

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS FLORESTAIS E DA MADEIRA

JAIR ROGÉRIO COLARES NETO

DESENVOLVIMENTO DE FIOS DE MICROFIBRILAS DE CELULOSE
COM GOMA GUAR

JERÔNIMO MONTEIRO
ESPIRITO SANTO

2022

JAIR ROGÉRIO COLARES NETO

DESENVOLVIMENTO DE FIOS DE MICROFIBRILAS DE
CELULOSE COM GOMA GUAR

Monografia apresentada ao Departamento
de Ciências Florestais e da Madeira da
Universidade Federal do Espírito Santo
como requisito parcial para obtenção do
título de Engenheiro Industrial Madeireiro

JERÔNIMO MONTEIRO
ESPIRITO SANTO
2022

JAIR ROGÉRIO COLARES NETO

DESENVOLVIMENTO DE FIOS DE MICROFIBRILAS DE CELULOSE
COM GOMA GUAR

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Industrial Madeireiro

Aprovada em 11 de fevereiro de 2022.

COMISSÃO EXAMINADORA



Dr. Jordão Cabral Moulin
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador



Dr. Michel Picanço de Oliveira
Universidade Federal do Espírito Santo



Eng. Poliana Dariva Menini
Universidade Federal do Espírito Santo

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a minha mãe, mulher forte, guerreira e batalhadora que não mediu esforços para que a realização desse sonho fosse possível, contribuindo com muito amor, paciência, carinho e muitos conselhos durante toda essa caminhada que hoje chega ao fim. Estendo os agradecimentos a todos os meus familiares que de alguma maneira contribuíram e acreditaram assim como eu nesse sonho, sem vocês nada seria possível, obrigado do fundo do meu coração.

Agradeço também a todos os colegas de classe que caminharam ao meu lado durante todos esses anos, ajudando e colaborando nas atividades, provas e trabalhos, não foi fácil, mas com muita disposição e determinação viramos noites de estudos e superamos todas as dificuldades, sem vocês tudo isso ia ser duas vezes mais difícil, podem acreditar. Em especial meus agradecimentos aos meus companheiros de sala que se tornaram parceiros para uma vida, Rafael tenengauzer (Tenega) e Ana Paula (Tora), amo vocês e sou eternamente grato pela nossa amizade, espero que os nossos caminhos sempre se cruzem durante a caminhada da vida.

Aos meninos da república 073, que hoje posso chamar de irmãos o meu mais sincero obrigado, obrigado por acreditarem em mim quando nem eu mesmo acreditava, obrigado por serem refúgio quando a saudade da família apertava, obrigado por serem ouvintes, mas também por chamar minha atenção quando necessário, obrigado por todas as resenhas, risadas e histórias que vivemos juntos. Obrigado por cuidar de mim, obrigado por ser quem vocês são, vocês deixaram a caminhada mais leve e fácil. Um forte abraço aos manos Hudson maia, Pedro Lopes, Gabriel lemes e Igor ferraz, a vocês ficam a minha eterna gratidão. Estendo os agradecimentos a todos os agregados da república, a república flanders, a todos os membros da capital e as amigas criadas aqui no alegre, serem sempre grato por tudo.

Aos professores Jordao e Michel, meu muito obrigado por me mostrarem como é bom fazer ciência e por toda a paciência que tiveram comigo no decorrer dos trabalhos.

Dessa maneira encerro mais um ciclo com muita gratidão e orgulho da caminhada, que os bons frutos sejam colhidos. Prosperidade sempre.

“É necessário sempre acreditar que o sonho é possível
Que o céu é o limite e você, truta, é imbatível”
– Racionais MCs

RESUMO

A produção de polímeros de base renovável visando substituir os derivados fósseis e reduzir os impactos ambientais vem ganhando destaque. A celulose é o polímero renovável mais abundante da terra e as microfibrilas de celulose apresentam propriedades mecânicas e físicas interessantes que possibilitam a produção de filamentos. O presente trabalho tem como objetivo a fabricação de filamentos bicomponentes, bicomponentes mistos e monocomponentes de microfibrilas de celulose branqueada com goma guar, utilizando álcool PA como agente coagulador e três tempos de coagulação diferente (30s, 60s e 120s) Para isso, os filamentos serão produzidos utilizando agulha coaxial de 16G, em que a camada externa será composta por goma guar e a interna será composta por microfibrilas de celulose proveniente de polpa branqueada e não branqueada de fibra curta. O estudo realizou a medição da largura do material produzido por meio de um microscópio óptico, a interação entre as camadas também foi uma variável analisada por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura, realizou-se também análises de resistência mecânica, capacidade de absorção de água, resistências ao intemperismo. Os fios coagulados com 30s apresentaram seções retangulares, já os demais tempos de coagulação seções circulares. Fios coagulados em 30s também apresentaram melhores valor de densidade aparente. Foram observados maiores valores de absorção de água para os fios bicomponentes coagulados em 60s (2,42g/g), já os melhores resultados de resistência mecânica estão relacionados ao maior tempo de coagulação proposto, o maior resultado encontrado foi no fio bicomponente (65,47Mpa) e com os resultados de FTIR foi possível analisar algumas interações entre os dois componentes do fio. Para as primeiras análises, os fios apresentam grande potencial e condições adequadas para a criação de compósitos ecologicamente sustentáveis.

Palavras-chave: Polímero. Renovável. Filamentos. *Wet-spinning*.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iii
1.INTRODUÇÃO.....	1
2.O PROBLEMA E SUA IMPORTÂNCIA.....	2
3.OBJETIVOS.....	2
3.1Objetivo geral.....	2
3.2Objetivos específicos.....	3
4.REVISÃO DE LITERATURA.....	3
4.1Celulose.....	3
4.2Microfibrila de celulose (MFC).....	4
4.3Filamentos de MFC.....	5
4.4Filamentos bicomponentes.....	5
4.5Goma guar.....	6
5.METODOLOGIA.....	7
5.1Material.....	7
5.2Composição dos filamentos de microfibrilas de celulose com goma guar.....	8
5.3Filamento monocomponente.....	8
5.4Filamento bicomponente.....	9
5.5Agulha coaxial.....	10
5.6Filamento bicomponente misto.....	11
5.7Largura dos filamentos.....	11
5.8Densidade aparente dos filamentos.....	12
5.9Ensaio mecânico.....	12
5.10Absorção de água.....	12
5.11Microestrutura do filamento.....	13
5.12Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	13
6.RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	13
6.1Microestrutura dos filamentos.....	13
6.2Dimensões dos filamentos.....	17
6.3Densidade aparente.....	18
6.4FTIR dos filamentos.....	20
6.5Absorção de água.....	21
6.6Resistência Mecânica dos filamentos.....	22
7.CONCLUSÃO.....	24
8.REFERÊNCIAS.....	25

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química básica da celulose evidenciando a celobiose.....	11
Figura 2: Equipamento utilizado para produção e coagulação dos filamentos e mesa de acrílico para secagem dos fios.....	15
Figura 3: Mistura de Microfibrilas de celulose (MFC) e goma guar (GG) utilizada pra produção dos fios monocomponentes.....	17
Figura 4: Representação do fio monocomponente formado por MFC e GG.....	17
Figura 5: Representação do fio bicomponente formado por goma guar (GG) na camada externa e por microfibrilas de celulose (MFC) na camada interna.....	18
Figura 6: Representação das dimensões dos diâmetros da agulha coaxial. Letras “a” indica a largura da base e “b” a espessura do filamento.....	18
Figura 7: Representação do filamento bicomponente misto formado por microfibrilas de celulose (MFC) na camada interna, e mistura de goma guar com microfibrilas de celulose (GG + MFC) dispostas na camada externa.....	19
Figura 8: Imagem microscopica da medição dos filamentos.....	20
Figura 9: Microestrutura dos filamentos monocomponentes nos diferentes tempos de coagulação. a, b, c: coagulou no tempo de 30 s; d, e, f: coagulou no tempo de 60 s; g, h, i: coagulou no tempo de 120 s. Setas em vermelho indicam as extensões laterais formadas nos filamentos.....	22
Figura 10: Microestrutura dos filamentos bicomponentes nos diferentes tempos de coagulação. a, b, c: coagulou no tempo de 30 seg; d, e, f: coagulou no tempo de 60 s; g, h, i: coagulou no tempo de 120 s. Setas em vermelho indicam as extensões laterais formadas nos filamentos. Setas em amarelo indica o floculo presentes na superfície dos filamentos.....	23
Figura 11: Microestrutura dos filamentos bicomponentes mistos nos diferentes tempos de coagulação. a, b, c: coagulou no tempo de 30 s; d, e, f: coagulou no tempo de 60 s; g, h, i: coagulou no tempo de 120 s.....	24
Figura 12: Seção transversal do filamento bicomponente que coagulou no tempo de 60seg. a: imagem com aproximação de 250x; b:imagem com aproximação de 1300x indicando as MFC no interior do filamento.....	25

Figura 13: Densidade aparente para os filamentos monocomponente (MONO), bicomponente (BI) e bicomponente misto (MI) nos três tempos de coagulação.....	27
Figura 14: FTIR dos filamentos monocomponente (MONO), bicomponente (BI) e bicomponente misto (MI) nos tempos de 30 seg, 60 seg e 120 seg de coagulação.....	29
Figura 15: Quadro comparativo entre diferentes filamentos.....	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de filamentos e tempos de coagulação utilizados para a produção dos filamentos.....	16
Tabela 2: Medidas de largura e espessura dos filamentos monocomponente, bicomponente e bicomponente misto nos três tempos de coagulação.....	26
Tabela 3: Absorção de água dos filamentos nos diferentes tempos de coagulação.....	30
Tabela 4: Resistencia mecanica media dos filamentos nos diferentes tempos de coagulação.....	

1. INTRODUÇÃO

O O interesse pelo desenvolvimento de novos polímeros ecologicamente sustentáveis vem tomando força dentro das indústrias, com o intuito de substituir materiais não renováveis e reduzir o impacto ambiental (KAFY et al., 2017). Segundo Kafy et al. (2017) a celulose é o polímero de fonte renovável mais abrangente do mundo, com uma capacidade de produção que atinge bilhões de toneladas por ano. A celulose é termicamente estável além de ser biodegradável (PARK, Chan-woo et al., 2019). Devido à grande contribuição desse polímero em diversas áreas da indústria como a farmacêutica, indústria de revestimentos, alimentícia e têxteis, a celulose tem recebido grande atenção.

A celulose proveniente das madeiras é encontrada em maior quantidade nas fibras, e por meio destas é possível obter microfibrilas de celulose (KAFY et al., 2017), que podem ser utilizadas para produção de diversos tipos de produtos, fraldas descartáveis, papel higiênico, papéis absorventes, enchimento de comprimidos, emulsionantes, espessantes, adesivos, biocombustíveis, materiais de construção e filamentos têxteis. O interesse pelo desenvolvimento de polímeros reforçados com fibra natural (NFRP) cresceu de maneira significativa e possuem potencial para substituir fibras de vidro e plástico sintético (KIM et al., 2019). A microfibrila de celulose (MFC) é um polímero com grande potencial quando se trata da produção de NFRP por possuir propriedades únicas em termos de alta resistência mecânica, boa transparência óptica, baixo coeficiente de expansão térmica, baixo peso molecular, ser termicamente estável e renovável, contribuindo diretamente com a diminuição do impacto ambiental, através da redução do desperdício e economia de energia na indústria (KIM et al., 2019).

A produção de filamentos de MFC possui grande potencial devido às características intrínsecas do material celulósicos, mas os estudos ainda estão em nível laboratorial, sendo necessário desenvolver métodos de obtenção mais viáveis economicamente quando comparados aos seus equivalentes fósseis (LUNDAHL et al., 2017). Os melhores resultados das pesquisas para a produção dos fios foram encontrados com a utilização do reagente TEMPO (Kafy et al., 2017; Yao et al., 2017; Kim et al., 2019). Diversas metodologias estão sendo estudadas em busca de possibilitar a produção dos fios de MFC em larga escala. Dentre os procedimentos já desenvolvidos estão os processos de *wet-spinning*, *dry-spinning*, *melt-spinning* e

eletro-spinning, com o emprego de outros materiais juntamente com as MFC para a formação dos fios.

Os fios convencionais vêm encontrando dificuldades para suprir a necessidade da demanda da indústria têxtil, com o constante crescimento do setor as empresas foram forçadas a realizar estudos afim de buscar meios viáveis economicamente para a produção dos fios. Estudos conseguiram criar filamentos com a combinação de dois ou mais polímeros que são denominados bicomponentes, ou seja, consiste na combinação de dois polímeros que diferem entre si e são emitidos da mesma fiadeira (SOUISSI et al., 2020).

1.1 O PROBLEMA E SUA IMPORTÂNCIA

O uso das MFC fabricadas de processo mecânico apresenta características que desafiam ainda mais o sucesso na produção dos filamentos, a confecção de fios bicomponentes e monocomponentes surgem como oportuna possibilidade de sucesso para a produção dos filamentos de MFC com um segundo componente químico.

O desenvolvimento de fios a partir das MFC pode abrir espaço para a aplicação de materiais renováveis em compósitos que podem alcançar até as aplicações de alta responsabilidade, como a fabricação de placas balísticas. Não obstante, muitas outras áreas podem ser beneficiadas com a produção de filamentos de celulose a partir das MFC, como a indústria têxtil, automotiva, bens de consumo, embalagens entre outras. Principalmente levando-se em conta que esses fios podem ser biodegradáveis, o que pode expandir a gama de aplicações industriais, visto que, a demanda por esses produtos é crescente e necessária para alcançar a sustentabilidade em relação ao que é consumido, seja em bens duráveis ou descartáveis.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Caracterização dos fios à base de microfibrilas de celulose provenientes de polpa branqueada de fibra curta, com goma guar e encontrar o melhor tempo de coagulação para a formação dos fios.

1.2.2 Objetivos específicos

Caracterização dos fios monocomponentes, bicomponentes e bicomponentes mistos de MFC com goma guar.

Os fios foram produzidos em três tempos de coagulação para entender a sua influência nas propriedades e formato.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Celulose

A celulose é o biopolímero mais abrangente na natureza, com alto interesse industrial por ser um material renovável e sustentável (KAFY et al., 2017), encontrada em diversas esferas do meio ambiente, como em algas, fungos, bactérias, monocotiledôneas e dicotiledôneas.

A natureza polimérica da celulose é resultado de sua estrutura química. Unidades de β -D-glucopiranosose ligadas entre si por ligações β -1-4, formam um polissacarídeo linear denominada celulose (BRÄNNVALL, 2007). A Figura 1 apresenta a estrutura básica da celulose. A presença de grupos de hidroxila permite que a celulose tenha maior capacidade de formar ligações de hidrogênio, acarretando na formação de regiões cristalinas e influenciando nas propriedades físicas da celulose (JOHN, THOMAS, 2008). A celulose nativa da madeira pode alcançar um grau de polimerização (DP) de aproximadamente 10.000 unidades de glucopiranosose (SJÖSTRÖM, 2013). No entanto, procedimentos de purificação geralmente reduzem o DP (BLEDZKI; GASSAN, 1999). O comprimento das cadeias poliméricas pode variar de acordo com a fonte de celulose (SIQUEIRA et al., 2010)

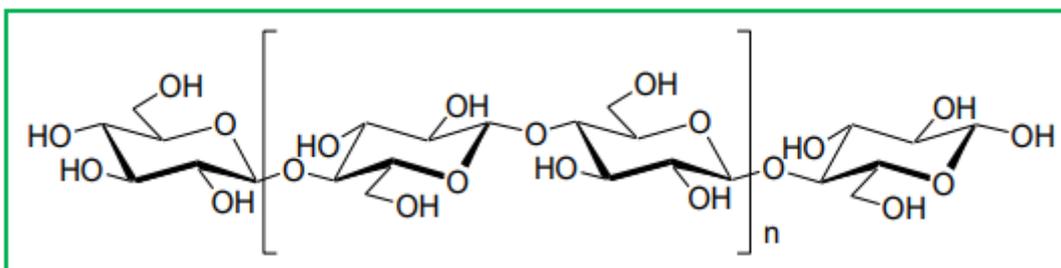


Figura 1: Estrutura química básica da celulose evidenciando a celobiose.

Fonte: Siqueira et al. (2010).

A celulose é um dos componentes estruturais da madeira e correspondem a cerca de 40 a 45% da sua massa (MOON et al., 2011), com fórmula química composta por $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n representa o número de repetições de unidades de glucose (POTULSKI, 2012), associadas por meio das ligações intra e intermoleculares para a formação das microfibrilas de celulose. As MFCs estão dispostas em diferentes organizações nas paredes e camadas da parede celular das fibras, somando a agregação dos componentes de hemiceluloses e lignina. A organização das MFCs na parede celular confere características às fibras de alta resistência à tração, ao alongamento, à solvatação (absorção de solvente) e insolubilidade à maioria dos solventes (WANG, 2007). Estas características são influenciadas pela cristalinidade da celulose.

A celulose é composta por regiões cristalinas (ordenadas) e regiões amorfas (desordenadas), com isso a celulose é considerada um material semicristalino. Dentro da região cristalina há variação das interações e das orientações moleculares, esse fato promove o surgimento de alomorfos ou polimorfos. Os polimorfos de celulose podem ser divididos em quatro grupos: celulose, I, II, III e IV. (MOON et al., 2011; PERESIN, Maria S. et al 2010).

Devido a maior cristalinidade, tamanho da molécula e alto grau de polimerização a celulose é mais resistente à degradação, seja mecânica, química ou térmica, quando comparado aos elementos orgânicos não celulósicos.

2.2 Microfibrila de celulose (MFC)

A microfibrila de celulose é o componente estrutural básico da celulose, essa estrutura são cadeias semicristalinas que se ligam para a formação da microfibrila, e é obtida basicamente por um processo de homogeneização (SIQUEIRA et al., 2010). A obtenção do MFC pode ser feita por meio de tratamentos químico, enzimático e mecânico, o processamento mecânico é realizado pela homogeneização das fibras de celulose branqueadas ou não, que desintegram e produzem MFC por meio da clivagem transversal do eixo longitudinal da estrutura da microfibrila, acarretando no surgimento de indivíduos com alta razão de aspecto (MOON et al., 2011), além de apresentar aspecto de gel com propriedades pseudoplásticas e tixotrópicas. (KLEMM et al., 2011).

Com o avanço da tecnologia, o processamento mecânico atualmente, é dado pela utilização de discos cerâmicos paralelos que desfibrilam a parede celular das fibras, individualizando as microfibrilas (KLEMM et al., 2011).

Dependendo da metodologia utilizadas as MFCs podem alcançar tamanhos de diâmetros e comprimento diferentes. (WANG e SAIN, 2007, SPENCE et al. 2010). As MFCs, podem possuir diâmetro de 10 nm a 100 um. (LU; ASKELAND; DRZAL, 2008). As características das microfibrilas tornaram-a um excelente material para reforço em compósitos (WANG; SAIN, 2007). Estudos apontam melhorias no índice de tração e valores de retenção de água.

As propriedades dos compósitos estão diretamente relacionadas aos componentes individuais e a adesão interfacial. A microfibrilação aumenta a densidade das ligações interfibrilares melhorando a resistência dos compósitos. Estudos compararam compósitos produzidos com MFC com a polpa celulósica *Kraft* e concluíram que os compósitos de MFC apresentaram maior potencial em relação a tenacidade e força, devido ao maior alongamento da estrutura de fibrilas e microfibrilas de celulose interligadas. (YANO; NAGAYTO, 2004).

2.3 Filamentos de MFC

De maneira geral a produção de filamentos de fonte renováveis, está associada ao interesse da indústria têxtil, mas a utilização não se restringe apenas a esse setor. Dentre as diversas aplicações de uso dos filamentos pode citar, embalagens (RASAL; JANORKAR; HIRT, 2010), peças para aplicações biomédicas (LASPRILLA et al., 2012), para utilização em suturas e para produção de filmes não tecidos (MEDEIROS et al. 2009). Contudo, devido às circunstâncias favoráveis que a MFC proporciona, estudos estão sendo desenvolvidos com intuito de possibilitar substituição de polímeros fósseis por filamentos de MFC.

2.4 Filamentos bicomponentes

Os filamentos bicomponentes são produzidos a partir de 2 polímeros distintos (SOUISSI et al., 2020), trata-se de diferentes materiais que se dispõem em um arranjo lado a lado, de maneira contínua por toda a extensão do filamento e ligados permanentemente, formando a interface da estrutura (SAMPANIS, 1992). As características desse material estão relacionadas a natureza da matéria prima

utilizada, a proporção da quantidade utilizada, disposição e espessura das fibras (SOUISSI et al., 2020).

A combinação de polímeros apropriados pode resultar em fios mais fortes com qualidades superiores a matéria prima escolhida, além de ser esperado melhoria nas funcionalidades de umidade, ondulação e respostas à temperatura (TOIVONEN, et al., 2017). A ideia da união de dois ou mais materiais para a formação de um fio mais eficiente despertou interesse e inspiração para que, pesquisas fossem realizadas em busca de produzir bicomponente de MFC.

2.5 Goma guar

A goma guar é obtida através da semente de *Cyamopsis tetragonolobus*, um membro da família Leguminosae. Com cerca de 0,6 m de altura e aparência semelhante à planta de soja, as vagens podem alcançar tamanhos de 5 a 12,5 cm, contendo em média, 5-6 sementes. (THOMBARE et al., 2016).

A goma de guar é um polímero de carboidrato natural, não iônico, não tóxico e biodegradável, de alto peso molecular, formada por um esqueleto de poliamida com cadeias laterais de unidade de galactose única (GRZAĐKA, 2013). Compreendendo de uma alta capacidade de modificação das características reológicas, a goma torna-se um polissacarídeo de grande interesse para a industrial (FROLLINI, et al, 1995 , DAI GRZAĐKA, 2013 DAI GRZAĐKA, 2014).

Devido a sua não toxicidade a goma guar também é utilizada na indústria alimentícia estando presente na preparação de bolos, sorvetes, molhos, sucos de frutas e pastas de queijo (PARIJA et al., 2001). Como aditivo alimentar, a goma contribui para emulsificação, evita formação de cristais de gelo (produtos congelados), hidrata e engrossa (MUDGIL et al., 2014).

A goma guar compreende 75-86% de galactomanana, 8-14% de umidade, 5-6% de proteína, 2-3% de fibra e 0,5-1% de cinzas (MUDGIL et al., 2014). O peso molecular médio da goma de guar varia de 1 a 2 milhões (CHENG et al. 2002), e as mesmas também podem reter moléculas de água (ROSIAUXM, 2013). Interações químicas e ligações de hidrogênio entre a goma e a superfície do adsorvente estabelecem a principal força do processo (MA; PAWLIK, 2005 e WANG et al. 2005).

3. METODOLOGIA

3.1 Material

Foram utilizadas microfibrilas de celulose (MFC) provenientes de polpa branqueada e produzidas por processamento mecânico, doadas pela empresa Klabin S.A. também foram usadas goma guar (GG) e álcool PA.

Para a formação dos fios as MFC e goma guar foram injetadas na velocidade de 0,5 ml/s em meio ao álcool PA em agulha de calibre pré-estabelecido, utilizando como solvente em corrente contínua no tanque para formação do filamento, com a velocidade de 0,54 m/s. Após a injeção, os filamentos ficaram submersos em álcool para a coagulação durante 3 períodos de tempo para verificar a influência do tempo de coagulação na qualidade do filamento, os tempos foram de 30s, 60s e 120s. Ao final da coagulação, os filamentos foram dispostos em mesa de acrílico para a secagem por *casting*. A Figura 2 mostra o sistema de produção dos fios com o equipamento de injeção da MFC e goma guar, tanque de formação dos filamentos e a mesa de acrílico para a secagem dos fios.



Figura 2: Equipamento utilizado para produção e coagulação dos filamentos e mesa de acrílico para secagem dos fios.

Fonte: Autor.

3.2 Composição dos filamentos de microfibrilas de celulose com goma guar

Foram utilizadas três configurações diferentes de filamentos denominadas como filamentos monocomponentes (MONO) bicomponentes (BI) e bicomponentes mistos (MI). Utilizou-se a concentração de 4,5% de MFC e 3% de goma guar para a formação de três tipos de fios. Na Tabela 1 é possível visualizar as configurações de fios em termos de tipos e formação em tempo de coagulação.

Tabela 1 - Tipos de filamentos e tempos de coagulação utilizados para a produção dos filamentos.

Filamento	Tempo de coagulação	Sigla
Monocomponente	30 s	MA
	60 s	MB
	120 s	MC
Bicomponente	30 s	BIA
	60 s	BIB
	120 s	BIC
Bicomponente misto	30 s	MIA
	60 s	MIB
	120 s	MIC

3.3 Filamento monocomponente

A preparação dos materiais para a formação desses filamentos realizou-se por meio da mistura homogênea (Figura 3) entre os materiais em proporção de 1:1 de gg e MFC em agitador mecânico a 1000rpm, durante 40 min. O filamento monocomponente é apresentada na Figura 4. A injeção dessa mistura é lançada para o sistema por meio de uma agulha comum com comprimento de 4,5 cm e diâmetro interno de 0,6 mm, o diâmetro com a espessura da parede da agulha foi de 0,8 mm.



Figura 3: Mistura de Microfibrilas de celulose (MFC) e goma guar (GG) utilizada pra produção dos fios monocomponentes.

Fonte: Autor.

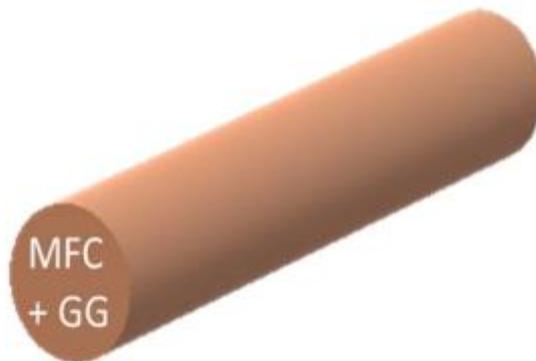


Figura 4: Representação do fio monocomponente formado por MFC e GG.

Fonte: Autor.

3.4 Filamento bicomponente

O filamento bicomponente configura-se pela presença da camada interna preenchida por MFC e na camada externa por GG (Figura 5), para essa confecção foi utilizada agulha coaxial (Figura 6). Para a formação desse filamento utilizou uma agulha coaxial e suas especificações estão apresentadas no tópico 5.5.

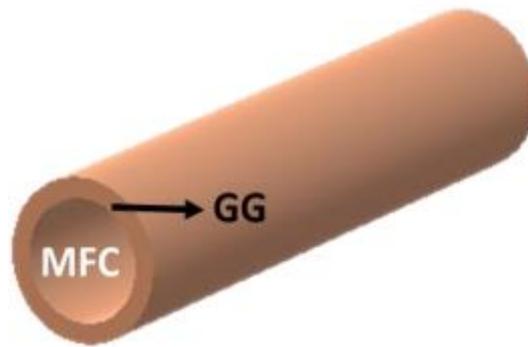


Figura 5: Representação do fio bicomponente formado por goma guar (GG) na camada externa e por microfibrilas de celulose (MFC) na camada interna.

Fonte: Autor.

3.5 Agulha coaxial

O comprimento da agulha coaxial utilizada foi de 4,5 cm. O diâmetro a ser preenchido pela MFC na camada interna foi de 0,3 mm (diâmetro da agulha interna com a espessura da parede foi de 0,4 mm). A camada externa a ser preenchida por goma guar possui diâmetro de 0,6 mm, com a espessura da parede da agulha o diâmetro é de 0,8 mm (Figura 6). A camada externa corresponde a 2/3 e a camada interna 1/3 de área transversal.

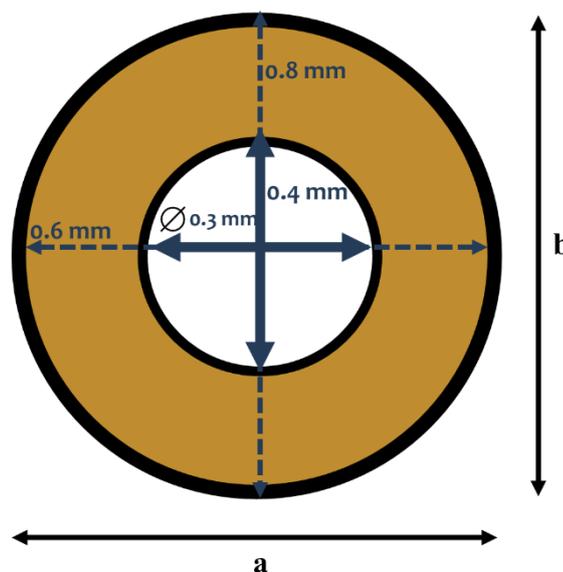


Figura 6: Representação das dimensões dos diâmetros da agulha coaxial. Letras "a" indica a largura da base e "b" a espessura do filamento.

Fonte: Autor.

3.6 Filamento bicomponente misto

O filamento bicomponente misto também é composto por duas camadas formadas pela utilização da agulha coaxial (foi usada a mesma agulha do filamento bicomponente). Na camada interna é composta somente por MFC e na camada externa pela mistura de MFC e GG na proporção de 1:1. (Figura 7).

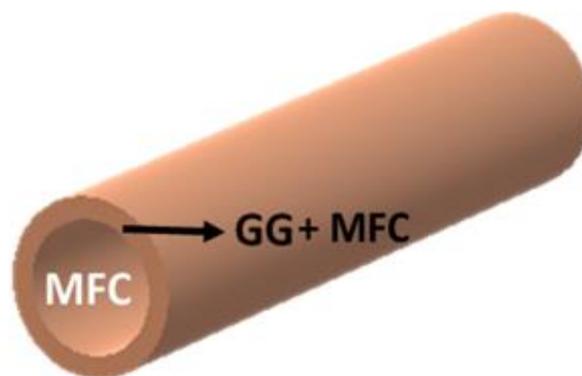


Figura 7 – Representação do filamento bicomponente misto formado por microfibrilas de celulose (MFC) na camada interna, e mistura de goma guar com microfibrilas de celulose (GG + MFC) dispostas na camada externa.

Fonte: Autor.

3.7 Largura dos filamentos

As larguras dos filamentos foram medidas utilizando microscópio óptico de marca Zeiss, modelo Axio Scope A1, com aproximação de 500x, sendo realizadas fotomicrografias com auxílio de uma câmera fotográfica acoplada ao microscópio. Foram analisadas três posições equidistantes ao longo do comprimento dos filamentos de 30 cm, para cada posição analisada foram obtidos dois valores referentes a espessura e largura (Figura 8), os parâmetros foram mensurados nas fotos a partir do programa Axion Vision. Com as duas dimensões foi calculado o fator de forma pela razão da medida da espessura com a medida da largura do filamento. Foram utilizados 10 filamentos para cada configuração.



Figura 8: Imagem microscópica da medição dos filamentos

Fonte: Autor.

3.8 Densidade aparente dos filamentos

A densidade aparente dos filamentos foi calculada pela relação da massa e volume. As medições das larguras e espessuras da seção transversal foram usadas para o cálculo da área, que multiplicada pelo comprimento do filamento resultou no volume. Para realizar essa análise foram usados 10 filamentos cada configuração e tempo de coagulação.

3.9 Ensaio mecânico

As propriedades mecânicas dos filamentos foram caracterizadas conforme a norma Standard Test Method (ASTM) D 2256 – 02 (2015), por meio do testador de tração com uma célula de carga de 5 N, aplicando 0,3 N/min. O comprimento dos filamentos utilizados foi de 10 cm e utilizou-se 10 filamentos de cada tipo de configuração e tempo de coagulação.

3.10 Absorção de água

A análise de absorção de água seguiu o método descrito por Zohourian et al. (2008), denominado tea-bag (sachê de chá). Os fios foram cortados em seções menores para que fosse possível armazená-los em sachê de chá vazios. Foram pesados 0,2g de cada material, depositados nos sachê de chá que foram lacrados e posteriormente ficaram submersos em água destilada por 1 hora, ao final desse tempo os sachê ficaram suspensos 10 minutos para a retirada do excesso de água. Utilizou-se 3 repetições para cada configuração de filamento.

3.11 Microestrutura do filamento

Para análise da microestrutura os filamentos tiveram a superfície recoberta com ouro e as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (JEOL JSM-IT200) foram realizadas na superfície longitudinal e transversal dos filamentos.

3.12 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR nos filamentos foi feita utilizando o espectrômetro Bruker, modelo tensor 27 (4000 para 400 cm^{-1}). Os espectros foram obtidos através das varreduras na região do infravermelho médio a serem realizados pelo espectrômetro.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Microestrutura dos filamentos

Nas Figuras 9, 10 e 11 são apresentadas as microestruturas respectivamente dos filamentos monocomponente, bicomponente e bicomponente misto que coagularam nos tempos de 30, 60 e 120 segundos. Na primeira coluna (a, b, c) é mostrada a seção transversal, na segunda coluna (d, f, g) as imagens da seção longitudinal e na terceira coluna (h, i, j) a seção longitudinal mais aproximada.

Ao analisar as Figuras 9a e 11a verifica-se que os filamentos possuem formatos retangulares ou achatados, o tempo de coagulação de 30 s não foi o suficiente para a ocorrência da solidificação do agente coagulador (goma guar) para formar filamentos com áreas circulares, a presença do tipo de material na camada externa foi importante para a formação de área circular, o filamento bicomponente que possui apenas GG na camada externa apresentou área circular nos três tempos de coagulação (Figura 10a, d, g). Lundahl et al. (2018) produziram filamentos bicomponentes com nanofibrilas de celulose (1,5% m/v) na camada interna e goma guar (1% m/v) na camada externa com coagulação de 5 min, apesar de terem utilizado maior tempo de coagulação em relação ao presente trabalho, o filamento apresentou seção transversal retangular ou achatada, o que indica que a concentração de goma guar também é importante para obter o filamento com área circular

Os filamentos apresentaram extensões laterais (Figura 9b, c e d) causadas pelo contato da mesa de secagem com o filamento (Ghasemi et al., 2018) e também pela baixa coagulação, visto que os filamentos que coagularam no tempo de 120 s

apresentaram menores extensões. A formação dos filamentos e consequente alinhamento das microfibrilas de celulose é dependente do processo de produção (Reyes et al., 2020), na superfície longitudinal é possível observar orientações dos materiais no mesmo sentido dos filamentos (Figuras 9c, 10f e 11i) decorrentes da velocidade do solvente (álcool) e tempo de coagulação (Kafy et al., 2017). Nos filamentos dos tipos MONO e MI ocorre melhor orientação em função da presença das MFC na camada externa, no filamento BI e MI encontram-se flósculos presentes na camada externa decorrentes da presença de GG (Figura 10 c, f).

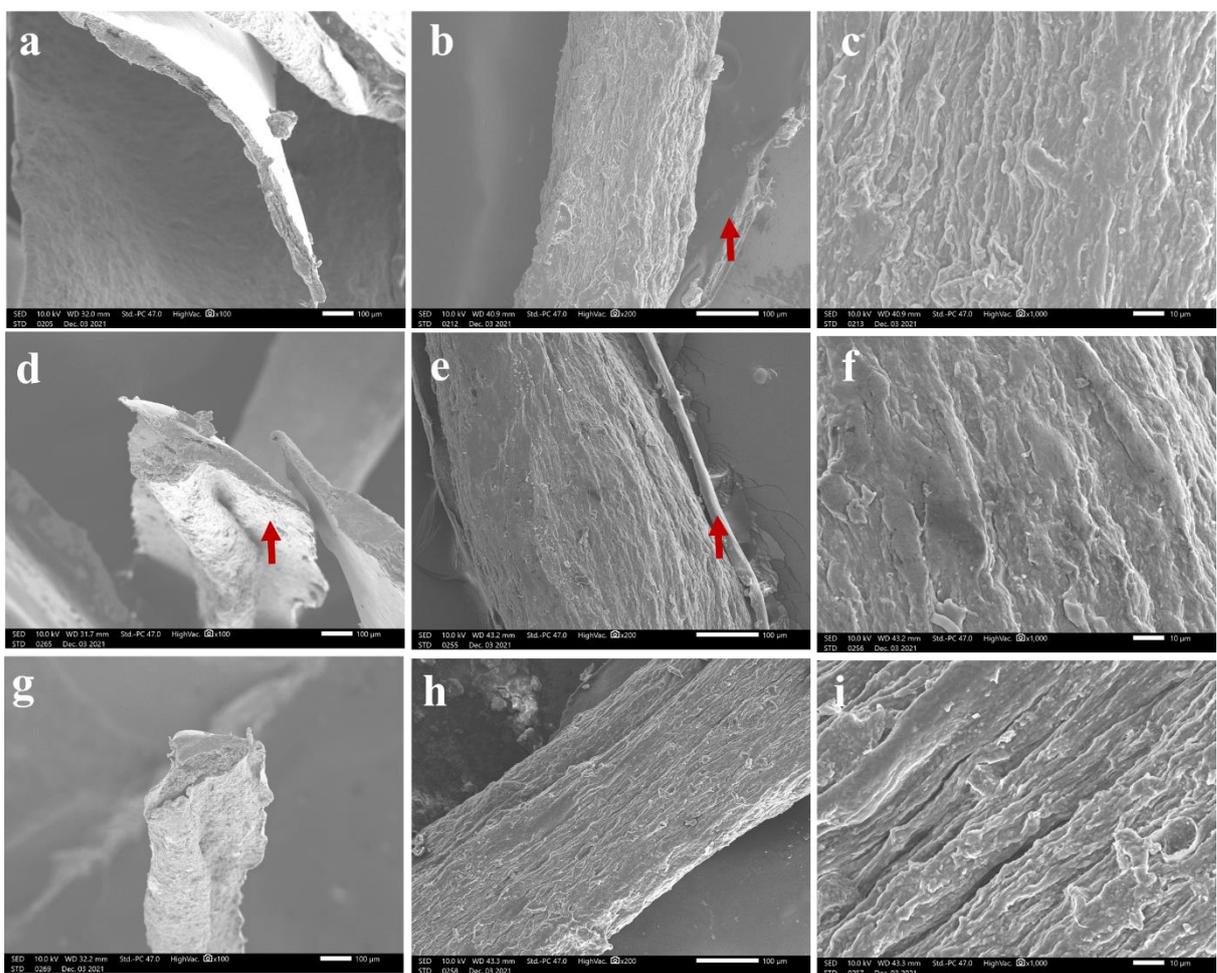


Figura 9: Microestrutura dos filamentos monocomponentes nos diferentes tempos de coagulação. a, b, c: coagulou no tempo de 30 s; d, e, f: coagulou no tempo de 60 s; g, h, i: coagulou no tempo de 120 s. Setas em vermelho indicam as extensões laterais formadas nos filamentos.

Fonte: Autor.

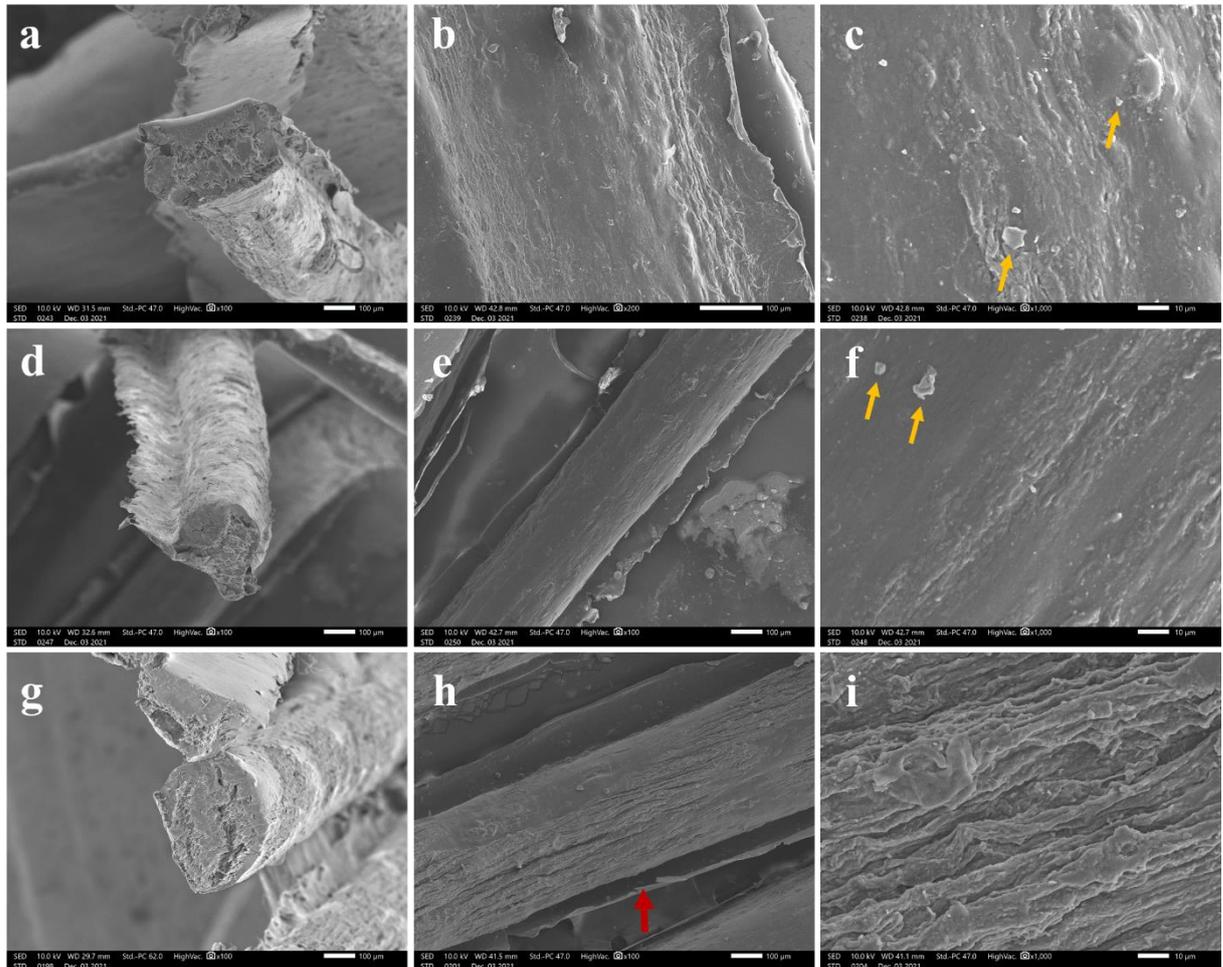


Figura 10: Microestrutura dos filamentos bicomponentes nos diferentes tempos de coagulação. a, b, c: coagulou no tempo de 30 seg; d, e, f: coagulou no tempo de 60 s; g, h, i: coagulou no tempo de 120 s. Setas em vermelho indicam as extensões laterais formadas nos filamentos. Setas em amarelo indica o floculo presentes na superfície dos filamentos.

Fonte: Autor.

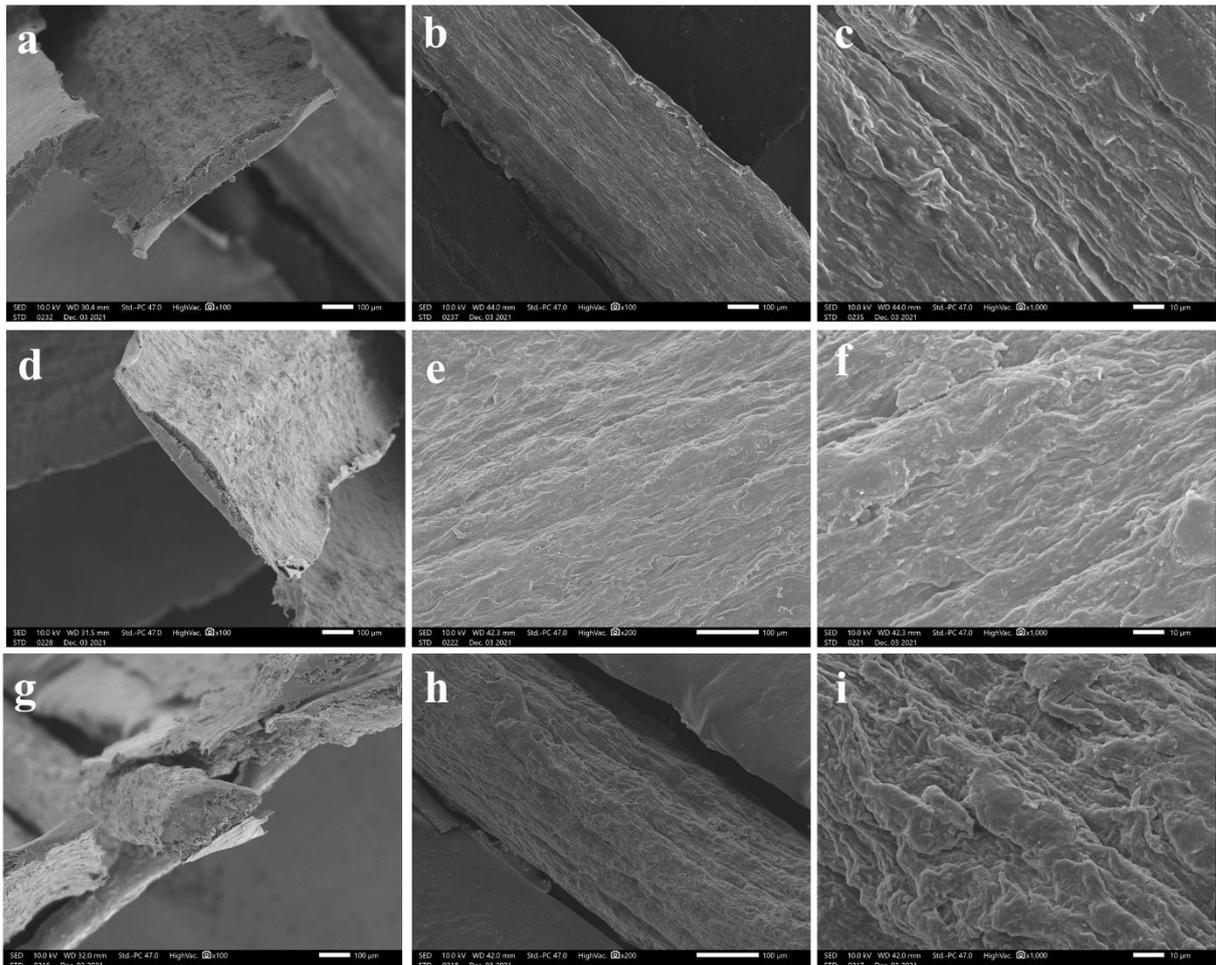


Figura 11: Microestrutura dos filamentos bicomponentes misto nos diferentes tempos de coagulação. a, b, c: coagulou no tempo de 30 s; d, e, f: coagulou no tempo de 60 s; g, h, i: coagulou no tempo de 120 s.

Fonte: Autor

No filamento BI e MI tem a existência de duas camadas devido a utilização da agulha coaxial, a camada interna composta por MFC é possível ser visualizada na imagem da seção transversal do filamento que formou área circular (coagulação de 60 e 120 s), na Figura 12a é apresentada a seção transversal do filamento BI que coagulou no tempo de 60 s, na Figura 12b mostra as MFC na imagem com maior aproximação.

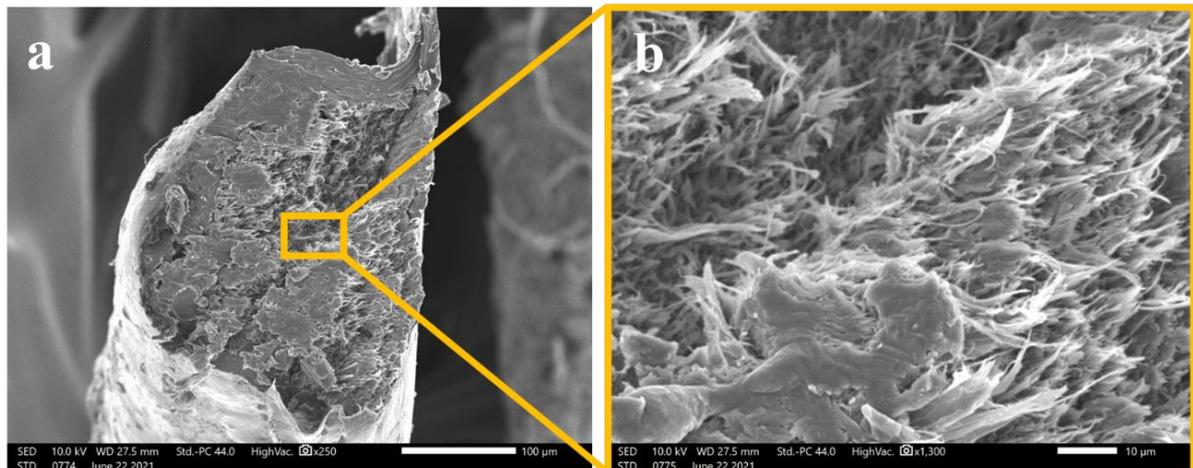


Figura 12. Seção transversal do filamento bicomponente que coagulou no tempo de 60seg. a: imagem com aproximação de 250x; b:imagem com aproximação de 1300x indicando as MFC no interior do filamento.

Fonte: Autor.

4.2 Dimensões dos filamentos

As medidas e fator de forma dos filamentos são apresentadas na Tabela 2. Pelas diferenças das medidas de largura e espessura do filamento entende-se que no tempo de 30 s de coagulação houve formato retangular devido a maior diferença entre essas medidas. O fator de forma com resultado mais próximo de 1 indica aproximação entre as medidas de espessura e largura do filamento, o fator de forma aumentou quando o filamento ficou mais tempo em coagulação no álcool.

As MFC não possuem função de enrijecimento e coagulação do filamento, o filamento bicomponente misto (MI) apresenta maior quantidade de MFC em relação aos outros tipos de filamentos por causa da mistura desse componente com a GG na formação da camada externa, na coagulação de 120 o MI apresentou o menor fator de forma devido essa maior presença de MFC na camada externa e não contribui para a coagulação do filamento. Os filamentos com característica circular contribuem com o aumento da resistência mecânica, enquanto que o retangular ou achatados são indicados para aplicações que necessitam de grande área superficial e atrito (LUNDAHL et al., 2018)

Tabela 2. Medidas de largura e espessura dos filamentos monocomponente, bicomponente e bicomponente misto nos três tempos de coagulação.

Tempo de coagulação (s)	Largura (mm)	Espessura (mm)	Fator de forma
Fio monocomponente			
30	0.604 (0.125)	0.280 (0.097)	0.463
60	0.364 (0.085)	0.212 (0.037)	0.581
120	0.425 (0.093)	0.271 (0.057)	0.638
Fio bicomponente			
30	0.907 (0.300)	0.291 (0.077)	0.321
60	0.528 (0.158)	0.233 (0.031)	0.442
120	0.428 (0.118)	0.260 (0.025)	0.609
Fio bicomponente misto			
30	0.880 (0.102)	0.339 (0.125)	0.385
60	0.744 (0.161)	0.300 (0.038)	0.402
120	0.502 (0.108)	0.242 (0.243)	0.492

4.3 Densidade aparente

A densidade aparente dos filamentos é apresentada na Figura 13. Os valores variaram de 0,33 g/cm³ para o MI coagulado no tempo de 30 s e 60 s até 0,56 g/cm³ para o BI 30 s. O achatamento do filamento contribui com o aumento da densidade (TRIPATHI et al., 2018), isso pode ser verificado nos filamentos que coagularam no tempo de 30 s, por ter apresentado maior densidade em relação aos outros tempos de coagulação.

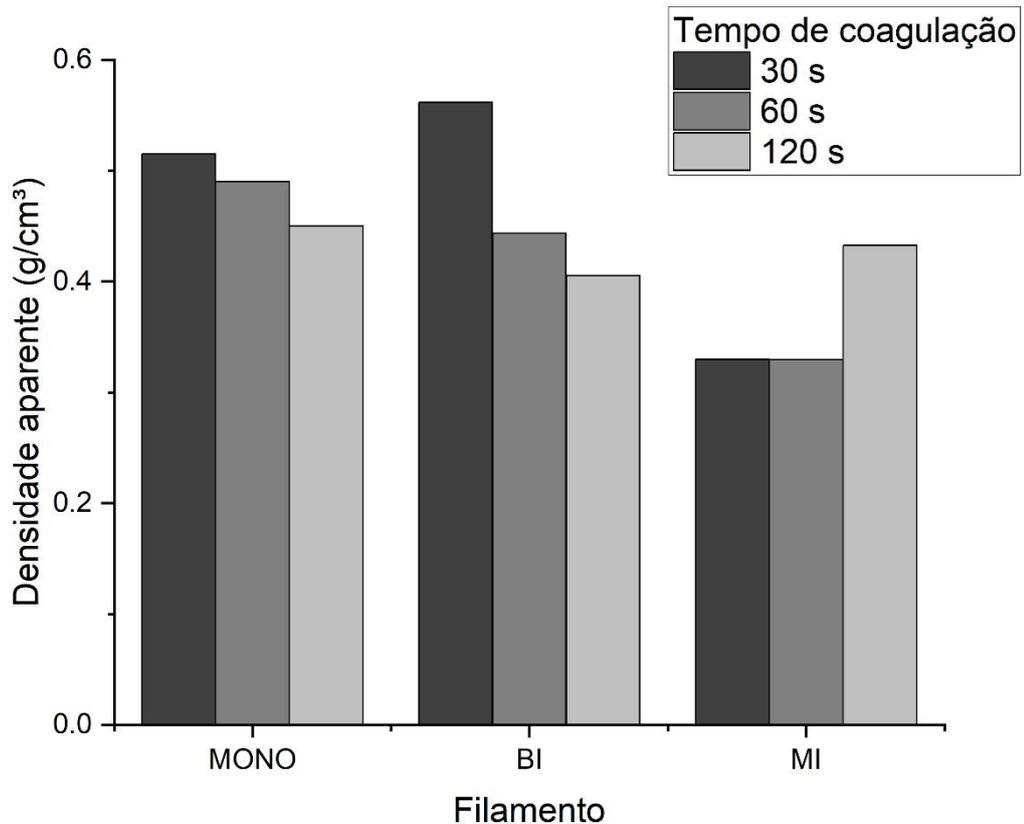


Figura 13 – Densidade aparente para os filamentos monocomponente (MONO), bicomponente (BI) e bicomponente misto (MI) nos três tempos de coagulação.

Fonte: Autor.

Depois do processo de coagulação o filamento passa pelo processo de secagem que consiste na evaporação da água e solvente utilizado no processo de *dry-wet-spinning*, combinado com a pressão capilar de evaporação do solvente e a quebra de ligações de hidrogênio que influencia na orientação da microfibrila de celulose ao longo do comprimento do filamento e densidade da MFC (TOIVONEN et al., 2018). A evaporação mais lenta da água permite maior alinhamento da MFC e adensamento da celulose (KAFY et al., 2017), nos tempos de 30 s e 60 s pode ter sido facilitada e acelerada pela maior presença de MFC na camada externa do filamento MI.

Os resultados encontrados são inferiores aos de Ludhal et al. (2018) que utilizaram nanofibrilas de celulose e goma guar em proporções diferentes e coagulação em álcool, a densidade aparente foi de 0,89 g/cm³. Estes filamentos de

MFC com GG com baixa densidade podem beneficiar a produção de compósitos que precisam ter alta resistência mecânica e baixo peso (CLARCKSON et al., 2018).

4.4 FTIR dos filamentos

Na Figura 14 são apresentados os resultados dos diferentes filamentos e nos três tempos de coagulação. O pico existente entre 3500 e 3000 cm^{-1} corresponde a vibração das ligações de O-H, entre 2980 - 2800 cm^{-1} tem as ligações de C-H dos componentes alifáticos simétricos e assimétricos (SAINI et al., 2021), nos filamentos BI o pico 3330 cm^{-1} é superior aos demais e indica a maior quantidade de grupos OH na GG, visto que a camada externa deste filamento é composta apenas por este agente. Pelo mesmo motivo os picos em 1638 cm^{-1} e 1430 cm^{-1} também são superiores no filamento BI por indicarem a presença de cátions de amônio quaternário presentes na GG (DAI et al. 2020).

Os picos de 1380 cm^{-1} e 875 cm^{-1} indicam a presença de C-N presentes na GG (Dai et al., 2019), a redução desses picos são relacionados pela ligação com a celulose, pronunciadas no filamento monocomponente, formado pela mistura de GG com MFC e, também no filamento MI, sendo a camada externa composta também por GG e MFC, constando então ligações entre a GG e MFC para a formação do filamento.

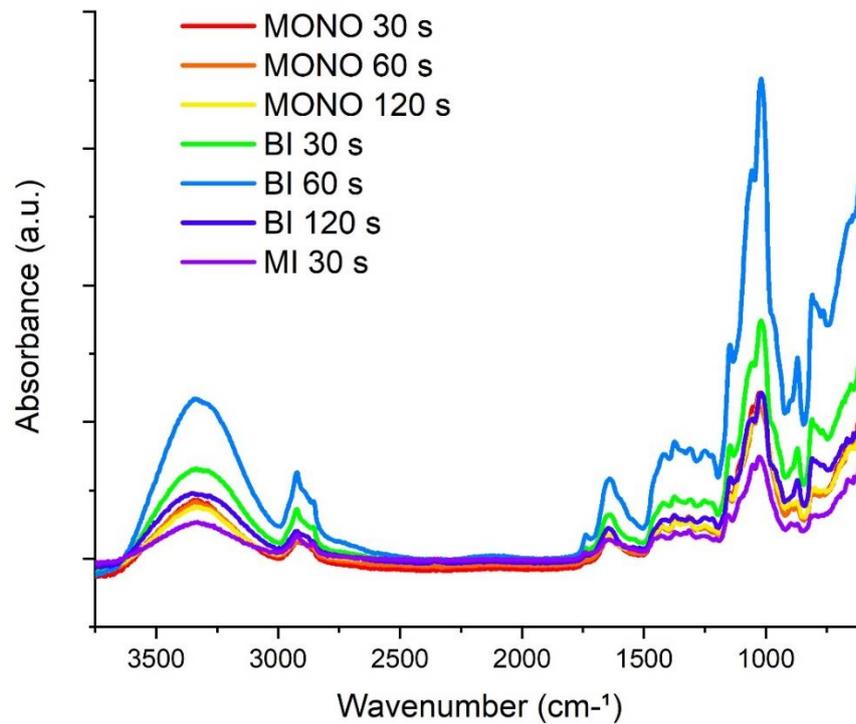


Figura 14. FTIR dos filamentos monocomponente (MONO), bicomponente (BI) e bicomponente misto (MI) nos tempos de 30 seg, 60 seg e 120 seg de coagulação.

Fonte: Autor.

4.5 Absorção de água

A Tabela 3 apresenta os dados obtidos na análise de absorção de água dos filamentos nos três tempos de coagulação. Filamentos que utilizam como percussores celulose e goma guar possuem tendência a ter grupos de hidroxilas livres e devido a isso faz com que tenham maior afinidade com a água, no entanto quando coagulados em um fluxo de álcool os grupos de hidroxilas podem ser sintetizados devido a sua afinidade com o coagulante e conseqüentemente reduzindo as áreas de interação com moléculas de H₂O, o que leva a menores capacidades de absorção de água (LUNDAHL et al; 2018).

Os menores valores encontrados. Os resultados encontrados distinguem de acordo com as combinações dos fios, os maiores resultados de absorção de água estão associados aos fios monocomponente e bicomponente, contudo os resultados ainda foram inferiores aos fios bicomponentes com menores concentrações de nanocelulose e goma guar de Lundahl et al. (2018).

Tabela 3 – Absorção de água dos filamentos nos diferentes tempos de coagulação.

FIO / TEMPO(s)	30	60	120
MONO	1.57	1.78	2.34
BI	1.65	2.42	1.93
MI	1.40	1.25	0.51

A maior quantidade de grupos OH da goma guar encontrados na análise de FTIR contribui com a maior ligação com a água e conseqüente aumento na absorção de água, isso fez com que o filamento bicomponente misto, que possui menor quantidade de goma guar absorver menor quantidade de água, o aumento do tempo de coagulação contribuiu ainda mais na resistência da absorção de água.

Um fato extraordinário é visualizado nos fios MI coagulados em 120s, os filamentos em questão apresentam menores valores de absorção de água e não seguem o padrão esperado pelo presente trabalho, tal fato pode ser explicado pela maior interação entre mfc e gg que por sua vez diminui as hidroxilas livres e afetam diretamente a interação do filamento com a absorção de água.

Ao final da análise de absorção de água os filamentos ainda apresentaram integridade estrutural e foi possível manuseá-los, como também observado no trabalho de Lundahl et al. (2018), isso indica que estes produtos podem ser utilizados na confecção de materiais absorventes, além de ser uma alternativa sustentável pois visa substituir absorventes derivados de polímeros sintéticos colaborando com a proteção ambiental e colaborando com um mundo mais verde.

4.6 Resistência Mecânica dos filamentos

Os resultados do ensaio mecânico estão dispostos na Tabela 4. Como é possível analisar os melhores resultados para resistência mecânica estão associados ao tempo de coagulação de 120s. Os filamentos bicomponentes dispõem de resultados superiores quando comparados aos demais, fato que pode ser explicado melhor formação de área circular da seção transversal desse fio e a camada unidade de MFC na camada interna, entendo que a ligação de MFC com a GG colaborou com a redução da resistência mecânica.

Tabela 4 – Resistencia mecânica media dos filamentos nos diferentes tempos de coagulação.

FIO / TEMPO(s)	30	60	120
MONO	17,32	21,42	47,87
BI	20,09	42,88	65,47
MI	18,30	26,33	48,09

Em seu trabalho Lundahl et al. (2018) observaram valores de resistência a tração igual a 38.0 ± 9.9 MPa para filamentos fiados a partir de GG e nanofibrila de celulose com coagulação em etanol, os resultados foram inferiores aos apresentados no presente trabalho, os resultados encontrados são promissores quando relacionados a estruturas absorventes que requerem um certo nível de integridade mecânica.

Na Figura 15 é apresentado um comparativo entre diferentes filamentos compostos por materiais usuais e não renováveis. Apesar de que os filamentos compostos por GG e MFC serem mais leves, os mesmos se destacam pelo fato de apresentarem resistência específica semelhante e/ou superiores aos materiais de aço 1040 e alumínio 6061, fato esse que demonstra grande potencial para substituição de filamentos não-renováveis por filamentos renováveis, contribuindo diretamente na redução dos impactos ambientais.

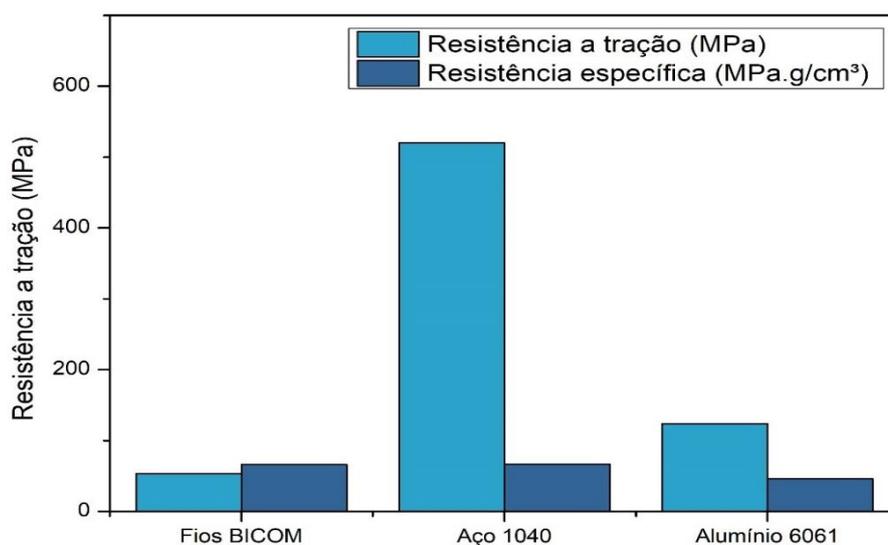


Figura 15: Quadro comparativo entre diferentes filamentos.

Fonte: Autor.

5. CONCLUSÃO

A partir desse estudo foi possível observar a influência do tempo de coagulação nas microestruturas dos filamentos e nas suas características físico-mecânicas. Portanto, os melhores resultados estão associados ao maior tempo de coagulação proposto.

Com a análise de FTIR é possível provar a interação entre os dois componentes utilizados para a produção do filamento (GG + MFC), com isso é provado que a produção de fios bicomponentes é possível.

Para o tempo de coagulação de 30s os filamentos apresentaram aspecto mais achatado, com seções transversais retangulares. Os maiores valores de densidade aparente estão relacionados aos filamentos coagulados no menor tempo proposto, fato que pode ser explicado pelo achatamento dos fios que acarreta em maiores áreas de seção transversal, o que colabora diretamente com o aumento da densidade.

A absorção de água sofre pouca influência quando relacionado ao tempo de coagulação e apresenta valores semelhantes em todas as configurações de filamentos e os mesmos apresentam integridade estrutural após análise. O maior tempo de coagulação contribuiu com a maior resistência mecânica do filamento. Falta falar entre os filamentos.

Sendo assim, os resultados do trabalho são promissores e é de extrema importância que os estudos relacionados aos filamentos de celuloses continuem a fim de encontrar funcionalidades para os fios produzidos. Para o presente trabalho a escolha da configuração do filamento e tempo de coagulação do mesmo vai depender da finalidade para qual o fio será usado, mas de maneira geral os fios bicomponentes apresentam maior destaque quando comparados aos demais e de maneira arbitrária a coagulação no tempo de 120 segundos apresentaram melhores resultados.

6. REFERÊNCIAS

BROWNING, B. L. The chemistry of wood. Interscience publishers. New York, London, p. 103-190, 1963 Wang B, Sain M. The effect of chemically coated nanofiber reinforcement on biopolymer based nanocomposites. **BioResources**, v. 2, n. 3, p. 371-388, 2007.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE A. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. **Polymers**, v. 2, p. 728-765, 2010.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. **Angew. Chem. Int.** v. 50, p. 5438 – 5466, 2011.

SOUISSI, M.; KHIARI, R.; HADDAR, W.; ZAAG, M.; MEKSI, N. & DHAOUADI, H. Dyeing of Innovative Bicomponent Filament Fabrics (PET/PTT) by Disperse Dyestuffs: Characterization and Optimization Process. **Processes**, v. 8, n. 5, p. 501, 2020.

LU, JUE; ASKELAND, PER; DRZAL, LAWRENCE T. Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications. **Polymer**, v. 49, n. 5, p. 1285-1296, 2008.

YANO H.; NAKAGAITO A. N. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. *Applied Physics A – Materials Science & Processing*. n.78, p. 547–552. 2004.

TOIVONEN, M. S., KURKI-SUONIO, S., WAGERMAIER, W., HYNNINEN, V., HIETALA, S., & IKKALA, O. Interfacial polyelectrolyte complex spinning of cellulose nanofibrils for advanced bicomponent fibers. **Biomacromolecules**, v. 18, n. 4, p. 1293-1301, 2017.

SAMPANIS, S., PFEIFFER, R. E., DE MARIA, F., STREETMAN, W. E., & ZWICK, M. M. Reversible crimp bicomponent acrylic fibers. **U.S. Patent n.** 5,130,195, 14 jul. 1992.

FROLLINI, E., REED, W. F., MILAS, M., & RINAUDO, M. Polyelectrolytes from polysaccharides: selective oxidation of guar gum - a revisited reaction. **Carbohydrate Polymers**, v. 27, n. 2, p. 129-135, 1995.

DAI, L.; LONG, Z.; ZHAO, Y.; WANG, B.; & CHEN, J. Comparison of hydroxypropyl and carboxymethyl guar for the preparation of nanocellulose composite films. **Cellulose**, v. 23, n. 5, p. 2989-2999, 2016.

GRZAĐKA, E. Influence of surfactants on the adsorption and elektrokinetic properties of the system: guar gum/manganese dioxide. **Cellulose**, v. 20, n. 3, p. 1313-1328, 2013.

GRZAĐKA, E. Stability of manganese dioxide by guar gum in the absence or presence of surfactants. **Cellulose**, v. 21, n. 3, p. 1641-1654, 2014.

MA, XIAODONG; PAWLIK, MAREK. Effect of alkali metal cations on adsorption of guar gum onto quartz. **Journal of colloid and interface science**, v. 289, n. 1, p. 48-55, 2005.

WANG, JING; SOMASUNDARAN, P.; NAGARAJ, D. R. Adsorption mechanism of guar gum at solid–liquid interfaces. **Minerals Engineering**, v. 18, n. 1, p. 77-81, 2005.

BRÄNNVALL, ELISABET. Aspects on strength delivery and higher utilisation of the strength potential of softwood kraft pulp fibres. Stockholm, Sweden, **Royal Institute of Technology**, 2007.

JOHN, MAYA JACOB; THOMAS, SABU. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate polymers**, v. 71, n. 3, p. 343-364, 2008.

SJÖSTRÖM, EERO; ALÉN, RAIMO (Ed.). Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking. **Springer Science & Business Media**, 2013.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, JOCHEN. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in polymer science**, v. 24, n. 2, p. 221-274, 1999.

THOMBARE, NANDKISHORE ET AL. Guar gum as a promising starting material for diverse applications: A review. **International journal of biological macromolecules**, v. 88, p. 361-372, 2016.

MUDGIL, DEEPAK; BARAK, SHEWETA; KHATKAR, BHUPENDAR SINGH. Guar gum: processing, properties and food applications—a review. **Journal of food science and technology**, v. 51, n. 3, p. 409-418, 2014.

PEREIRA, G. de S. Materiais e Processos Têxteis. **IFSC Campus Araranguá**, 2009.

RASAL, R. M.; JANORKAR, A. V.; HIRT, D. E. Poly (lactic acid) modifications. **Prog Polym Sci.** 2010; 35(3): 338–56.

LASPRILLA, A. J. R.; MARTINEZ, G. A. R.; LUNELLI, B. H.; JARDINI, A. L.; FILHO, R. M. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review. **Biotechnol Adv.** 2012; 30(1): 321–8.

MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; KLAMCZYNSKI, A. P.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C. Solution Blow Spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions. **J Appl Polym Sci.** 2009; 113: 2322–30

TOIVONEN, M. S.; ONELLI, O. D.; JACUCCI, G.; LOVIKKA, V.; ROJAS, O. J.; IKKALA, O.; VIGNOLINI, S. Anomalous-Diffusion-Assisted Brightness in White Cellulose Nanofibril Membranes. **Adv. Mater.** 2018, 30, 1704050.

DAI L, CHENG T, XI X, NIE S, KE H, LIU Y, CHEN Z (2020) A versatile TOCN/CGG self-assembling hydrogel for integrated wastewater treatment. **Cellulose** 27:915–925

KAFY, A.; KIM, H C.; ZHAI, L.; KIM; J. W.; HAI, L. V.; & KANG, T. J. Cellulose long fibers fabricated from cellulose nanofibers and its strong and tough characteristics. **Scientific reports**, v. 7, n. 1, p. 1-8, 2017.

PARK, C. W.; HAN, S. Y.; SEO, P. N.; YOUE, W. J.; KIM, Y. S.; CHOI, S. K.; & LEE, S. H. Property comparison of thermoplastic starch reinforced by cellulose nanofibrils with different chemical compositions. **BioResources**, v. 14, n. 1, p. 1564-1578, 2019.

LUNDAHL, M. J.; KLAR, V.; WANG, L.; AGO, M.; & ROJAS, O. J. Spinning of cellulose nanofibrils into filaments: a review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 1, p. 8-19, 2017.

LUNDAHL, M. J.; CUNHA, A. G.; ROJO, E.; PAPAGEORGIOU, A. C.; RAUTKARI, L.; ARBOLEDA, J. C; & ROJAS, O. J. Strength and water interactions of cellulose I filaments wet-spun from cellulose nanofibril hydrogels. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 1-13, 2016.

LUNDAHL, M. J.; CUNHA, A. G.; ROJO, E.; PAPAGEORGIOU, A. C.; RAUTKARI, L.; ARBOLEDA, J. C.; & ROJAS, O. J. Strength and water interactions of cellulose I

filaments wet-spun from cellulose nanofibril hydrogels. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 1-13, 2016.

YAO, J.; CHEN, S.; CHEN, Y.; WANG, B.; PEI, Q.; & WANG, H. Macrofibers with high mechanical performance based on aligned bacterial cellulose nanofibers. **ACS applied materials & interfaces**, v. 9, n. 24, p. 20330-20339, 2017.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; & YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.

PERESIN, M. S.; HABIBI, Y.; ZOPPE, J. O.; PAWLAK, J. J.; & ROJAS, O. J. Nanofiber composites of polyvinyl alcohol and cellulose nanocrystals: manufacture and characterization. **Biomacromolecules**, v. 11, n. 3, p. 674-681, 2010.

SPENCE, K. L.; VENDITTI, R. A.; ROJAS, O. J.; HABIBI, Y.; & PAWLAK, J. J. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications. **Cellulose**, v. 17, n. 4, p. 835-848, 2010.