



ALVARO WAGNER DE SOUSA

**ADESIVO PVAC/NFC PARA LAMINAÇÃO DE PAPEL KRAFT: OTIMIZAÇÃO DE DOSAGEM E
IMPACTO NO DESEMPENHO MECÂNICO**

**LAVRAS-MG
2026**

ALVARO WAGNER DE SOUSA

**ADESIVO PVAC/NFC PARA LAMINAÇÃO DE PAPEL KRAFT:
OTIMIZAÇÃO DE DOSAGEM E IMPACTO NO DESEMPENHO MECÂNICO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Biomateriais, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli
Orientador

**LAVRAS-MG
2026**

**Ficha Catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração
de Ficha Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com
dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Sousa, Alvaro Wagner de.

Adesivo PVAc/NFC para laminação de papel kraft: otimização de dosagem e
impacto no desempenho mecânico / Alvaro Wagner de Sousa. - 2026.
60 p.

Orientador: Gustavo Henrique Denzin Tonoli

Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2026.
Bibliografia.

1. Adesivos aquosos estruturais. 2. Laminados multicamadas. 3. Materiais
lignocelulósicos. 4. Reforço nanométrico. I. Tonoli, Gustavo Henrique Denzin. II.
Universidade Federal de Lavras. III. Título.

ALVARO WAGNER DE SOUSA

**ADESIVO PVAC/NFC PARA LAMINAÇÃO DE PAPEL KRAFT:
OTIMIZAÇÃO DE DOSAGEM E IMPACTO NO DESEMPENHO MECÂNICO**

**PVAC/NFC ADHESIVE FOR KRAFT PAPER LAMINATION: DOSAGE
OPTIMIZATION AND ITS IMPACT ON MECHANICAL PERFORMANCE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Biomateriais, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA EM 12 fevereiro de 2026.

Dr. Jose Benedito Guimaraes Junior UFLA

Dr. Lourival Marin Mendes UFLA

Dr. Joabel Raabe UEMASUL



Documento assinado digitalmente

GUSTAVO HENRIQUE DENZIN TONOLI

Data: 01/06/2026 08:03:45-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli
Orientador

**LAVRAS-MG
2026**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, Nossa Senhora Aparecida e toda minha família.

Ao Programa de Pós-graduação em Biomateriais, especialmente ao meu orientador Gustavo e aos professores Zé e Lourival. À Universidade Federal de Lavras (UFLA) pelo apoio institucional.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio e financiamento, a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

RESUMO GERAL

O presente trabalho foi estruturado em duas partes complementares. A primeira consistiu na elaboração de um referencial teórico sobre adesivos à base de poli(acetato de vinila) (PVAc), nanofibrilas de celulose (NFC) e laminados multicamadas de papel kraft, abordando aspectos relacionados à adesão, formação da linha de cola, mecanismos de reforço, propriedades mecânicas e influência da nanocelulose em sistemas adesivos aquosos. A segunda parte correspondeu à avaliação experimental do desempenho mecânico e físico de laminados multicamadas de papel kraft produzidos com adesivo PVAc modificado com nanofibrilas de celulose contendo lignina residual. Foram preparadas formulações contendo 0 % (controle), 1 % e 1,5 % (m/m, base seca) de NFC, dispersas mecanicamente em adesivo PVAc comercial e aplicadas entre vinte folhas de papel kraft de $200 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, formando laminados com 19 linhas de cola. Após cura em temperatura ambiente por sete dias, os corpos de prova foram submetidos a ensaios de flexão em quatro pontos para determinação do módulo de ruptura (MOR), do limite de proporcionalidade (LOP) e do módulo de elasticidade (MOE), além de ensaios de absorção de água após 1 h e 24 h de imersão. Os resultados indicaram que a incorporação de NFC não promoveu aumento estatisticamente significativo da resistência à flexão nem da rigidez dos laminados nas condições avaliadas. O tratamento contendo 1 % de NFC apresentou comportamento mecânico próximo ao controle, além de menor dispersão dos resultados, indicando maior uniformidade do sistema adesivo. Em contrapartida, o tratamento contendo 1,5 % de NFC apresentou redução do LOP e tendência de diminuição do MOR e do MOE, sugerindo antecipação do término do regime elástico linear em maiores teores de reforço. Em relação à absorção de água, não foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre os tratamentos após 1 h e 24 h de imersão. Os resultados sugerem que, na faixa de teores estudada, a NFC contendo lignina residual não foi suficiente para modificar significativamente o comportamento higroscópico do sistema PVAc/papel kraft. Conclui-se que a incorporação de NFC ao adesivo PVAc permite modular o equilíbrio entre rigidez, deformabilidade e uniformidade mecânica dos laminados multicamadas de papel kraft, embora os efeitos observados dependam fortemente do teor de reforço, da dispersão fibrilar e das condições de processamento do adesivo.

Palavras-chave: adesivos aquosos estruturais; laminados multicamadas; materiais lignocelulósicos; reforço nanométrico.

ABSTRACT

The present study was structured into two complementary parts. The first consisted of the development of a theoretical framework on poly(vinyl acetate) (PVAc)-based adhesives, cellulose nanofibrils (CNF), and multilayer kraft paper laminates, addressing aspects related to adhesion, glue-line formation, reinforcement mechanisms, mechanical properties, and the influence of nanocellulose on aqueous adhesive systems. The second part consisted of the experimental evaluation of the mechanical and physical performance of multilayer kraft paper laminates produced with PVAc adhesive modified with cellulose nanofibrils containing residual lignin. Formulations containing 0% (control), 1%, and 1.5% (w/w, dry basis) CNF were mechanically dispersed into a commercial PVAc adhesive and applied between twenty sheets of $200\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ kraft paper, forming laminates with 19 glue lines. After curing at room temperature for seven days, the specimens were subjected to four-point bending tests to determine the modulus of rupture (MOR), limit of proportionality (LOP), and modulus of elasticity (MOE), as well as water absorption tests after 1 h and 24 h of immersion. The results indicated that CNF incorporation did not promote statistically significant increases in flexural strength or stiffness of the laminates under the evaluated conditions. The formulation containing 1% CNF exhibited mechanical behavior close to that of the control, along with lower result dispersion, indicating greater uniformity of the adhesive system. In contrast, the formulation containing 1.5% CNF showed a reduction in LOP and a tendency toward decreases in MOR and MOE, suggesting an earlier end of the linear elastic regime at higher reinforcement contents. Regarding water absorption, no statistically significant differences were observed among treatments after 1 h and 24 h of immersion. The results suggest that, within the evaluated concentration range, CNF containing residual lignin was not sufficient to significantly modify the hygroscopic behavior of the PVAc/kraft paper system. It was concluded that the incorporation of CNF into PVAc adhesive allows modulation of the balance between stiffness, deformability, and mechanical uniformity of multilayer kraft paper laminates, although the observed effects strongly depend on reinforcement content, fibrillar dispersion, and adhesive processing conditions.

Keywords: structural aqueous adhesives; multilayer laminates; lignocellulosic materials; nanoscale reinforcement.

INDICADORES DE IMPACTOS

Os resultados desta pesquisa, voltada à nanomodificação de adesivo à base de PVAc com nanofibrilas de celulose contendo lignina residual e à avaliação do desempenho em ensaios laboratoriais aplicados a sistemas de colagem, apresentam impactos tecnológicos, econômicos, sociais e ambientais, sobretudo em potencial, com possibilidade de transferência para o setor produtivo. No eixo tecnológico, o trabalho consolida uma rota reprodutível de preparo de formulações, incluindo o condicionamento da suspensão de NFC para elevação do teor de sólidos e a homogeneização controlada do sistema adesivo, com aplicação direta no desenvolvimento de adesivos e no controle da dispersão de nanorreforços. No eixo econômico, os resultados podem contribuir para agregação de valor a biomassas lignocelulósicas utilizadas como fonte de NFC, além da otimização de formulações empregadas por marcenarias e indústrias de painéis e móveis, com potencial de redução da variabilidade de colagem e melhoria da eficiência de processamento, especialmente após validação em escala piloto ou industrial. No eixo social e territorial, o público potencialmente beneficiado inclui micro e pequenas empresas do setor madeireiro e moveleiro, bem como cadeias locais de transformação de biomassa. O estudo também é compatível com futuras ações de capacitação, divulgação técnica e cooperação com empresas, cooperativas e comunidade acadêmica. Quanto às áreas temáticas da Política Nacional de Extensão, os impactos enquadram-se principalmente em 7 – Tecnologia e Produção, com interface em 5 – Meio Ambiente e 8 – Trabalho. Em alinhamento aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Organização das Nações Unidas, destacam-se o ODS 9 (Indústria, inovação e infraestrutura), o ODS 12 (Consumo e produção responsáveis), o ODS 8 (Trabalho decente e crescimento econômico) e o ODS 13 (Ação contra a mudança global do clima), devido ao estímulo ao desenvolvimento de materiais de fonte renovável e à busca por maior eficiência em materiais e processos.

IMPACT INDICATORS

The results of this research, focused on the nanomodification of PVAc-based adhesive with cellulose nanofibrils containing residual lignin and on the evaluation of performance in laboratory tests applied to bonding systems, present technological, economic, social, and environmental impacts, especially in potential terms, with possibilities for technology transfer to the productive sector. From a technological perspective, the study establishes a reproducible route for formulation preparation, including the conditioning of CNF suspensions to increase solids content and the controlled homogenization of the adhesive system, with direct application in adhesive development and nanoreinforcement dispersion control. From an economic perspective, the results may contribute to the valorization of lignocellulosic biomass used as a source of CNF, as well as to the optimization of formulations employed by woodworking shops and panel and furniture industries, with potential for reducing bonding variability and improving processing efficiency, particularly after pilot- or industrial-scale validation. From a social and territorial perspective, the potentially benefited public includes micro- and small-sized companies in the wood and furniture sectors, as well as local biomass processing chains. The study is also compatible with future actions involving training, technical dissemination, and cooperation with companies, cooperatives, and the academic community. Regarding the thematic areas of the Brazilian National Extension Policy, the impacts are mainly associated with Area 7 – Technology and Production, with interfaces in Area 5 – Environment and Area 8 – Labor. In alignment with the United Nations Sustainable Development Goals (SDGs), the study particularly relates to SDG 9 (Industry, Innovation and Infrastructure), SDG 12 (Responsible Consumption and Production), SDG 8 (Decent Work and Economic Growth), and SDG 13 (Climate Action), due to its encouragement of renewable-source materials and the pursuit of greater efficiency in materials and processes.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	OBJETIVOS.....	10
2.1	Objetivo geral	10
2.2	Objetivos específicos.....	10
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	10
3.1	Nanomateriais: definição, propriedades e aplicações.....	10
3.2	Celulose: estrutura, fontes e propriedades	12
3.3	Nanofibrilas de celulose: obtenção, modificação e desempenho.....	15
3.4	PVAc em adesivos: propriedades, limitações e aprimoramentos	20
4	CONCLUSÃO DO REFERENCIAL TEÓRICO	25
	REFERÊNCIAS	26
ARTIGO: NANOFIBRILAS DE CELULOSE COMO NANOMODIFICADOR DE		
ADESIVO PVAc NA LAMINAÇÃO DE PAPEL KRAFT: EFEITOS DE		
	1,0–1,5% (m/m) SOBRE MOR, MOE, LOP E ABSORÇÃO DE ÁGUA.....	36
1	INTRODUÇÃO	36
2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
2.1	Materiais.....	38
2.2	Métodos	38
2.2.1	Nanofibrilas de celulose (NFC)	38
2.2.2	Preparo das formulações adesivas	39
2.2.3	Produção dos laminados multicamadas de papel kraft	39
2.2.4	Ensaio de absorção de água.....	41
2.2.5	Análises Estatísticas	42
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
3.1	Absorção de água.....	42
3.1.2	Análise estatística descritiva e inferencial.....	43
3.2	Ensaio Mecânicos – Análise de MOR, MOE e LOP	45
3.2.1	Módulo de Ruptura (MOR) – Resistência à Flexão e Uniformidade Mecânica	45
3.2.2	Módulo de Elasticidade (MOE) – Rigidez e Comportamento no Regime Elástico	47

3.2.3	Limite de Proporcionalidade (LOP) - Transição Entre Elasticidade e Deformação Plástica	49
3.2.4	Tensão x deformação específica	51
4	CONCLUSÃO	53
	REFERÊNCIAS	54

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o avanço da ciência dos materiais tem sido fortemente direcionado pela necessidade de conciliar alto desempenho técnico e sustentabilidade ambiental, especialmente diante de demandas associadas à química verde, à economia circular e à redução de impactos ao longo do ciclo de vida de produtos e processos. Jin e Li (2024) destacam que, nesse cenário, a área vem passando por uma transformação no modo como os materiais são projetados, produzidos, utilizados e reintroduzidos em ciclos produtivos, com ênfase na adoção de recursos renováveis e na mitigação de resíduos e emissões.

Nesse contexto, o desenvolvimento de compósitos, adesivos e estruturas baseadas em fontes renováveis tornou-se um eixo estratégico para diminuir a dependência de insumos fósseis e ampliar o uso de rotas mais compatíveis com biodegradação e reciclagem em aplicações industriais. Revisões recentes sobre adesivos de origem biológica reforçam esse movimento, apontando crescimento expressivo de pesquisas voltadas a alternativas renováveis e de menor emissão para painéis e sistemas lignocelulósicos, incluindo o uso de materiais lignocelulósicos, taninos, proteínas e sacarídeos como matérias-primas (CALVEZ *et al.*, 2024).

De forma convergente, a engenharia de biomateriais e de materiais poliméricos tem explorado intensivamente recursos lignocelulósicos e suas frações em escala micro e nanométrica. Isso ocorre porque fibras e nanofibras de celulose combinam alta rigidez e resistência específicas, renovabilidade e biodegradabilidade, além de apresentarem elevado potencial como reforços estruturais e funcionais em matrizes poliméricas, inclusive em sistemas aquosos e dispersões (KALIA *et al.*, 2011).

Conforme estudos de referência e revisões mais recentes, materiais celulósicos e lignocelulósicos são reconhecidos como rotas renováveis promissoras para produtos de engenharia, em função da ampla disponibilidade de fibras provenientes de madeira e de biomassas não madeireiras, bem como de seu potencial de uso como reforços em matrizes, incluindo compósitos cimentícios e poliméricos (TONOLI *et al.*, 2009; KLEMM *et al.*, 2011; MOON *et al.*, 2011; ANTONY JOSE *et al.*, 2025; OESEF; CRANSTON; ABDIN, 2024).

Ainda segundo os autores, esses materiais apresentam organização hierárquica multiescalar, que se estende das fibras macroscópicas às microfibrilas e fibrilas elementares, culminando em nanofibrilas e nanocristais (unidades nanoestruturadas), característica que permite engenheirar propriedades mecânicas e funcionais quando empregados em compósitos poliméricos e em sistemas interfaciais de ligação fibra–matriz.

De forma análoga, cargas lamelares de alto aspecto, como argilas esfoliadas (nanoclays) e grafeno, podem afetar diretamente o módulo elástico e o comportamento viscoelástico de nanocompósitos poliméricos. Nesses sistemas, o arranjo das lamelas e o grau de dispersão ou agregação determinam a eficiência de transferência de tensões e o aumento da tortuosidade interna da matriz. Para nanoargilas, esse efeito é descrito em filmes poliméricos e biopoliméricos, nos quais os níveis de intercalação e esfoliação, bem como a organização das lamelas, governam propriedades mecânicas e de barreira (MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2011; MOURA *et al.*, 2011). Para grafeno, resultados em filmes de PLA reforçados com grafeno evidenciam que a morfologia e a dispersão das folhas, bem como as interações interfaciais, controlam a resposta macroscópica do material (JULLIN *et al.*, 2025).

Em aplicações em madeira e em outros substratos lignocelulósicos, as emulsões de PVAc curam predominantemente por remoção de água, com formação e coalescência do filme polimérico, conforme descrições clássicas de adesivos em emulsão. Gadhav (2024) confirma que, para o PVAc homopolímero estudado, a temperatura de transição vítrea (T_g) se situa próxima de 39–40 °C e que a introdução de uma fase mais flexível, como o copolímero de acetato de vinila-etileno (VAE), desloca essa T_g para valores mais baixos (≈ 32 –34 °C), o que melhora o desempenho em condição úmida, mas reduz a resistência ao calor. Esse comportamento reforça que ganhos de flexibilidade e de adesão úmida costumam vir acompanhados de alguma perda de estabilidade térmica. Por isso, a literatura recente recomenda rotas de copolimerização e reticulação, bem como o uso de reforços nanoestruturados, para ampliar a janela de serviço do PVAc.

Segundo trabalhos de referência, posteriormente corroborados por revisões recentes, as nanofibrilas de celulose (NFC) são reforços de origem biológica, com larguras tipicamente na faixa nanométrica e comprimentos micrométricos, capazes de formar redes percolantes e aumentar a coesão em matrizes aquosas quando bem dispersas (SIRÓ; PLACKETT, 2010; ISOGAI; SAITO; FUKUZUMI, 2011; ANTONY JOSE *et al.*, 2025). Evidências experimentais demonstram ganhos expressivos em PVAc com adição de nanocristais de celulose (CNC) ou de NFC, em teores de aproximadamente 1–3%, com elevação da resistência ao cisalhamento de juntas e do módulo de elasticidade do filme, além de melhora da resposta viscoelástica em formulações otimizadas (VINEETH; GADHAVE; GADEKAR, 2019; JIANG *et al.*, 2018; MARINI *et al.*, 2020). Em particular, Jiang *et al.* (2018) relataram incrementos de até 74,5% na resistência de juntas PVAc–NFC, com queda de desempenho em teores excessivos, evidenciando a importância do controle de dosagem e de dispersão.

Apesar desses avanços, ainda há carência de estudos sistemáticos que avaliem laminados de papel kraft colados com adesivo PVAc modificado com nanofibrila de celulose contendo lignina (NFC-L), especialmente quanto à relação entre formulação, absorção de água e desempenho mecânico do sistema. Parte-se da hipótese de que baixas adições de NFC-L ao PVAc possam modificar a microestrutura da linha de cola e a interação entre camadas, refletindo no comportamento físico e mecânico do laminado. O objetivo, portanto, é avaliar o efeito da incorporação de nanofibrila de celulose contendo lignina (NFC-L) ao adesivo PVAc empregado na laminação de papel kraft, considerando sua influência no desempenho do sistema em comparação ao PVAc de referência.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o efeito da incorporação de nanofibrila de celulose contendo lignina (NFC-L) ao adesivo PVAc em emulsão na laminação de papel kraft.

2.2 Objetivos específicos

- Preparar as formulações de PVAc com adição de NFC-L e produzir os laminados multicamadas de papel kraft.
- Avaliar a absorção de água dos laminados produzidos com as diferentes formulações.
- Avaliar o desempenho mecânico dos laminados por ensaio de flexão em quatro pontos.
- Comparar estatisticamente os resultados obtidos entre as formulações e em relação ao PVAc de referência.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Nanomateriais: definição, propriedades e aplicações

Os estudos em nanomateriais ganharam destaque quando se constatou que, na escala nanométrica, a alta área específica e a maior densidade de sítios reativos alteram de forma marcante a dinâmica de reações e de fenômenos físico-químicos nos sistemas em que são incorporados, acelerando, por exemplo, hidratação e formação de produtos (NOGUEIRA *et al.*, 2018). Com a consolidação do campo, passou-se a adotar a faixa de 1–100 nm para definir nanomateriais e reconhecer que o desempenho depende fortemente do tamanho, da morfologia e do estado de agregação, sendo a dispersão um fator crítico para a processabilidade

(EUROPEAN COMMISSION, 2011; WANG *et al.*, 2012; JOUDÊH; LINKE, 2022; BINI *et al.*, 2022).

Partindo dessa definição geral, observa-se que diferentes classes de nanomateriais têm sido exploradas conforme a finalidade do sistema, como reforço mecânico, controle reológico, barreira e funcionalização de superfície.

Entre os nanomateriais mais estudados, a nanossílica (SiO_2) destaca-se por estrutura amorfa, elevada área específica e versatilidade de funcionalização, com tamanhos comerciais variando de poucos a centenas de nanômetros (MATHUR; ROY, 2020; RAHMAWATI *et al.*, 2021; BENKŐ; KRISTÓ; SOVÁNY, 2025). Em sistemas dispersos, a aglomeração reduz a área efetiva e altera a reologia, tornando a dispersão um fator crítico de desempenho (NADIV *et al.*, 2018; ARRIGO; MALUCELLI, 2020). Em matrizes cimentícias, a atuação combina efeitos químicos, com consumo de Ca(OH)_2 e formação adicional de C-S-H, e efeitos físicos, associados ao efeito *filler* e à nucleação, dependendo da dosagem e do uso de dispersantes (NOGUEIRA *et al.*, 2018; RAHMAWATI *et al.*, 2021).

Além das nanopartículas, nanomateriais com geometria anisotrópica tendem a oferecer ganhos relevantes quando bem dispersos, justamente por favorecerem transferência de carga e efeitos de barreira em diferentes matrizes.

Os nanotubos de haloisita (HNTs) constituem filossilicatos tubulares naturais de alta razão de aspecto e biocompatibilidade, empregados como reforços em nanocompósitos poliméricos e como sistemas de encapsulamento e liberação controlada, em razão de sua estrutura tubular, presença de lúmen interno e boa estabilidade térmica (IDUMAH *et al.*, 2019). Em nanocompósitos poliméricos, relatam-se ganhos de tenacidade, resistência mecânica e estabilidade térmica quando a dispersão dos HNTs e a interação interfacial com a matriz são adequadamente controladas, reduzindo a formação de aglomerados e favorecendo a eficiência de transferência de carga (GAAZ *et al.*, 2017; IDUMAH *et al.*, 2019).

De forma semelhante, materiais carbonáceos bidimensionais, como grafeno e seus derivados, como óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), combinam elevado módulo intrínseco, grande área específica e potencial de barreira. Em matrizes poliméricas, o desempenho desses nanomateriais depende do grau de redução ou de funcionalização e da organização lamelar do GO ou do rGO na matriz, fatores que influenciam a área interfacial, a transferência de carga, a tortuosidade difusiva e a dissipação de energia (VERDEJO *et al.*, 2011; CUI *et al.*, 2016; CHEN *et al.*, 2025).

No mesmo contexto de aplicações funcionais em sistemas aquosos e adesivos, quando bem dispersos ou compatibilizados, os nanotubos de haloisita (HNTs) também podem elevar

rigidez, resistência e estabilidade térmica, além de permitir encapsulamento e liberação controlada, em razão do lúmen interno e da boa estabilidade do filossilicato (WU *et al.*, 2019; CAVALLARO; MILIOTO; LAZZARA, 2020; WONG; TAN, 2024; ALHIJJI *et al.*, 2025).

Entre os reforços de base biológica, as nanofibrilas de celulose (NFC) destacam-se por apresentarem baixa densidade, elevada razão de aspecto e caráter biodegradável, conforme descrito por Dufresne (2013). A obtenção desse nanomaterial pode envolver etapas mecânicas, químicas e enzimáticas, isoladas ou em combinação, que permitem controlar o diâmetro, a carga superficial e a cristalinidade, aspectos determinantes para o comportamento coloidal e para a dispersão em meio polimérico, como discutido por Trache *et al.* (2020).

Na literatura mais atual sobre o tema, esses parâmetros estruturais influenciam diretamente o desempenho e a processabilidade das matrizes reforçadas, como demonstrado por Antony Jose *et al.* (2025). Em filmes e em composições adesivas, a rede percolante favorece a transferência de tensões e pode modificar, reduzindo ou até suprimindo, as transições vítreas de matrizes hidrofílicas quando a interface é forte, dependendo do teor de NFC e da dispersão (VINEETH; GADHAVE; GADEKAR, 2019).

De modo geral, a eficácia de sistemas nanocompósitos é regulada por dispersão, compatibilidade interfacial e dosagem ótima. Interações partícula-partícula e aglomeração impactam diretamente a reologia e o desempenho final, o que torna necessárias estratégias adequadas de estabilização e de processamento (NOGUEIRA *et al.*, 2018; HSISSOU *et al.*, 2020; RAHMAN *et al.*, 2025).

No contexto aplicado deste trabalho, embora diversos nanomateriais sejam promissores (SiO₂, HNTs, grafeno/GO e CNTs), o foco recai sobre a nanofibrila de celulose como reforço do PVAc, dada sua sinergia com substratos celulósicos e sua relevância para adesão e estabilidade em serviço.

À luz desse panorama, passa-se à Seção 3.2 Celulose: estrutura, fontes e propriedades, que fundamenta a compreensão das características químicas e hierárquicas da celulose necessárias para explicar o desempenho da NFC como reforço em compósitos e adesivos.

3.2 Celulose: estrutura, fontes e propriedades

Embora mais conhecida pela presença em plantas lenhosas e herbáceas, também é sintetizada por algas e bactérias, o que reforça sua ampla distribuição (HORIKAWA, 2022).

Em termos estruturais, a celulose nativa ocorre predominantemente na forma de celulose I, que apresenta dois alomorfos, I α e I β . Em fontes bacterianas e em algumas algas é mais frequente o alomorfo I α , ao passo que em plantas superiores predomina o alomorfo I β , o que

evidencia uma distribuição relacionada à origem biológica e à organização da parede celular (STURCOVÁ *et al.*, 2004; RONGPIPI *et al.*, 2019; FUERTES-RABANAL *et al.*, 2025).

No contexto industrial, a produção de celulose permanece concentrada predominantemente na utilização de madeira proveniente de coníferas e folhosas, processadas pelos métodos kraft e sulfito, os quais sustentam a base tecnológica do setor. Apenas em períodos mais recentes observa-se a consolidação de iniciativas voltadas ao aproveitamento de resíduos agroindustriais como rotas alternativas de obtenção de polpa celulósica (FAO, 2023; UNECE, 2024; PLAKANTONAKI *et al.*, 2025).

Em paralelo, verifica-se crescente valorização de plantas anuais e de resíduos agrícolas na formulação de compósitos poliméricos, movimento que reflete a incorporação de princípios de economia circular e de otimização no uso de recursos naturais. Essa tendência é evidenciada por Nukala *et al.* (2022), ao demonstrarem o potencial de resíduos lignocelulósicos na produção de compósitos obtidos a partir de madeira e plástico reciclado, e por Teacă *et al.* (2023), que abordaram o reuso e a agregação de valor a resíduos de madeira em matrizes poliméricas. De forma complementar, Kilinç e Korkmaz (2024) destacam que os resíduos agrícolas configuram uma fonte promissora para o desenvolvimento de materiais sustentáveis dotados de propriedades mecânicas e térmicas competitivas, reafirmando o potencial desses recursos como substitutos parciais de matérias-primas convencionais.

Exemplos ilustram o potencial de reaproveitamento. A serragem pode reforçar polímeros reciclados, como o polipropileno, elevando propriedades mecânicas (NUKALA *et al.*, 2022). De modo semelhante, cachos vazios de dendezeiro podem ser convertidos em polpa de alto teor de α -celulose, apta à produção de fibras de viscose (NIKMATIN *et al.*, 2022).

No nível celular, as microfibrilas de celulose constituem o elemento estrutural básico da parede celular, imersas em uma matriz de hemiceluloses e pectinas que regula a extensibilidade e a coesão da parede primária, conforme demonstrado por Rongpipi *et al.* (2019). Em paredes secundárias mais espessas, a deposição de lignina aumenta a rigidez e reduz a permeabilidade, fenômeno descrito por Kang *et al.* (2019).

A parede celular vegetal apresenta organização hierárquica em parede primária e secundária. A parede secundária subdivide-se em camadas S1, S2 e S3, com variação do ângulo de microfibrila (MFA), o qual determina o desempenho mecânico e a função do tecido (REN, 2021; JARVIS, 2024; LI *et al.*, 2025).

Além disso, a interação lignina–xilana, sobretudo quando a xilana assume conformações não planas ou helicoidais com múltiplas voltas, tem sido apontada como uma das causas da recalcitrância das paredes secundárias (KANG *et al.*, 2019; XIAO *et al.*, 2025).

Quimicamente, a celulose é um homopolímero linear de β -D-glicose, no qual as unidades são conectadas por ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$ (ACHARYA *et al.*, 2021; MOON *et al.*, 2011). Devido ao grande número de grupos hidroxila, as cadeias de celulose se associam por ligações de hidrogênio, promovendo a auto-organização de cadeias em fibrilas e microfibrilas, em que nessas fibrilas, coexistem regiões altamente ordenadas (cristalinas) e regiões menos ordenadas (amorfas), e a rede de ligações intra- e intercadeia contribui para a elevada rigidez das fibrilas (MOON *et al.*, 2011).

Na nanoescala, devido ao caráter hidrofílico das cadeias, a celulose tende a se agregar em protofibrilas e, em seguida, a cristalizar em microfibrilas, sendo que por simulações de dinâmica molecular, Thu *et al.* (2022) indicam que oligômeros de β -D-glicose reconhecem e interagem preferencialmente com faces cristalinas hidrofílicas da celulose I β , formando múltiplas ligações de hidrogênio, o que estabiliza o complexo oligômero–microfibrila e está associado ao processo de adsorção e cristalização do oligômero sobre a superfície da microfibrila.

Segundo Brännvall, Larsson e Stevanic (2021), medições combinando RMN de estado sólido e espalhamento de raios X indicam que a dimensão lateral da fibrila elementar, estimada por RMN, varia muito pouco entre as condições avaliadas, mantendo-se na faixa de 3,6–4,1 nm. Em contrapartida, a remoção de hemiceluloses durante o processamento favorece o aumento de contato entre superfícies de celulose (coalescência) e promove agregação, elevando a dimensão dos agregados de fibrilas, efeito compatível com a diminuição de componentes que mantêm as fibrilas separadas (HULT; LARSSON; IVERSEN, 2001; BRÄNNVALL; LARSSON; STEVANIC, 2021).

De forma mais específica, a correlação entre menor teor de (galacto) glucomanana e agregados maiores sustenta que essa hemicelulose atua como um “espaçador” natural entre fibrilas (BRÄNNVALL; LARSSON; STEVANIC, 2021). Segundo Anžlovar e Žagar (2022), devido ao grande número de grupos hidroxila ($-\text{OH}$), as cadeias de celulose associam-se por ligações de hidrogênio, agregando-se em microfibrilas com regiões cristalinas intercaladas por regiões amorfas, sendo que essa organização confere alto módulo elástico e elevada resistência específica.

Em nível macroscópico, processos de delignificação seguidos de densificação têm sido empregados para transformar a madeira em materiais celulósicos estruturais, leves e multifuncionais, com ganhos expressivos de resistência mecânica e de desempenho frente ao fogo. Han *et al.* (2023) descrevem laminados de madeira delignificada e densificada com simultânea melhoria de propriedades mecânicas e caráter retardante de chama, enquanto Liu *et*

al. (2023) relatam abordagem de delignificação, mineralização e densificação que resulta em madeira com alta resistência e excelente retardância à chama.

Além disso, revisões recentes indicam que estratégias de funcionalização podem adicionar hidrofobicidade e ajustar propriedades térmicas, dependendo da arquitetura obtida e das fases incorporadas no material, ampliando o espectro de aplicações dessas estruturas celulósicas derivadas de madeira (YAN *et al.*, 2023). A incorporação de madeira residual reciclada como reforço em matrizes de plástico reciclado tem permitido produzir compósitos com desempenho mecânico e térmico reportado como promissor, ao mesmo tempo em que favorece o aproveitamento de resíduos e, portanto, potencialmente contribui para reduzir impactos associados ao descarte e ao uso de matérias-primas virgens (NUKALA *et al.*, 2022).

A celulose nativa apresenta diversidade estrutural, com variações entre espécies no tamanho das microfibrilas, na forma da seção transversal e na forma cristalina, incluindo a proporção relativa entre os alomorfos Ia e Ib (HORIKAWA, 2022).

Ademais, trata-se de um polímero de origem renovável e biodegradável e, em aplicações específicas, também biocompatível e a combinação desses atributos, somada à ampla disponibilidade de fontes lignocelulósicas, sustenta o uso de materiais à base de celulose como alternativa promissora aos plásticos tradicionais de origem fóssil em diversos segmentos (SHI *et al.*, 2025; ACHARYA *et al.*, 2021).

Como consequência, conforme Yan *et al.* (2023), as aplicações vão desde materiais celulósicos estruturais de alto desempenho obtidos por delignificação e densificação, até embalagens ativas baseadas em filmes biopoliméricos com propriedades antimicrobianas e antioxidantes, conforme discutido por Periyasamy *et al.* (2025).

Compreendida a organização hierárquica e as propriedades da celulose, avança-se para sua forma nano, com foco nas nanofibrilas de celulose (NFC, também chamadas de CNF), abordando rotas de obtenção, modificação de superfície e efeitos de percolação em compósitos.

3.3 Nanofibrilas de celulose: obtenção, modificação e desempenho

As nanofibrilas de celulose (NFC / CNF) apresentam densidade reduzida, elevada resistência mecânica, ampla área específica, além de biodegradabilidade, características que sustentam seu uso em diversas aplicações tecnológicas e industriais (DUFRESNE, 2013; TRACHE *et al.*, 2020; POULOSE *et al.*, 2022).

Nesse contexto, entender como esse reforço é obtido e ajustado é fundamental para explicar seu desempenho em diferentes matrizes. Quanto às rotas de obtenção, a NFC pode ser

produzida por métodos mecânicos, químicos e enzimáticos, muitas vezes combinados para reduzir o consumo de energia e otimizar a fibrilação.

Trache *et al.* (2020) descrevem que a obtenção de nanofibrila de celulose pode envolver combinações de rotas químicas, enzimáticas e de desintegração mecânicas aplicadas a diferentes fontes lignocelulósicas. Como a etapa mecânica pode ser intensiva em energia, a adoção de pré-tratamentos enzimáticos ou químicos brandos tem se mostrado essencial para facilitar a individualização das fibrilas, diminuir o consumo energético e preservar propriedades estruturais e morfológicas (BALEA *et al.*, 2021).

Comparando abordagens, Santos *et al.* (2022) observaram que a oxidação mediada por TEMPO e o uso de endoglucanase geram nanofibrilas de celulose com diâmetros reduzidos, embora a oxidação por TEMPO favoreça maior individualização e distribuição mais uniforme dos diâmetros. A via enzimática apresentou menor consumo de energia em até 58% e originou suspensões de nanofibrilas com melhor estabilidade coloidal, constituindo alternativa ambientalmente mais amigável e de menor custo.

A oxidação mediada por TEMPO, por sua vez, introduz carga superficial nas fibras, favorecendo sua individualização durante a homogeneização e gerando dispersões mais translúcidas, esse comportamento é compatível com um material altamente fibrilado (LEVANIČ *et al.*, 2020). De modo geral, as rotas escolhidas moldam morfologia e cristalinidade, com impacto direto na transparência dos filmes e no nível de reforço.

Como desdobramento direto dessas escolhas de processo, as rotas de pré-tratamento e de nanofibrilação condicionam a morfologia e a cristalinidade e, por consequência, o grau de desfibrilação e qualidade das NFCs obtidas como rendimento de nanofibrilação e razão de aspecto, os quais variam em função do tipo de pré-tratamento e da intensidade aplicada no processo mecânico (BALEA *et al.*, 2021).

A oxidação mediada por TEMPO forma grupos carboxílicos na superfície das nanofibrilas, conferindo elevada carga superficial negativa e repulsão eletrostática, favorecendo a individualização das fibrilas (YANG *et al.*, 2017). Resultados semelhantes são relatados por Henríquez-Gallegos *et al.* (2021), que apontam melhor desempenho mecânico quando a etapa enzimática precede a desfibrilação mecânica.

Como variação de pré-tratamento, Mascarenhas *et al.* (2022b) relataram o emprego de silicato de sódio (Na_2SiO_3), obtendo suspensões mais individualizadas e homogêneas e filmes com aumento do módulo de Young de 2 para 4 GPa com 10% de Na_2SiO_3 , além de ganho de aproximadamente 20% na resistência à tração e observaram ainda barreira adequada à radiação

UVC e ao óleo e, para os melhores desempenhos, menor penetração de vapor d'água, embora com redução de transparência em relação ao controle.

Sob a perspectiva da sustentabilidade, resíduos lignocelulósicos como o bagaço de cana-de-açúcar têm sido valorizados como matéria-prima para nanocelulose e pode ser processado por rotas químicas, físico-químicas e, em especial, as rotas enzimáticas por dispensarem reagentes agressivos e por reduzirem a demanda energética associada à desfibrilação mecânica, contribuindo para menor impacto ambiental (PULA *et al.*, 2021; ROSSI *et al.*, 2021).

Uma vez obtida e devidamente ajustada, a NFC atua como reforço eficiente em compósitos poliméricos e filmes nanocompósitos, desde que haja controle de dispersão e de compatibilidade com a matriz (DUFRESNE, 2013). Em filmes e compósitos contendo cargas minerais, como sepiolita, têm sido relatadas combinações de boa resistência mecânica e de propriedades de barreira quando se emprega NFC modificada por TEMPO ou cationização (ALVES *et al.*, 2023; MARTÍN-SAMPEDRO *et al.*, 2022).

A partir daí, os desafios e soluções passam a depender fortemente do tipo de matriz. Em matrizes hidrofóbicas, o principal desafio é a dispersão, porque a tendência à aglomeração compromete o reforço. Para mitigar esse efeito, modificações de superfície, como a oxidação mediada por TEMPO ou a enxertia de grupos mais hidrofóbicos, aumentam a molhabilidade e melhoram as interações interfaciais, favorecendo tanto a dispersão quanto as propriedades mecânicas (SIM *et al.*, 2015; BARNES *et al.*, 2019; LIYANAGE *et al.*, 2021).

No polipropileno (PP), por exemplo, Kahawita *et al.* (2020) observaram que a modificação da NFC com o agente de acoplamento silânico Si-69 elevou a resistência à tração e ao impacto em relação ao compósito com NFC não modificada e reduziu a absorção de água; ainda assim, a absorção permaneceu superior à do PP de referência.

No campo dos adesivos para madeira, modificações químicas de superfície podem ser determinantes. A incorporação de NFC tratada ou não, tende a melhorar a adesão e, em sistemas à base de PVAc, pode aumentar a resistência ao cisalhamento e o desempenho em condição úmida em faixas específicas de teor de NFC (VINEETH; GADHAVE; GADEKAR, 2019).

A silanização promove a hidrólise do agente silano, formando grupos silanol, seguida de reações de condensação com hidroxilas da superfície celulósica, resultando em ligações covalentes e em uma rede siloxânica (Si–O–Si) sobre a fibra e esse recobrimento tende a reduzir o caráter hidrofílico da superfície, melhorar a compatibilidade interfacial e pode contribuir para maior resistência de ligação em substratos lignocelulósicos (GADHAVE; DHAWALE; SORATE, 2021).

Em biopolímeros como o polibutileno succinato (PBS), a incorporação de nanofibrilas de celulose ou de microcelulose pode estar associada ao aumento de resistência e de módulo, além disso, essas cargas podem atuar como agentes nucleantes e modificar o comportamento de cristalização, sem implicar necessariamente aumento do grau de cristalinidade, que depende da formulação (CINDRADEWI *et al.*, 2021; PLATNIEKS *et al.*, 2020).

No sistema PLA/PEG/NFC estudado por Wolf *et al.* (2023), fissuras foram detectadas entre 58 e 70 °C, porém se mostraram menos pronunciadas nos compósitos com maiores teores de NFC, o que evidencia o papel da rede fibrilar na coesão e na integridade superficial do material.

Do ponto de vista mecânico e morfológico, a modificação da NFC tem se destacado por aprimorar a compatibilidade tanto com matrizes polares quanto com apolares. O aumento do módulo e da resistência é atribuído à formação de uma rede percolante dentro da matriz, a qual participa da transferência de carga e contribui para a rigidez do compósito (THOMAS *et al.*, 2020; REDONDO *et al.*, 2022; OESEF *et al.*, 2024).

Em matrizes polissacarídicas, como filmes de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), a incorporação de microfibrilas ou de nanofibrilas de celulose elevou a resistência mecânica, aumentou o teor de sólidos e reduziu a porosidade, com tendência de diminuição da permeabilidade ao vapor d'água e elevada resistência a gorduras, em teores mais altos, foi observada redução de transparência (BILBAO-SAINZ *et al.*, 2011).

De forma consistente, revestimentos com MFC/NFC podem melhorar o desempenho de papéis para embalagem, sobretudo ao reduzir a permeabilidade ao vapor d'água e favorecer o espalhamento para adesivos e tintas, entretanto, no estudo de Mascarenhas *et al.* (2022a), os revestimentos reduziram a resistência e a rigidez do papel devido aos ciclos de molhamento e secagem, ainda que tenham aumentado a ductilidade e a formabilidade, indicando a necessidade de otimizar aplicação e secagem para equilibrar propriedades mecânicas e de barreira.

Quanto à origem da fibra, novas fontes têm ampliado o escopo de aplicações. A casca interna de *Ficus natalensis* tem se mostrado uma fonte promissora para a extração de NFC. Em filmes compósitos de CMC contendo NFC e ZnO, observou-se distribuição homogênea da fase nanofibrilar e alta compatibilidade com a matriz, acompanhadas de melhoria de estabilidade térmica e atividade antibacteriana, indicando potencial para aplicações em embalagens visando a extensão da vida útil de alimentos (FAROOQ *et al.*, 2022).

Esses resultados são coerentes com a revisão de Djafari Petroudy *et al.* (2023), que destaca a biomassa lignocelulósica, incluindo fontes madeireiras, não-madeireiras e resíduos

agroindustriais, como matéria-prima viável para a obtenção de NFC e CNC, ampliando o escopo de aplicações em compósitos.

No plano das aplicações, a NFC apresenta ampla versatilidade tecnológica, sendo empregada em embalagens, inclusive com função antimicrobiana, em aplicações biomédicas, em materiais para construção civil e em diferentes sistemas funcionais, conforme discutido por Mishra *et al.* (2018). Em contextos mais específicos, Sharma *et al.* (2019) destacam o uso da NFC em dispositivos eletrônicos flexíveis e em membranas para aplicações energéticas, como células a combustível, explorando sua combinação de propriedades mecânicas, estruturais e funcionais.

Antony Jose *et al.* (2025) apresentam uma revisão abrangente sobre NFCs e seus compósitos, cobrindo processos de produção, propriedades e aplicações em eletrônica, remediação ambiental e biomedicina, com destaque para biocompósitos em PLA e para a modificação de superfície como etapa central para compatibilização e desempenho em diferentes matrizes. Em linha com esse panorama, nanopapers de nanocelulose, obtidos a partir de redes de nanofibras, têm sido apontados como substratos leves e flexíveis para aplicações em eletrônica flexível e dispositivos correlatos (KALIA *et al.*, 2011; SHARMA *et al.*, 2019).

Além disso, filmes e membranas à base de celulose vêm sendo investigados como alternativas renováveis para processos de separação, incluindo aplicações em ultra e microfiltração (ACHARYA *et al.*, 2021). No abastecimento de matéria-prima, resíduos agroindustriais e outras biomassas residuais não madeireiras também têm sido apontados como fontes promissoras para a produção de nanocelulose, por serem abundantes, potencialmente de baixo custo e compatíveis com estratégias de economia circular (GRÖNDAHL; KARISALMI; VAPAAVUORI, 2021).

O uso de polpa reciclada como fonte de NFC constitui uma alternativa viável, uma vez que a incorporação de NFC produzida a partir de polpa reciclada pode elevar significativamente o índice de tração de folhas celulósicas, sendo o desempenho influenciado por parâmetros como diâmetro e razão de aspecto das nanofibras (ANG; HARITOS; BATCHELOR, 2020). De modo semelhante, em filmes de poliuretano à base de óleo de *Jatropha* em meio aquoso, a incorporação de NFC elevou o módulo de Young e a resistência à tração, resultado atribuído à formação de uma rede celulósica mais interconectada, favorecida pela elevada razão de aspecto das fibrilas (AMRI *et al.*, 2021).

Em compósitos obtidos por rota aquosa, a alta fração de NFC também favorece a formação de redes percolantes, com aumentos expressivos de módulo e resistência à tração, reforçando o papel da estrutura fibrilar no enrijecimento da matriz (VENKATESH *et al.*, 2018).

Paralelamente, diferentes rotas de obtenção, como o pré-tratamento enzimático por endoglucanase e a oxidação mediada por TEMPO, têm sido investigadas para reduzir o consumo energético da fibrilação mecânica e produzir suspensões mais estáveis, com potencial para a obtenção de filmes de elevada qualidade mecânica (SANTOS *et al.*, 2022).

De modo geral, os estudos indicam que os ganhos promovidos pela NFC dependem de fatores como dispersão, interface, modificação de superfície e razão de aspecto, os quais controlam a formação de redes fibrilares e a eficiência da transferência de tensões em diferentes matrizes (TANPICHAI; OKSMAN, 2016; OMRAN *et al.*, 2021; DJAFARI PETROUDY *et al.*, 2023; ANTONY JOSE *et al.*, 2025).

Considerados os mecanismos de reforço e a compatibilização da nanofibrila de celulose em diferentes matrizes, a seção seguinte discute a matriz PVAc, suas particularidades de cura e sua sensibilidade à umidade e à temperatura, bem como o modo pelo qual a incorporação de NFC e de cargas nano-inorgânicas, como SiO₂ e TiO₂, pode elevar o desempenho adesivo.

3.4 PVAc em adesivos: propriedades, limitações e aprimoramentos

Neste estudo, o poli(acetato de vinila) (PVAc) é avaliado como ligante para a laminação de papel kraft, relacionando a formulação (0; 1,0; 1,5 % de nanofibrila de celulose, NFC) ao desempenho estrutural (MOR, LOP e MOE) e a absorção de água.

Do ponto de vista histórico, Novak e Ormsby (2023) apresentam o PVAc como um polímero formado por unidades repetidas de acetato de vinila (VAc) e destacam que, no desenvolvimento das tintas, sua aplicação migrou de sistemas em solvente para formulações aquosas do tipo emulsão, consolidadas comercialmente a partir dos anos 1950. Os mesmos autores registram que a síntese do PVAc remonta ao início dos anos 1910, com Fritz Klatte.

Conforme Khandagale; Gadhav e Gadhav (2024), no setor de adesivos para madeira, o PVAc é amplamente empregado, especialmente na forma de dispersões aquosas, devido à sua ampla utilização em madeira e produtos à base de madeira. O emprego do PVAc em adesivos é favorecido pelo baixo custo e pela praticidade de uso, sendo frequentemente associado a um perfil ambiental mais favorável quando comparado a sistemas solventados (KHANDAGALE; GADHAVE; GADHAVE, 2024; GADHAVE, 2022b; GADHAVE, 2024). Além do uso em colagem de madeira, Khandagale; Gadhav e Gadhav (2024) mencionam a presença do PVAc em produtos e atividades como papelaria, têxteis e trabalhos de carpintaria.

No processamento, na polimerização em emulsão do VAc para obtenção de PVAc, a estabilidade da dispersão depende do emprego de um coloide protetor, com destaque para o álcool polivinílico (PVA), que além de estabilizar o sistema, pode contribuir para o desempenho

mecânico e termomecânico do adesivo (GADHAVE, 2022b; KHANDAGALE; GADHAVE; GADHAVE, 2024). Em aplicação em madeira, a eficiência de adesão do PVAc está associada não apenas à formação de filme, mas também a interações intermoleculares com grupos polares do substrato lignocelulósico, como ligações de hidrogênio, conforme discutido por Fritz e Olivera (2022). Essas interações, contudo, ocorrem em um material termoplástico cuja resposta mecânica é fortemente dependente da temperatura, o que torna relevante discutir seu comportamento térmico e suas limitações em serviço.

A Tg do PVAc foi observada próxima de 40 °C e, ao atravessar essa transição, o filme amolece, evidenciado por forte redução do módulo de armazenamento (GADHAVE, 2022a). A sensibilidade à temperatura é uma limitação típica de adesivos termoplásticos, e há indicação de queda acentuada de resistência acima de 70 °C em formulações baseadas em PVAc, o que restringe o desempenho em serviço sob calor (GADHAVE; DHAWALE, 2022).

Em adesivos PVAc em dispersão aquosa aplicados à madeira, o estabelecimento da união adesiva envolve a remoção de água por evaporação e difusão no substrato, concomitante à coalescência das partículas poliméricas, mecanismos que controlam a formação da linha de cola e o desempenho adesivo em condições práticas de aplicação (CHIOZZA; PIZZO, 2016; BARBOUTIS; KAMPERIDOU, 2021). Ainda nesse tema, Novak e Ormsby (2023) descrevem o PVAc como um homopolímero incolor obtido a partir do acetato de vinila e observam que as propriedades do produto final dependem de condições de reação (p.ex., temperatura), iniciadores/catalisadores e do tipo e concentração de solvente, esses parâmetros tendem a influenciar a organização estrutural do polímero, o que se reflete no desempenho do material.

No âmbito de compósitos à base de PVAc, Tigabe, Atalie e Gideon (2021) relatam que, em compósitos PVAc/juta com cargas de casca de arroz e serragem (1:1), a intensificação do reforço fibroso resulta em melhoria substancial das propriedades mecânicas. Além disso, os autores indicam que o efeito do aumento da fração de PVAc apresenta retorno marginal reduzido quando a concentração ultrapassa cerca de 30%, e enquadram o material como alternativa potencial a painéis de partículas para aplicações em mobiliário.

Apesar dos avanços, adesivos à base de PVAc ainda apresentam limitações intrínsecas de resistência à umidade e de desempenho em temperaturas elevadas, com redução de resistência em alta umidade e deterioração mecânica com o aquecimento (GADHAVE, 2022a; GADHAVE; DHAWALE, 2022). Por isso, diferentes estratégias de modificação têm sido investigadas para ampliar a janela de serviço do PVAc e reduzir perdas de desempenho após exposição à água.

A incorporação de NFC atuou como reforço e como estratégia para mitigar a perda de resistência após imersão em água no sistema adesivo investigado. Em juntas coladas, 10% de NFC elevou a resistência ao cisalhamento em 25 °C de 3,1 para aproximadamente 8,12 MPa; após 24 h de imersão, o controle (0% NFC) apresentou 0,3 MPa, enquanto 10% de NFC atingiu 2,8 MPa, indicando ganho significativo de resistência em condição úmida (CHAABOUNI; BOUFI, 2017).

Em juntas sobrepostas de madeira, Jiang *et al.* (2018) identificaram um teor ótimo de 0,48 % de NFC, que elevou a resistência ao cisalhamento de 6,00 para 10,47 MPa (+74,5%). Teores de 0,32 % e 0,64 % resultaram em ganhos mais modestos (+30,8% e +6,5%, respectivamente), evidenciando um máximo de desempenho em faixa intermediária de nanofibrilas. Como protocolos e substratos variam entre estudos, ainda segundo o autor, comparações diretas devem ser restritas às condições de cada trabalho.

Além do reforço fibrilar, a lignina tem sido explorada como modificador de origem natural em sistemas à base de PVAc. Em revestimento de papel, a incorporação de 5–20% de lignina em copolímero PVAc/lignina elevou o índice de tração (de 43,848 para 81,596 N·m/g com 10%), reduziu a permeabilidade ao ar e conferiu forte bloqueio de UV (ZHANG *et al.*, 2021). Segundo Ghosh *et al.* (2022), em sistemas PVAc/lignina funcionalizada por poli(ácido itacônico), a incorporação de 20–60% (m/m) elevou a resistência de juntas de madeira, com máximo em 40% (7,83 MPa vs. 3,32 MPa para PVAc). Os autores associam o ganho à maior densidade de grupos polares (–OH/–COOH) e ao intertravamento físico-químico favorecido pela penetração do adesivo nos microporos da madeira, paralelamente, a TGA mostra aumento do resíduo carbonáceo, compatível com a carbonização da fração lignínica (GHOSH *et al.*, 2022).

No conjunto de rotas com nanocargas, Khan *et al.* (2013) prepararam compósitos de PVAc reforçados com pequenas quantidades de grafeno exfoliado em solução e observaram ganhos substanciais: com 0,1 % de grafeno, o módulo aumentou em aproximadamente 50% e a resistência à tração em 100% e quando avaliados como adesivos, os compósitos apresentaram resistência adesiva e tenacidade superiores, em relação ao polímero sem aditivo.

A incorporação de nanomateriais carbonáceos também tem sido explorada para elevar o desempenho em juntas madeira–madeira. Taghiyari *et al.* (2022) mostraram que a forma física do grafeno influencia a resposta do sistema: o grafeno em pó tendeu a promover ganho de resistência ao cisalhamento, enquanto o grafeno em gel não resultou em melhoria relevante, o que os autores atribuem ao efeito de diluição da resina. No mesmo estudo, ao considerar

madeira termorretrificada (p.ex., 165 °C por 4 h), evidenciou-se ainda que a condição do substrato também modula o desempenho.

Resultados convergentes aparecem para nanotubos, como por exemplo os resultados de Vidal-Vega *et al.* (2024) que avaliaram PVAc com MWCNT em baixas dosagens e verificaram comportamento dependente do teor, com valores próximos ao controle em 0,05% m/m e tendência de redução em 0,5% m/m, sugerindo que a otimização do conteúdo de nanocarga é crucial para evitar aumento excessivo de viscosidade, aglomeração e perda de desempenho.

Em compósitos de PVAc, a incorporação de nano-SiO₂ (1–2%) tende a aumentar a resistência de ligação e a estabilidade térmica, já o nano-TiO₂ melhora principalmente o desempenho em condição seca, sem ganhos consistentes em condição úmida e sob temperatura elevada (BARDAK *et al.*, 2016). Petković *et al.* (2024) observaram que a adição de 1% de SiO₂ aumentou a elasticidade do adesivo PVAc em 9,15%, ao passo que 1% de TiO₂ reduziu essa elasticidade em 44,47%, além disso, no envelhecimento acelerado por UV, os espectros de FTIR permaneceram semelhantes aos do PVAc puro, sugerindo preservação do comportamento frente ao envelhecimento.

A modificação do PVAc com um nanocompósito sílica/zeólita A (1–4% m/m) elevou a resistência ao cisalhamento de juntas de madeira em condição seca. Após imersão em água por 3 h, o ganho foi discreto, com máximo em 2%. Sob temperatura elevada (100 °C), 4% de aditivo aumentou a resistência em aproximadamente 84% frente ao PVAc puro (OLAD; ANARCHI; NOSRATI, 2021).

Ainda no eixo de desempenho em serviço, Góral *et al.* (2020) formularam um adesivo retardante de chama baseado em dispersão aquosa de PVAc, incorporando 17,5% (m/m) de cargas cerâmicas (Al₂O₃, SiO₂, caulim e fibras de vidro) e melamina fosfato. A formulação com 7% (m/m) de melamina fosfato apresentou o melhor desempenho global, com melhora das métricas de comportamento ao fogo e deslocamento para temperaturas mais altas na etapa final de degradação, além de redução da perda total de massa. Em paralelo, observou-se ganho discreto de resistência ao cisalhamento em relação ao adesivo base (GÓRAL *et al.*, 2020).

No campo das emulsões híbridas, conforme Gadhane (2024), em emulsões híbridas PVAc–VAE (3 e 5% m/m), observou-se aumento do ângulo de contato, indicando maior hidrofobicidade, e valores superiores de resistência ao cisalhamento após condicionamento em água passando de 1,15 para 1,35 e 1,57 Mpa, em contrapartida, a resistência a seco (24 h) diminuiu de 6,08 para 5,62 e 4,94 MPa respectivamente e a resistência ao calor reduziu 26,29% com 5% de VAE.

No mesmo sentido de ajustes de formulação, Sawant e Mestry (2023) observaram maior resistência ao cisalhamento em híbridos PVAc–poliuretano aquoso e propuseram que esse ganho esteja relacionado à formação física de uma rede. A incorporação de monômeros funcionais, como o acetoacetoxietil metacrilato (AAEM), é empregada para introduzir sítios reativos de reticulação e conferir capacidade de termoendurecimento controlado a emulsões de PVAc (KHANDAGALE; GADHAVE; GADHAVE, 2024).

No eixo de sustentabilidade, têm sido propostas formulações que priorizam sistemas aquosos e reduzem o uso de solventes. Nesse contexto, patentes europeias sobre adesivos aquosos para materiais lignocelulósicos publicadas a partir de 2020 (por exemplo, EP3633005A1 e documentos correlatos como EP3867325B1) descrevem rotas de formulação aquosa voltadas à colagem de madeira.

Em paralelo, composições adesivas aquosas podem ser estendidas ao combinar um componente polimérico no qual pelo menos 75% dos materiais poliméricos correspondem a PVAc com uma composição sacarídica aquosa de frutose e glicose (razão em massa de 3:10 a 10:3), contendo 70% de sólidos secos totais (sacarídeos). A composição sacarídica pode representar de 5 a 50% em massa (base seca) da formulação estendida, com resultados que indicam resistência de ligação comparável em condições seca e de imersão e menor incremento de viscosidade ao longo do tempo, sugerindo boa estabilidade reológica de armazenamento (MARKLAND JR. *et al.*, 2025).

Huang *et al.* (2024) descrevem um adesivo aquoso para substratos multicamada de baixa gramatura no qual uma emulsão polimérica é formulada com microesferas expansíveis ou pré-expandidas. Aplicado entre os substratos, o sistema pode receber calor para promover a expansão das microesferas durante o processamento, contribuindo para manter integridade estrutural e isolamento térmico mesmo quando se empregam substratos mais leves. As microesferas são tipicamente utilizadas em cerca de 10 a 50% (v/v) na formulação do adesivo. Em linha com essa abordagem, a literatura recente também demonstra que ajustes de formulação podem alterar propriedades finais do PVAc sem abandonar o caráter aquoso do sistema (PETKOVIĆ *et al.*, 2024).

De forma geral, o PVAc reúne viabilidade industrial e vantagens associadas ao uso em dispersões aquosas (com menor dependência de solventes), mas permanece sensível à umidade e à temperatura, com redução de resistência quando exposto a condições úmidas e à elevação térmica. A literatura mostra que a incorporação de NFC e outras rotas de modificação podem mitigar essas limitações e elevar o desempenho, sobretudo quando se asseguram dispersão e compatibilização adequadas.

Ainda assim, há escassez de evidências específicas para a laminação de tubos de papel kraft que quantifiquem como teores baixos de NFC (1,0 e 1,5% m/m) impactam a aderência interlaminar e os parâmetros MOR, LOP e MOE. Assim, o presente estudo relaciona a formulação PVAc/NFC, a microestrutura da linha de cola e o desempenho estrutural do laminado multicamadas de papel kraft (GADHAVE; DHAWALE, 2022; CHAABOUNI; BOUFI, 2017).

4 CONCLUSÃO DO REFERENCIAL TEÓRICO

O referencial teórico consolidou os fundamentos necessários para compreender o desempenho de adesivos aquosos à base de poli(acetato de vinila) (PVAc) e o papel de nanorreforços na modulação de suas propriedades. Discutiu-se que, embora o PVAc apresente ampla viabilidade industrial e vantagens associadas ao processamento em dispersões aquosas, seu desempenho em serviço é condicionado pela formação de filme, pela natureza termoplástica e pela sensibilidade à umidade e à temperatura, fatores que podem comprometer a resistência adesiva e a estabilidade mecânica em condições críticas.

Nesse contexto, a nanofibrila de celulose (NFC) destaca-se como reforço de elevada razão de aspecto e alta área específica, com potencial de atuar simultaneamente no enrijecimento e na coesão da linha de cola, sobretudo em sistemas que envolvem substratos lignocelulósicos. A literatura analisada indica que os ganhos dependem fortemente de dispersão, compatibilidade interfacial e dosagem ótima, uma vez que a formação de redes fibrilares e a reologia do sistema podem favorecer o reforço em faixas específicas, enquanto excessos podem penalizar processabilidade e uniformidade da colagem. Assim, a incorporação controlada de NFC em PVAc se apresenta como uma estratégia tecnicamente coerente para aumentar o desempenho de juntas e laminados celulósicos, preservando o caráter aquoso do adesivo.

Apesar desse avanço, permanece limitada a evidência sistemática voltada a laminados de papel kraft em aplicações estruturais, especialmente quanto ao efeito de teores baixos de NFC sobre a aderência interlaminar, a absorção de água e a resposta mecânica global do componente. Dessa forma, o presente estudo se insere nessa lacuna ao investigar formulações de PVAc com 0; 1,0 e 1,5% (m/m) de NFC, relacionando a formulação e a integridade da linha de cola ao desempenho mecânico em flexão (MOR, LOP e MOE) e ao comportamento de absorção de água (1 h e 24 h) em compósitos laminados de papel kraft, contribuindo para a definição de uma faixa de reforço tecnicamente eficiente e aplicável ao processamento de tubos laminados.

REFERÊNCIAS

- ACHARYA, S. *et al.* Utilization of Cellulose to Its Full Potential: A Review on Cellulose Dissolution, Regeneration, and Applications. **Polymers**, v. 13, n. 24, art. 4344, 2021. DOI: 10.3390/polym13244344.
- ALHIJJI, S. *et al.* Characterizing Curing Efficiency of EGCG-Encapsulated Halloysite Nanotube Modified Adhesives for Durable Dentin–Resin Interfaces. **Polymers**, v. 17, n. 1, art. 1, 2025. DOI: 10.3390/polym17010001.
- ALVES, L. *et al.* Design of cellulose nanofibre-based composites with high barrier properties. **Cellulose**, v. 30, p. 10157–10174, 2023. DOI: 10.1007/s10570-023-05495-z.
- AMRI, M.R. *et al.* Effect of Cellulose Nanofibrils on the Properties of Jatropha Oil-Based Waterborne Polyurethane Nanocomposite Film. **Polymers** 2021, 13, 1460. DOI 10.3390/polym13091460.
- ANG, S.; HARITOS, V.; BATCHELOR, W. Cellulose nanofibers from recycled and virgin wood pulp: A comparative study of fiber development. **Carbohydrate Polymers**, v. 234, art. 115900, 2020. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.115900.
- ANŽLOVAR, A.; ŽAGAR, E. Cellulose Structures as a Support or Template for Inorganic Nanostructures and Their Assemblies. **Nanomaterials**, v. 12, n. 11, art. 1837, 2022. DOI: 10.3390/nano12111837.
- ARRIGO, R.; MALUCELLI, G. Rheological behavior of polymer/carbon nanotube composites: an overview. **Materials**, v. 13, n. 12, art. 2771, 2020. DOI: 10.3390/ma13122771.
- BALEA, A. *et al.* Influence of pretreatment and mechanical nanofibrillation energy on properties of nanofibers from Aspen cellulose. **Cellulose**, v. 28, p. 9187–9206, 2021. DOI: 10.1007/s10570-021-04109-w.
- BARBOUTIS, I.; KAMPERIDOU, V. Shear strength of beech wood joints bonded with commercially produced PVAc D3 adhesives. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 105, art. 102774, 2021. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2020.102774.
- BARDAK, T. *et al.* The effect of nano-TiO₂ and SiO₂ on bonding strength and structural properties of poly(vinyl acetate) composites. **Measurement**, v. 93, p. 80–85, 2016. DOI: 10.1016/j.measurement.2016.07.004.
- BARNES, E. *et al.* Effect of Cellulose Nanofibrils and TEMPO-mediated Oxidized Cellulose Nanofibrils on the Physical and Mechanical Properties of Poly(vinylidene fluoride)/Cellulose Nanofibril Composites. **Polymers**, v. 11, n. 7, art. 1091, 2019. DOI: 10.3390/polym11071091.
- BENKŐ, F.; KRISTÓ, K.; SOVÁNY, T. Mesoporous Silica Nanoparticles as Drug Delivery Systems. **Pharmaceuticals**, v. 18, n. 9, art. 1392, 2025. DOI: 10.3390/ph18091392.
- BILBAO-SAINZ, C. *et al.* HPMC reinforced with different cellulose nano-particles. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 1549–1557, 2011. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.06.060.

BINI, M.; BRANCOLINI, G.; TOZZINI, V. Aggregation behavior of nanoparticles: Revisiting the phase diagram of colloids. **Frontiers in Molecular Biosciences**, v. 9, art. 986223, 2022. DOI: 10.3389/fmolb.2022.986223.

BRÄNNVALL, E.; LARSSON, P. T.; STEVANIC, J. S. Changes in the cellulose fiber wall supramolecular structure during the initial stages of chemical treatments of wood evaluated by NMR and X-ray scattering. **Cellulose**, v. 28, p. 3951–3965, 2021. DOI: 10.1007/s10570-021-03790-1.

CALVEZ, I. *et al.* Recent Advances in Bio-Based Adhesives and Formaldehyde-Free Technologies for Wood-Based Panel Manufacturing. **Current Forestry Reports**, v. 10, p. 386–400, 2024. DOI: 10.1007/s40725-024-00227-3.

CAVALLARO, G.; MILIOTO, S.; LAZZARA, G. Halloysite nanotubes: interfacial properties and applications in cultural heritage. **Langmuir**, v. 36, n. 14, p. 3677–3689, 2020. DOI: 10.1021/acs.langmuir.0c00573.

CHAABOUNI, O.; BOUFI, S. Cellulose nanofibrils/polyvinyl acetate nanocomposite adhesives with improved mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 156, p. 64–70, 2017. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.09.016.

CHEN Y. *et al.* Impact of graphene oxide arrangement on the mechanical and viscoelastic properties of polymer nanocomposites. **International Journal of Mechanical Sciences**, v. 297–298, art. 110351, 2025. DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2025.110351.

CHIOZZA, G.; PIZZO, B. Innovation in poly(vinyl acetate) water resistant D3 glues used in wood industry. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 70, p. 102–109, 2016. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2016.06.003.

CINDRADEWI, A. W. *et al.* Preparation and Characterization of Polybutylene Succinate Reinforced with Pure Cellulose Nanofibril and Lignocellulose Nanofibril Using Two-Step Process. **Polymers**, v. 13, n. 22, art. 3945, 2021. DOI: 10.3390/polym13223945.

CUI, Y.; KUNDALWAL, S. I.; KUMAR, S. Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites. **Carbon**, v. 98, p. 313–333, 2016. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.11.018.

DJAFARI PETROUDY, S. R.; SHOJAEIARANI, J.; CHABOT, B. Recent advances in isolation, characterization, and potential applications of nanocellulose-based composites: A comprehensive review. **Journal of Natural Fibers**, v. 20, n. 1, art. 2146830, 2023. DOI: 10.1080/15440478.2022.2146830.

DUFRESNE, A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, 2013. DOI: 10.1016/j.mattod.2013.06.004.

EUROPEAN COMMISSION. Commission Recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial (2011/696/EU). **Official Journal of the European Union**, L 275, p. 38–40, 20 Oct. 2011.

FAROOQ, A. *et al.* Extraction of cellulose nanofibrils from *Ficus natalensis* barkcloth and utilization in preparation of antimicrobial bio-nanocomposite films for possible food packaging applications. **Journal of Industrial Textiles**, v. 51, n. 3S, p. 3980S–3997S, 2022. DOI: 10.1177/15280837221082036.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Global forest products facts and figures 2023**. Rome: FAO, 2024. DOI: 10.4060/cd3650en.

FRITZ, C.; OLIVERA, J. F. Nanocellulose in Heterogeneous Water-Based Polymerization for Wood Adhesives. **Polysaccharides**, v. 3, n. 1, p. 219–235, 2022. DOI: 10.3390/polysaccharides3010012.

FUERTES-RABANAL, M. *et al.* Cell walls: a comparative view of the composition of cell surfaces of plants, algae, and microorganisms. **Journal of Experimental Botany**, v. 76, n. 10, p. 2614–2645, 2025. DOI: 10.1093/jxb/erae512.

GAAZ, T. S. *et al.* Properties and Applications of Polyvinyl Alcohol, Halloysite Nanotubes and Their Nanocomposites. **Molecules**, v. 20, n. 12, p. 22833–22847, 2015. DOI: 10.3390/molecules201219884.

GADHAVE, R. V. I. Importance of Dynamic Mechanical Analysis to Predict Performance of the Polyvinyl Acetate Wood Adhesives in Summer Season. **Open Journal of Polymer Chemistry**, v. 12, n. 3, p. 93–100, 2022a. DOI: 10.4236/ojpchem.2022.123006.

GADHAVE, R. V. I. Starch Grafted Water Resistant Polyvinyl Acetate-Based Wood Adhesive: A Review. **Open Journal of Organic Polymer Materials**, v. 12, n. 2, p. 17–30, 2022b. DOI: 10.4236/ojopm.2022.122002.

GADHAVE, R. V. Polyvinyl Acetate and Vinyl Acetate-Ethylene Hybrid Adhesive: Synthesis, Characterization, and Properties. **Open Journal of Polymer Chemistry**, v. 14, n. 1, p. 1–18, 2024. DOI: 10.4236/ojpchem.2024.141001.

GADHAVE, R. V. I.; DHAWALE, P. V. State of Research and Trends in the Development of Polyvinyl Acetate-Based Wood Adhesive. **Open Journal of Polymer Chemistry**, v. 12, n. 1, p. 13–42, 2022. DOI: 10.4236/ojpchem.2022.121002.

GADHAVE, R. V.; DHAWALE, P. V.; SORATE, C. S. Surface Modification of Cellulose with Silanes for Adhesive Application: Review. **Open Journal of Polymer Chemistry**, v. 11, n. 2, p. 11–30, 2021. DOI: 10.4236/ojpchem.2021.112002.

GHOSH, T. *et al.* Poly(itaconic acid) functionalized lignin/polyvinyl acetate composite resin with improved sustainability and wood adhesion strength. **Industrial Crops and Products**, v. 187, art. 115299, 2022. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.115299.

GÓRAL, Z. *et al.* Impact of melamine and its derivatives on the properties of poly(vinyl acetate)-based composite wood adhesive. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 79, p. 177–188, 2021. DOI: 10.1007/s00107-020-01618-6.

GRÖNDAHL, J.; KARISALMI, K.; VAPAAVUORI, J. Micro- and nanocelluloses from non-wood waste sources; processes and use in industrial applications. **Soft Matter**, v. 17, p. 9842–9858, 2021. DOI: 10.1039/D1SM00958C.

HAN, X. *et al.* A Strong, Tough and Fire-Retardant Biomimetic Multifunctional Wooden Laminate. **Polymers**, v. 15, n. 20, art. 4063, 2023. DOI: 10.3390/polym15204063.

HENRÍQUEZ-GALLEGOS, S. *et al.* Impact of the Enzyme Charge on the Production and Morphological Features of Cellulose Nanofibrils. **Polymers**, v. 13, n. 19, art. 3238, 2021. DOI: 10.3390/polym13193238.

HORIKAWA, S. Cellulose I α and I β different origins and crystallization processes in the biosynthesis of cellulose. **Cellulose**, v. 29, p. 9617–9634, 2022. DOI: 10.1007/s10570-022-04797-9.

HSISSOU, R. *et al.* Rheological properties of composite polymers and hybrid nanocomposites. **Heliyon**, v. 6, n. 6, art. e04187, 2020. DOI: 10.1016/j.heliyon.2020.e04187.

HUANG, T.; THOMPSON, K.; WASKI, D.; MECCIA, J. Waterborne adhesives for reduced basis weight multilayer substrates and use thereof. **United States patent US11970634B2**. 30 Apr. 2024.

HULT, E.-L.; LARSSON, P. T.; IVERSEN, T. Cellulose fibril aggregation — an inherent property of kraft pulps. **Polymer**, v. 42, n. 8, p. 3309–3314, 2001. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00774-6.

IDUMAH, C. I. *et al.* Recently emerging advancements in halloysite nanotubes polymer nanocomposites. **Composite Interfaces**, v. 26, n. 9, p. 751–824, 2019. DOI: 10.1080/09276440.2018.1534475.

ISOGAI, A.; SAITO, T.; FUKUZUMI, H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. **Nanoscale**, v. 3, n. 1, p. 71–85, 2011. DOI: 10.1039/C0NR00583E.

JARVIS, M. C. Forces on and in the cell walls of living plants. **Plant Physiology**, v. 194, n. 1, p. 8–14, 2024. DOI: 10.1093/plphys/kiad387.

JIANG, W. *et al.* Effect of cellulose nanofibrils on the bond strength of polyvinyl acetate and starch adhesives for wood. **BioResources**, v. 13, n. 2, p. 2283–2292, 2018. DOI: 10.15376/biores.13.2.2283-2292.

JIN, L.; LI, X. Materials Science in the Quest for Sustainability. **ACS Environmental Au**, v. 4, n. 2, p. 54–55, 2024. DOI: 10.1021/acsenvironau.4c00014.

JOUDEH, N.; LINKE, D. Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 20, art. 262, 2022. DOI: 10.1186/s12951-022-01477-8.

JULLIN, A. *et al.* Influence of the process on water permeability of semi-crystalline PLA nanocomposites: solvent casting versus annealing of melt-blended films. **Polymer Testing**, v. 149, art. 108862, 2025. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2025.108862.

KAHAVITA, K. D. H. N. *et al.* Nanofibrillated cellulose reinforced polypropylene composites: influence of silane (Si-69) surface modification. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 54, n. 7–8, p. 789–797, 2020. DOI: 10.35812/CelluloseChemTechnol.2020.54.78.

KALIA, S. *et al.* Cellulose-Based Bio- and Nanocomposites: A Review. **International Journal of Polymer Science**, v. 2011, art. 837875, 2011. DOI: 10.1155/2011/837875.

- KANG, X. *et al.* Lignin-polysaccharide interactions in plant secondary cell walls revealed by solid-state NMR. **Nature Communications**, v. 10, art. 347, 2019. DOI: 10.1038/s41467-018-08252-0.
- KHAN, U. *et al.* Improved adhesive strength and toughness of polyvinyl acetate glue on addition of small quantities of graphene. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 4, p. 1423–1428, 2013. DOI: 10.1021/am302864f.
- KHANDAGALE, R.; GADHAVE, S.; GADHAVE, R. V. Polyurethane Hybrid-Based Wood Adhesive: Review. *Open Journal of Polymer Chemistry*, v. 14, n. 1, p. 41–62, 2024. DOI: 10.4236/ojpchem.2024.141003.
- KILINÇ, İ.; KORKMAZ, M. Agricultural Waste-Based Composite Materials: Recycling Processes, Technical Properties, and Industrial Applications. *European Journal of Technique*, v. 14, n. 2, p. 136–145, 2024. DOI: 10.36222/ejt.1577864.
- KLEMM, D. *et al.* Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 50, n. 24, p. 5438–5466, 2011. DOI: 10.1002/anie.201001273.
- LEVANIČ, J. *et al.* Analyzing TEMPO-Oxidized Cellulose Fiber Morphology: New Insights into Optimization of the Oxidation Process and Nanocellulose Dispersion Quality. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 8, n. 48, p. 17752–17762, 2020. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c05989.
- LI, J.; KASAL, B. Review on the Structure–Property Relationship of Lignocellulosic Materials Measured by Atomic Force Microscopy. *Biomacromolecules*, v. 26, n. 3, p. 1404–1418, 2025. DOI: 10.1021/acs.biomac.4c01278.
- LIU, X. *et al.* Hybrid Wood Composites with Improved Mechanical Strength and Fire Retardance Due to a Delignification–Mineralization–Densification Strategy. *Forests*, v. 14, n. 8, art. 1567, 2023. DOI: 10.3390/f14081567.
- LIYANAGE, S. *et al.* Production and Surface Modification of Cellulose Bioproducts. *Polymers*, v. 13, n. 19, art. 3433, 2021. DOI: 10.3390/polym13193433.
- MARINI, F. *et al.* Impact of Bio-Based (Tannins) and Nano-Scale (CNC) Additives on Bonding Properties of Synthetic Adhesives (PVAc and MUF) Using Chestnut Wood from Young Coppice Stands. *Nanomaterials*, v. 10, n. 5, art. 956, 2020. DOI: 10.3390/nano10050956.
- MARKLAND JUNIOR, F. E.; THALHOFER, R. Adhesive comprising polyvinyl acetate and a mixture of glucose and fructose. *Patente europeia*: EP4547486A1. Publicação: 7 maio 2025.
- MARTÍN-SAMPEDRO, R. *et al.* Tailoring the properties of nanocellulose-sepiolite hybrid nanopapers by varying the nanocellulose type and clay content. *Cellulose*, v. 29, n. 9, p. 5265–5287, 2022. DOI: 10.1007/s10570-022-04565-y.
- MASCARENHAS, A. R. P. *et al.* Association of cellulose micro/nanofibrils and silicates for cardboard coating: Technological aspects for packaging. **Industrial Crops and Products**, v. 188, parte A, art. 115667, 2022a. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.115667.

MASCARENHAS, A. R. P. *et al.* Fibers pre-treatments with sodium silicate affect the properties of suspensions, films, and quality index of cellulose micro/nanofibrils: effect of Na_2SiO_3 . **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 37, n. 3, p. 534–552, 2022b. DOI: 10.1515/npprj-2022-0037.

MATHUR, P.; ROY, S. Nanosilica facilitates silica uptake, growth and stress tolerance in plants. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 157, p. 114–127, 2020. DOI: 10.1016/j.plaphy.2020.10.011.

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, n. 8, p. 949–978, 2018. DOI: 10.1016/j.jscs.2018.02.005.

MOON, R. J. *et al.* Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941–3994, 2011. DOI: 10.1039/C0CS00108B.

MOURA, M. R. de *et al.* Barrier and mechanical properties of clay-reinforced polymeric nanocomposites. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 50, n. 13, p. 1323–1328, 2011. DOI: 10.1080/03602559.2011.578296.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch-based films. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 3, p. 605–610, 2011. DOI: 10.1016/j.indcrop.2010.12.021.

NADIV, R. *et al.* Polymer nanocomposites: insights on rheology, percolation and molecular mobility. **Polymer**, v. 153, p. 52–60, 2018. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.07.079.

NIKMATIN, S. *et al.* Oil Palm Empty Fruit Bunches as Raw Material of Dissolving Pulp for Viscose Rayon Fiber in Making Textile Products. **Polymers**, v. 14, n. 15, art. 3208, 2022. DOI: 10.3390/polym14153208.

NOGUEIRA, G. S. F. *et al.* Incorporação de nanossílica em compósitos cimentícios. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, n. 3, art. e12182, 2018. DOI: 10.1590/S1517-707620180003.0516.

NOVAK, M.; ORMSBY, B. Poly(Vinyl Acetate) Paints: A Literature Review of Material Properties, Ageing Characteristics, and Conservation Challenges. **Polymers**, v. 15, n. 22, art. 4348, 2023. DOI: 10.3390/polym15224348.

NUKALA, S. G. *et al.* Development of Wood Polymer Composites from Recycled Wood and Plastic Waste: Thermal and Mechanical Properties. **Journal of Composites Science**, v. 6, n. 7, art. 194, 2022. DOI: 10.3390/jcs6070194.

OESEF, K.; CRANSTON, E. D.; ABDIN, Y. Current advances in processing and modification of cellulose nanofibrils for high-performance composite applications. **Materials & Design**, v. 247, art. 113417, 2024. DOI: 10.1016/j.matdes.2024.113417.

OLAD, A.; ANARCHI, M.; NOSRATI, R. The effect of silica/zeolite-A nanocomposite on the polyvinyl acetate wood adhesive. **Scientia Iranica**, v. 28, n. 3, p. 1953–1961, 2021. DOI: 10.24200/sci.2021.54076.3577.

OMRAN, A. A. B. *et al.* Micro- and Nanocellulose in Polymer Composite Materials: A Review. **Polymers**, v. 13, n. 2, art. 231, 2021. DOI: 10.3390/polym13020231.

PERIYASAMY, T.; ASRAFALI, S. P.; LEE, J. Recent Advances in Functional Biopolymer Films with Antimicrobial and Antioxidant Properties for Enhanced Food Packaging. **Polymers**, v. 17, n. 9, art. 1257, 2025. DOI: 10.3390/polym17091257.

PETKOVIĆ, G. *et al.* Impact of SiO₂ and TiO₂ Nanoparticles on the Elasticity and Aging Resistance of Polyvinyl Acetate (PVAc) Adhesive. **Materials**, v. 17, n. 23, art. 5957, 2024. DOI: 10.3390/ma17235957.

PLAKANTONAKI, S. *et al.* Upcycling industrial peach waste to produce dissolving pulp. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 32, n. 8, p. 4636–4655, 2025. DOI: 10.1007/s11356-025-35977-5.

PLATNIEKS, O. *et al.* Highly Loaded Cellulose/Poly (butylene succinate) Sustainable Composites for Woody-Like Advanced Materials Application. **Molecules**, v. 25, n. 1, art. 121, 2020. DOI: 10.3390/molecules25010121.

POULOSE, A. *et al.* Nanocellulose: A Fundamental Material for Science and Technology Applications. **Molecules**, v. 27, n. 22, art. 8032, 2022. DOI: 10.3390/molecules27228032.

PULA, B. *et al.* A comparative study of greener alternatives for nanocellulose production from sugarcane bagasse. **Bioresources and Bioprocessing**, v. 8, art. 132, 2021. DOI: 10.1186/s40643-021-00477-0.

RAHMAN, M. M. *et al.* Polymer Nanocomposites with Optimized Nanoparticle Dispersion and Enhanced Functionalities for Industrial Applications. **Processes**, v. 13, n. 4, art. 994, 2025. DOI: 10.3390/pr13040994.

RAHMAWATI, C. *et al.* The Effects of Nanosilica on Mechanical Properties and Fracture Toughness of Geopolymer Cement. **Polymers**, v. 13, n. 13, art. 2178, 2021. DOI: 10.3390/polym13132178.

REDONDO, A. *et al.* Comparing Percolation and Alignment of Cellulose Nanocrystals for the Reinforcement of Polyurethane Nanocomposites. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 14, n. 6, p. 7270–7282, 2022. DOI: 10.1021/acsami.1c21656.

REN, W. *et al.* The Arrangement and Size of Cellulose Microfibril Aggregates in the Cell Walls of Sclerenchyma Fibers and Parenchyma Tissue in Bamboo. **Journal of Renewable Materials**, v. 9, n. 12, p. 2291–2301, 2021. DOI: 10.32604/jrm.2021.015973.

RONGPIPI, S. *et al.* Progress and Opportunities in the Characterization of Cellulose – An Important Regulator of Cell Wall Growth and Mechanics. **Frontiers in Plant Science**, v. 9, art. 1894, 2019. DOI: 10.3389/fpls.2018.01894.

ROSSI, B. R. *et al.* Cellulose nanofibers production using a set of recombinant enzymes. **Carbohydrate Polymers**, v. 256, art. 117510, 2021. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.117510.

SANTOS, A. de A. dos *et al.* Comparison of pre-treatments mediated by endoglucanase and TEMPO oxidation for eco-friendly low-cost energy production of cellulose nanofibrils. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 2, p. 4934–4948, 2023. DOI: 10.1007/s11356-022-22575-y.

SAWANT, S. B. *et al.* Polyvinyl acetate and polyurethane-vinyl acetate hybrid emulsion: synthesis, characterization and properties. **Iranian Polymer Journal**, v. 32, n. 11, p. 1421–1432, 2023. DOI: 10.1007/s13726-023-01208-2.

SHARMA, A. *et al.* Commercial application of cellulose nano-composites – A review. **Biotechnology Reports**, v. 21, art. e00316, 2019. DOI: 10.1016/j.btre.2019.e00316.

SHI, X. *et al.* Next-Generation Bioplastics for Food Packaging: Sustainable Materials and Applications. **Materials**, v. 18, n. 12, art. 2919, 2025. DOI: 10.3390/ma18122919.

SIM, K.; YOUN, H. J.; JO, Y. Surface Modification of Cellulose Nanofibrils by Carboxymethylation and TEMPO-Mediated Oxidation. **Journal of Korea TAPPI**, v. 47, n. 2, p. 42–52, 2015. DOI: 10.7584/ktappi.2015.47.2.042.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459–494, 2010. DOI: 10.1007/s10570-010-9405-y.

STURCOVÁ, A. *et al.* Structural details of crystalline cellulose from higher plants. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 4, p. 1333–1339, 2004. DOI: 10.1021/bm034517p.

TAGHIYARI, H. R. *et al.* Graphene as reinforcing filler in polyvinyl acetate resin. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 113, art. 103075, 2022. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2021.103075.

TANPICHAI, S. A comparative study of nanofibrillated cellulose and microcrystalline cellulose as reinforcements in all-cellulose composites. **Journal of Metals, Materials and Minerals**, v. 28, n. 1, p. 10–15, 2018. DOI: 10.14456/jmmm.2018.3.

TEACĂ, C.-A. *et al.* The Re-/Up-Cycling of Wood Waste in Wood-Polymer Composites (WPCs) for Common Applications. **Polymers**, v. 15, n. 16, art. 3467, 2023. DOI: 10.3390/polym15163467.

THOMAS, P. *et al.* Comprehensive review on nanocellulose: Recent developments, challenges and future prospects. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 110, art. 103884, 2020. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2020.103884.

THU, T. T. M. *et al.* Molecular Insight into the Self-Assembly Process of Cellulose I β Microfibril. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 15, art. 8505, 2022. DOI: 10.3390/ijms23158505.

TIGABE, S.; ATALIE, D.; GIDEON, R. K. Physical properties characterization of polyvinyl acetate composite reinforced with jute fibers filled with rice husk and sawdust. **Journal of Natural Fibers**, v. 19, n. 13, p. 5928–5939, 2022. DOI: 10.1080/15440478.2021.1902899.

TONOLI, G. H. D. *et al.* Effect of fibre morphology on flocculation of fibre–cement suspensions. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 11, p. 1017–1022, 2009. DOI: 10.1016/j.cemconres.2009.07.010.

TRACHE, D. *et al.* Nanocellulose: from fundamentals to advanced applications. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, art. 392, 2020. DOI: 10.3389/fchem.2020.00392.

UNITED NATIONS ECONOMIC COMMISSION FOR EUROPE; FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. Forest products annual market review 2023–2024. Geneva: **United Nations**, 2024. DOI: 10.18356/9789211065480. Disponível em: <https://unece.org/forests/publications/forest-products-annual-market-review-2023-2024>. Acesso em: 8 nov. 2025.

VENKATESH, A. *et al.* Cellulose nanofibril-reinforced composites using aqueous dispersed ethylene-acrylic acid copolymer. **Cellulose**, v. 25, p. 4577–4589, 2018. DOI: 10.1007/s10570-018-1875-3.

VERDEJO, R.; BERNAL, M. M.; ROMASANTA, L. J.; LÓPEZ-MANCHADO, M. A. Graphene filled polymer nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 10, p. 3301–3310, 2011. DOI: 10.1039/C0JM02708A.

VIDAL-VEGA, M. *et al.* Comparative Study of Carbon Nanotubes and Lignosulfonate as Polyvinyl Acetate (PVAc) Wood Adhesive-Reinforcing Agents. **Applied Sciences**, v. 14, n. 1, art. 365, 2024. DOI: 10.3390/app14010365.

VINEETH, S. K.; GADHAVE, R. V.; GADEKAR, P. T. Nanocellulose Applications in Wood Adhesives—Review. **Open Journal of Polymer Chemistry**, v. 9, n. 4, p. 63–75, 2019. DOI: 10.4236/ojpcchem.2019.94006.

WANG, T. *et al.* Viscosity and aggregation structure of nanocolloidal dispersions. **Chinese Science Bulletin**, v. 57, n. 27, p. 3644–3651, 2012. DOI: 10.1007/s11434-012-5150-y.

WOLF, M. H. *et al.* Degradation of Plasticised Poly(lactide) Composites with Nanofibrillated Cellulose in Different Hydrothermal Environments. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 31, p. 2055–2072, 2023. DOI: 10.1007/s10924-022-02711-y.

WONG, L. W.; TAN, J. B. L. Halloysite nanotube-polymer nanocomposites: a review on fabrication and biomedical applications. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 118, p. 76–88, 2024. DOI: 10.1016/j.jmapro.2024.03.043.

WU, Y. *et al.* Advances in Halloysite Nanotubes–Polysaccharide Nanocomposite Preparation and Applications. **Polymers**, v. 11, n. 6, art. 987, 2019. DOI: 10.3390/polym11060987.

XIAO, P. *et al.* Rapid High-Resolution Analysis of Polysaccharide-Lignin Interactions in Secondary Plant Cell Walls Using Proton-Detected Solid-State NMR. **Analytical Chemistry**, v. 97, n. 33, p. 18046–18054, 2025. DOI: 10.1021/acs.analchem.5c02059.

YAN, W. *et al.* Wood-derived high-performance cellulose structural materials. **e-Polymers**, v. 23, n. 1, art. 20230010, 2023. DOI: 10.1515/epoly-2023-0010.

YANG, W. *et al.* High wet-strength, thermally stable and transparent TEMPO-oxidized cellulose nanofibril film via cross-linking with poly-amide epichlorohydrin resin. **RSC Advances**, v. 7, n. 50, p. 31567–31573, 2017. DOI: 10.1039/C7RA05009G.

ZHANG, Y. *et al.* Application of Polyvinyl Acetate/Lignin Copolymer as Bio-Based Coating Material and Its Effects on Paper Properties. **Coatings**, v. 11, n. 2, art. 192, 2021. DOI: 10.3390/coatings11020192.

SEGUNDA PARTE – ARTIGO

ARTIGO: NANOFIBRILAS DE CELULOSE COMO NANOMODIFICADOR DE
ADESIVO PVAc NA LAMINAÇÃO DE PAPEL KRAFT: EFEITOS DE 1,0–1,5% (m/m)
SOBRE MOR, MOE, LOP E ABSORÇÃO DE ÁGUA

RESUMO

A incorporação de nanofibrilas de celulose (NFC) ao poli(acetato de vinila) (PVAc) tem sido proposta para aumentar a coesão da linha de cola em substratos celulósicos. Este estudo avaliou o efeito de 1,0 e 1,5% (m/m, base seca em relação ao PVAc) de NFC contendo lignina residual na laminação de papel kraft (20 lâminas). Compósitos foram produzidos por hand lay-up com filme aplicado em barra (100 μ m), curados em temperatura ambiente por 7 dias e ensaiados em flexão a quatro pontos para determinar MOR, MOE e LOP; a absorção de água foi medida em 1 h e 24 h. As análises estatísticas (ANOVA/Kruskal–Wallis, pós-testes com correção de Holm) indicaram MOR preservado em 1,0% e tendência de queda em 1,5%; MOE sem incremento, com tendência de redução mais pronunciada em 1,5%; LOP mantido em 1,0% e significativamente menor em 1,5%; absorção de água sem diferenças estatísticas entre tratamentos. Observou-se redução do coeficiente de variação (CV) para MOR/MOE com NFC, sugerindo maior uniformidade, embora sem ganho médio de rigidez. Os resultados são consistentes com uma janela ótima estreita de dosagem, na qual a elevação de viscosidade, a retenção de água e a competição por ligações de hidrogênio podem dificultar a coalescência do PVAc e antecipar o término da elasticidade linear (LOP), especialmente a 1,5%. Conclui-se que 1,0% de NFC preserva a resistência (MOR) com discreta penalização de rigidez (MOE) e melhora da uniformidade, ao passo que 1,5% aumentam a deformabilidade com tendência de redução de MOE e redução de LOP.

Palavras-chave: Compósitos celulósicos multicamadas; adesivos aquosos estruturais; adesão interlaminar.

1 INTRODUÇÃO

Materiais lignocelulósicos têm sido amplamente investigados como alternativa para compósitos leves e sustentáveis, em razão da ampla disponibilidade, do baixo impacto ambiental e da elevada relação resistência-peso das fibras celulósicas (ABITBOL *et al.*, 2016; DJAFARI PETROUDY; SHOJAEIARANI; CHABOT, 2023; JOSE *et al.*, 2025). Entre esses materiais, a nanofibrila de celulose (NFC) destaca-se como reforço eficiente em sistemas

aquosos e poliméricos, podendo atuar simultaneamente como modificador reológico e agente de reforço estrutural, devido à elevada razão de aspecto e à formação de redes fibrilares interconectadas.

Em adesivos e matrizes poliméricas, a incorporação de NFC em baixos teores pode favorecer a transferência de tensões e aumentar a coesão do sistema, desde que a dispersão seja adequada e não ocorra aglomeração significativa (VINEETH *et al.*, 2019; DJAFARI PETROUDY; SHOJAEIARANI; CHABOT, 2023). Entretanto, a elevada hidrofilicidade da NFC pode afetar a viscosidade, a secagem e a coalescência do adesivo, exigindo controle de formulação e processamento para evitar perdas de desempenho mecânico (TRACHE *et al.*, 2020; ANŽLOVAR; ŽAGAR, 2022).

No contexto industrial, o poli(acetato de vinila) (PVAc) em emulsão é amplamente utilizado na colagem de substratos celulósicos devido à facilidade de aplicação, baixo custo e perfil de segurança favorável, embora apresente sensibilidade à umidade e à temperatura, fatores que podem comprometer a aderência interlaminar e a estabilidade mecânica em serviço (BARBOUTIS; KAMPERIDOU, 2021; GADHAVE, 2022).

Em laminados multicamadas de papel kraft, a integridade da linha de cola é determinante para o desempenho estrutural, uma vez que falhas de adesão entre lâminas reduzem propriedades como módulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP) e módulo de elasticidade (MOE), especialmente sob condições de umidade. Embora estudos indiquem ganhos de resistência com o uso de nanocelulose em adesivos aquosos, ainda são limitadas as avaliações direcionadas à incorporação de NFC em sistemas PVAc aplicados especificamente à laminação estrutural de papel kraft (VINEETH *et al.*, 2019; DJAFARI PETROUDY *et al.*, 2023).

Diante desse cenário, o presente estudo tem como objetivo avaliar o efeito da incorporação de nanofibrilas de celulose (NFC) como nanomodificador de adesivo PVAc utilizado na laminação estrutural multicamada de papel kraft, investigando especificamente a influência dos teores de 1,0 e 1,5 % (m/m) sobre o desempenho mecânico dos laminados, determinado por meio dos parâmetros módulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP) e módulo de elasticidade (MOE), bem como sobre a absorção de água do sistema.

Parte-se da hipótese de que baixas adições de NFC favorecem a formação de uma rede fibrilar interconectada na linha de cola, elevando a coesão do sistema e contribuindo para maior robustez estrutural, desde que o estado de dispersão seja adequado. Ao abordar essa lacuna aplicada, o trabalho oferece evidências quantitativas para o uso de sistemas PVAc/NFC em

laminados estruturais multicamadas de papel, contribuindo para orientar faixas de teor e práticas de formulação voltadas à otimização do desempenho mecânico.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Foi utilizada uma bobina de papel kraft com gramatura de $200 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ e largura de 100 mm, fornecida pela Tubominas Indústria de Embalagens Ltda. (Elói Mendes–MG, Brasil).

Em relação ao ligante, utilizou-se adesivo PVAc comercial (Tekbond Cola PVA Extra Artesanato, Embu das Artes–SP, Brasil), à base de acetato de polivinila em dispersão aquosa, empregado tal como recebido. De acordo com a ficha técnica do fabricante (TEKBOND, 2024), o adesivo apresenta teor de sólidos de 45 a 47% (m/m), pH a 25 °C entre 4,00 e 6,00, densidade a 25 °C de 1,02 a 1,07 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ e viscosidade a 25 °C de 7.000 a 9.000 cP. Esses parâmetros referem-se ao adesivo na condição original, antes da incorporação da NFC.

As nanofibrilas de celulose (NFC) utilizadas neste estudo foram fornecidas pelo Laboratório de Nanotecnologia Florestal da Universidade Federal de Lavras (UFLA), previamente obtidas a partir de polpa de eucalipto comercial não branqueada (*Eucalyptus* sp.), contendo lignina residual. A suspensão original apresentava 1,14 % (m/m) de sólidos e foi posteriormente concentrada por centrifugação (10 000 rpm, 5 °C, 15 min). O teor de sólidos após centrifugação foi determinado por método gravimétrico, mediante secagem de alíquotas conhecidas da suspensão em estufa a 100 ± 2 °C até massa constante, seguida da determinação da fração seca por diferença de massa. Com base nesse procedimento, estimou-se um teor residual de sólidos de aproximadamente 3,42 %, valor adotado como referência neste estudo.

2.2 Métodos

2.2.1 Nanofibrilas de celulose (NFC)

As nanofibrilas de celulose (NFC) utilizadas neste estudo foram fornecidas pelo Laboratório de Nanotecnologia Florestal da Universidade Federal de Lavras (UFLA), previamente obtidas a partir de polpa de eucalipto comercial não branqueada (*Eucalyptus* sp.), contendo lignina residual.

A suspensão original apresentava 1,14 % (m/m) de sólidos e foi posteriormente concentrada por centrifugação (10.000 rpm, 5 °C, 15 min). O teor de sólidos após centrifugação foi determinado por método gravimétrico, mediante secagem de alíquotas conhecidas da suspensão em estufa a 100 ± 2 °C até massa constante, seguida da determinação da fração seca

por diferença de massa. Com base nesse procedimento, estimou-se um teor residual de sólidos de aproximadamente 3,42 % (m/m), valor adotado como referência neste estudo.

2.2.2 Preparo das formulações adesivas

A suspensão de nanofibrilas de celulose (NFC), antes de ser incorporada ao adesivo PVAc nas respectivas proporções, foi submetida à centrifugação (10.000 rpm, 5 °C, 15 min), com o objetivo de promover drenagem parcial da água e elevar o teor de sólidos para aproximadamente 3,42 % (m/m).

As formulações adesivas contendo 1,0 % e 1,5 % (m/m) de NFC, calculadas em base seca em relação ao teor de sólidos do adesivo PVAc, foram obtidas pela adição de 20,47 g e 30,70 g da dispersão drenada de NFC ($\approx 3,42$ % m/m de sólidos), respectivamente.

Na sequência, a homogeneização foi conduzida em misturador de alto torque (modelo NT-134 AGIT. MEC., Novatecnica), operado a 400 rpm por 20 minutos, em temperatura ambiente, até obtenção de dispersão visualmente homogênea e livre de aglomerados aparentes.

As formulações foram utilizadas imediatamente após a mistura. A Tabela 1 apresenta as formulações adesivas empregadas no estudo, indicando os teores de nanofibrila de celulose incorporados ao adesivo PVAc.

Tabela 1 – Formulações adesivas de PVAc com diferentes teores de nanofibrila de celulose (NFC).

Tratamento	Código	PVAc (%)	NFC (% m/m, base seca)	Observações
1	CONT	100	0	Controle (PVAc puro)
2	P1NFC	100	1,0	PVAc + 1,0 % NFC
3	P1,5NFC	100	1,5	PVAc + 1,5 % NFC

Fonte: do autor.

2.2.3 Produção dos laminados multicamadas de papel kraft

Para cada espécime, as folhas de papel kraft ($200 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$) foram cortadas com 250 mm de comprimento e largura de 100 mm.

A aplicação das formulações adesivas foi realizada em máquina de revestimento modelo SVA-IR-B (Mathis, Suíça), utilizando barra aplicadora Bird com abertura nominal de 100 μm e velocidade de revestimento de $4 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$. Cada folha foi previamente fixada com fita adesiva

na mesa do equipamento; a formulação adesiva foi dispensada com seringa próxima à barra de espalhamento e, em seguida, realizou-se o ajuste fino da altura da barra para assegurar a distribuição uniforme do adesivo ao longo de toda a superfície. Após a aplicação, realizou-se inspeção visual para verificação da uniformidade do filme.

A gramatura úmida aplicada foi de aproximadamente $100 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ por camada, correspondente à espessura nominal da barra aplicadora utilizada ($100 \text{ }\mu\text{m}$).

Com as folhas já revestidas, a laminação foi conduzida pela técnica hand lay-up: cada folha recém-revestida foi depositada sobre a pilha e, a cada nova folha adicionada, aplicou-se um peso metálico de $7,350 \text{ kg}$ (com dimensões equivalentes às da folha) por alguns segundos, com a finalidade de promover o contato íntimo entre as camadas e favorecer a penetração do adesivo PVAc, sem extravasamento visível da linha de cola.

Esse valor corresponde ao peso padrão do sistema de nivelamento disponível no laboratório e foi adotado para regularizar a espessura e uniformizar a distribuição do adesivo durante a montagem. Considerando a área média de contato de $0,10 \text{ m} \times 0,25 \text{ m}$ ($0,025 \text{ m}^2$), a pressão estimada foi de aproximadamente $2,9 \text{ kPa}$, caracterizando uma carga de assentamento leve (não correspondente a prensagem de compactação).

Após a deposição sequencial de 20 folhas (resultando em 19 interfaces adesivas), os laminados foram posicionados em prensas metálicas perfuradas, para facilitar a evaporação dos voláteis, e mantidos para cura em temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) por 7 dias. Após a cura, as chapas foram acondicionadas em embalagem plástica hermética até a etapa de seccionamento.

Na etapa seguinte, os corpos de prova foram seccionados com esmerilhadeira angular modelo EAV 650 W (Vonder, Brasil), equipada com disco de 115 mm , obtendo-se amostras com dimensões aproximadas de $180 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$. Foram preparados seis corpos de prova por tratamento.

Antes dos ensaios mecânicos, os corpos de prova permaneceram por 24 h em câmara climatizada ($18 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $65 \pm 3 \text{ \% UR}$), com o objetivo de equalizar o teor de umidade entre as amostras antes da realização dos ensaios, considerando a influência da umidade nas propriedades mecânicas de materiais lignocelulósicos.

As propriedades mecânicas em flexão foram determinadas por ensaio de flexão em quatro pontos, seguindo a metodologia descrita por Tonoli *et al.* (2009a), adaptada das recomendações da RILEM 49-TFR (1984), utilizando máquina universal de ensaios modelo WDN (Time Group Inc., China), sob condições ambientais controladas de temperatura ($18 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) e umidade relativa ($65 \pm 3 \text{ \%}$).

A partir das curvas carga–deflexão obtidas experimentalmente, calcularam-se o módulo de ruptura (MOR), o módulo de elasticidade (MOE) e o limite de proporcionalidade (LOP) segundo as Equações (1)–(3), apresentadas na Figura 1.

$$\text{MOR} = \frac{\mathbf{P_{max}} \cdot \mathbf{L_v}}{\mathbf{b \cdot h^2}} \quad (1)$$

$$276 \cdot \mathbf{l^3} \quad (2)$$

$$\text{MOE} = \frac{\mathbf{1296 \cdot b \cdot h^3}}{\cdot \mathbf{(m)}}$$

$$\text{LOP} = \frac{\mathbf{P_{lop} \cdot L_v}}{\mathbf{b \cdot h^2}} \quad (3)$$

2.2.4 Ensaio de absorção de água

O ensaio de absorção de água foi realizado com o objetivo de avaliar o comportamento higroscópico dos laminados multicamadas de papel kraft produzidos com as diferentes formulações adesivas.

Inicialmente, os corpos de prova foram acondicionados em câmara climatizada (18 ± 2 °C; 65 ± 3 % UR) por 24 h e, em seguida, pesados em balança analítica para determinação da massa inicial seca (m_0). Posteriormente, as amostras foram totalmente imersas em água destilada à temperatura ambiente.

As determinações de absorção foram realizadas após períodos de imersão de 1 h e 24 h. Após cada intervalo, os corpos de prova foram removidos da água, submetidos à remoção superficial do excesso de líquido com papel absorvente e imediatamente pesados para obtenção da massa úmida (m_t).

A absorção de água (AA) foi calculada em porcentagem, conforme a Equação (4):

$$\text{AA (\%)} = \frac{(m_t - m_0)}{m_0} \times 100 \quad (4)$$

onde:

m_0 = massa inicial do corpo de prova antes da imersão (g)

m_t = massa do corpo de prova após o tempo de imersão t (g)

Foram avaliados seis corpos de prova por tratamento para cada tempo de imersão.

2.2.5 Análises Estatísticas

A análise estatística foi conduzida em ambiente Python, utilizando as bibliotecas SciPy, Statsmodels, NumPy e Matplotlib. Inicialmente, calcularam-se estatísticas descritivas, incluindo média, desvio padrão (DP) e intervalo de confiança de 95% (IC95%).

As premissas para aplicação de testes paramétricos foram avaliadas pelos testes de Shapiro–Wilk, para verificação da normalidade, e de Levene centrado na mediana, para homogeneidade das variâncias. Atendidas essas premissas, empregou-se análise de variância (ANOVA) para comparação entre os tratamentos CONT, P1NFC e P1,5NFC.

Quando observada significância estatística na ANOVA, as comparações múltiplas foram realizadas pelo teste de Dunnett, utilizando o tratamento controle (CONT) como referência, com correção de Holm para controle do erro do tipo I familiar.

Nos casos em que as premissas para testes paramétricos não foram atendidas, utilizou-se o teste não paramétrico de Kruskal–Wallis, seguido de comparações múltiplas entre postos com ajuste de Holm.

Em todas as análises inferenciais, adotou-se nível de significância de $\alpha = 0,05$, em teste bicaudal.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Absorção de água

A absorção de água dos laminados multicamadas de papel kraft variou em função da formulação adesiva e do tempo de imersão. Após 1 h, o tratamento contendo 1,0% de NFC apresentou aumento médio de 9,13% em relação ao controle, enquanto o tratamento contendo 1,5% de NFC apresentou redução média de 7,31%. A comparação entre os dois teores avaliados mostrou que a formulação contendo 1,5% de NFC apresentou absorção aproximadamente 15,07% inferior à observada para 1,0% de NFC, indicando menor absorção média no maior teor avaliado.

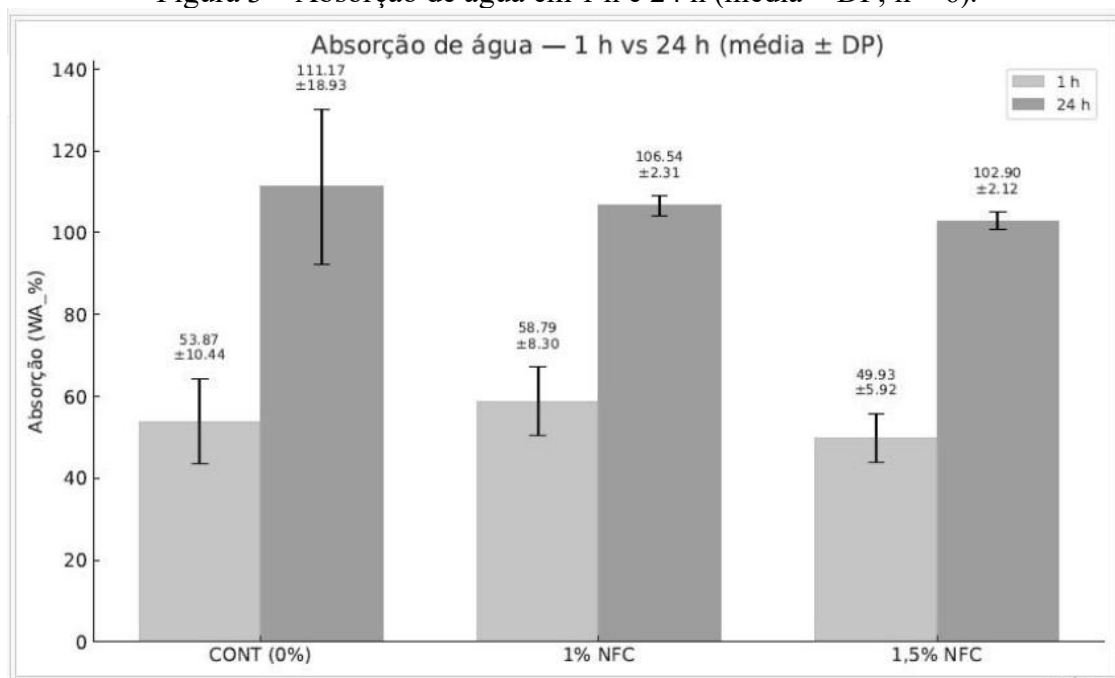
Após 24 h de imersão, ambos os tratamentos contendo NFC apresentaram valores médios de absorção inferiores ao controle. O laminado contendo 1,0% de NFC apresentou redução média de 4,16%, enquanto o laminado contendo 1,5% apresentou redução de 7,44%. Além disso, o tratamento contendo 1,5% de NFC apresentou absorção média 3,42% inferior à observada para 1,0% de NFC.

Apesar das diferenças observadas entre as médias, verificou-se maior variabilidade nos resultados do grupo controle, especialmente após 24 h de imersão, indicando a necessidade de

interpretar os resultados em conjunto com as análises estatísticas inferenciais. De modo geral, os resultados indicam que a incorporação de NFC não promoveu aumento expressivo da absorção de água e que o tratamento contendo 1,5% apresentou os menores valores médios entre as formulações avaliadas.

A Figura 3 apresenta os valores médios de absorção de água dos laminados multicamadas de papel kraft após 1 h e 24 h de imersão.

Figura 3 – Absorção de água em 1 h e 24 h (média $\pm$ DP; n = 6).



Legenda: Porcentagem média de absorção de água dos compósitos em função do tempo de imersão, comparando o grupo controle (PVAc puro) e os reforçados com 1 % e 1,5 % de NFC.

Fonte: do autor.

3.1.2 Análise estatística descritiva e inferencial

As premissas para aplicação dos testes paramétricos foram atendidas (1 h: Shapiro–Wilk, $p = 0,141$; Levene, $p = 0,904$; 24 h: Shapiro–Wilk, $p = 0,105$; Levene, $p = 0,313$). Em seguida, a análise de variância (ANAVA) não indicou diferenças significativas entre os tratamentos (1 h: $F = 0,833$; $p = 0,479$; 24 h: $F = 0,421$; $p = 0,675$). Da mesma forma, o pós-teste de Dunnett com correção de Holm, utilizando o tratamento controle como referência, apresentou $p > 0,05$ em todas as comparações. De forma convergente, os tamanhos de efeito foram próximos de zero ($\omega^2 = -0,038$ em 1 h; $\omega^2 = -0,148$ em 24 h), sendo os valores negativos decorrentes da correção aplicada, o que caracteriza efeito nulo. Portanto, os resultados inferenciais corroboram que, nas condições avaliadas, não houve diferença estatística entre CONT, P1NFC e P1,5NFC após 1 h e 24 h de imersão.

Do ponto de vista mecanístico, a resposta de absorção de água resulta do balanço entre a hidrofilicidade do sistema PVAc/NFC e o caráter parcialmente hidrofóbico conferido pela lignina residual presente na NFC. No PVAc em emulsão, a cura ocorre por remoção de água e coalescência das partículas, enquanto o álcool polivinílico residual atua como coloide protetor; essa configuração mantém uma matriz intrinsecamente sensível à umidade, na qual pequenos teores de lignina na NFC dificilmente alteram de forma significativa a afinidade global do laminado por água (BARBOUTIS; KAMPERIDOU, 2021; GADHAVE, 2022). Paralelamente, a NFC introduz elevada densidade de grupos hidroxila ($-OH$) e maior capacidade de retenção hídrica, podendo ampliar caminhos de transporte aquoso; assim, esses fatores tendem a neutralizar possíveis ganhos de barreira associados à lignina residual quando os teores se situam entre 1 e 1,5 % de NFC (VINEETH; GADHAVE; GADEKAR, 2019; TRACHE *et al.*, 2020; ANŽLOVAR; ŽAGAR, 2022).

Sob a ótica estrutural, a presença de lignina na NFC pode alterar a morfologia e a reologia do adesivo, formando redes menos coesas e com percolação menos eficiente na fase adesiva. Dessa forma, embora a lignina possa aumentar a tortuosidade e reduzir a afinidade por água em determinados arranjos, esse potencial não se traduz necessariamente em menor sorção quando a NFC contendo lignina é incorporada ao adesivo, especialmente se o aumento da viscosidade comprometer a penetração no substrato e tornar a linha de cola mais heterogênea (YUAN *et al.*, 2021). Em termos de geometria do sistema, Lengowski *et al.* (2024) demonstraram que o revestimento superficial de papel com NFC não branqueada reduz a permeabilidade ao vapor d'água por fechamento de poros e diminui a absorção de água no lado revestido. No presente arranjo experimental, entretanto, a NFC foi incorporada à matriz adesiva de PVAc responsável pela formação da linha de cola entre as lâminas de papel kraft. Dessa forma, bordas e interfaces fibrosas permaneceram como vias preferenciais para entrada de água, limitando o impacto da NFC sobre a absorção global observada.

Essas observações estão alinhadas a estudos prévios envolvendo adesivos PVAc modificados com nanofibrilas de celulose aplicados principalmente em substratos lignocelulósicos e juntas adesivas para madeira, nos quais foram reportados ganhos mecânicos e melhora da resistência à umidade quando a dosagem e a dispersão da NFC são adequadamente controladas. Por exemplo, Chaabouni e Boufi (2017), avaliando juntas adesivas para madeira modificadas com NFC, observaram que teores mais elevados de NFC, entre 5 % e 10 %, aumentaram a resistência ao cisalhamento das juntas e melhoraram o desempenho em condições úmidas. Dessa maneira, a ausência de diferença estatística na absorção de água observada no presente estudo indica um equilíbrio competitivo: por um lado, o sistema PVAc/NFC mantém

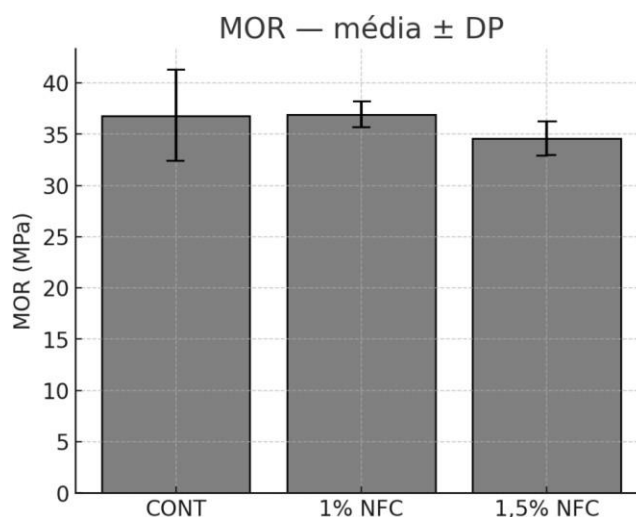
elevada hidrofilicidade e capacidade de sorção; por outro, a lignina residual presente na NFC introduz caráter parcialmente hidrofóbico, porém sem promover arquitetura de barreira suficientemente eficiente na linha de cola. Como resultado, observou-se efeito global próximo de zero para os teores avaliados de 1,0 % e 1,5 % de NFC. Apesar das diferenças observadas entre as médias, não houve diferença estatisticamente significativa entre CONT, P1NFC e P1,5NFC após 1 h e 24 h de imersão.

3.2 Ensaios Mecânicos – Análise de MOR, MOE e LOP

3.2.1 Módulo de Ruptura (MOR) – Resistência à Flexão e Uniformidade Mecânica

A Figura 4 apresenta os valores médios e os respectivos desvios-padrão de MOR dos laminados de papel com e sem NFC, evidenciando CV reduzido sem incremento significativo na média.

Figura 4 – Valores médios e desvios-padrão do módulo de ruptura (MOR) dos compósitos com e sem NFC.



Legenda: Valores médios de MOR obtidos nos ensaios de flexão em quatro pontos e desvio-padrão para cada tratamento (controle, 1 % e 1,5 % de NFC).

Fonte: do autor.

O Módulo de Ruptura expressa a tensão máxima antes da falha. Neste estudo, o MOR manteve-se praticamente inalterado entre o controle (36,77 MPa $\pm$ 4,48) e 1 % NFC (36,92 MPa $\pm$ 1,30; +0,41 %), com leve redução em 1,5 % NFC (34,56 MPa $\pm$ 1,75; -6,01 %). Observou-se menor dispersão de valores com NFC, com o coeficiente de variação passando de 12,19 % (controle) para 3,52 % em 1 % e 5,06 % em 1,5 %, indicando maior uniformidade do desempenho mecânico, ainda que sem ganho médio de resistência à flexão. Inferencialmente,

a ANAVA não indicou diferenças entre os grupos ($p = 0,311$) e os contrastes Holm também não; os IC95 % dos efeitos percentuais incluíram zero (1 %: $-8,27\%$ a $+10,06\%$; 1,5 %: $-15,01\%$ a $+4,03\%$), corroborando a ausência de diferença estatística no tamanho amostral adotado. Em termos comparativos, o MOR praticamente inalterado em 1 % e a tendência leve de queda em 1,5 % condizem com a noção de janela ótima estreita para reforços em PVAc, sensível à dosagem, dispersão e ao modo de carregamento. Em juntas sobrepostas de madeira, por exemplo, Jiang *et al.* (2018) identificaram teor ótimo com 0,48 % de CNF (m/m, base seca), elevando a resistência ao cisalhamento de 6,00 para 10,47 MPa, acréscimo de 74,5 %, enquanto 0,32 % resultou em melhora de 30,8 % e 0,64 % em 6,5 %, evidenciando o caráter não linear da resposta.

Sob a ótica de interação material–reforço, a presença de lignina na NFC tende a reduzir grupos –OH acessíveis na superfície fibrilar, potencialmente modulando a rede de ligações de hidrogênio com PVAc e deslocando o equilíbrio para respostas menos rígidas em teores mais altos. Resultados semelhantes foram discutidos por Demiral *et al.* (2025), ao compilar evidências de que adesivos reforçados com nanomateriais podem apresentar leve aumento de resistência e redução expressiva da variabilidade mecânica.

Esse comportamento é associado à formação de uma dispersão mais homogênea, que favorece a transferência de tensões e reduz concentrações locais de esforço, sem necessariamente elevar o pico de resistência, padrão consistente com o observado nos compósitos PVAc/NFC avaliados neste estudo. Esse raciocínio também é compatível com observações em juntas coladas com PVAc nanomodificado por $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Bardak *et al.* (2017) reportaram incremento da resistência à flexão para cargas de 1 a 2 % de SiO_2 , com piora em 4 % por agregação, o que reforça que o fortalecimento da linha de cola em baixas cargas, aliado à boa dispersão, pode contribuir para a resposta em flexão do conjunto, ao passo que o excesso de nanocarga tende a penalizar o MOR por heterogeneidade e concentrações de tensão. Estudos de síntese na área também indicam que o desempenho de sistemas PVAc/NFC depende criticamente de fatores como dispersão, reologia e compatibilidade interfacial, e que a nanocelulose pode exercer função dupla de ligante e reforço em adesivos à base d'água (VINEETH; GADHAVE; GADEKAR, 2019).

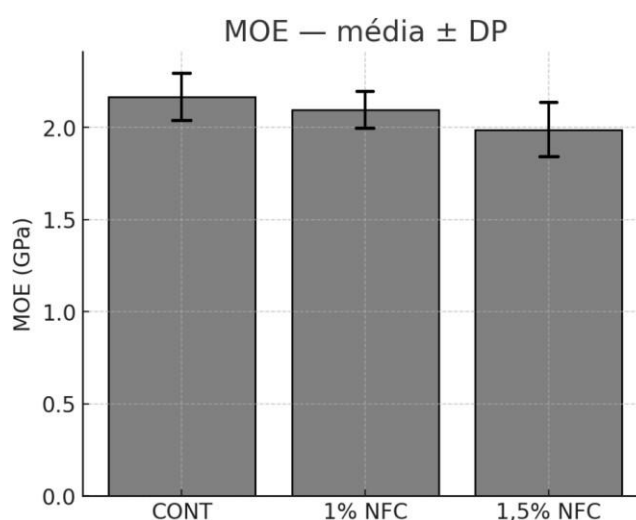
Considerando o comportamento do MOR, avalia-se a seguir o módulo de elasticidade (MOE), que descreve a rigidez elástica do sistema e complementa a análise da resistência em flexão.

3.2.2 Módulo de Elasticidade (MOE) – Rigidez e Comportamento no Regime Elástico

O módulo de elasticidade (MOE) quantifica a rigidez no regime elástico, correspondendo à inclinação inicial da curva tensão–deformação. Dessa forma, expressa a capacidade do material de sofrer deformação recuperável e retomar a forma após a retirada da carga.

A Figura 5 apresenta as médias e os desvios-padrão do MOE dos compósitos com e sem NFC, evidenciando ausência de aumento de rigidez e diferenças de uniformidade (CV) entre os teores.

Figura 5 – Valores médios e desvios-padrão do módulo de elasticidade (MOE) dos compósitos com e sem NFC



Legenda: Valores médios de MOE obtidos nos ensaios de flexão em quatro pontos e o desvio-padrão de cada tratamento (controle, 1 % e 1,5 % de NFC).

Fonte: do autor.

No presente estudo, o MOE não apresentou incremento com a incorporação de NFC. O controle apresentou 2,166 GPa $\pm$ 0,130, enquanto 1 % resultou em 2,097 GPa $\pm$ 0,105 (–3,19 %) e 1,5 % em 1,989 GPa $\pm$ 0,149 (–8,18 %), indicando ausência de ganho de rigidez. Observou-se variabilidade compatível com maior uniformidade em 1 % (CV reduzido) e maior heterogeneidade em 1,5 % (CV aumentado), o que sugere janela de formulação estreita para preservar a rigidez.

As premissas de normalidade e homocedasticidade foram atendidas (Shapiro–Wilk: $p = 0,403$; Levene: $p = 0,718$). Assim, aplicou-se ANOVA de um fator, sem efeito global significativo ($F = 2,855$; $p = 0,089$). Os contrastes tratamento–controle, com ajuste de Holm, também não indicaram diferenças (1 % vs. CONT: $p_{\text{Holm}} = 0,336$; 1,5 % vs. CONT: p_{Holm}

= 0,108). Portanto, embora haja tendência de redução de MOE com o aumento do teor de NFC, não houve evidência estatística de diferença nas condições avaliadas.

Esse quadro é coerente com relatos de respostas não lineares em PVAc nanomodificado, nas quais a direção e a magnitude do efeito dependem do tipo de nanocarga, da dosagem e, principalmente, do estado de dispersão. Os resultados de Petković *et al.* (2024) evidenciam uma resposta não linear do PVAc a modificações em baixa dosagem: com 1 % de SiO₂, houve aumento de 9,15 % na elasticidade, ao passo que 1 % de TiO₂ reduziu essa propriedade em 44,47 %. Em termos de interpretação, isso converge com Fritz e Olivera (2022) ao indicar que alterações na mobilidade segmentar e nas interações intermoleculares do adesivo podem melhorar ou prejudicar o comportamento mecânico, dependendo de dispersão e compatibilização, o que sustenta a noção de janela ótima (ganho em teores adequados; penalização quando a modificação torna o filme mais rígido e heterogêneo).

Em adesivos PVAc reforçados com nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWCNT), Vidal-Vega *et al.* (2024) observaram resposta dependente da formulação, com valores de resistência ao cisalhamento a seco próximos ao controle para 0,05% e 0,5% (variando com o tempo de prensagem) e sem melhora consistente em condição severa (temperatura elevada), o que reforça o conceito de janela ótima e a necessidade de controlar viscosidade, homogeneidade e qualidade da linha de cola. Pinto *et al.* (2013) demonstraram que a incorporação de grafeno em adesivos à base de PVAc pode melhorar propriedades mecânicas quando bem dispersa em baixos teores, mas que aumento do conteúdo de grafeno pode levar à aglomeração e à perda de ganhos, evidenciando sensibilidade de desempenho à dosagem e ao estado de dispersão.

Em adesivos à base de PVAc aplicados como dispersões aquosas, a união adesiva se estabelece principalmente pela remoção de água (evaporação e absorção pelo substrato), o que concentra as partículas poliméricas e favorece sua deformação, coalescência e formação do filme (CHIOZZA; PIZZO, 2016). Como essas dispersões incluem surfactantes e aditivos hidrofílicos e, tipicamente, PVA como coloide protetor, o sistema tende a manter maior afinidade por água do que o polímero isolado, contribuindo para a sensibilidade à umidade, conforme discutido por Barboutis e Kamperidou (2021); além disso, Gadhawe e Dhawale (2022) destacam limitações típicas de resistência à água e ao calor em sistemas PVAc/PVA, o que tem motivado rotas de modificação (por exemplo, reticulação) em aplicações mais exigentes.

Em convergência, Kaboorani *et al.* (2012) avaliaram a incorporação de 1 a 3% de celulose nanocristalina (CNC) em poli(acetato de vinila) (PVAc) e observaram que o reforço

aumenta a rigidez do filme e melhora o desempenho de juntas em condição úmida (24 h) e a 100 °C, enquanto no estado seco o aumento de resistência ao cisalhamento não foi significativo. Os autores atribuem o padrão de resposta, com ganhos mais evidentes em baixos teores e tendência de estabilização em teores mais altos, à qualidade de dispersão da fase nanocristalina na matriz polimérica. Adicionalmente, Ghosh *et al.* (2022) mostram que o papel do álcool polivinílico (PVA) como coloide protetor em emulsões aquosas de PVAc é amplamente reportado na literatura de formulação por polimerização em emulsão, nas quais o PVA atua como estabilizante da dispersão polimérica.

Em sistemas nanomodificados, Fritz e Olivera (2022) indicam que o aumento de viscosidade e uma dispersão deficiente podem limitar a penetração no substrato e favorecer heterogeneidades na linha de cola. Nessa situação, como a consolidação de dispersões aquosas de PVAc depende da remoção de água e da coalescência das partículas para formação de um filme contínuo, tais heterogeneidades podem evoluir para descontinuidades (microvazios e zonas de baixa coesão), penalizando o módulo de elasticidade (CHIOZZA; PIZZO, 2016).

Em paralelo, resultados em matrizes poliméricas aquosas reforçadas com nanocelulose evidenciam não linearidade do módulo em função da dosagem (p.ex., 1% melhora o MOE, 2% não apresenta mudança, 3% aumenta o MOE) e aumento de variabilidade em teores mais altos, compatível com efeitos de dispersão e heterogeneidade (KABOORANI *et al.*, 2012).

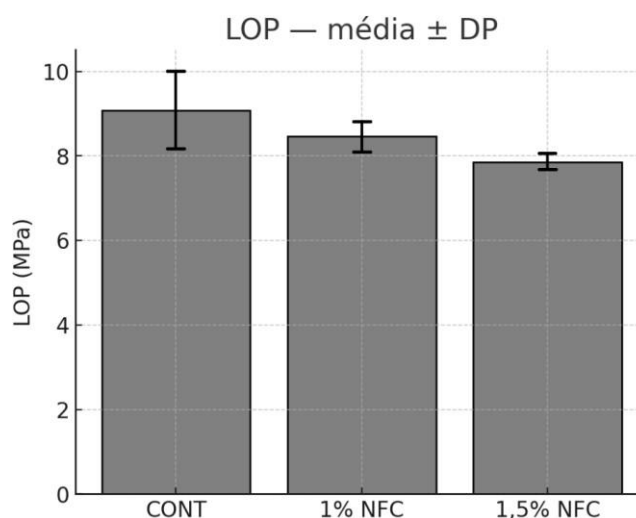
Dada a rigidez observada (MOE), investiga-se a seguir o limite de proporcionalidade (LOP), que representa o término do regime elástico linear e o início de comportamento não linear associado ao início do dano e à perda de proporcionalidade.

3.2.3 Limite de Proporcionalidade (LOP) – Transição entre Elasticidade e Deformação Plástica

O limite de proporcionalidade (LOP) corresponde ao ponto em que a curva tensão–deformação deixa de apresentar comportamento linear, indicando o término do regime elástico linear e o início de não linearidades associadas à deformação permanente e ao surgimento de danos microestruturais.

A Figura 6 apresenta os valores médios e os desvios-padrão do limite de proporcionalidade (LOP) dos laminados multicamadas de papel kraft produzidos com e sem adição de NFC. Observou-se que o tratamento contendo 1% de NFC apresentou comportamento semelhante ao controle, enquanto o tratamento contendo 1,5% apresentou redução do LOP, indicando antecipação do término do regime elástico linear no maior teor avaliado.

Figura 6 – Valores médios e desvio padrão do limite de proporcionalidade dos compósitos com e sem a presença de NFC.



Valores médios de LOP obtidos nos ensaios de flexão em quatro pontos representando o desvio-padrão de cada tratamento (controle, 1 % e 1,5 % de NFC).

Fonte: do autor.

Em termos numéricos, o tratamento controle apresentou LOP de 9,073 MPa $\pm$ 0,936, enquanto os tratamentos contendo 1% e 1,5% de NFC apresentaram valores de 8,461 MPa $\pm$ 0,356 (−6,74%) e 7,858 MPa $\pm$ 0,208 (−13,40%), respectivamente. Como houve violação da normalidade dos resíduos (Shapiro–Wilk, $p < 0,001$), adotou-se o teste não paramétrico de Kruskal–Wallis. O efeito global foi significativo ($H = 10,889$; $p = 0,004$), e as comparações por postos com correção de Holm indicaram diferença significativa entre P1,5NFC e CONT ($p_{\text{Holm}} = 0,047$), enquanto P1NFC permaneceu estatisticamente semelhante ao controle ($p_{\text{Holm}} = 0,182$).

Do ponto de vista microestrutural, esse comportamento pode estar relacionado ao aumento da viscosidade do sistema adesivo com a incorporação de maiores teores de NFC, dificultando a distribuição homogênea da formulação e favorecendo heterogeneidades na linha de cola. Em sistemas aquosos de PVAc, a formação do filme adesivo depende da remoção de água e da adequada coalescência das partículas poliméricas; assim, alterações na dispersão da NFC podem favorecer regiões localizadas de menor coesão, antecipando a perda da linearidade sob carregamento mecânico.

Nesse contexto, a redução do LOP observada em 1,5% sugere maior sensibilidade do regime elástico linear às alterações microestruturais promovidas pelo aumento do teor de NFC, enquanto o tratamento contendo 1% permaneceu estatisticamente semelhante ao controle nas

condições avaliadas. Conforme discutido por Gadhavé (2022a), Gadhavé e Dhawale (2022), Barboutis e Kamperidou (2021) e Fritz e Olivera (2022), a resposta mecânica inicial de sistemas adesivos baseados em PVAc depende diretamente da microestrutura formada durante a cura e da continuidade da linha de cola.

Além disso, Sikora *et al.* (2019) definem o LOP como o limite de proporcionalidade da curva força–deflexão e demonstram que essa propriedade é particularmente sensível à integridade da linha adesiva, ao tipo de adesivo utilizado e à configuração estrutural do laminado. Dessa forma, pequenas alterações na dispersão da NFC e na formação do filme adesivo podem deslocar o término da linearidade elástica para níveis inferiores de tensão, reduzindo o LOP observado experimentalmente.

O padrão observado, caracterizado pela redução progressiva do LOP associada à diminuição do coeficiente de variação, sugere que a incorporação de NFC contribuiu para maior uniformidade do sistema adesivo, embora o aumento do teor para 1,5% tenha antecipado o início das não linearidades mecânicas nas condições avaliadas.

3.2.4 Tensão x deformação específica

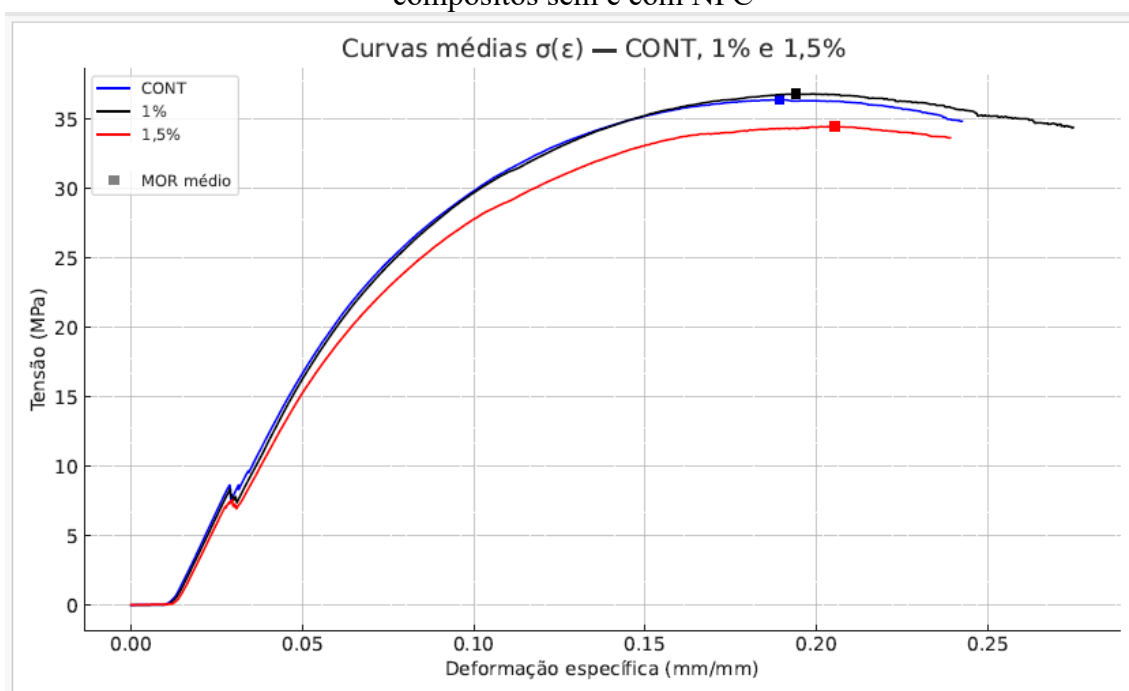
A definição de uma formulação ótima requer a análise conjunta da rigidez e da resistência do compósito. A rigidez descreve o comportamento elástico, isto é, a parcela de deformação totalmente recuperável sob carregamento, enquanto a resistência corresponde à maior tensão suportada imediatamente antes da ruptura. Nesse sentido, esses aspectos foram avaliados a partir das curvas tensão–deformação específica obtidas experimentalmente.

De modo geral, os trechos iniciais das curvas foram muito semelhantes entre os tratamentos, indicando inclinações próximas no regime elástico linear, em concordância com a ausência de diferenças estatisticamente significativas no MOE. À medida que a deformação aumenta e o material se aproxima do limite de proporcionalidade, passam a emergir diferenças no comportamento pós-linear: a formulação com 1% de NFC tende a manter trajetória próxima à do controle, enquanto 1,5% apresenta transição mais precoce para não linearidades, coerente com a redução do LOP observada anteriormente. Assim, esse comportamento sugere que, embora a rigidez inicial seja preservada, o aumento do teor de NFC pode afetar a estabilidade do regime elástico linear, antecipando mecanismos de dano sob carregamento.

No estágio final, associado à ruptura, não se observam ganhos consistentes de tensão máxima com a incorporação de NFC, corroborando os resultados de MOR. Ainda assim, a menor dispersão do comportamento mecânico nos teores com NFC sugere maior uniformidade de resposta, especialmente em 1%, sem incremento significativo nos valores médios de

resistência. A Figura 7 apresenta curvas típicas de tensão em função da deformação específica para as formulações com 0%, 1% e 1,5% de NFC, permitindo visualizar o comportamento comparativo entre os tratamentos ao longo do regime linear, da transição para não linearidade e do estágio de ruptura.

Figura 7 – Curvas típicas de tensão em função da deformação específica dos compósitos sem e com NFC



Legenda: Curvas médias obtidas nos ensaios de flexão em quatro pontos, mostrando o comportamento comparativo entre o controle (0 % NFC) e os compósitos reforçados com 1 % e 1,5 % de NFC.

Fonte: do autor (2025).

Em termos numéricos, o tratamento controle apresentou LOP de $9,073 \text{ MPa} \pm 0,936$, enquanto os tratamentos contendo 1% e 1,5% de NFC apresentaram valores de $8,461 \text{ MPa} \pm 0,356$ (−6,74%) e $7,858 \text{ MPa} \pm 0,208$ (−13,40%), respectivamente. Como houve violação da normalidade dos resíduos (Shapiro–Wilk, $p < 0,001$), adotou-se o teste não paramétrico de Kruskal–Wallis. O efeito global foi significativo ($H = 10,889$; $p = 0,004$), e as comparações por postos com correção de Holm indicaram diferença significativa entre P1,5NFC e CONT ($p(\text{Holm}) = 0,047$), enquanto P1NFC permaneceu estatisticamente semelhante ao controle ($p(\text{Holm}) = 0,182$).

Do ponto de vista microestrutural, esse comportamento pode estar relacionado ao aumento da viscosidade do sistema adesivo com a incorporação de maiores teores de NFC, dificultando a distribuição homogênea da formulação e favorecendo heterogeneidades na linha de cola. Em sistemas aquosos de PVAc, a formação do filme adesivo depende da remoção de água e da adequada coalescência das partículas poliméricas; assim, alterações na dispersão da

NFC podem favorecer regiões localizadas de menor coesão, antecipando a perda da linearidade sob carregamento mecânico.

Nesse contexto, a redução do LOP observada em 1,5% sugere maior sensibilidade do regime elástico linear às alterações microestruturais promovidas pelo aumento do teor de NFC, enquanto o tratamento contendo 1% permaneceu estatisticamente semelhante ao controle nas condições avaliadas. Conforme discutido por Gadhav (2022a), Gadhav e Dhawale (2022), Barboutis e Kamperidou (2021) e Fritz e Olivera (2022), a resposta mecânica inicial de sistemas adesivos baseados em PVAc depende diretamente da microestrutura formada durante a cura e da continuidade da linha de cola.

Além disso, Sikora *et al.* (2019) definem o LOP como o limite de proporcionalidade da curva força-deflexão e demonstram que essa propriedade é particularmente sensível à integridade da linha adesiva, ao tipo de adesivo utilizado e à configuração estrutural do laminado. Dessa forma, pequenas alterações na dispersão da NFC e na formação do filme adesivo podem deslocar o término da linearidade elástica para níveis inferiores de tensão, reduzindo o LOP observado experimentalmente.

O padrão observado, caracterizado pela redução progressiva do LOP associada à diminuição do coeficiente de variação, sugere que a incorporação de NFC contribuiu para maior uniformidade do sistema adesivo, embora o aumento do teor para 1,5% tenha antecipado o início das não linearidades mecânicas nas condições avaliadas.

4 CONCLUSÃO

A incorporação de nanofibrila de celulose contendo lignina (NFC) ao adesivo PVAc influenciou o comportamento mecânico dos laminados multicamadas de papel kraft, porém sem promover ganhos estatisticamente significativos de resistência à flexão nas condições avaliadas. O tratamento contendo 1,0 % de NFC manteve valores de MOR próximos ao controle e apresentou menor variabilidade dos resultados mecânicos, indicando maior uniformidade do sistema adesivo. Já o tratamento contendo 1,5 % de NFC apresentou redução do MOE e do LOP, além de tendência de diminuição do MOR, evidenciando antecipação do término do regime elástico linear no maior teor avaliado.

Os resultados sugerem que a incorporação de NFC modifica o balanço entre rigidez e deformabilidade do sistema PVAc/papel. Enquanto o teor de 1,0 % preservou a resistência mecânica e contribuiu para maior estabilidade dos resultados, o teor de 1,5 % favoreceu maior deformabilidade e capacidade de absorção de energia, porém com penalização da rigidez e do limite de proporcionalidade. Esse comportamento reforça a influência da dispersão da NFC, da

viscosidade do adesivo e das interações interfaciais sobre a formação da linha de cola e o desempenho estrutural do laminado.

Em relação à absorção de água, não foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre os tratamentos após 1 h e 24 h de imersão. Esse resultado indica que, dentro da faixa de teores estudada, a NFC contendo lignina não foi suficiente para alterar significativamente o comportamento higroscópico do sistema, possivelmente devido ao equilíbrio entre a hidrofiliabilidade da NFC e o caráter parcialmente hidrofóbico associado à lignina residual.

Do ponto de vista aplicado, os resultados demonstram que a modificação do PVAc com NFC apresenta potencial para ajuste fino das propriedades mecânicas de laminados multicamadas de papel kraft, especialmente quanto à uniformidade e à deformabilidade do sistema. Entretanto, os resultados também evidenciam a existência de uma janela estreita de formulação, na qual pequenas alterações no teor de NFC podem modificar significativamente a resposta mecânica do material.

Como limitação do estudo, destacam-se a avaliação de apenas dois teores de NFC e a ausência de caracterizações microestruturais complementares da linha de cola e da dispersão fibrilar. Dessa forma, estudos futuros podem explorar uma faixa mais ampla de concentrações de NFC, diferentes condições de dispersão e processamento, além da utilização de modificações superficiais da NFC e análises microscópicas e reológicas, visando compreender com maior profundidade a relação entre microestrutura, coalescência do adesivo e desempenho mecânico do laminado.

REFERÊNCIAS

- ABITBOL, T. *et al.* Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 39, p. 76–88, 2016. DOI: 10.1016/j.copbio.2016.01.002.
- ANTONY JOSE, S. *et al.* A Comprehensive Review on Cellulose Nanofibers, Nanomaterials, and Composites: Manufacturing, Properties, and Applications. **Nanomaterials**, v. 15, n. 5, art. 356, 2025. DOI: 10.3390/nano15050356.
- ANŽLOVAR, A.; ŽAGAR, E. Cellulose Structures as a Support or Template for Inorganic Nanostructures and Their Assemblies. **Nanomaterials**, v. 12, n. 11, art. 1837, 2022. DOI: 10.3390/nano12111837.
- BARBOUTIS, I.; KAMPERIDOU, V. Shear strength of beech wood joints bonded with commercially produced PVAc D3 adhesives. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 105, art. 102774, 2021. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2020.102774.

BARDAK, T. *et al.* The effect of nano-TiO₂ and SiO₂ on bonding strength and structural properties of poly(vinyl acetate) composites. **Measurement**, v. 93, p. 80–85, 2016. DOI: 10.1016/j.measurement.2016.07.004.

CHAABOUNI, O.; BOUFI, S. Cellulose nanofibrils/polyvinyl acetate nanocomposite adhesives with improved mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 156, p. 64–70, 2017. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.09.016.

CHIOZZA, F.; PIZZO, B. Innovation in poly(vinyl acetate) water resistant D3 glues used in wood industry. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 70, p. 102–109, 2016. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2016.06.003.

DEMIRAL, M. Strength in Adhesion: A Multi-Mechanics Review Covering Tensile, Shear, Fracture, Fatigue, Creep, and Impact Behavior of Polymer Bonding in Composites. **Polymers**, v. 17, n. 19, art. 2600, 2025. DOI: 10.3390/polym17192600.

DJAFARI PETROUDY, S. R.; SHOJAEIARANI, J.; CHABOT, B. Recent advances in isolation, characterization, and potential applications of nanocellulose-based composites: a comprehensive review. **Journal of Natural Fibers**, v. 20, n. 1, art. 2146830, 2023. DOI: 10.1080/15440478.2022.2146830.

FRITZ, C.; OLIVERA, J. F. Nanocellulose in Heterogeneous Water-Based Polymerization for Wood Adhesives. **Polysaccharides**, v. 3, n. 1, p. 219–235, 2022. DOI: 10.3390/polysaccharides3010012.

GADHAVE, R. V. Importance of Dynamic Mechanical Analysis to Predict Performance of the Polyvinyl Acetate Wood Adhesives in Summer Season. **Open Journal of Polymer Chemistry**, v. 12, n. 3, p. 93–100, 2022a. DOI: 10.4236/ojpchem.2022.123006.

GADHAVE, R. V. I. Starch Grafted Water Resistant Polyvinyl Acetate-Based Wood Adhesive: A Review. **Open Journal of Organic Polymer Materials**, v. 12, n. 2, p. 17–30, 2022b. DOI: 10.4236/ojopm.2022.122002.

GADHAVE, R. V. I.; DHAWALE, P. V. State of Research and Trends in the Development of Polyvinyl Acetate-Based Wood Adhesive. **Open Journal of Polymer Chemistry**, v. 12, n. 1, p. 13–42, 2022. DOI: 10.4236/ojpchem.2022.121002.

GHOSH, T. *et al.* Poly(itaconic acid) functionalized lignin/polyvinyl acetate composite resin with improved sustainability and wood adhesion strength. **Industrial Crops and Products**, v. 187, art. 115299, 2022. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.115299.

JIANG, W. *et al.* Effect of Cellulose Nanofibrils on the Bond Strength of Polyvinyl Acetate and Starch Adhesives for Wood. **BioResources**, v. 13, n. 2, p. 2283–2292, 2018. DOI: 10.15376/biores.13.2.2283-2292.

KABOORANI, A. *et al.* Nanocrystalline cellulose (NCC): A renewable nano-material for polyvinyl acetate (PVA) adhesive. **European Polymer Journal**, v. 48, n. 11, p. 1829–1837, 2012. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2012.08.008.

LENGOWSKI, E. C. *et al.* Unbleached Nanofibrillated Cellulose as Additive and Coating for Kraft Paper. **Coatings**, v. 14, n. 8, art. 962, 2024. DOI: 10.3390/coatings14080962.

PETKOVIĆ, G. *et al.* Impact of SiO₂ and TiO₂ Nanoparticles on the Elasticity and Aging Resistance of Polyvinyl Acetate (PVAc) Adhesive. **Materials**, v. 17, n. 23, art. 5957, 2024. DOI: 10.3390/ma17235957.

PINTO, A. M. *et al.* Dispersion of Graphene Nanoplatelets in Poly(vinyl acetate) Latex and Effect on Adhesive Bond Strength. **Polymer International**, v. 62, n. 6, p. 928–935, 2013. DOI: 10.1002/pi.4379.

RILEM TC 49-TFR. Testing methods for fibre reinforced cement based composites. **Materials and Structures / Matériaux et Constructions**, v. 17, n. 102, p. 441–456, 1984. DOI: 10.1007/BF02473985.

SIKORA, A.; SVOBODA, T.; ZÁBORSKÝ, V.; GAFFOVÁ, Z. Effect of Selected Factors on the Bending Deflection at the Limit of Proportionality and at the Modulus of Rupture in Laminated Veneer Lumber. **Forests**, v. 10, n. 5, art. 401, 2019. DOI: 10.3390/f10050401.

TONOLI, G. H. D. *et al.* Cellulose modified fibres in cement based composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 12, p. 2046–2053, 2009a. DOI: 10.1016/j.compositesa.2009.09.016.

TRACHE, D. *et al.* Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, art. 392, 2020. DOI: 10.3389/fchem.2020.00392.

VIDAL-VEGA, A. *et al.* Comparative Study of Carbon Nanotubes and Lignosulfonate as Polyvinyl Acetate (PVAc) Wood Adhesive-Reinforcing Agents. **Applied Sciences**, v. 14, n. 1, art. 365, 2024. DOI: 10.3390/app14010365.

VINEETH, S. K.; GADHAVE, R. V.; GADEKAR, P. T. Nanocellulose Applications in Wood Adhesives—Review. **Open Journal of Polymer Chemistry**, v. 9, n. 4, p. 63–75, 2019. DOI: 10.4236/ojpchem.2019.94006.

YUAN, T. *et al.* Lignin containing cellulose nanofibers (LCNFs): Lignin content-morphology-rheology relationships. **Carbohydrate Polymers**, v. 254, art. 117441, 2021. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.117441.