:1000 (v/v), e as medições foram realizadas com um Zetasizer Ultra da Malvern Panalytical.

3.4.2. Análise por Rastreamento de Nanopartículas (NTA)

O NTA foi utilizado para determinar a concentração e distribuição de tamanho das nanopartículas. Um equipamento NanoSight LM 10 (laser verde, 532 nm), equipado com câmera sCMOS e software NanoSight (versão 3.1), foi utilizado para analisar suspensões de nanopartículas diluídas em água deionizada. Foram realizadas cinco gravações de vídeo de 90 segundos, cada uma com reposicionamento do conteúdo da célula, totalizando 1 mL da amostra diluída. Isso permitiu o rastreamento do movimento das nanopartículas para cálculo da concentração e distribuição de tamanho.

3.4.3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A composição dos filmes foi analisada por FTIR com acessório ATR (Reflexão Total Atenuada), utilizando um espectrômetro Nicolet Summit IR 200. As medições foram realizadas em modo de transmissão com 126 varreduras, resolução nominal de $4,0\text{ cm}^{-1}$ e faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.4.5. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise de TGA foi realizada utilizando um Perkin Elmer Pyris1 TGA com taxa de aquecimento constante de 20 °C/min até 900 °C , em atmosfera inerte de nitrogênio (fluxo de 20 mL/min).

3.4.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As medições térmicas foram realizadas com um TA Instruments Q10 DSC, equipado com sistema de resfriamento RCS 40. As amostras foram inicialmente aquecidas até 100 °C por 5 minutos para eliminar o histórico térmico, resfriadas até -10 °C e, em seguida, aquecidas novamente até 350 °C a 20 °C/min . Todas as medições foram realizadas sob fluxo de nitrogênio.

a 250 mL/min, com massas amostrais entre 4-7 mg. Os eventos foram analisados durante a segunda curva de aquecimento utilizando o software TRIOS®.

3.5 Estudo de estabilidade: acelerado e exposição a luz UV-C

Os testes de estabilidade acelerada foram realizados sob as seguintes condições: i) durante a noite a 4°C, ii) por 8 semanas a 40°C e iii) por 2 semanas a 54°C. As medições incluíram tamanho, índice de polidispersidade (PDI) e potencial zeta, realizadas por DLS. A capacidade fotoprotetora das LNP foi avaliada utilizando uma formulação diluída simulando as condições de aplicação em campo. Para isso, 0,5 mL da suspensão de LNP foi diluído em 40 mL de água deionizada para preparação da solução de teste. A dispersão foi então exposta à radiação UV-C em uma câmara de radiação controlada. A região C do espectro UV, que abrange o intervalo de 100 a 280 nm, foi escolhida neste estudo por ser a mais energética, o que permite acelerar o envelhecimento das amostras em um período mais curto. O ensaio de envelhecimento acelerado foi realizado em uma câmara de fotodegradação construída em laboratório, equipada com lâmpadas fluorescentes germicidas UV-C de 15 W de potência, com emissão máxima em um comprimento de onda de 254 nm, energia incidente de $610 \pm 10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ e distância de 0,2 m entre as lâmpadas e a amostra. A fonte UV-C foi posicionada a 20 cm acima das amostras, e alíquotas foram coletadas em tempos pré-determinados (0, 15, 30, 60, 90, 120 e 240 minutos) para avaliar a fotoestabilidade das nanopartículas. As alterações no diâmetro hidrodinâmico e na polidispersidade foram analisadas por DLS antes e após a exposição à UV-C.

3.6 Análise estatística dos dados

A análise estatística foi realizada sobre os dados numéricos para comparar os conjuntos de resultados e identificar diferenças significativas entre as populações estudadas. O teste ANOVA de uma via foi utilizado para comparar as médias de múltiplas populações independentes. O valor de p foi utilizado para determinar a significância estatística, com nível de significância estabelecido em 5% ($p < 0,05$). Para valores de p inferiores a 0,05, foi realizado um teste t para avaliar diferenças significativas entre pares de amostras.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Propriedades-chave das frações de lignina e nanopartículas sem carga

As propriedades físico-químicas das frações de lignina utilizadas neste estudo foram previamente caracterizadas e discutidas pelo nosso grupo de pesquisa (Rodrigues et al., 2025). Nesse trabalho, a KL foi fracionada sequencialmente utilizando soluções aquosas de ácido acético (HOAc) em concentrações crescentes (30%, 40% e 50%), resultando em frações quimicamente distintas com diferentes distribuições de massa molar, perfis de grupos hidroxila, capacidade antioxidante e comportamento térmico.

A fração KL30 apresentou o maior teor de grupos hidroxila fenólicos (Ph-OH) ($3,47 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) e a maior atividade antioxidante (redução de 76% do DPPH), conforme mostrado na Tabela 1. Essas características estão intimamente associadas a uma maior capacidade de eliminação de radicais livres e absorção de radiação UV, aspectos relevantes para a estabilização de sistemas coloidais e proteção de compostos encapsulados. Em contraste, a KL50, apesar de apresentar a maior massa molar ($1897 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), continha uma proporção maior de grupos hidroxila alifáticos (Alif-OH) ($1,49 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) e demonstrou melhor estabilidade térmica, provavelmente devido à maior compacidade estrutural e menor suscetibilidade à oxidação. A fração KL40 apresentou propriedades intermediárias tanto em funcionalidade química quanto em perfil térmico.

Tabela 1. Principais propriedades físico-químicas das frações de lignina utilizadas na preparação das LNP

Fração	Mw ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ^a	Ph-OH ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) ^b	Aliph-OH ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) ^c	TPC ($\mu\text{g} \cdot \text{GAE} \cdot \text{mg}^{-1}$) ^d	R _{900°C} (%) ^e	Atividade antioxidante (DPPH %) ^f	Tg (°C) ^g
KL	2653	3.25	1.55	46.65	35	67.98	128
KL30	1151	3.47	1.35	65.52	33	76.32	130
KL40	1446	2.81	1.46	53.60	34	62.72	140
KL50	1897	2.50	1.49	46.99	37	63.60	150

^aM_w, massa molar média em peso; ^bPh-OH, teor total de hidroxilas fenólicas; ^cAlif-OH, hidroxilas alifáticas; ^dTPC, teor fenólico total; GAE = equivalente de ácido gálico. ^eR_{900°C}, resíduo carbonáceo ao final do processo de degradação; ^fDPPH, método do radical 1,1-difenil-2-picrilhidrazil; ^gTg, temperatura de transição vítrea.

Notavelmente, essas diferenças também afetaram a temperatura de transição vítrea (T_g), que marca a transição de um estado amorfo rígido para um mais flexível. Um valor mais alto de T_g , como o observado para a KL50 (150 °C), sugere uma rede polimérica mais restrita - tipicamente associada a maior massa molar e empacotamento mais denso das cadeias. Valores mais baixos de T_g , como os observados para a KL não fracionada, refletem maior mobilidade das cadeias e menor resistência térmica.

Essas características estruturais foram essenciais para compreender o comportamento das LNPs desenvolvidas neste trabalho, influenciando seu tamanho, potencial zeta, polidispersidade e estabilidade geral durante a encapsulação do PA. A Tabela 1 resume os principais parâmetros de cada fração de lignina que deram suporte à interpretação do comportamento físico-químico das LNPs carregadas com PA ao longo deste estudo.

4.2 Nanopartículas de Lignina com Ácido Pelargônico Encapsulado

4.2.1 Análise Estrutural e Funcional

A caracterização estrutural e coloidal das LNPs contendo PA revelou fortes correlações entre as propriedades das frações de lignina e a formação, dispersão e interação das nanopartículas com a molécula encapsulada.

A análise por FTIR (Figura 2) forneceu evidências indiretas, mas consistentes, da incorporação bem-sucedida do PA nas LNPs. Todas as amostras apresentaram bandas características da lignina — estiramento amplo de O–H ($\sim 3400\text{ cm}^{-1}$), estiramento C=C aromático ($\sim 1590\text{--}1510\text{ cm}^{-1}$), e vibrações C–O nas unidades siringila/guaiacólica ($\sim 1200\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$). Com a adição do PA, novas bandas surgiram ou se tornaram mais intensas, particularmente os estiramentos C–H alifáticos em ~ 2922 e 2841 cm^{-1} , e o aparecimento de um ombro próximo a 1711 cm^{-1} atribuído ao C=O carboxílico do PA. Essa banda de carbonila foi mais proeminente nas amostras KL40_1PA e KL50_1PA (Figura 2B), sugerindo maior carga de PA ou menor interação entre o PA e a matriz. Em contraste, os espectros baseados na KL30 apresentaram sinais de C=O atenuados ou alargados, provavelmente devido à formação de ligações de hidrogênio entre o PA e os grupos hidroxila fenólicos — condizente com o maior teor fenólico e capacidade antioxidante da KL30 (Rodrigues et al., 2025). Embora o FTIR isoladamente não permita distinguir encapsulamento verdadeiro de adsorção superficial, esses deslocamentos espectrais sustentam a presença e interação molecular do PA com a lignina.

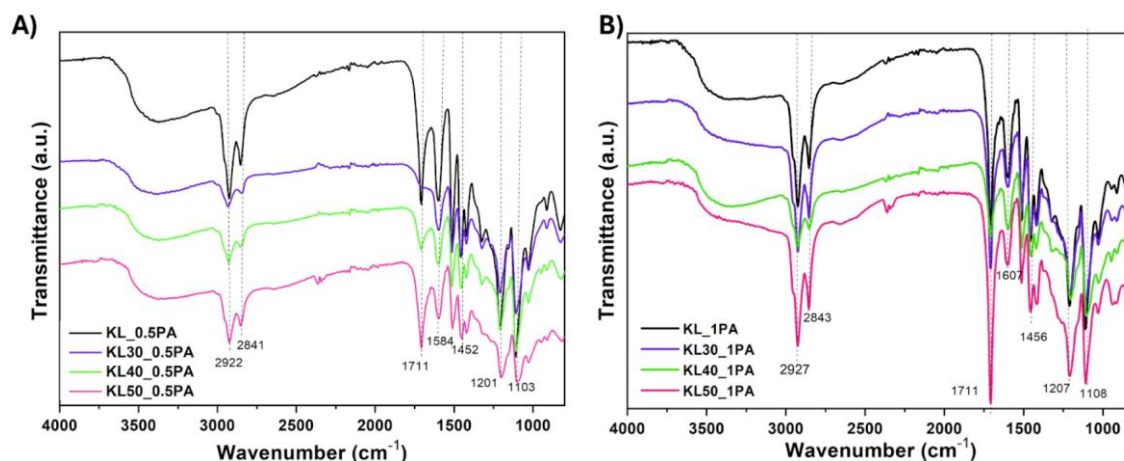


Figura 1. Espectros de FTIR da amostra KL (preto), KL30 (azul), KL40 (verde) e KL50 (rosa) com 0,5% (A) e 1% de PA (B).

As medições por DLS confirmaram a formação de sistemas coloidais estáveis (Tabela 2). Com 0,5% de PA, KL30_0.5PA e KL50_0.5PA apresentaram diâmetros hidrodinâmicos menores (238 e 250 nm, respectivamente) e baixos valores de PDI ($\leq 0,105$ e $0,067$), indicando a formação de sistemas monodispersos. KL40_0.5PA gerou partículas ligeiramente maiores (335 nm) com PDI moderado ($0,179$), mas com o potencial zeta mais negativo ($-57,6$ mV), refletindo forte estabilização eletrostática. Esse comportamento está de acordo com o perfil estrutural do KL40, que combina massa molar moderada e grupos com atividade superficial.

Com 1% de PA, todas as formulações apresentaram aumento no tamanho das partículas e no PDI, especialmente KL40_1PA (379 nm, PDI $0,205$), sugerindo menor controle sobre a formação das nanopartículas devido à saturação da matriz ou menor coesão intermolecular em maiores concentrações. Os potenciais zeta permaneceram negativos em todas as amostras (-45 a -50 mV), indicando que a repulsão coloidal foi mantida, mesmo com o aumento da heterogeneidade.

Tabela 2. Dados de diâmetro hidrodinâmico (nm), potencial zeta (mV) e PDI obtidos por DLS. Diâmetro hidrodinâmico (nm) e concentração (partículas/mL) obtidos por NTA. Para as amostras: KL, KL30, KL40, KL50 com 5 e 10 mg/mL de PA.

	DLS			NTA	
	Diâmetro hidrodinâmico (nm)	PDI*	Potencial zeta (mV)	Diâmetro hidrodinâmico (nm)	Concentração (Partículas/mL)
KL_0.5PA	270 ± 2	0.163 ± 0.01	-46.2 ± 0.7	215 ± 8	8.0 × 10 ¹² ± 3.5 × 10 ¹¹
KL_1PA	279 ± 7	0.358 ± 0.10	-46.7 ± 1.7	240 ± 10	1.1 × 10 ⁸ ± 1.5 × 10 ⁷
KL30_0.5PA	238 ± 4	0.105 ± 0.03	-45.5 ± 0.7	190 ± 6	1.1 × 10 ¹³ ± 4.0 × 10 ¹¹
KL30_1PA	329 ± 3	0.201 ± 0.02	-50.4 ± 0.8	260 ± 12	6.0 × 10 ⁷ ± 8.0 × 10 ⁶
KL40_0.5PA	335 ± 2	0.179 ± 0.01	-57.6 ± 2.1	173.6 ± 13	7. × 10 ¹² ± 3.4 × 10 ¹¹
KL40_1PA	379 ± 5	0.205 ± 0.01	-49.5 ± 0.4	227.5 ± 19.4	1.2 × 10 ⁸ ± 1.2 × 10 ⁷
KL50_0.5PA	250 ± 4	0.067 ± 0.01	-46.6 ± 0.5	226.5 ± 5.1	7.5 × 10 ¹² ± 3.30 × 10 ¹¹
KL50_1PA	313 ± 6	0.230 ± 0.01	-46.8 ± 0.82	240 ± 10	6.5 × 10 ⁷ ± 6.5 × 10 ⁶

*Índice de polidispersividade

A análise por NTA corroborou os resultados obtidos por DLS (Tabela 2). Com 0,5% de PA, as amostras KL30_0.5PA e KL50_0.5PA apresentaram altas concentrações de partículas (~10¹³–10¹² partículas/mL), refletindo formação e estabilização eficientes das nanopartículas. A amostra KL40_0.5PA também mostrou alta concentração, em concordância com seu forte potencial zeta. Com 1% de PA, as concentrações diminuíram de forma acentuada (10⁷–10⁸ partículas/mL), especialmente para KL40_1PA e KL50_1PA, provavelmente devido à agregação ou à redução da eficiência de encapsulamento em maiores teores de PA. Esses achados coincidem com o aumento de tamanho e PDI observado por DLS, bem como com os sinais mais intensos de C=O no FTIR, indicando que a PA está presente, mas possivelmente menos integrada à matriz.

De modo geral, esses resultados mostram que a composição da fração de lignina impacta diretamente a formação das nanopartículas e a interação com a PA. KL30 favorece interações fortes entre lignina e PA por meio de ligações de hidrogênio, resultando em dispersões uniformes. KL50 favorece o encapsulamento hidrofóbico e altas concentrações de partículas, enquanto KL40 proporciona forte estabilização eletrostática, mas apresenta maior sensibilidade ao aumento da carga de PA. Os dados combinados de FTIR, DLS e NTA confirmam que,

embora todos os sistemas encapsulem PA, seu comportamento estrutural e desempenho coloidal dependem da fração de lignina utilizada.

Análise Térmica

A Análise Termogravimétrica (TGA) e a derivada de primeira ordem (DTG) estão representadas nas Figuras 2A–D. A Tabela 3 apresenta os resultados da análise termogravimétrica determinados pelas curvas de TG e DTG. Os parâmetros analisados incluíram: T5% (temperatura inicial de degradação com perda de 5% de massa); Tmax (temperatura da taxa máxima de perda de massa); Δm (percentual de perda de massa até o Tmax), e R900°C (resíduo carbonáceo remanescente a 900 °C).

Tabela 3. Resultados da análise termogravimétrica.

Samples	T5% (°C) ^a	T _{max} (°C) ^b	Δm (%) ^c	R _{900°C} (%) ^d
KL_0.5PA	141	363	38	33
KL_1PA	140	157	11	32
KL30_0.5PA	109	349	25	28
KL30_1PA	144	179	15	29
KL40_0.5PA	150	350	29	35
KL40_1PA	145	270	33	30
KL50_0.5PA	144	347	30	30
KL50_1PA	145	168	11	32

^aTemperatura inicial de degradação. ^bTemperatura da taxa máxima de degradação. ^cTaxa de perda de massa até o Tmax. ^dQuantidade de resíduo carbonáceo ao final do processo de degradação.

As nanopartículas preparadas com lignina kraft não fracionada (KL_1PA) apresentaram o menor valor de Tmax (157 °C), indicando degradação precoce e baixa proteção térmica do composto ativo. Embora a amostra KL_0.5PA tenha exibido um Tmax muito mais alto (363 °C), também apresentou a maior perda de massa ($\Delta m = 38\%$), refletindo uma eficiência de encapsulamento limitada e maior volatilização. Esses resultados sugerem que a lignina kraft bruta carece de uniformidade estrutural e definição química, comprometendo seu desempenho como barreira térmica.

Em contraste, as nanopartículas de lignina fracionada demonstraram melhorias significativas na estabilidade térmica. A amostra KL40_1PA destacou-se com T5% de 145 °C e um Tmax significativamente maior (270 °C), além de maior rendimento de carbono residual (R900°C = 30%). Essas melhorias estão de acordo com o perfil físicoquímico da fração KL40, que, conforme demonstrado em nosso trabalho anterior (Rodrigues et al., 2024), apresenta massa molar intermediária, maior proporção de grupos hidroxila alifáticos e menor

contaminação por carboidratos — características estruturais que favorecem um comportamento térmico aprimorado devido ao empacotamento mais flexível das cadeias e melhor interação com compostos hidrofóbicos.

As formulações baseadas em KL50 também demonstraram benefícios na estabilidade térmica, especialmente a 0,5% de PA. No entanto, KL50_1PA apresentou menor Δm (11%) e T_{max} inferior em comparação com KL40_1PA, provavelmente influenciados pelo alto teor de hidroxilas alifáticas e maior solubilidade, o que pode ter resultado em uma matriz nanoparticulada mais aberta e menos reticulada. Por outro lado, as frações KL30, que exibiram o maior teor de hidroxilas fenólicas e menor massa molar relativa, resultaram em formulações mais termicamente lábeis, com menores valores de T_{max} e $R_{900^{\circ}C}$. A alta reatividade e menor resistência térmica de frações de lignina ricas em fenóis e de baixa massa molar também foram relatadas por Sipponen *et al.* (2019), que demonstraram que essas frações tendem a se degradar mais precocemente sob estresse térmico devido à menor ligação entre unidades estruturais e maior conteúdo de grupos terminais reativos.

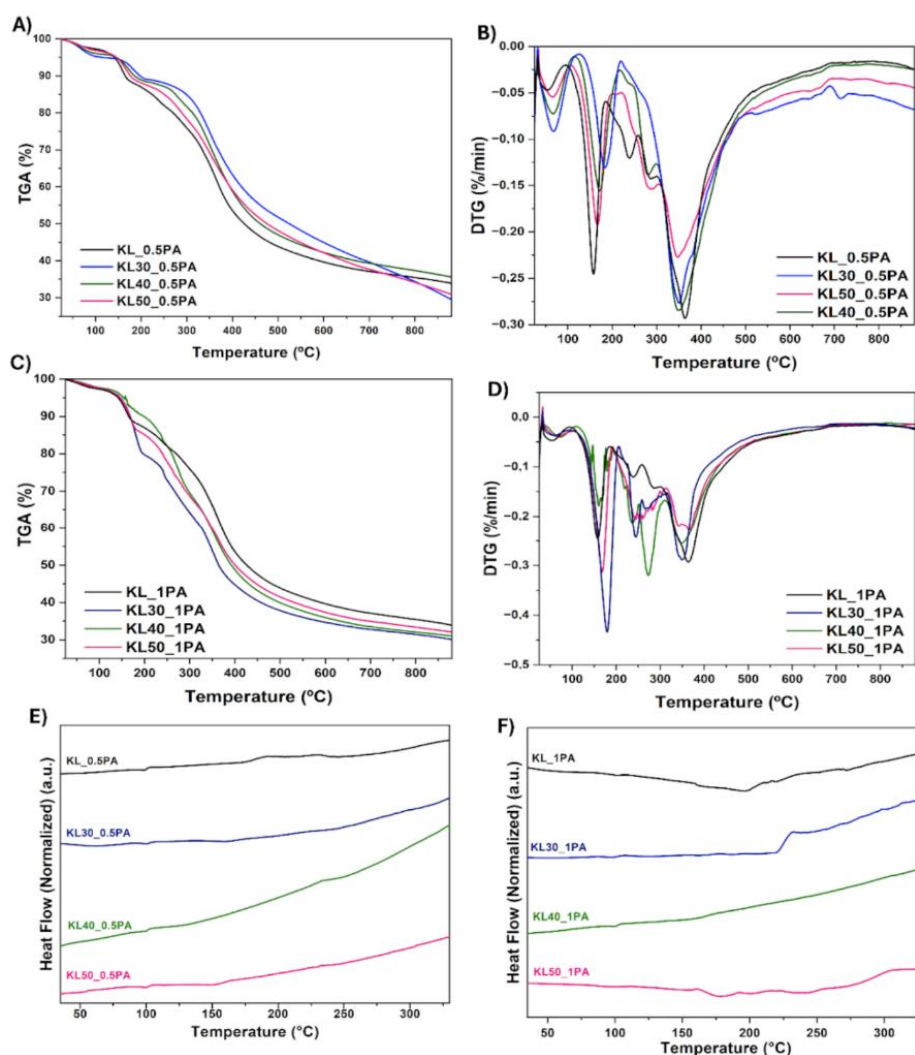


Figura 2. Análises termogravimétrica (TGA), derivada termogravimétrica (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) de nanopartículas de lignina encapsulando ácido pelargônico (PA) em concentrações de 0,5% e 1%. (A–D) Perfis de TGA e DTG de formulações baseadas em lignina kraft não fracionada e ligninas fracionadas (KL30, KL40, KL50); (E–F) Termogramas de DSC mostrando as regiões de transição vítrea.

As análises por DSC (Figuras 2E–F) reforçaram a encapsulação do PA em estado amorfo, já que não foram observadas transições de fusão associadas ao PA cristalino. A temperatura de Tg diminuiu levemente com o aumento da concentração de PA, sugerindo um efeito plastificante do ácido graxo encapsulado. Comportamento semelhante foi relatado para sistemas de lignina carregados com compostos bioativos hidrofóbicos, como eugenol e timol, que reduzem a rigidez da matriz após a incorporação (Brodin et al., 2017).

De modo geral, esses resultados destacam a forte correlação entre a estrutura química das frações de lignina e seu comportamento térmico quando utilizadas como nanocarreadores.

O desempenho superior das formulações baseadas em KL40 reforça a importância do fracionamento da lignina como uma estratégia racional para ajustar a arquitetura das nanopartículas. Compreender a influência da distribuição dos grupos hidroxila, da massa molar e do teor de impurezas permite otimizar sistemas de liberação à base de lignina, visando melhorar a estabilidade e funcionalidade de agroquímicos voláteis.

4.2.1 Estudos de estabilidade: Envelhecimento acelerado e exposição à radiação UV-C

A estabilidade coloidal das nanopartículas de lignina encapsulando PA foi avaliada por meio de duas abordagens complementares: exposição à radiação UV-C e envelhecimento acelerado sob estresse térmico. Essas análises foram concebidas para simular condições ambientais relevantes para aplicações em campo e armazenamento.

A Figura 3 ilustra o efeito da radiação UV-C sobre as formulações ao longo do tempo, avaliando mudanças no diâmetro hidrodinâmico, no índice de polidispersividade (PDI) e no potencial zeta. Na concentração de 0,5% de PA, a amostra KL30_0.5PA apresentou a resposta mais robusta, com mudanças mínimas no tamanho das partículas (Figura 3A) e PDI consistentemente baixo (Figura 3C) ao longo do experimento. Esse resultado é atribuído ao seu alto teor de grupos hidroxila fenólicos, conhecidos por neutralizar espécies reativas de oxigênio (ROS) geradas pela radiação UV-C, protegendo assim a estrutura das nanopartículas contra a fotodegradação. Efeitos protetores semelhantes de ligninas ricas em fenóis foram relatados na literatura (Lievonen *et al.*, 2016; Saha *et al.*, 2019).

A formulação KL50_0.5PA também demonstrou forte resistência à fotodegradação, o que pode ser explicado por sua estrutura mais hidrofóbica e rica em grupos alifáticos, resultando em nanopartículas mais compactas e menos permeáveis. Em contraste, KL40_0.5PA apresentou um comportamento distinto: embora seu tamanho tenha permanecido relativamente estável, foi observada uma redução progressiva no PDI. Essa tendência indica que a população de nanopartículas se tornou mais homogênea com o tempo, possivelmente devido a rearranjos fotoinduzidos ou ao colapso de subpopulações organizadas de forma menos estável. Tal comportamento pode refletir um efeito de auto-organização sob estresse UV-C, no qual a matriz de lignina passa por estabilização ou leve reticulação, resultando em maior uniformidade em vez de degradação estrutural.

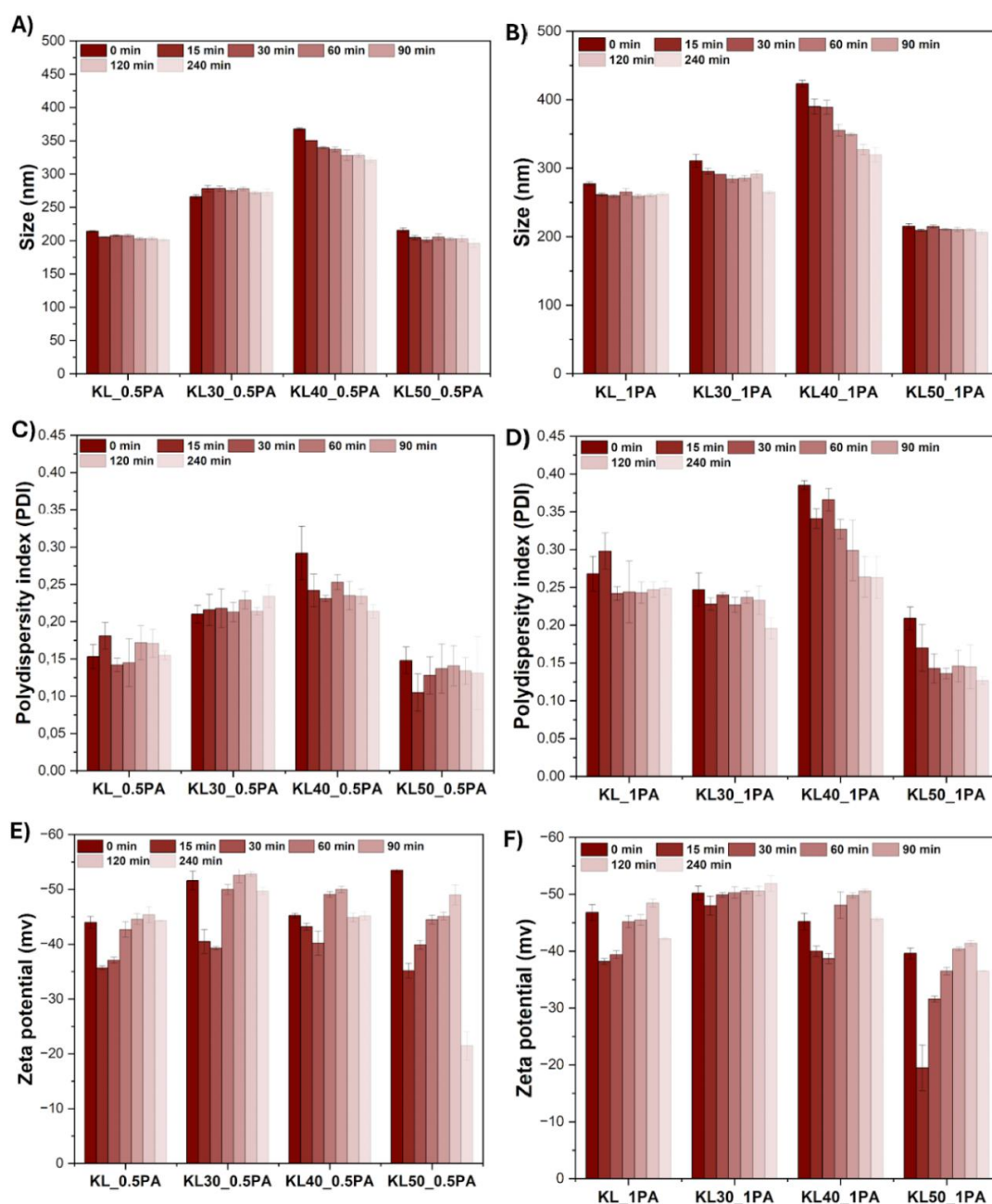


Figura 3. Estabilidade das nanopartículas de lignina (LNPs) sob exposição à radiação UV-C. (A–B) Variação no diâmetro hidrodinâmico; (C–D) Índice de polidispersividade (PDI); (E–F) Potencial zeta das LNPs preparadas com lignina não fracionada (KL) e fracionada (KL30, KL40, KL50), carregadas com 0,5% e 1% de ácido pelargônico. As medições foram realizadas após 0, 15, 30, 60, 90, 120 e 240 minutos de exposição à radiação UV-C.

Com 1% de PA, o estresse UV provocou efeitos mais intensos. KL40_1PA apresentou uma redução acentuada no tamanho (Figura 3B) e uma diminuição consistente no PDI (Figura 3D), indicando um rearranjo da matriz em um sistema mais homogêneo, apesar da desestabilização inicial. KL30_1PA exibiu mudanças moderadas, mantendo uma carga

superficial favorável (Figura 3F) e estrutura estável. KL50_1PA terminou com baixo PDI, mas apresentou mais flutuações durante a exposição, sugerindo ajustes dinâmicos possivelmente causados por realinhamentos internos de sua matriz densa e rica em grupos alifáticos.

Os perfis de estabilidade acelerada das LNP demonstraram que a composição química de cada fração de lignina teve um papel fundamental no comportamento coloidal sob estresse térmico. Com 0,5% de PA a 40 °C por 8 semanas, as formulações baseadas em KL e KL30 mantiveram tamanho de partícula estável ao longo do tempo (Figura S1A), indicando boa estabilidade dimensional. Em especial, KL30_0.5PA manteve uma distribuição de tamanho estreita e valores de PDI consistentes (Figura S1B), refletindo forte coesão da matriz e baixa mobilidade das cadeias. Esse desempenho pode ser atribuído ao alto teor de grupos fenólicos da KL30, conhecidos por formar redes de ligações de hidrogênio que resistem à expansão térmica e à agregação (Sipponen et al., 2019; Kai et al., 2016).

KL50_0.5PA também apresentou excelente retenção de tamanho, embora tenha mostrado aumento transitório de PDI nas semanas 5–6 (Figura S1B), seguido de recuperação. Esse comportamento sugere um relaxamento temporário da matriz rica em cadeias alifáticas, possivelmente devido à difusão de água ou reestruturação interna, antes de recuperar a uniformidade coloidal. KL40_0.5PA, apesar do tamanho estável, apresentou flutuações nos valores de PDI, sugerindo heterogeneidade interna ou rearranjos parciais. Sua massa molar intermediária e o equilíbrio entre grupos fenólicos e alifáticos podem torná-la mais sensível à instabilidade estrutural durante exposição contínua ao calor.

Com 1% de PA, os efeitos do estresse térmico tornaram-se mais evidentes. KL40_1PA apresentou a maior desestabilização, com aumento expressivo no tamanho das partículas e um pico acentuado no PDI na segunda semana (Figuras S1D–E). Isso reflete uma possível sobrecarga da matriz: a alta concentração de PA pode ter comprometido as interações intramoleculares, reduzido a coesão e acelerado o inchaço e agregação das partículas. Apesar disso, o potencial zeta permaneceu abaixo de –30 mV (Figura S1F), indicando que a agregação não foi causada por colapso eletrostático, mas sim por falha interna da matriz. KL30_1PA apresentou aumentos moderados no tamanho, mas manteve valores de PDI controlados mesmo após 8 semanas, confirmando sua resiliência térmica relativa. Isso sugere que, mesmo com maior carga de PA, a rede rica em grupos fenólicos da KL30 mantém rigidez estrutural (Li *et al.*, 2021).

A 54 °C por 2 semanas (Figuras S1G–L), o estresse térmico acentuou as diferenças no comportamento coloidal. KL40_1PA apresentou a desestabilização mais severa, com tamanho de partícula acima de 700 nm e aumento acentuado no PDI, indicativos de colapso da matriz e agregação. Em contraste, as formulações KL30 e KL50 exibiram mudanças mínimas em tamanho e PDI, mantendo baixa polidispersidade e confirmando estabilidade térmica comparável sob exposição de curto prazo a altas temperaturas. Isso indica que redes ricas em fenólicos (KL30) e ricas em alifáticos (KL50) podem conferir resiliência ao choque térmico, embora por mecanismos de estabilização distintos.

Quando armazenadas a 4 °C durante a noite (Figuras S1M–O), todas as formulações preservaram suas características coloidais iniciais, com variação insignificante no tamanho, PDI ou potencial zeta. Isso confirma que condições refrigeradas suprimem efetivamente o movimento térmico e o relaxamento molecular, estabilizando as interações eletrostáticas e estruturais dentro da matriz nanoparticulada.

Esses achados reforçam que o teor fenólico, como observado em KL30, aumenta a estabilidade térmica ao promover redes rígidas ligadas por hidrogênio, enquanto KL50 se beneficia da compactação hidrofóbica e baixa permeabilidade. KL40, com perfil intermediário, carece de reforço estrutural suficiente para suportar o estresse térmico ou de carga, especialmente em concentrações mais altas de PA. Portanto, a estabilidade térmica das nanopartículas à base de lignina é ditada não apenas pela carga superficial, mas principalmente pela arquitetura interna do carreador e sua compatibilidade molecular com o composto ativo.

5. CONCLUSÃO

O presente trabalho demonstrou a viabilidade de utilizar lignina kraft fracionada como base para a preparação de formulações coloidais com potencial para aplicações agrícolas. Por meio do fracionamento sequencial em meio ácido, foi possível obter frações de lignina com propriedades físico-químicas distintas (KL30, KL40 e KL50), as quais influenciaram diretamente o comportamento das formulações contendo ácido pelargônico (PA). A caracterização estrutural e funcional por FTIR sugeriu interações entre o PA e os grupos funcionais da lignina, especialmente fenólicos, com destaque para a fração KL30. As análises térmicas (TGA e DSC) e coloidais (DLS e NTA), associadas aos ensaios de exposição à radiação UV-C, evidenciaram diferenças na estabilidade e no desempenho das formulações, reforçando o papel do perfil químico da lignina na funcionalidade dos sistemas. Embora não tenham sido realizados ensaios biológicos ou análises de eficiência de encapsulamento, os resultados obtidos demonstraram o potencial das frações de lignina como matrizes promissoras para o desenvolvimento de carreadores de compostos bioativos. A abordagem proposta, baseada em um processo verde de fracionamento e síntese simples, representa um passo importante na busca por alternativas sustentáveis para a liberação controlada de insumos agrícolas, alinhadas aos princípios da química verde e da agricultura de baixo impacto ambiental.

REFERÊNCIAS

- BRODIN, Malin; VALLEJOS, María; OPEDAL, Mihaela Tanase; AREA, María Cristina; CARRASCO, Gary Chinga.** “Lignocellulosics as sustainable resources for production of bioplastics – A review” *Journal of Cleaner Production*, Volume 162, 20 September 2017, Pages 646-664. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652617311617?via%3Dihub>
- CIRIMINNA, Rosaria; FIDALGO, Alexandra; ILHARCO, Laura M.; PAGLIARO, Mario.** “Herbicides based on pelargonic acid: Herbicides of the bioeconomy” *scijournals*, Volume 13, Issue 6 November/December 2019 Pages 1476-1482. <https://scijournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bbb.2046>
- GANIE, Zahoor A; SOLTANI, Nader; GOPSILL, Andrew G McKenzie; FELIX, Joel; HUTCHINSON, Pamela J.S.; DILLE, J. Anita J.; SIKKEMA, Peter H..** “Potential potato yield loss from weed interference in the United States and Canada” *Weed Technology*, Volume 37, Issue 1, February 2023, pp. 21 – 24. <https://doi.org/10.1017/wet.2023.5>
- GULA, Lori Tyler.** “Researchers Helping Protect Crops From Pests” *National Institute of food and agriculture*, February 6, 2023. <https://www.nifa.usda.gov/about-nifa/blogs/researchers-helping-protect-crops-pests>
- KANATAS, Panagiotis; ZAVRA, Spyridoula-Marina; TATARIDAS, Alexandros; GAZOULIS, Ioannis; ANTONOPOULOS, Nikolaos; SYNOWIEC, Agnieszka; TRAVLOS, Ilias.** “Pelargonic Acid and Caraway Essential Oil Efficacy on Barnyardgrass (*Echinochloa crus-galli* (L.) P.Beauv.) and Johnsongrass (*Sorghum halepense* (L.) Pers.)” *Agronomy* 2022, 12(8), 1755. <https://www.mdpi.com/2073-4395/12/8/1755>
- KORRES, Nicholas E.; BURGOS, Nilda R.; TRAVLOS, Ilias; VURRO, Maurizio; GITSOPOULOS, Thomas K.; VARANASI, Vijaya K.; DUKE, Stephen O.; KUDSK, Per; BRABHAM, Chad; ROUSE, Christopher E.; PEREZ, Reiofeli Salas.** “Chapter Six - New directions for integrated weed management: Modern technologies, tools and knowledge Discovery” *Advances in Agronomy*, Volume 155, 2019, Pages 243-319.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0065211319300185?via%3Dihub#bb0305>

LI, Bisheng; LAI, Cui; ZHANG, Mingming; LIU, Shiyu; YI, Huan; LIU, Xigui; AN, Ning; ZHOU, Xuerong; LI, Ling; FU, Yukui; QIN, Lei; CHEN, Liang. “N, S-GQDs and Au nanoparticles co-modified ultrathin Bi₂MoO₆ nanosheet with enhanced charge transport dynamics for full-spectrum-light-driven molecular oxygen activation” *Chemical Engineering Journal*, Volume 409, 1 April 2021, 128281. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128281>

LIANG, Wenlong; ZHANG, Jiadong; WURM, Frederik R.; WANG, Rong; CHENG, Jingli; XIE, Zhengang; LI, Xianbin; ZHAO, Jinhao. “Lignin-based non-crosslinked nanocarriers: A promising delivery system of pesticide for development of sustainable agriculture” *International Journal of Biological Macromolecules*, Volume 220, 1 November 2022, Pages 472-481. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813022018074?via%3Dihub>

MUÑOZ, Marta; PAGÁN, Natalia Torres; JOUINI, Amira; ARANITI, Fabrizio; MOREIRAS, Adela M. Sánchez; VERDEGUER, Mercedes. “Control of Problematic Weeds in Mediterranean Vineyards with the Bioherbicide Pelargonic Acid” *Agronomy* 2022, 12(10), 2476. <https://www.mdpi.com/2073-4395/12/10/2476>

PROENÇA, Patricia Luiza de Freitas; CAMPOS, Estefânia Vangelie Ramos; COSTA, Tais Germano; DE LIMA, Renata; PREISLER, Ana Cristina; DE OLIVEIRA, Halley Caixeta; DA ROCHA, Claudiane Martins; DE ANDRADE, Daniel Junior; GONCALVES, Kelly Cristina; POLANCZYK, Ricardo Antonio; FRACETO, Leonardo Fernandes. “Curcumin and carvacrol co-loaded zein nanoparticles: Comprehensive preparation and assessment of biological activities in pest control” *Plant Nano Biology*, Volume 8, May 2024, 100067. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S277311112400010X?via%3Dihub>

RESTU, Witta Kartika; SEPTIYANTI, Melati; TRIWULANDARI, Evi; ARYANA, Nurhani; SAMPORA, Yulianti; DEVY, Yenni Apriliani; GHOZALI, Muhammad; MURYANTO; MELIANA, Yenny; SONDARI, Dewi; FATRIASARI, Widya; OGINO, Chiaki. “The Preparation of Nanoemulsion Formulation from Pelargonic Acid in Lignin Carrier and Its Application to Weeds”

Journal of The Institution of Engineers (India): Series E, Volume 104, pages 297–303, (2023). <https://link.springer.com/article/10.1007/s40034-023-00272-w>

RODRIGUES, Jessica Souza; DE FREITAS, Amanda S.M.; VIEIRA, Henrique O.S.; EMIDIO, Livia S.; AMARO, Stefanny F.; AZEVEDO, Mariana A.; DUARTE, Iolanda C.S.; BOTARO, Vagner R.; FRACETO, Leonardo F.; FERREIRA, Marystela. “Designing sustainable soil conditioners: Nanocomposite-based thermoplastic starch for enhanced soil health and crop performance” *International Journal of Biological Macromolecules*, Volume 297, March 2025, 139747. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S014181302500296X?via%3Dihub>

RODRIGUES, Jessica Souza; FRACETO, Leonardo F.; BOTARO, V. R. "Tailoring kraft lignin for high-performance nanoparticles: from structure to function." *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 267, p. 144181, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.144181>.

SAHA, Ajoy; BASAK, B.B.; GAJBHIYE, N.A.; KALARIYA, K.A.; MANIVEL, P. “Sustainable fertilization through co-application of biochar and chemical fertilizers improves yield, quality of *Andrographis paniculata* and soil health” *Industrial Crops and Products*, Volume 140, 15 November 2019, 111607. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111607>

SANTO PEREIRA, Anderson do Espírito; DE OLIVEIRA, Jhones Luiz; SAVASSA, Susilaine Maira; ROGÉRIO, Carolina Barbara; DE MEDEIROS, Gerson Araujo; FRACETO, Leonardo Fernandes. “Lignin nanoparticles: New insights for a sustainable agriculture” *Journal of Cleaner Production*, Volume 345, 15 April 2022, 131145. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652622007776?via%3Dihub>

SIPPONEN, Mika Henrikki; LANGE, Heiko; CRESTINI, Claudia; HENN, Alexander; ÖSTERBERG, Monika. “Lignin for Nano- and Microscaled Carrier Systems: Applications, Trends, and Challenges” *ChemSusChem*, Volume 12, Issue 10 May 21, 2019 Pages 2039-2054. <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cssc.201900480>

- SYGUDA, Anna; ŁAWNICZAK, Łukasz; WRÓBEL, Patrycja; WALKIEWICZ, Filip; FRAMSKI, Grzegorz; PARUS, Anna Marta Woźniak-Karczewska; NIEMCZAK, Michał; GIERKA, Aleksandra; CHRZANOWSKI, Łukasz.** “Biodegradable amidequats, derivatives of caprylic and pelargonic acids as cationic surfactants for agricultural applications” *Journal of Molecular Liquids*, Volume 391, Part A, 1 December 2023, 123221. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732223020275>
- WANG, Zhimei; ZHANG, Yuehuan; CHEN, Qing; XIAO, Xin; REDSHAW, Carl.** “Preparation of pelargonic acid vesicles and sustained drug release” *Canadian Journal of Chemistry*, Volume 101, Issue 2, 17 January 2023, Pages 99-109. <https://www.sciencedirect.com/org/science/article/abs/pii/S0008404223000268>
- ZABOT, Giovanni Leone; RODRIGUES, Fabiele Schaefer; ODY, Lissara Polano; TRES, Marcus Vinícius; HERRERA, Esteban; PALACIN, Heidy; CÓRDOVA-RAMOS, Javier S; BEST, Ivan; MONTENEGRO, Luis Olivera.** “Encapsulation of Bioactive Compounds for Food and Agricultural Applications” *Polymers (Basel)*. 2022, Oct 6;14(19):4194. <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC9571964/>