

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

RÔMULO DASSIE PACHECO

INFLUÊNCIA DO HPMC NAS PROPRIEDADES DOS FIOS DE MFC

JERÔNIMO MONTEIRO
ESPÍRITO SANTO
2024

RÔMULO DASSIE PACHECO

INFLUÊNCIA DO HPMC NAS PROPRIEDADES DOS FIOS DE MFC

Projeto apresentado ao Departamento de Ciências Florestais e da Madeira do Centro de Ciências Agrárias e Engenharia da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito para aprovação em TCC II.

JERÔNIMO MONTEIRO

ESPÍRITO SANTO

2024

RÔMULO DASSIE PACHECO

INFLUÊNCIA DO HPMC NAS PROPRIEDADES DOS FIOS DE MFC

Monografia apresentada ao Departamento de Ciências Florestais e da Madeira do Centro de Ciências Agrárias e Engenharia da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheira Industrial Madeireira.

Aprovada em17..... deSetembro..... de2024.....

COMISSÃO EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 JORDAO CABRAL MOULIN
Data: 02/10/2024 15:52:31-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Jordão Cabral Moulin
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Documento assinado digitalmente
 MICHEL PICANÇO OLIVEIRA
Data: 02/10/2024 16:50:59-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Michel Picanço de Oliveira
Universidade Federal do Espírito Santo

Documento assinado digitalmente
 DANILLO WISKY SILVA
Data: 18/09/2024 08:38:25-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Danillo Wisky Silva
Klabin S.A.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, expresso meus mais sinceros agradecimentos a Deus e à minha família dona Luziana minha mãe e meu irmão Rafael, que sempre me apoiaram e serviram como suporte diante das adversidades. Dedico esta pesquisa ao meu pai, José Carlos Silva Pacheco, que infelizmente faleceu durante minha graduação. Espero que ele possa ver até onde cheguei, apesar de todas as dificuldades enfrentadas ao longo do caminho.

Agradeço também aos meus colegas de classe e veteranos do curso, cuja ajuda foi fundamental para superar os desafios acadêmicos. Sou eternamente grato pelo conhecimento compartilhado, pelas risadas e pelos momentos que permanecerão na memória. Em especial, gostaria de mencionar Enilson Dionizio Junior, Thierry Colares Firmino e Cleyton Prata Filho. Vocês foram cruciais nesses 5 anos de curso, serei sempre grato por tudo.

A minha gratidão se estende à república "Mansão Luxúria", que esteve presente em muitos momentos da minha vida, tanto bons quanto ruins. A amizade de Thiago Santos, Brunno Penna, Flaviano Lucas, Jose Valim e Matheus Malavasi e todos os agregados, é algo que valorizo profundamente e espero que possamos manter essa conexão além das cadeiras da universidade. Agradeço também a Marco Berretta e Eduardo Bettero, meus amigos de longa data, cuja orientação e apoio foram essenciais durante a graduação. Amo vocês, sem vocês nada disso seria possível.

Não menos importante, expresso minha profunda gratidão ao meu orientador, Jordão e ao professor Michel, pela paciência, conselhos e conhecimento compartilhado ao longo de todo este tempo. Agradeço também aos colegas de laboratório Emanuel Bizareli, Lucas Braga Mulin e Jair Colares Firmino Santos, que contribuíram significativamente para as pesquisas e experimentos. A todos vocês, meu sincero obrigado por tornarem possível a conclusão desta pesquisa.

In memoriam:

José Carlos Silva Pacheco, 13/11/2021 †

RESUMO

A conscientização sobre a importância da sustentabilidade tem aumentado consideravelmente, impulsionando a busca por tecnologias e produtos provenientes de fontes renováveis. Dessa forma, a indústria têxtil, farmacêutica, eletrônica, de embalagens, cosmética, de tintas, fibrocimento e biomedicina tem demonstrado interesse na produção de filamentos a partir de recursos renováveis. As microfibrilas de celulose (MFC), devido às suas propriedades, têm despertado o interesse no desenvolvimento de novos produtos. No entanto, essa atividade é desafiadora devido às dimensões das MFC. Com isso, têm-se como objetivo avaliar o efeito do hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) nas propriedades físicas e mecânicas dos fios de MFC branqueada junto ao alginato e o álcool polivinílico (PVA). Os fios foram produzidos em matriz de HPMC nas concentrações de 0,5 % e 1 %, com o alginato de sódio a 2%, combinados com o PVA com concentrações de 2%, as MFC a 4,5 % (m/m) foram usadas como reforço. A injeção desses materiais foram por meio da agulha com diâmetro interno de 1,90 mm e o processo usado do tipo *dry-wet-spinning*, utilizando o cloreto de cálcio (1 mol/L) como solvente na velocidade constante de 0,54 m/s. Os fios foram submetidos a ensaios de densidade real, resistência mecânica, absorção de água e resistência térmica. A concentração de 0,5% de HPMC/AG resultou em fios mais largos, enquanto 1% de HPMC/AG aumentou a densidade e a absorção de água. Embora o fio com 0,5% de HPMC/AG/PVA apresentou maior MOE e MOR em comparação com o de 1% de HPMC/AG/PVA, sua tenacidade foi inferior. Portanto, o fio com 1% de HPMC/AG exibiu maior densidade e melhores resultados, mantendo MOE, MOR e tenacidade superiores, indicando um material com alta resistência mecânica.

Palavras-chave: Nanotecnologia Florestal. Nanofibrila de celulose. Filamento.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	9
1.1 O problema e sua importância.....	10
1.2 Objetivos.....	11
1.2.1 Objetivo geral.....	11
1.2.2 Objetivos específicos.....	11
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	12
2.1 Celulose.....	12
2.2 Microfibrila de celulose (MFC).....	13
2.3 Filamentos de microfibrilas de celulose.....	15
2.4 Alginato de sódio.....	17
2.5 Hidroxipropilmetilcelulose - HPMC.....	19
2.6 Álcool polivinílico – PVA.....	20
3 METODOLOGIA.....	22
3.1 Materiais.....	22
3.2 Concentrações do HPMC e a mistura com alginato de sódio e PVA.....	22
3.3 Processo dry-wet-spinning.....	23
3.4 Largura dos fios.....	23
3.5 Propriedade mecânica.....	23
3.6 Absorção de água.....	24
3.7 Densidade.....	24
3.8 Análise termogravimétrica (TG).....	25
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	25
4.1 Propriedades dos filamentos.....	25
4.2 Propriedades mecânicas.....	26
4.3 Análise termogravimétrica (TG).....	28
5 CONCLUSÕES.....	30
6 REFERÊNCIAS.....	31

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação das interações inter e intramoleculares nas cadeias poliméricas de celulose	12
Figura 2 - Fluxo da organização estrutural das fibras de celulose.	13
Figura 3 - Microfibrila de celulose	15
Figura 4 - Seção da cadeia polimérica de um alginato, composto por blocos M, blocos G e blocos mistos MG.....	17
Figura 5 - Estrutura química do alginato de sódio, ácido β -D-manurônico (M) e ácido α -L-gulurônico (G).	18
Figura 6 - Reação química para a obtenção do PVA.	21
Figura 7 - Sistema laboratorial de fiação úmida para a formação dos fios.....	23
Figura 8 - Termogravimetria dos filamentos e suas derivadas	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Filamentos e seus respectivos códigos e concentrações	22
Tabela 2 – Largura dos fios, absorção de água e densidade dos filamentos	26
Tabela 3 – Deformação, módulo de ruptura, módulo de elasticidade e tenacidade dos fios.....	277

1. INTRODUÇÃO

O aumento da preocupação com a sustentabilidade tem impulsionado a busca por novas tecnologias e produtos provenientes de fontes renováveis. Essa busca tem se intensificado à medida que a consciência sobre a importância da preservação do meio ambiente e o uso responsável dos recursos naturais se tornam cada vez mais evidentes (DEMUNER et al., 2020). As pesquisas e o setor industrial têm dado cada vez mais destaque aos estudos relacionados às diversas aplicações da celulose, com foco especial na substituição de materiais provenientes de fontes não renováveis. A celulose, o polímero mais abundantes na natureza está presente em diversas formas de vida, como bactérias e algas, e é um dos principais componentes das paredes celulares das células das plantas, juntamente com a lignina, hemiceluloses e pectina. A fonte natural e renovável de celulose mais explorada comercialmente é a madeira, devido à sua ampla disponibilidade e uso em indústrias de papel e celulose (LIMA et al., 2015).

Nas fibras da madeira, a celulose é encontrada compondo a parede celular, sendo que na camada S2 da parede secundária, a celulose encontra-se em maior abundância devido a maior espessura da camada, a celulose apresenta-se em estrutura formando as microfibrilares com orientação mais próxima do eixo da fibra (CHINGA-CARRASCO, 2011). A partir da parede celular das fibras celulósicas, é possível obter materiais que se dividem em duas categorias principais: (i) nanocristais de celulose (CNC) e (ii) micro/nanofibrilas de celulose (MFC) (KRAMER, 2019).

As microfibrilas de celulose (MFC) apresentam características de alta resistência mecânica e área superficial elevada. Essas propriedades fazem com que sejam aplicadas em uma variedade de áreas, como compósitos, materiais antibacterianos, embalagens de alimentos, entre outros (MISHRA et al., 2019; Yi et al., 2020). Estudos estão sendo conduzidos na produção de fios utilizando as micro/nanofibrilas de celulose, como exemplificado nos trabalhos de Ghasemi et al. (2018) e Lundahl et al. (2018). Essas pesquisas têm explorado o potencial das MFC para a fabricação de fios com diversas aplicações industriais e tecnológicas.

A aplicação das microfibrilas de celulose (MFC) no desenvolvimento de filamentos tem o potencial de impulsionar a utilização de materiais renováveis em compósitos, resultando em aplicações promissoras e responsáveis, como na fabricação de placas

balísticas. Além disso, os benefícios da produção de filamentos de celulose a partir da MFC se estendem a diversas outras áreas, como a indústria automotiva, embalagens, bens de consumo, têxtil, entre outras. É importante ressaltar que esses filamentos podem ser biodegradáveis, o que amplia ainda mais as possibilidades de aplicação industrial. Com a crescente demanda por produtos sustentáveis, tanto duráveis quanto descartáveis, a utilização da MFC na fabricação de filamentos é uma contribuição significativa para alcançar a sustentabilidade no consumo (LUNDAHL et al., 2017). Diferentes materiais químicos podem ser adicionados para melhorias de produtos fabricados da celulose, com intuito de melhorar as ligações químicas, dentre os componentes pode-se citar o hidroxipropilmetilcelulose (HPMC).

O HPMC é empregado como agente de revestimento, estabilizador, agente de suspensão e para o aumento da viscosidade, pode ser adquirido na forma de pó ou de grânulos e é amplamente utilizado em diversas aplicações industriais (ROWE et al., 2003). Também referido como hipromelose, é um éter derivado da metilcelulose propilenoglicol e comumente empregado em formulações de administração oral, desempenhando o papel de agente propulsor na liberação de fármacos (LOPES; LOBO; COSTA, 2005). É empregado na produção de filmes em concentrações que variam de 2% a 20%, demonstrando excelentes características de dispersão e qualidades organolépticas satisfatórias (HAAS, 2011). Conforme mencionado por Lachman, Lieberman e Kanig (2001), o HPMC exibe propriedades semelhantes às de um polímero ideal. As razões fundamentais para sua utilização incluem a capacidade de solubilidade em água, solventes orgânicos e no ambiente gastrointestinal, sem interferência na desintegração e biodisponibilidade do fármaco, resistência ao impacto e abrasão, ausência de odor e sabor, boa estabilidade e facilidade de incorporação de corantes e aditivos ao filme.

1.1 O problema e sua importância

Este estudo concentra-se na análise dos filamentos produzidos a partir de microfibrila de celulose. A hipótese propõe que a inclusão de hidroxipropilmetilcelulose na composição desses filamentos possa gerar melhorias na qualidade dos compostos por alginato de sódio e álcool polivinílico (PVA).

Dadas as propriedades destacadas do hidroxipropilmetilcelulose, que incluem sua aplicabilidade em revestimentos, busca-se sua incorporação com o intuito de aprimorar a pesquisa sobre os filamentos à base de microfibrila de celulose.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Analisar a influência do hidroxipropilmetilcelulose, nas propriedades dos filamentos de MFC branqueada produzidos com o agente coagulante alginato de sódio somado ao PVA.

1.2.2 Objetivos específicos

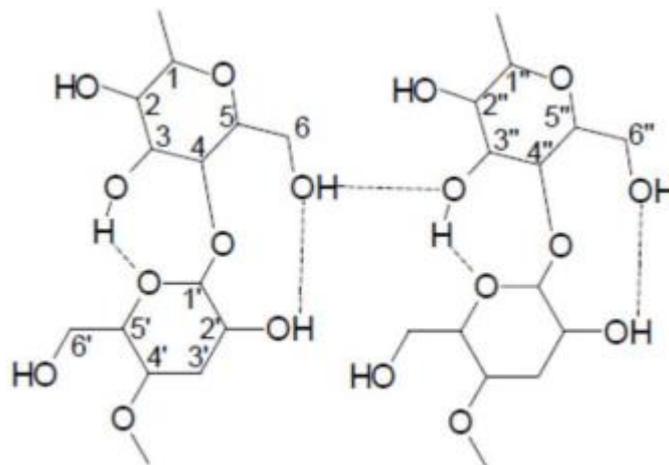
- Avaliar o efeito do HMPC nas propriedades físicas e mecânicas dos fios de MFC branqueada junto ao alginato de sódio.
- Verificar a influência do HPMC com o PVA nas propriedades dos filamentos de MFC com alginato de sódio.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Celulose

A celulose é o biopolímero mais encontrado na natureza, sendo um homopolissacarídeo linear presente em todas as plantas, que serve como base para componentes orgânicos. A unidade repetitiva da celulose é a celobiose, formada pela ligação de duas moléculas de glicose através de ligações β -1-4-glicosídicas, tendo a fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$. A celulose apresenta um crescimento linear de cadeia macromolecular com uma elevada massa molecular, considerável grau de cristalinidade, insolubilidade em água e estrutura rígida. Esta unidade repetitiva possui uma estrutura linear ou fibrosa, contendo seis grupos hidroxila (CRUZ, 2017). Devido à presença dos grupos hidroxila, as macromoléculas de celulose tendem a formar ligações de hidrogênio tanto intermoleculares (entre as moléculas) quanto intramoleculares (dentro da mesma molécula), conforme ilustrado na Figura 1.

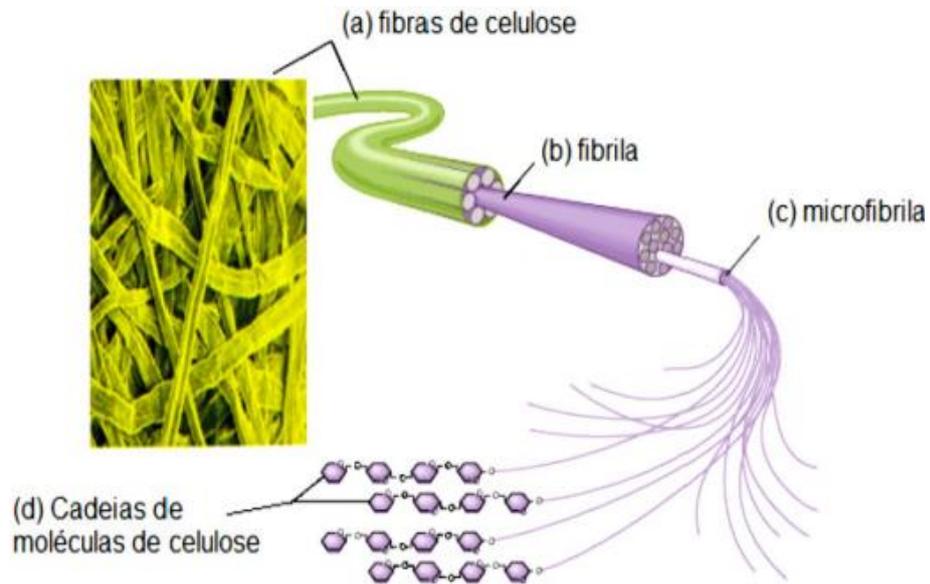
Figura 1 - Representação das interações inter e intramoleculares nas cadeias poliméricas de celulose.



Fonte: FIDALE, 2010.

Por sua vez, as ligações intramoleculares conferem à celulose uma elevada rigidez, enquanto as ligações intermoleculares são responsáveis pela formação das fibras vegetais. Nesse processo, as moléculas de celulose se alinham para formar microfibrilas, que se agregam em fibrilas, as quais, por sua vez, se organizam para constituir as sucessivas camadas das paredes celulares da fibra (CERQUEIRA, 2009), conforme representado na Figura 2.

Figura 2 - Fluxo da organização estrutural das fibras de celulose



Fonte: CRUZ, 2011

As ligações de hidrogênio presentes na celulose são responsáveis por sua capacidade de formar cristais altamente organizados, os quais conferem resistência mecânica, elevado grau de cristalinidade e insolubilidade em água e na maioria dos solventes orgânicos. Além disso, essas ligações inter e intramoleculares também são responsáveis pela manutenção das redes cristalinas, tornando a celulose resistente a tratamentos químicos e biológicos (GAMBARATO, 2010). A organização altamente ordenada em regiões cristalinas é intermediada por regiões menos ordenadas, ou seja, as regiões amorfas (LENGOWSKI, 2013).

A celulose é o principal composto estrutural das plantas terrestres, e é utilizada na indústria como matéria-prima para produção de papel e tecidos. Certas plantas possuem fibras longas de celulose que podem ser facilmente extraídas com um processo de purificação simples, sendo o algodão a principal fonte dessas fibras. Outras fibras celulósicas de importância industrial incluem linho, cânhamo, juta, sisal e rami (CRUZ, 2017).

2.2 Microfibrila de celulose (MFC)

A estrutura da MFC é composta por uma cadeia linear de moléculas de celulose organizadas em arranjos paralelos com alta cristalinidade e alto grau de agregação (PEREIRA et al., 2011). A utilização das MFC tem sido explorada na literatura científica

devido às suas propriedades mecânicas, tais como a elevada área específica e o baixo coeficiente de expansão térmica, além de ser um material originado de fonte renovável (CHEN et al. 2011). A dimensão da largura das nanofibrilas que constituem o MFC é geralmente compreendida na faixa de 10 a 100 nanômetros, enquanto o comprimento das fibrilas pode variar na escala micrométrica, dependendo do método de preparação empregado (HENRIKSSON, 2008).

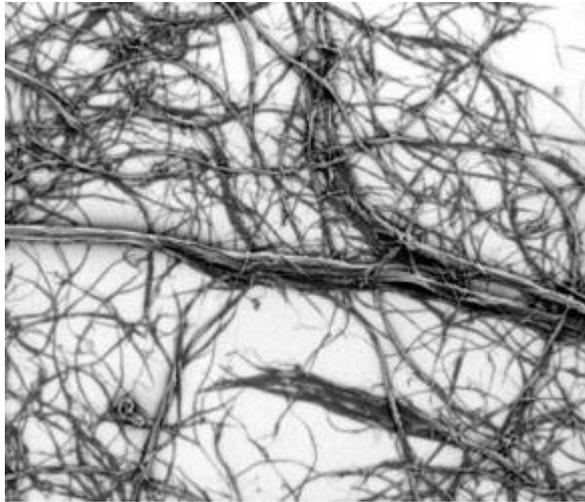
A extração da MFC da parede celular das fibras vegetais pode ser produzida por meio de um tratamento mecânico, que envolve processos de refino e homogeneização de alta pressão. O processo de refino é utilizado na indústria de papel e é realizado por meio de um equipamento denominado refinador. Na operação de um disco refinador, a suspensão de fibras diluída é direcionada através de um espaço estreito entre o rotor e o estator do equipamento, que possuem superfícies providas de barras e ranhuras. Durante esse processo, as fibras são submetidas a tensões cíclicas repetidas, o que ocasiona alterações irreversíveis em sua morfologia e tamanho, resultando no aumento de seu potencial de ligação (YANO; NAKAGAITO, 2004).

Segundo a pesquisa de Henriksson et al. (2007), as propriedades MFC não são determinadas exclusivamente pela sua fonte biológica, mas também pelo método de desintegração empregado para sua separação e homogeneização. A MFC foi inicialmente desenvolvida na década de 80, conforme relatado por Siqueira et al. (2010), utilizando principalmente madeira como matéria-prima para a sua produção. No entanto, a MFC proveniente de fibras agrícolas, como as da cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*), é mais facilmente obtida, pois a celulose está predominantemente presente na parede dessas fibras. Em contraste, na madeira, a celulose está localizada em maior quantidade na parede secundária, demandando um maior consumo energético para sua extração.

O diâmetro das MFC varia entre 10 e 300 nm, enquanto o comprimento geralmente está na ordem de vários micrômetros, conforme relatado por IWAMOTO et al. (2007). Isso confere à MFC uma natureza heterogênea em termos de forma e tamanho, como demonstrado na Figura 3. Além dessas características, a MFC é reconhecida por possuir um elevado módulo de elasticidade, baixa densidade, origem renovável, sustentabilidade ambiental, biodegradabilidade e custo reduzido, conforme

mencionado por BUGGY (2006).

Figura 3 – Microfibrila de celulose



Fonte: (WEI, 2014).

2.3 Filamentos de MFC

Segundo Ling et al. (2015), os fios de MFC podem ser produzidos por diversos métodos, incluindo a fiação úmida, onde uma suspensão de MFC é extrudada através de uma fiandeira para formar um fio contínuo em uma solução. Nesse processo, a adição de polímeros auxiliares pode melhorar a viscosidade e a capacidade de processamento da suspensão de MFC, resultando em fios com propriedades mecânicas ainda mais aprimoradas.

Tendo em vista os outros métodos de fiação, foi possível observar que após a coagulação da solução de MFC, o processo de fiação seca-úmida é frequentemente utilizado para formar e aumentar a resistência mecânica das fibras. Esse processo envolve a secagem da fibra através da evaporação controlada do solvente ou do uso de ar quente. O estudo também destaca que o processo de secagem afeta diretamente a estrutura da fibra, influenciando em suas propriedades mecânicas e na sua morfologia final. Portanto, o controle adequado do processo de secagem é essencial para garantir a obtenção de fibras de alta qualidade e com as propriedades desejadas. O processo de fiação seca-úmida tem se mostrado eficiente na produção de fios de MFC com alta resistência mecânica e estabilidade dimensional (LUNDAHL et al., 2017).

Para a produção da fiação úmida, o polímero em solução é submetido a uma pressão considerável, levando a solução a passar através de uma fieira que se encontra imersa no banho de coagulação, normalmente constituído pela fase aquosa. Nesse mesmo banho, os filamentos coagulam à medida que o solvente utilizado para dissolver o polímero se dispersa, permitindo sua recuperação em etapas subsequentes (REBELO, 2015).

Na produção de filamentos de microfibrilas de celulose, têm sido utilizados procedimentos além do método *dry-wet-spinning*, que envolve a injeção dos materiais fora do agente coagulante (em ambiente de ar), seguido pelo contato com o solvente para passar pelo processo de coagulação (LUNDAHL et al., 2016).

Um dos métodos é conhecido como *dry-spinning*, se baseia na fiação a seco sendo utilizado para a produção de fibras poliméricas. Nesse processo, a solução de polímero é alimentada por um fluxo de ar aquecido, com uma taxa constante e controlada, através de bicos de jato em um duto de fiação. As fibras formadas pelo dispositivo são secas pelo fluxo de ar aquecido e pela evaporação do solvente presente, o que resulta na solidificação e afinamento das fibras (WIELAND et al., 2019).

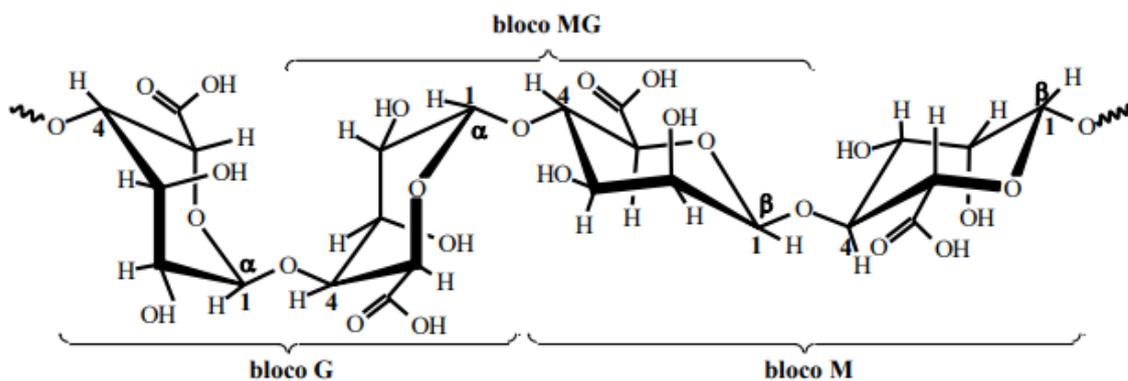
O método *wet-spinning* é um processo de fiação úmida em que a solução de polímero é extrudada através de um dispositivo de fiação em um banho de solvente miscível, onde a solidificação ocorre pela difusão do solvente da fibra para o solvente do banho (CLARKSON; YOUNGBLOOD, 2018). De acordo com Ota et al. (2021), a formação da fibra ocorre predominantemente no bico de extrusão e no banho de coagulação.

A produção de fios a partir de recursos renováveis, eficientes, inovadores e ecologicamente sustentáveis tem despertado grande interesse não apenas na indústria têxtil, como destacado por Souissi et al. (2020), mas também em setores como embalagens, farmacêutico, cosmético, eletrônico, tintas, filmes, fibrocimento e biomedicina, conforme apontado por Arantes et al. (2017).

2.4 Alginato de sódio

Os alginatos são polissacarídeos obtidos a partir de algas marrons, caracterizados como uma classe de copolímeros não ramificados constituídos por unidades de ácido β -D-manurônico (M) e ácido α -L-gulurônico (G). Os polímeros biodegradáveis, como os polissacarídeos, têm sido objeto de estudos para substituição de embalagens sintéticas convencionais, que causam grande impacto ambiental. Uma diferença significativa nas características dos géis de alginato está relacionada à composição dos blocos, alginatos com maior proporção de blocos G tendem a formar géis mais rígidos e quebradiços, suscetíveis à sinérese, ou seja, à expulsão de líquido do gel. Em contrapartida, os géis de alginatos com maior proporção de blocos M apresentam maior elasticidade e são menos propensos à sinérese. A conformação do polímero depende do tipo de bloco predominante na cadeia polimérica: regiões dominadas por blocos M assumem uma forma linear, enquanto aquelas com predominância de blocos G adquirem uma conformação ondulada, como ilustrado na Figura 4. Esse comportamento é influenciado pela orientação das ligações glicosídicas (IWAKI, 2010).

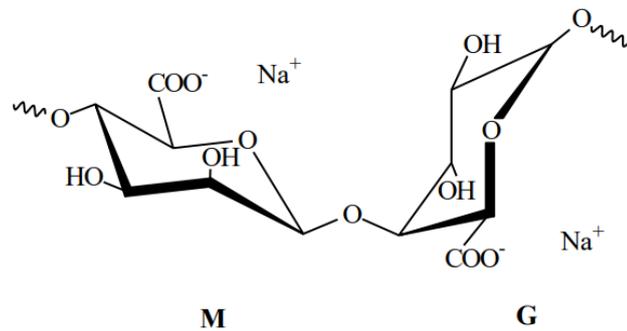
Figura 4 – Seção da cadeia polimérica de um alginato, composto por blocos M, blocos G e blocos mistos MG.



Fonte: (IWAKI, 2010).

O alginato de sódio apresenta características como ação espessante, além de ser biodegradável, biocompatível e não tóxico, tornando-o um material interessante para diversas aplicações (LIMA, 2007). Na Figura 5 está representado um fragmento da estrutura do alginato de sódio como sal de sódio do ácido algínico.

Figura 5 - Estrutura química do alginato de sódio, ácido β -D-manurônico (M) e ácido α -L-gulurônico (G).



Fonte: (IWAKI, 2010).

A viscosidade do alginato é uma importante característica que permite diferentes usos, como espessantes, estabilizantes e geleificantes. Essa propriedade pode ser utilizada tanto em aplicações comerciais como científicas. A viscosidade das soluções de alginatos é resultado de interações do tipo ligação de hidrogênio entre os grupos polares presentes na estrutura polimérica, principalmente a hidroxila, com os solventes hidroxilados, como a água (IWAKI, 2010).

A aplicação dentre outras mais estudada do alginato de sódio é como material para embalagens biodegradáveis. Várias pesquisas têm mostrado que o alginato de sódio é capaz de formar filmes com boas propriedades mecânicas e de barreira, além de ser biodegradável e biocompatível (GOMEZ-ESTACA et al., 2012; MAO et al., 2019). Além disso, o alginato de sódio tem sido utilizado em tecnologias de liberação controlada de fármacos, por sua capacidade de formar géis em contato com fluidos corporais (LIU et al., 2016). De acordo com o estudo de Azeredo (2012), foram produzidos filmes comestíveis à base de alginato, os quais foram plastificados com xarope de milho e incorporados com purê de acerola. O estudo investigou o impacto dos nanocristais de celulose de diferentes fontes (algodão e coco) nas propriedades de barreira contra o vapor d'água e nas propriedades mecânicas desses filmes. Os resultados revelaram que, independentemente da origem dos nanocristais de celulose utilizados, os filmes modificados apresentaram significativo aumento na resistência à tração, no módulo elástico e nas propriedades de barreira contra o vapor d'água.

As fibras de alginato são amplamente utilizadas em diversos campos, como sistemas de liberação de fármacos, imobilização de enzimas e tratamento de feridas, contudo, apresentam limitações em termos de comportamento mecânico. Em um estudo recente, conduzido por Urena-Benavides (2010) e colaboradores, foi

observado um aumento significativo na tenacidade em 38% e no módulo de tração em 123% de fibras de alginato ao adicionar nanocristais de celulose (NCCs) em uma concentração de 10% em massa.

2.5 Hidroxipropilmetilcelulose - HPMC

A celulose, o polímero mais abundantes na natureza, é composta por unidades de glicose ligadas entre si por ligações glicosídicas (FROLINI et al., 2000). Nessas unidades de glicose, encontram-se grupos hidroxila que podem reagir parcial ou totalmente com diversos reagentes químicos, resultando em uma variedade de derivados que possuem propriedades e aplicações de interesse humano (NILSSON et al., 1995; GREIDERER et al., 2011). Entre esses derivados, destacam-se os éteres de celulose, utilizados em diversas aplicações, incluindo a metil-celulose (MC) (CHEN et al., 1996; KOBAYASHI et al., 1999), a etil-celulose (EC) (ICHIKAWA & FUKUMORI, 2000), a hidroxipropil-celulose (HPC) (REPKA et al., 1999), a hidroxietil-metil-celulose (HEMC) (REYNOLDS et al., 2002) e a hidroxipropil-metil-celulose (HPMC) (FEELY & DAVIS, 1988; LEVINA & RAJABI-SIAHBOOMI, 2004)

O HPMC é produzido por meio da derivatização da celulose utilizando cloreto de metila (MeCl) e óxido de propileno (OP) como reagentes, o HPMC apresenta características hidrofílicas e hidrofóbicas simultaneamente, essa propriedade anfifílica confere uma gama de aplicações tecnológicas às HPMCs, desempenham diversas funções, como:

O HPMC apresenta características hidrofílicas e hidrofóbicas simultaneamente, predominantemente geradas pelos grupos hidroxipropoxila e pelos grupos metila. Essa propriedade anfifílica confere uma gama de aplicações tecnológicas às HPMCs, desempenham diversas funções.

Uma dessas funções seria a retenção de água, impedem a rápida evaporação ou absorção da água presente em argamassas e concretos frescos, maximizando a resistência e a aderência desses materiais, e também retardando seu tempo de pega (BRUERE, 1966; PERCHARD et al., 2004; MA et al., 2011). É possível, contudo, controlar o tempo de pega de argamassas e concretos por meio de um ajuste na extensão da reação de substituição com MeCl (POURCHEZ et al., 2006).

Modificador reológico em tintas, proporcionando alta viscosidade durante períodos de baixo cisalhamento e baixa viscosidade durante períodos de alto cisalhamento (aplicação) (KÄSTNER, 2001), além de facilitar a dispersão de pigmentos e prevenir a separação de fases no produto final (BIELEMAN, 2002). A porção polar da HPMC é responsável pela hidratação e expansão das partículas de polímeros acrílicos presentes na tinta, enquanto a porção apolar minimiza o contato dessas partículas com a água, estabilizando as cargas (HOFFMANN, 1990).

Segundo Sothornvita (2009) o hidroxipropil metilcelulose distingue-se pela sua capacidade de aumentar a viscosidade mesmo quando presente em baixas proporções. A maior parte dos materiais de revestimento comercialmente disponíveis é derivada de celuloses ou polissacarídeos, o que os torna eficazes como agentes de revestimento para aprimorar as propriedades físicas e mecânicas do papel, antecipando sua aplicação futura. A viscosidade desempenha um papel crucial na aplicação de revestimentos, influenciando diretamente o peso do revestimento depositado. Habitualmente, a concentração mínima de soluções de revestimento de proteínas aplicadas ao papel é de 10% (Han & Krochta, 2001; Trezza & Vergano, 1994; Lin & Krochta, 2003; Gallstedt et al., 2005; Khwaldia, Linder, Banon, & Desobry 2005). No entanto, a concentração de HPMC geralmente é de apenas 2,5%, o que é adequado para proporcionar a viscosidade necessária ao revestimento do papel neste estudo específico.

2.6 Álcool polivinílico - PVA

O polivinil álcool (PVA) é empregado na indústria como agente estabilizante, formador de filmes, adesivo e tensoativo não iônico, apresentando-se sob a forma de pó branco a ligeiramente amarelado ou em grânulos translúcidos (KUMAR et al., 2007). Na indústria de cosméticos, é comumente utilizado como agente de dispersão, formador de filmes ou espessante (LIU, 2004).

Pela sua elevada permeabilidade à água e às suas adequadas propriedades na formação de filmes, o PVA tem despertado interesse para a preparação de membranas. Além disso, exibe estabilidade física e química em relação a solventes orgânicos, sendo pouco afetado por gorduras, hidrocarbonetos e óleos. Sua alta solubilidade em água a temperaturas elevadas, em torno de 90°C, sem a necessidade de solventes adicionais, também o torna adequado para uso como camada de cobertura seletiva na formação de filmes finos de membranas compostas e em

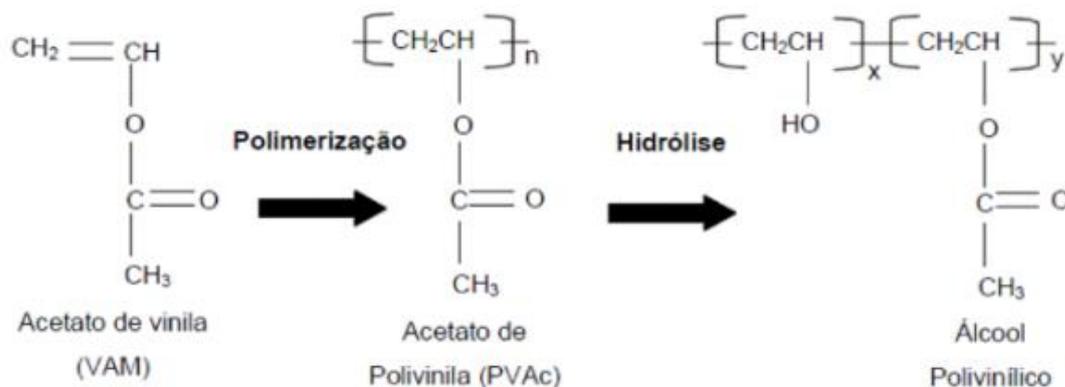
processos de osmose reversa, sendo as membranas de PVA conhecidas por sua rejeição aos sais (LANG et al., 1995).

Levando em consideração o âmbito comercial, o PVA está disponível em diferentes graus de hidrólise e distribuições de massa molar. Por ser um hidrogel, contém uma quantidade significativa de água e possui baixa resistência mecânica, o que dificulta sua aplicação em diversas áreas, necessitando, muitas vezes, do uso de agentes de reticulação para aumentar sua resistência à tração. No entanto, esse processo compromete a flexibilidade e a capacidade do hidrogel de absorver água (LIOU; WANG, 1996).

O hidrogel de PVA apresenta transparência e uma consistência macia quando configurado na forma de membrana. Além disso, destaca-se por sua resistência química e biocompatibilidade (COSTA JR; MANSUR, 2008). Características como praticidade no processamento e hidrofiliçidade tornam o PVA altamente compatível com fibras naturais e polímeros sintéticos. Suas aplicações incluem materiais biomédicos para liberação controlada de fármacos, implantes, produtos na indústria farmacêutica, curativos para feridas e embalagens alimentares. (NAGARKAR; PATEL., 2019).

A obtenção do PVA envolve duas reações consecutivas do acetato de vinila, a polimerização e a hidrólise, conforme ilustrado na Figura 4 (CRUZ; CAMPOS; THIM, 2008).

Figura 6 - Reação química para a obtenção do PVA.



Fonte: (XIMENESES, 2014).

No ano de 1924, Herrman e Haehnel realizaram a síntese do polivinil álcool (PVA) pela hidrólise do acetato de polivinila, marcando um marco inicial significativo para este polímero. Desde então, o PVA se estabeleceu como a resina sintética mais

amplamente produzida em escala global (CRUZ; CAMPOS; THIM, 2008)

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais

No presente estudo, utilizou-se microfibrila de celulose branqueada do tipo premium fornecida pela empresa Klabin S.A., obtida através de processamento mecânico da polpa branqueada. Além disso, foram empregados como reagentes alginato de sódio (2% m/m), álcool polivinílico (0,5% m/m e 1% m/m) e hidroxipropilmetilcelulose (0,5% m/m e 1% m/m). Para a coagulação dos filamentos, utilizou-se cloreto de cálcio a uma concentração de 1 mol/L.

3.2 Concentrações do HPMC e a mistura com alginato de sódio e PVA

Para investigar os efeitos das diferentes concentrações de HPMC em combinação com PVA e alginato de sódio sobre a qualidade dos filamentos de MFC. Foram preparadas cinco formulações distintas, conforme a Tabela 1, porém sempre mantendo a concentração de 2% para AG e PVA. A primeira consistiu em uma mistura contendo 0,5% de HPMC, 2% de AG enquanto a segunda foi composta por 1% de HPMC, 2% de AG. A terceira foi preparada com 0,5% de HPMC, 2% de AG e 2% de PVA, seguida pela quarta composição contendo 1% de HPMC, 2% de AG e 2% de PVA. Por fim, a quinta mistura consistiu apenas de 2% de AG e 2% de PVA.

Tabela 1 – Filamentos e seus respectivos códigos e concentrações.

Tratamento	HPMC (%)	MFC (%)	Alginato (%)	PVA (%)
HPMC05	0,50	4,50	2,00	0,00
HPMC1	1,00	4,50	2,00	0,00
HPMCPVA05	0,50	4,50	2,00	2,00
HPMCPVA1	1,00	4,50	2,00	2,00
AGPVA	0,00	4,50	2,00	2,00

Fonte: Autor.

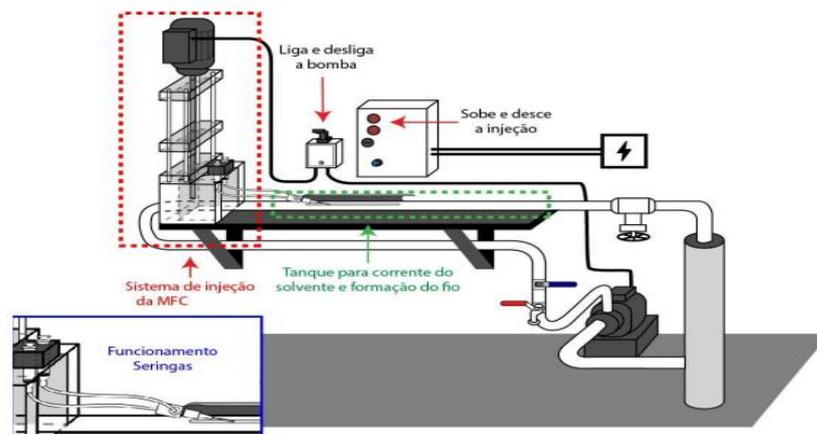
A MFC branqueada, fornecida pela Klabin S.A. foi utilizada com uma concentração de 4,5% (m/m), mantendo a concentração igual para todas as misturas. Para o preparo das misturas foi utilizado um agitador mecânico com uma velocidade de rotação de 2000 rpm por 2 horas. Para garantir uma adequada homogeneização,

a temperatura foi mantida em torno de 90°C utilizando uma placa de aquecimento.

3.3 Processo *dry-wet-spinning* para produção dos fios

A formação dos fios provenientes das misturas de MFC com alginato de sódio, foram feitas em agulha com diâmetro interno de 1,90 mm e as injeções foram automatizadas para controle da velocidade por meio do inversor de frequência. O processo de coagulação dos fios, realizou-se em meio ao cloreto de cálcio 1% (mol/L). Em seguida, retirou-se os fios do solvente para a secagem em estufa a temperatura de 60°C durante 4 horas. Na Figura 7 é demonstrado o equipamento usado para o processo *dry-wet-spinning*.

Figura 7 - Sistema laboratorial de fiação úmida para a formação dos fios.



Fonte: Menini (2023).

3.4 Largura dos fios

As larguras dos fios foram medidas utilizando um microscópio confocal Olympus LEXT OLS5100 com aproximação de 108x, usando 15 fios e 3 posições equidistantes irão ser mensuradas, posteriormente utilizou-se a média para o cálculo das propriedades mecânicas, considerando a seção transversal circular.

3.5 Propriedade mecânica

O ensaio mecânico utilizado foi o de tração, para isso foi utilizado o fio com comprimento de 30 mm em 15 fios para 5 configurações diferente. Os procedimentos para o ensaio estavam em conformidade com a Standard Test Method (ASTM) D2256 – 02 (2015). Utilizando uma máquina universal de ensaio, modelo AME-2kN, com uma

célula de carga de 5 N, foi aplicada uma carga à taxa de 0,3 N/min.

A determinação do diâmetro dos fios para o cálculo da área transversal, utilizada na avaliação da resistência à tração, foi realizada com o auxílio de um microscópio confocal Olympus LEXT OLS5100 com aumento de 108x. Foram efetuadas três medições em partes equidistantes do fio, sendo a média dessas três medições utilizada como o diâmetro no cálculo da área transversal.

3.6 Absorção de água

De acordo com a metodologia *tea-bag* (saco de sachê) delineada por Kabiri et al. (2005) e Zohuriaan et al. (2006), foi realizada a análise da absorção de água. Nesse sentido, foi realizado o corte de 0,2 gramas de fios em dimensões reduzidas, os quais estavam acondicionados em sacos de sachês vazios. Posteriormente, esses foram imersos em água destilada por um período de 1 hora, sendo então suspensos por 10 minutos ao término desse intervalo para a remoção do excesso de água, Em seguida, foram pesados em seu estado úmido, e a absorção de água foi calculada conforme a Equação 2.:

$$Ab = \frac{W_1 - W_0}{W_0}$$

Eq. 1

Em que – Ab: Absorção de água (g/g); W1: massa úmida; W0: massa seca.

3.7 Densidade

A densidade real, definida como a relação entre o peso dos sólidos e o volume ocupado, excluindo espaços porosos, foi estudada utilizando o método do picnômetro, conforme descrito por Cabral (2013) onde se usava o éter de petróleo. Entretanto, para a pesquisa foi utilizado a metodologia do picnômetro conforme Khaldoune et al. (2022), onde se utilizou-se o etanol com concentração (v/v) de 99,7% e densidade (ρ_e) de 0,790 g/cm³, além de uma balança de precisão de 0,0001 g.

Para isso, os filamentos foram cortados em fragmentos menores que 1 cm e submetidos à secagem a 60 °C por 24 horas. Para a realização do experimento, foi utilizado um total de 0,2 g de fios particulados com dimensões aproximadas de 1 mm. Estes fios foram então submetidos a um processo de secagem em uma estufa a uma temperatura média de 60°C durante 24 horas. Após a secagem, utilizando-se uma

balança de precisão, foram pesados os fios secos (M_a), assim como o picnômetro vazio e seco (M_1), o picnômetro contendo etanol (M_2), e o conjunto de fios dentro do picnômetro junto com o etanol (M_3). Cada tipo de filamento foi repetido em três ocasiões distintas. A partir dos dados obtidos, a densidade real foi calculada conforme a Equação 2:

$$\rho_{\text{real}} = \frac{M_a}{((M_2 + M_1 + M_a) - (M_1 + M_3))} \times \rho_{E.P}$$

Eq. 2

Em que – ρ_{real} : densidade do fio (g/cm^3); M_a : massa da amostra (g); M_1 : massa do picnômetro vazio e seco (g); M_2 : massa do picnômetro preenchido com etanol (g); M_3 : massa do picnômetro contendo os fios e preenchido com etanol (g); $\rho_{E.P}$: densidade do etanol usada foi de $0,790 \text{ g}/\text{cm}^3$.

3.8 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica foi realizada utilizando o equipamento LabSys Evo Thermogravimetric Analyzer usando uma variação de temperatura de 23°C a 700°C , com uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ em um ambiente nitrogenado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Propriedades dos filamentos

Na Tabela 1 são apresentados os valores das dimensões dos fios, absorção de água e densidade real. Verifica-se aumento nas dimensões dos filamentos conforme as diferentes concentrações de HPMC, este aumento na concentração também resultou em aumentos tanto na absorção de água quanto na densidade do fio. De acordo com o estudo realizado por Mulin (2024), foram obtidos resultados para a largura em torno de $525,6 \text{ }\mu\text{m}$ utilizando agulha de mesmo calibre, em concentrações de MFC de $4,5\%$ (m/m) e de 4% m/m de alginato de sódio, constatando influência do alginato no aumento do diâmetro.

Embora a celulose e alginato de sódio possuam grupos hidroxílicos livres, no fio produzido por Mulin (2024) houve menor absorção de água ($1,99 \text{ g}/\text{g}$) em relação

ao presente trabalho, ou seja, o HPMC possui maior afinidade com a água em relação aos outros componentes químicos usados. Silva (2022) encontrou valores médios variando de 1,930 a 2,135 g/g para 4,5% de MFC e 3% de goma guar em fios bicomponentes, sendo ainda sim inferior pelo fato de não apresentar na composição do filamento o HPMC.

A densidade aparente média dos filamentos variou entre 1,16 g/cm³ e 1,61 g/cm³. Esses dados revelam uma diferença significativa na densidade real sob diferentes condições de tratamento dos fios, observam-se valores mais elevados nos fios contendo de HPMC05/AG e HPMC1/AG. Esses resultados indicam que esse componente químico teve mais impacto na massa do fio do que comparado aos filamentos com adição de PVA e, por conseguinte, em sua densidade.

Com valores superiores aos observados por Lundahl et al. (2018). Ademais os autores produziram filamentos bicomponentes de nanofibrilas de celulose com concentração de 1,5% em peso e goma guar com concentração de 1% em peso. O tempo de coagulação foi de 5 minutos nos solventes etanol e acetona. Os resultados obtidos para a densidade aparente foram de 0,60 g/cm³ utilizando etanol como solvente de coagulação e 0,89 g/cm³ utilizando acetona como solvente de coagulação.

Tabela 2– Largura dos fios, absorção de água e densidade dos filamentos.

Tratamento	Largura dos fios (μm)	Absorção de água (g/g)	Densidade real (g/cm³)
HPMC05	341 ± 19,3	2,48 ± 0,50	1,46 ± 0,02
HPMC1	322 ± 25,7	3,26 ± 0,51	1,58 ± 0,16
HPMCPVA05	279 ± 38,6	1,11 ± 0,87	1,61 ± 0,12
HPMCPVA1	314 ± 53,2	3,7 ± 0,33	1,36 ± 0,73
AGPVA	258 ± 20,9	2,34 ± 0,80	1,16 ± 0,31

Médias ± Desvio Padrão.

Fonte: Autor.

4.2 Propriedades mecânicas

Os resultados do ensaio mecânico estão presentes na Tabela 2. Verificaram-se valores inferiores para a deformação dos fios com concentração de HPMC05 e, especialmente, de HPMCPVA05, em comparação com os demais fios de concentrações distintas. Para os fios com HPMC1 e HPMCPVA1 se observou maiores valores para deformação, essa variação de valores pode ser descrita pela diferença entre as concentrações de HPMC.

O tratamento HPMC1 apresentou o maior resultado de tensão e MOE, nessa concentração e a inserção de PVA a resistência mecânica foi reduzida. Ressalta-se que no fio com 1% de HPMC a concentração de alginato de sódio foi de 2%, ao comparar com os fios de Mulin (2024) produzido com 4% de alginato de sódio os resultados de tensão foram semelhantes. Considerando que tanto o PVA quanto o HPMC apresentam propriedades elásticas, os maiores resultados foram observados nos tratamentos HPMCPVA05 e HPMC1, com valores de 668,25 MPa e 792,52 MPa, respectivamente. Esses resultados são superiores aos encontrados pelo autor citado anteriormente.

Tabela 3 – Deformação, módulo de ruptura, módulo de elasticidade e tenacidade dos fios

Tratamento (%)	Deformação (mm)	MOR (MPa)	MOE (MPa)	Tenacidade (MJ/m³)
HPMC05	7,47	57,81	436,98	10,22
HPMC1	8,45	93,61	792,52	19,2
HPMCPVA05	3,89	50,02	668,25	4,05
HPMCPVA1	8,1	37,72	258,36	5,03
AGPVA	4,74	57	503,95	3,281

Fonte: Autor.

Em seu estudo, Colares Neto (2022) analisou a resistência de fios dos tipos monocomponente, bicomponente e bicomponente misto, utilizando goma guar e tempo de coagulação de 120 segundos. Os resultados mostraram valores de resistência de 47,87 MPa, 65,47 MPa e 48,09 MPa, respectivamente. Em uma pesquisa posterior realizada por Alves (2023), a resistência à tração dos fios de MFC variando de 2,5% a 4,5% de concentração de MFC com goma guar (4%) foi avaliada e foram obtidas as resistências de 24,50 MPa, 7,02 MPa e 9,21 MPa para as concentrações de 4,5%, 3,5% e 2,5% de MFC, respectivamente. Esses resultados mais baixos foram associados à má formação do fio, atribuída à falta de conformação adequada da seção transversal em forma circular.

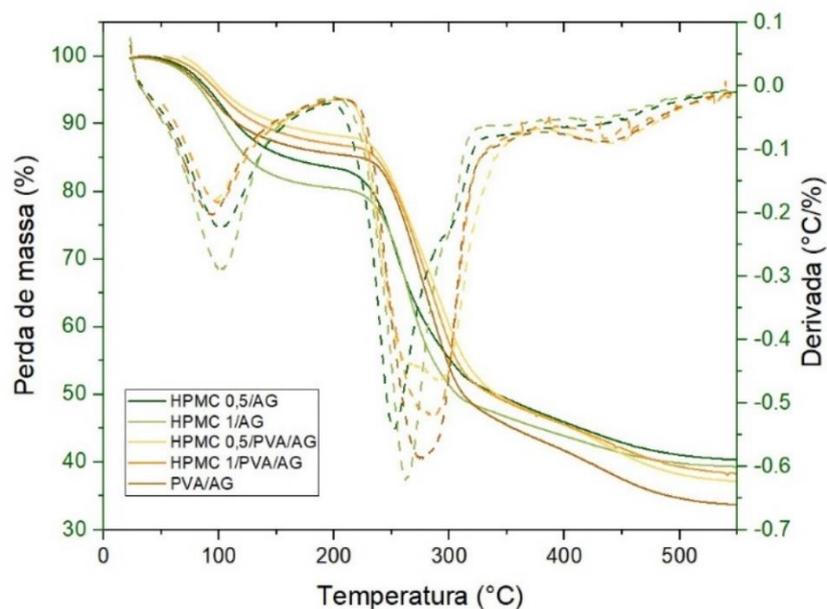
Para os fios que não incluíram o PVA, foram obtidos valores mais satisfatórios em termos de tenacidade, com 19,20 MJ/m³ para HPMC1 e 10,22 MJ/m³ para HPMC05, contudo, esses resultados se mostraram inferiores em comparação com os encontrados por Mulin (2024). Apesar do PVA apresentar boas propriedades mecânicas e de flexibilidade, sua contribuição para a tenacidade pode não ser

significativa quando comparada a outros componentes como o HPMC e o AG. A estrutura do PVA pode não oferecer a resistência necessária para suportar altas tensões e deformações, resultando em uma tenacidade geral menor (Liou & Wang, 1996). Devido a esse fato, os filamentos somente com HPMC demonstraram resultados superiores, especialmente em relação à resistência mecânica.

4.3 Análise termogravimétrica (TG)

A Figura 8 apresenta a análise termogravimétrica dos filamentos compostos por HPMC, PVA e AG. É observado uma grande perda de água em quase 20% frente ao gráfico observado, muito pelo fator higroscópico do HPMC, ou seja, uma alta capacidade de absorver e reter água do ambiente. O primeiro pico observado é associado à degradação da hemicelulose, que resulta na liberação significativa de ácido acético devido às reações de desacetilação. A degradação térmica da hemicelulose ocorre tipicamente entre 200 °C e 260 °C. Em contraste, a decomposição completa da celulose acontece em um intervalo de temperatura mais elevado, entre 300 °C e 500 °C (BIANCHI, 2010). Além disso, a perda inicial de massa, observada até 150 °C, pode ser atribuída à evaporação da umidade residual presente nos materiais.

Figura 8 – Termogravimetria dos filamentos e suas derivadas.



Fonte: Autor.

A partir de 200°C até aproximadamente 290°C, ocorre uma perda significativa de massa, que pode ser majoritariamente associada à degradação térmica do PVA e

do AG. Esses componentes apresentam faixas de degradação térmica inferiores à do HPMC, que, por sua vez, contribui para aumentar a resistência térmica dos filamentos (ABDELLAOUI et al, 2022; ELGHARBAWY, 2024; SERRA et al, 2020;).

Filamentos de HPMC sem PVA demonstraram maior resistência térmica, uma vez que o HPMC apresenta uma estabilidade térmica superior ao PVA, com uma faixa de degradação térmica entre 200°C e 350°C. Como resultado, os filamentos compostos apenas de HPMC exibiram a menor perda de massa em comparação com aqueles que continham PVA (ZACCARON, 2005).

5 CONCLUSÕES

Esta pesquisa destacou a influência da concentração de HPMC e da interação entre AG e PVA na qualidade dos fios. Foi observado que a concentração HPMC05 resultou em maior largura de fio, enquanto a concentração de HPMC1 provocou aumento na densidade e absorção de água. Embora o fio HPMCPVA05 tenha apresentado MOE e MOR interessantes, em comparação com o fio HPMC1 foi considerado inferior, fato esse pelas propriedades mecânicas superiores do HPMC em relação ao PVA. Ao considerar a relação entre densidade e resistência mecânica, o fio HPMC1 exibiu maior densidade, mantendo assim MOE, MOR e tenacidade superiores, indicando um material de alta resistência mecânica.

Os resultados deste estudo são significativos para o avanço das pesquisas relacionadas aos filamentos de celulose, visando descobrir novas funcionalidades para os fios produzidos. Esta pesquisa, especificamente, abordou cinco configurações diferentes de fios de MFC, incluindo uma composição de álcool polivinílico somado ao alginato. Recomenda-se a continuação da investigação em relação às concentrações para explorar novas configurações possíveis. Portanto, mais estudos são necessários variando os níveis de concentrações de hidroxipropilmetilcelulose, alginato e álcool polivinílico.

4 REFERÊNCIAS

ARANTES, A. C. C.; ALMEIDA, C. G.; DAUZACKER, L. C. L.; BIANCHI, M. L.; WOOD, D. F.; WILLIAMS, T. G.; ORTS, W. J.; TONOLI, G. H. D. **Renewable hybrid nanocatalyst from magnetite and cellulose for treatment of textile effluents. Carbohydrate polymers**, v. 163, p. 101–107, 2017.

ABDELLAOUI, Y.; CELAYA, C. A.; ELHOUDI, M.; BOUALOU, R.; AGALIT, H.; REINA, M.; GAMERO-MELO, P.; OUALID, H. A. Understanding of vibrational and thermal behavior of bio-based doped alginate@nickel cross-linked beads: A combined experimental and theoretical study. **J. Mol. Struct.**, v. 1249, n. 131524, p. 1-11, 2022.

ALVES, F. S. **Efeito da concentração de microfibrila de celulose na qualidade dos fios bicomponentes**. 2023. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Industrial Madeireira) - Departamento de Ciências Florestais e da Madeira, Universidade Federal do Espírito Santo, Jerônimo Monteiro, 2023.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2256/D2256M**: Standard Test Method for Tensile Properties of Yarns by the Single Strand Method, 2010, reapproved 2015.

AZEREDO, H. M. C.; Mattoso, L. H. C.; Avena-Bustillos, R. J.; Filho, G. C.; Munford, M. L.; Wood, D.; McHugh, T. H.; J. **Food Sci.** 2010, 75, N1. BIELEMAN J. H., Organic thickeners for water-borne paints. **Chimia**, 56, 163-169, 2002;

BIANCHI, Otávio et al. Avaliação da degradação não-isotérmica de madeira através de termogravimetria-TGA. **Polímeros**, v. 20, p. 395-400, 2010.

BUGGY, M. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites. Edited by Amar K Mohanty, Manjusri Misra and Lawrence T Drzal. **Polymer International**, v. 55, n. 12, p. 1462–1462, 2006.

BRUERE G. M. Set-retarding effects on sugars in portland cement pastes. **Nature**, 212, 502- 503, 1966;

CABRAL, J. P. C.; **Preparação e caracterização dos resíduos de espumas de poliuretano do setor do calçado para a reciclagem química**. Dissertação

(Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Escola Superior Agrária, Instituto Politécnico de Bragança. Bragança – Portugal, 2013

COLARES NETO, J. **Desenvolvimento de fios de microfibrilas de celulose com goma guar**. 2022. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Industrial Madeireira) - Departamento de Ciências Florestais e da Madeira, Universidade Federal do Espírito Santo, Jerônimo Monteiro, 2022

COSTA JR, Ezequiel de Souza; MANSUR, Herman Sander. Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli (álcool vinílico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. **Química Nova**, v. 31, p. 1460-1466, 2008.

CHEN M. C., YEH G. H. C., CHIANG B. H. Antimicrobial and physicochemical properties of methylcellulose and chitosan films containing a preservative. **Journal of Food Processing and Preservation**, 20, 379-390, 1996;

CHEN, W. et al. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. **Carbohydrate Polymers**, Worcester, v. 83, p. 1804–1811, 2011.

CHOUDHARY, S., KUMAR, S., KUMAR, R., & SONI, R. (2020). **Sustainable and biodegradable textiles: A review on present scenario, initiatives and future prospects**.

CHINGA-Carrasco, G. Fibras de celulose, nanofibrilas e microfibrilas: A sequência morfológica dos componentes do MFC do ponto de vista da fisiologia vegetal e da tecnologia das fibras. **Nanoscale Res Lett**, v. 6, p. 417, 2011.

CLARKSON, C. M.; YOUNGBLOOD. J. P. **Dry-spinning of cellulose nanocrystal/polylactic acid composite fibers**. Green Materials V. 6 issue

CRUZ, A. T., CAMPOS, B. M. T., and THIM, G. P. “**Estudo do comportamento do PVA com aditivos inorgânicos**”, 2008.

DIAS, O. A. T. **DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE ENGENHARIA BASEADOS EM POLIPROPILENO REFORÇADO COM LIGNINA**. Dissertação Mestrado em Ciência Florestal) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade

Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Botucatu. Botucatu – São Paulo, 2016.

DEMUNER, I. F.; COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B.; OLIVEIRA, R. C. Produção e caracterização de nanofibrilas de celulose para manufatura de painéis de embalagem nanoestruturados. Ponta Grossa, PR: **Atena Editora, 2020.**

ELGHARBAWY, Abdallah S. et al. Enhancing the Biodegradability, Water Solubility, and Thermal Properties of Polyvinyl Alcohol through Natural Polymer Blending: An Approach toward Sustainable Polymer Applications. **Polymers**, v. 16, n. 15, 2024.

ENCICLOPÉDIA BIOSFERA, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.9, n.17; p. 2013
 FROLINI E., LEÃO A., MATTOSO L. H. C. Section I: Polysaccharide Derivatives In: **Natural polymers and agrofibers based composites**, Brasília: Embrapa Instrumentação Agropecuária,15-39, 2000;

FIDALE, L. D. **Biopolímeros modificados**: aspectos de derivatização de celulose sob condições homogêneas de reação. 2010. 249f. Tese (Doutorado em química orgânica) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

FROLINI E., LEÃO A., MATTOSO L. H. C. Section I: Polysaccharide Derivatives In: **Natural polymers and agrofibers based composites**, Brasília: **Embrapa Instrumentação Agropecuária,15-39, 2000;**

GAMBARATO, B. C. **Estabelecimento e validação de modelos de oxidação de ligninas**. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2010.

GALLSTEDT, M., BROTTMAN, A., & HEDENQVIST, M. S. (2005). Packaging-related properties of protein- and chitosan-coated paper. **Packaging Technology and Science**, 18, 161–170.

GHASEMI, S.; TAJVIDI, M.; GARDNER, D. J.; BOUSFIELD, D. W.; SHALER, S. M. Effect of wettability and surface free energy of collection substrates on the structure and morphology of dry-spun cellulose nanofibril filaments. **Cellulose**, 2018

GOMEZ-ESTACA, J., MONTERO, P., FERNANDEZ-MARTIN, F., & GOMEZ-GUILLEN, M. C. (2012). **Physicochemical properties of chitosan-alginate biopolymer films**. **Journal of Food Engineering**, 108(1), 21-

GREIDERER A., STEENEKEN L., AALBERS T., VIVÓ-TRUYOLS G., SCHOENMAKERS P. Characterization of hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) using comprehensive twodimensional liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, 1218, 5787-5793, 2011;

HAAS, L. M. M. K. **Desenvolvimento de protótipos para produção de filmes para liberação imediata de fármacos**. 2011. 169f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

HAN, J. H., & KROCHTA, J. M. (2001). Physical properties and oil absorption of wheyprotein-coated paper. **Journal of Food Science**, 66(2), 294–299

HAQUE, M. A., HASAN, M., AHMED, M. U., & NISHAT, M. A. (2020). **Potentiality of jute fiber reinforced polypropylene composite in green building application**.

HOFMANN H. Fascinating phenomena in surfactant chemistry. **Advances in Colloid and Interface Science**, 32, 123-150, 1990;

HENRIKSSON, M. HENRIKSSON, G.; BERGLUND, A. L. **An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers**. European Polymer Journal, v. 43, n. 8, p. 3434–3441, 2007.

HENRIKSSON, M. **Cellulose nanofibril networks and composites**: preparation, structure and properties. American Chemical Society Publications. 2008.

ICHIKAWA H., FUKUMORI Y. A novel positively thermosensitive controlled-release microcapsule with membrane of nano-sized poly(N-isopropylacrylamide) gel dispersed in ethylcellulose matrix. **Journal of Controlled Release**, 63, 107-119, 2000;

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. **Celulose epapel**: Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 2. ed. São Paulo: Departamento de Divulgação do IPT, 1988. 1 v.

IWAKI, Yurika Okamoto. **Eletrólitos sólidos poliméricos a base de alginato de sódio**. 2010. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 89, n. 2, p. 461–466, 2007.

KABIRI, K.; FARAJI-DANA, S.; ZOHURIAAN-MEHR, M. J. Novel sulfobetaine-sulfonic acid-contained superswelling hydrogels. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 16, n. 9, p. 659–666, 2005.

KHALDOUNE, A. R.; ROKBI, M.; AMROOUNE, S.; ZERGANE, S.; BENADDA, A.; NOUARI, N. Determination of the rupture parameters of a plant fiber by using two diameter measurement techniques. **Mater. Today: Proc**, v. 53, p. 237-243, 2022.

Khwaldia, K., Linder, M., Banon, S., & Desobry, S. (2005). Effects of mica, carnaúba wax, glycerol, and sodium caseinate concentrations on water vapor barrier and mechanical properties of coated paper. *Journal of Food Science*, 70(3), 192–197.

KÄSTNER U. The impact of rheology modifiers on water-borne coatings. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 183-185, 805-821, 2001;

KOBAYASHI K., HUANG C., LODGE T. P. Thermoreversible gelation of aqueous methylcellulose solutions. **Macromolecules**, 32, 7070-7077, 1999;

KLOCK, U. et al. **Química da madeira**. Curitiba: UFPR, v. 3, 2005.

KONOMA, F; CAI, X; OSAWA, Z, **Chemiluminescence from the thermal and photo-oxidation of several wood pulps**, *Polymer Degradation and Stability*, 69, 105 111, 2000.

KRAMER, R. K. **Modificação superficial de fibras e microfibrilas de celulose em suspensão aquosa via automontagem com polissacarídeos iônicos e por meio da enxertia de grupos furânicos**. Tese (Doutorado em Ciências). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2019.

KUMAR, T.M.P. et al. **Feasibility of polyvinyl alcohol as a transdermal drug delivery system for terbutaline sulfate**. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, v.44, n.6, p.583 – 589, 2007.

LANG, K. et al. **Preparation and Testing of Polyvinyl Alcohol Composite Membranes for Reverse Osmosis**. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 73, p. 686-692, 1995.

LENGOWSKI, Elaine Cristina et al. **Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade**. 2013.

LIOU, F. J. and WANG, Y. J. **Preparation and Characterization of Crosslinked and HeatTreated PVA-MA Films**. *Journal of Applied Polymer Science*, v.59, 1395-1403, 1996.

LIMA, Aline Margarete Furuyama et al. **Influência da adição de plastificante do processo de reticulação na morfologia, absorção de água e propriedades mecânicas de filmes de alginato de sódio**. *Química Nova*, v. 30, p. 832-837, 2007

LIMA, L.R.; SANTOS, D. B.; SANTOS, M. V.; BARUD, H. S.; HENRIQUE, M. A.; PASQUINI, D.; PECORARO, E.; RIBEIRO, S. J. L. Nanocristais de celulose a partir de celulose bacteriana. **Quim. Nova**, v. 38, n. 9, p. 1140-1147, 2015.

LING, S.; KAPLAN, D. L.; BUEHLER, M. J. **Nanofibrils in nature and materials engineering**. *Nature Reviews Materials*, v. 3, n. 7, p. 180-192, 2015

LOPES, C. M.; LOBO, J. M. S; COSTA, P. Formas farmacêuticas de liberaçãomodificada: polímeros hidrofílicos. **Revista Brasileira Ciências Farmacêutica**, São Paulo, v. 41, n. 2, p. 114- 154, 2005.

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. **Sci. Rep.** 2016, 6, 30695

LUNDAHL, M. J. et al. Spinning of cellulose nanofibrils into filaments: A review. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 1, p. 8–19, 2017.

LUNDAHL, M. J.; KLAR, V.; AJDARY, R.; NORBERG, N.; AGO, M.; CUNHA, A. G.; ROJAS, O. J. Absorbent filaments from cellulose nanofibril hydrogels through continuous coaxial wet-spinning. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 2018.

LIU, J., HOFFMANN, H. **Hydrogels in aqueous phases of polyvinylalcohol (PVA), surfactans and clay minerals**. *Colloid and Polymer Science*, v.283, v.1, p.24-32, 2004.

LIN, S. Y., & KROCHTA, J. M. (2003). Plasticizer effect on grease barrier and color properties of whey-protein coatings on paperboard. **Journal of Food Science**, 68(1), 229–233.

MA B., OU Z., JIAN S., XU R. Influence of cellulose ethers on hydration products of Portland cement. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, 26, 588-593, 2011;

MAO, J., WEI, C., LI, H., ZENG, X., & ZHANG, X. (2019). **Alginate-based edible films and coatings for food packaging applications**. *Coatings*, 9(7), 454

MARANI, Pedro Lazzarin. **Estudo da influência das características estruturais da hidroxipropil-metil-celulose (HPMC) nas propriedades de superfície de filmes poliméricos, na incorporação e liberação de nicotina**. 2015. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015. doi:10.11606/D.46.2015.tde-29092015-124426. Acesso em: 2024-03-13.

MISHRA, R. K.; SABU, A.; TIWARI, S. K. Materials chemistry and the futurist eco-friendly applications of nanocellulose: Status and prospect. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 22, p. 949-978, 2018

MULIN, L. B. **Desenvolvimento de fios de microfibrilas de celulose em matriz de alginato para confecção de placas balísticas**. Orientador: Jordão Cabral Moulin. 2024. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Agrárias e Engenharias, Jerônimo Monteiro, 2024.

NAGARKAR, R.; PATEL, J. **Polyvinyl alcohol: a comprehensive study**. *Acta Scientific Pharmaceutical Sciences*, v. 3, n. 4, pág. 34-44, 201

NILSSON S., SUNDERLÖF L-O., PORSCHE B. On the characterization principles of some technically important water soluble non-ionic cellulose derivatives. **Carbohydrate Polymers**, 28, 265- 275, 1995;

OLIVEIRA, L. C. A., de OLIVEIRA, H. P., & de ANDRADE, A. L. (2018). **Evaluation of sustainability in the textile industry using a multicriteria model**. *Journal of Cleaner Production*, 172, 2183-2192. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.11.220

OTA, A.; BEYER, R.; HAGEROTH, U.; MÜLLER, A.; TOMASIC, P.; HERMANUTZ, F.; BUCHMEISER, M. Chitin/cellulose blend fibers prepared by wet and dry-wet spinning. **Polym Adv Technol**. 2021; 32:335-342.

PEREIRA, Fabiano Vargas et al. Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofição. **Química Nova**, v. 37, p. 1209-1219, 2014.

POURCHEZ J., PESCHARD A., GROSSEAU P., GUYINET R., GUILHOT B., VALLÉE F. HPMC and HEMC influence on cement hydration. **Cement and Concrete Research**, 36, 288-294, 2006;

REBELO, M. I. C. **Desenvolvimento de fibras por wet spinning, otimização de materiais e processos**. Tese (Mestrado Integrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto. Porto – Portugal, 2015, p.8.

REPKA M. A., GERDING T. G., REPKA S. I., MCGINITY J. W. Influence of plasticizers and drugs on the physical-mechanical properties of hydroxypropylcellulose films prepared by hot melt extrusion. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, 25, 625-633, 1999;

REYNOLDS T. D., MITCHELL S. A., BALWINSKI K. M. Investigation of the effect of tablet surface area/volume on drug release from hydroxypropylmethylcellulose controlled-release matrix tablets. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, 28, 457-466, 20

ROWE, R. C.; SHESKEY, P.J.; WELLER, P. – **Handbook of Pharmaceutical Excipients**, 4th ed. London: The Royal Pharmaceutical Society of Great Britain and The American Pharmaceutical Association, 2003.02;

SOUISSI, M.; KHIARI, R.; HADDAR, W.; ZAAG, M.; MEKSI, N.; DHAOUADI, H. Dyeing of innovative bicomponent filament fabrics (PET/PPT) by disperse dyestuffs: characterization and optimization process. **Processes**, v. 50, p. 5438 – 5466, 2020

SEITZ, J. A.; MEHTAS, S. P.; YEAGER, J. L. Revestimento de comprimidos. In: LACHMAN, L.; LIEBERMAN, H.A.; KANIG, J.L. **Teoria e prática na indústria farmacêutica**. 2. ed. Lisboa: Fundação CalouteGulbenkian, 2001. v.2. p. 599-649.

SERRA, R. S.; MOLINA-MATEO, J.; TORREGROSA-CABANILLES, C.; ANDRIO-BALADO, A.; DUEÑAS, J. M. M.; SERRANO-AROCA, A. Bio-nanocomposite hydrogel based on zinc alginate/graphene oxide: Morphology, structural conformation, thermal behavior/degradation, and dielectric properties. **Polymers**, v. 12, n. 702, p. 1-16, 2020.

SILVA, P. Y. **EFEITO DA LIGNINA KRAFT DE Eucalyptus sp. NAS PROPRIEDADES DOS FILAMENTOS BICOMPONENTES DE MICROFIBRILAS DE CELULOSE.**

2022. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Industrial Madeireira) - Departamento de Ciências Florestais e da Madeira, Universidade Federal do Espírito Santo, Jerônimo Monteiro, 2022.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. **New process of chemical grafting of cellulose nanoparticles with a long chain isocyanate.** *Langmuir*, v. 26, n. 1, p. 402–411, 2010.

SOTHORNVIT, Rungsinee. Effect of hydroxypropyl methylcellulose and lipid on mechanical properties and water vapor permeability of coated paper. **Food Research International**, v. 42, n. 2, p. 307-311, 2009.

SOUSA, Lorena Luiza de Castro. **Estudo da estabilidade físico-química do sabonete em barra contendo o álcool polivinílico (PVA).** 2020. 53 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020.

TREZZA, T. A., & VERGANO, P. J. (1994). Grease resistance of corn zein coated paper. **Journal of Food Science**, 59(4), 912–915.

URENA-BENAVIDES, E. E.; BROWN, P. J.; KITCHENS, C. L.; **Langmuir** 2010, 26, 14263.

WIELAND, M.; ARNE, W.; MARHEINEKE, N.; WEGENER, R.; Modeling and simulation of curved fibers in dry spinning scenarios. **Results in Applied Mathematics** 3 (2019) 100013.

WEI, H.; RODRIGUEZ K.; RENNECKAR, S.; VIKESLAND, P.J. Environmental Science and engineering applications of nanocellulose-based nanocomposites. **Environmental Science Nano**. v.1 p. 302–316, 2014.

XIMENESES, S. E. **Álcool Polivinílico (PVA) Como Dielétrico De Porta Em Eletrônica Orgânica.** Porto Alegre, 2014

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**, v. 78, n. 4, p. 547-552, 2004.

YI, T.; ZHAO, H.; MO, Q.; PAN, D.; LIU, Y.; HUANG, L.; XU, H.; HU, B.; SONG, H. From cellulose to cellulose nanofibrils – A comprehensive review of the preparation and modification of cellulose nanofibrils. **Materials**, v. 13, p. 5062, 2020.

ZACCARON, Claudia Menegaz. **Blendas de hidroxipropilmetilcelulose/poli (1-vinilpirrolidona-co-acetato de vinila) ou alginato de sódio: miscibilidade, propriedades mecânicas e estabilidade térmica**. 2005. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química.

ZOHURIAAN-MEHR, M. J. et al. Gum arabic-acrylic superabsorbing hydrogel hybrids: Studies on swelling rate and environmental responsiveness. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, n. 6, p. 5667–5674, 2006.